

Incorporation of biomass ashes in civil engineering materials

Doctoral Thesis

Jorge Suarez Macias

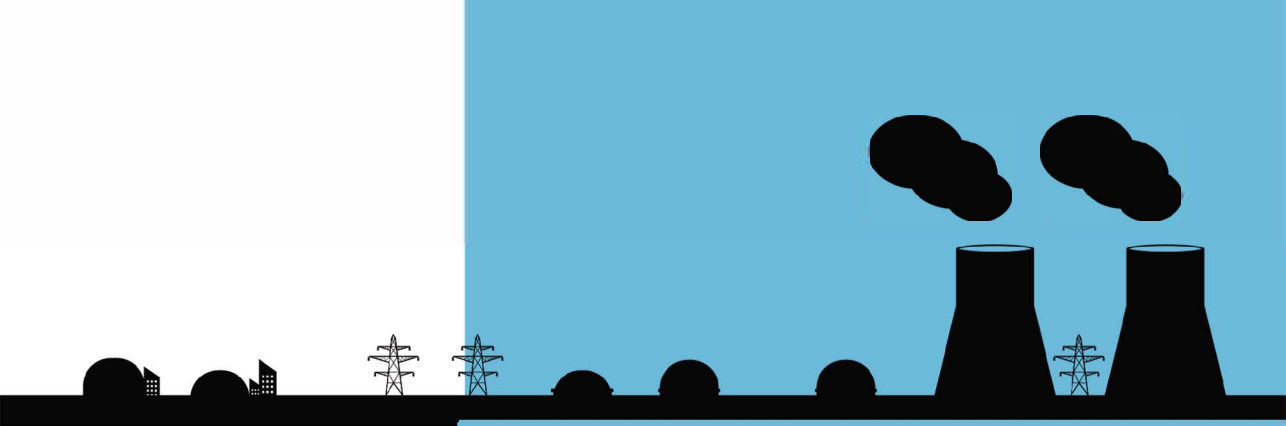
Directors

Dr. Francisco A. Corpas Iglesias

Dr. Francisco J. Iglesias Godino

Linares, April 2021





Incorporación de cenizas de biomasa en materiales para la ingeniería civil

Tesis Doctoral

Jorge Suarez Macias

Directores

Dr. Francisco A. Corpas Iglesias

Dr. Francisco J. Iglesias Godino

Linares, abril 2021





Universidad de Jaén

Escuela de Doctorado

TESIS DOCTORAL

Incorporación de cenizas de biomasa en materiales para la ingeniería civil

**PRESENTADA POR:
JORGE SUÁREZ MACÍAS**

**DIRIGIDA POR:
DR. D. FRANCISCO A. CORPAS IGLESIAS
DR. D. FRANCISCO J. IGLESIAS GODINO**

LINARES, ABRIL DE 2021



Universidad de Jaén

Escuela de Doctorado

TESIS DOCTORAL

**Incorporación de cenizas de biomasa en
materiales para la ingeniería civil**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

JORGE SUÁREZ MACÍAS

Directores:

Dr. Francisco Antonio Corpas Iglesias.

Dr. Francisco Javier Iglesias Godino.

Tutor:

Dr. Francisco Antonio Corpas Iglesias.

Departamento: Ingeniería Química, Ambiental y de los
Materiales.

Escuela Politécnica Superior de Linares.

A Dios....

Agradecimientos

La realización de esta Tesis Doctoral pone fin a una etapa de mi vida de constante formación y superación tanto profesional, como académica, como personal, y espero que dé comienzo a otra etapa en la que pueda disfrutar y aprender tanto como en esta.

Para la realización de esta Tesis ha sido fundamental el apoyo y ayuda de las siguientes personas que me gustaría detallar.

En primer lugar, me gustaría agradecer a Francisco Antonio Corpas Iglesias, mi Director de Tesis Doctoral, la oportunidad de entrar en este apasionante mundo de la investigación, en el cual me ha guiado y apoyado en todos mis pasos, siendo un pilar fundamental sin el que esta Tesis no hubiera sido posible.

También agradezco a mi Director de Tesis Francisco Javier Iglesias Godino por sus constantes consejos y ayuda, ha sido una persona imprescindible en esta aventura.

Continuando con los agradecimientos, es imprescindible mencionar la figura de mi amigo Juan María Terrones Saeta, es imposible de agradecer suficientemente la ayuda y apoyo que me ha brindado, no solo en esta Tesis sino en todos los aspectos de mi vida.

No se me puede olvidar agradecer a mis padres, Atilano y Carmen, que junto a mi hermana Alicia me han dado todo el apoyo y ánimo de este mundo.

A todos los compañeros del grupo de investigación TEP-222 de "Ingeniería de Materiales y Minera", en especial a Carmen Martínez García, que siempre me ha apoyado y me ha prestado su ayuda.

A todos los profesores, alumnos y becarios que han pasado por el "Laboratorio", todos han contribuido a forjar mi experiencia profesional y personal.

A toda mi familia y amigos.

Gracias a todos.

Resumen

La producción de la energía eléctrica en la actualidad supone un problema en diferentes ámbitos, político, económico, social y ambiental. Este hecho se debe a que el consumo de energía es superior al de décadas pasadas y se espera que aumente en los años venideros. Por lo tanto, y con el objetivo de reducir el consumo de combustibles fósiles y proporcionar nuevas fuentes de energía más limpias, se están desarrollando en los últimos años nuevas energías renovables. Dentro de las energías renovables que existen en la actualidad, y que se espera que tengan mayor proyección en el futuro, se encuentra la biomasa. La energía procedente de la biomasa se obtiene por la combustión de restos vegetales y animales derivados de plantaciones cosechadas con el fin de su aprovechamiento energético, de residuos vegetales o de residuos producidos por procesos antrópicos. No obstante, esta fuente de energía posee una desventaja principal, la producción de residuos de la combustión. Entre los residuos de la combustión, las cenizas de fondo de biomasa han sido el subproducto menos estudiado para su reutilización, por lo que en la mayoría de los casos su destino es el vertedero. En consecuencia, y con el fin de proporcionar una nueva vida útil a las cenizas de fondo de biomasa, en la presente Tesis se evalúa la aptitud de las mismas para su utilización como materia prima en mezclas bituminosas. La selección de este producto como receptor de las cenizas se debe principalmente a la elevada contaminación ambiental que

produce la actividad de construcción y conservación de carreteras, así como por las enormes cantidades de materias primas que se consumen. Con el fin detallado, en la presente investigación se evalúan las propiedades físicas y químicas de las cenizas de fondo de biomasa para determinar la viabilidad de su utilización como árido o filler en mezclas bituminosas. Determinada su aptitud, se desarrollan mezclas bituminosas sostenibles con las cenizas de fondo de biomasa y emulsión bituminosa, determinando sus propiedades físicas y mecánicas en comparación con las mezclas bituminosas tradicionales. Además, y con el objetivo de cuantificar el coste económico y ambiental de la incorporación de las cenizas de fondo de biomasa en mezclas bituminosas, se realizan estudios económicos y ambientales de las mezclas con cenizas de fondo de biomasa en comparación con las tradicionalmente realizadas. El análisis de los resultados de la presente Tesis confirmó la aptitud de las cenizas de fondo de biomasa como filler en mezclas bituminosas, así como las características tan interesantes de resistencia que proporcionaba su incorporación, debido principalmente a la mayor absorción de betún de las mismas. El análisis ambiental del procesamiento de las cenizas de fondo de biomasa mostró como se reducía cuantitativamente el impacto ambiental por su procesado en comparación con otros materiales comerciales, siendo el coste económico de las mezclas bituminosas conformadas con cenizas similar a las tradicionales. En definitiva, en esta investigación se propone una solución a un residuo condenado en la actualidad a su deposición en vertedero, consiguiendo productos finales de mayor calidad a los fabricados actualmente.

Abstract

The production of electrical energy is currently a problem in several areas: political, economic, social and environmental. This is due to the fact that energy consumption is higher than in past decades and is expected to increase in the coming years. Therefore, with the aim of reducing the consumption of fossil fuels and providing new, cleaner sources of energy, new renewable energies have been developed in recent years. Among the renewable energies that currently exist, and which are expected to have greater projection in the future, is biomass. Biomass energy is derived from the combustion of plant and animal remains derived from plantations for the purpose of energy utilisation, plant waste or waste produced by anthropic processes.

However, this energy source has one main disadvantage, the production of combustion residues. Among the combustion residues, biomass bottom ash has been the least studied by-product for reuse, so in most cases its destination is landfill. Consequently, and with the aim of providing a new useful life for biomass bottom ash, this Thesis evaluates its suitability for use as a raw material in bituminous mixtures. The selection of this product as the recipient of the ashes is mainly due to the high environmental pollution caused by road construction and maintenance activities, as well as the enormous quantities of raw materials consumed. To this end, the physical

and chemical properties of biomass bottom ash are evaluated in this research to determine the feasibility of its use as an aggregate or filler in bituminous mixtures.

Once their suitability has been determined, sustainable bituminous mixtures are developed with biomass bottom ash and bitumen emulsion, determining their physical and mechanical properties in comparison with traditional bituminous mixtures. In addition, and with the aim of quantifying the economic and environmental cost of incorporating biomass bottom ash in bituminous mixes, economic and environmental studies are carried out on mixes with biomass bottom ash in comparison with those traditionally made. The analysis of the results of this Thesis confirmed the suitability of biomass bottom ash as a filler in bituminous mixtures, as well as the interesting strength characteristics provided by its incorporation, mainly due to its higher bitumen absorption. The environmental analysis of the processing of biomass bottom ash showed how the environmental impact of its processing was quantitatively reduced in comparison with other commercial materials, with the economic cost of asphalt mixes made with ash being similar to traditional ones. In short, this research proposes a solution to a waste that is currently condemned to landfill, achieving higher quality end products than those currently manufactured.

Índice

Agradecimientos.....	iii
Resumen	v
Índice.....	ix
Índice de Tablas	xiii
Índice de Figuras	xvi
1. Introducción	1
1.1. Referencias.....	8
2. Objetivos	21
3. Evaluación de las propiedades físicas, químicas y ambientales de las cenizas de fondo de biomasa para su empleo como filler en mezclas bituminosas	29
3.1. Introducción.....	30
3.2. Materiales y Metodología.....	34
3.2.1. Materiales	34

3.2.2. Metodología	35
3.2.2.1. Análisis químico y físico de las cenizas de fondo de biomasa.....	35
3.2.2.2. Evaluación del Ciclo de Vida de las cenizas de fondo de biomasa en comparación con filler comerciales	38
3.3. Resultados.....	42
3.3.1. Análisis químico y físico de las cenizas de fondo de biomasa. 42	
3.3.2. Evaluación del Ciclo de Vida de las cenizas de fondo de biomasa en comparación con filler comerciales.....	48
3.4. Conclusiones	54
3.5. Referencias.....	56
4. Desarrollo de firmes reciclados in situ con emulsión bituminosa y cenizas de fondo de biomasa	87
4.1. Introducción	88
4.2. Materiales y Metodología.....	92
4.2.1. Materiales	92
4.2.1.1. Cenizas de fondo de biomasa (BBA)	93
4.2.1.2. Pavimento asfáltico reciclado (RAP)	93
4.2.1.3. Emulsión bituminosa.....	93
4.2.1.4. Árido calizo	95
4.2.2. Metodología	95
4.2.2.1. Caracterización de los materiales iniciales	96
4.2.2.2. Fabricación de las mezclas bituminosas y ensayos	98
4.2.2.3. Determinación de la combinación óptima de materiales	100
4.3. Resultados.....	101
4.3.1. Caracterización de los materiales iniciales	101
4.3.2. Fabricación de las mezclas bituminosas y ensayos	108

4.3.3. Determinación de la combinación óptima de materiales	115
4.4. Conclusiones	118
4.5. Referencias.....	120
5. Estudio de la incorporación de cenizas de fondo de biomasa como filler para mezclas bituminosas de granulometría discontinua y emulsión bituminosa.....	157
5.1. Introducción.....	158
5.2. Materiales and Metodología	162
5.2.1. Materiales	162
5.2.1.1. Cenizas de fondo de biomasa.....	162
5.2.1.2. Filler calizo	163
5.2.1.3. Árido y filler ofítico.....	163
5.2.1.4. Emulsión bituminosa.....	165
5.2.2. Metodología	166
5.2.2.1. Caracterización de las cenizas de fondo de biomasa .	167
5.2.2.2. Conformado de mezclas bituminosas y ensayos.....	169
5.3. Resultados	174
5.3.1. Caracterización de las cenizas de fondo de biomasa	174
5.3.2. Conformado de las mezclas bituminosas y ensayos	179
5.4. Conclusiones	186
5.5. Referencias.....	188
6. Resultados y discusión.....	227
6.1. Evaluación de las propiedades físicas, químicas y ambientales de las cenizas de fondo de biomasa para su empleo como filler en mezclas bituminosas	228
6.2. Desarrollo de firmes reciclados in situ con emulsión bituminosa y cenizas de fondo de biomasa	235

6.3. Estudio de la incorporación de cenizas de fondo de biomasa como filler para mezclas bituminosas de granulometría discontinua y emulsión bituminosa.....	238
6.4. Estudio económico	241
7. Conclusiones.....	259
8. Líneas futuras de investigación	267

Índice de Tablas

Tabla 3.1. Análisis elemental de las cenizas de fondo de biomasa.....	42
Tabla 3.2. Fluorescencia de rayos X de las cenizas de fondo de biomasa...	43
Tabla 3.3. Densidad y plasticidad de la fracción fina de las cenizas de fondo de biomasa.....	47
Tabla 3.4. Concentración de elementos químicos en el lixiviado de las cenizas de fondo de biomasa en comparación con los límites establecidos por la normativa.	47
Tabla 3.5. Afecciones ambientales producidas por el procesamiento de filler calizos, cemento, cal y cenizas de fondo de biomasa.	51
Tabla 4.1. Ficha técnica de la emulsión bituminosa C60B5 REC.....	94
Tabla 4.2. Análisis elemental de las cenizas de fondo de biomasa.....	101
Tabla 4.3. Fluorescencia de rayos X de las cenizas de fondo de biomasa.	101
Tabla 4.4. Concentración de elementos químicos en el lixiviado de las cenizas de fondo de biomasa en comparación con los límites establecidos por la normativa.	103
Tabla 4.5. Densidad y plasticidad de la fracción fina de las cenizas de fondo de biomasa.....	105

Tabla 4.6. Características del ligante recuperado del pavimento asfáltico reciclado.	107
Tabla 4.7. Ensayos del árido grueso y del árido fino del pavimento asfáltico reciclado.	107
Tabla 4.8. Familias de probetas conformadas con pavimento asfáltico reciclado y cenizas de fondo de biomasa o árido calizo.	111
Tabla 4.9. Resultados de los ensayos físicos y mecánicos para la combinación óptima de materiales de las mezclas bituminosas conformadas con pavimento asfáltico reciclado y cenizas de fondo de biomasa (RAP + BBA), así como para pavimento asfáltico reciclado y árido calizo (RAP + C).....	116
Tabla 5.1. Propiedades físicas del filler calizo.	163
Tabla 5.2. Propiedades físicas y mecánicas del filler y arido ofítico.....	164
Tabla 5.3. Ficha técnica de la emulsión bituminosa C60BF3 MBA utilizada.	166
Tabla 5.4. Materiales conformantes de las diferentes mezclas bituminosas desarrolladas.	169
Tabla 5.5. Resultados de las fluorescencias de rayos X de las cenizas de fondo de biomasa de esta investigación y de las cenizas de fondo de biomasa procedentes de la combustión de restos de poda de olivos y de residuos de grasas vegetales [60].	174
Tabla 5.6. Concentración de elementos químicos en lixiviados de cenizas de fondo de biomasa en comparación con los límites establecidos por la norma UNE-EN 12457-3.	176
Tabla 5.7. Densidad y plasticidad de la parte fina de las cenizas de fondo de biomasa.	178
Tabla 5.8. Ensayo de escurrimiento del ligante para las diferentes mezclas bituminosas (AOFC, AOFO y AOFA) con porcentajes crecientes de emulsión.....	180
Tabla 5.9. Porcentaje de emulsion y betún residual óptimos para las mezclas bituminosas AOFC, AOFO y AOFA.....	183
Tabla 5.10. Ensayos físicos y mecánicos de las diferentes familias de probetas realizadas con los tres fillers AOFC, AOFO, y AOFA.....	183

Tabla 6.1. Emisiones por calentamiento global en kilogramos de CO ₂ equivalente por etapas del procesamiento del cemento, la cal, el filler calizo y las cenizas de fondo de biomasa.	233
Tabla 6.2. Afecciones ambientales producidas por el procesamiento de filler calizos, cemento, cal y cenizas de fondo de biomasa.	234
Tabla 6.3. Resultados de los ensayos físicos y mecánicos para la combinación óptima de materiales de las mezclas bituminosas conformadas con pavimento asfáltico reciclado y cenizas de fondo de biomasa (RAP + BBA), así como para pavimento asfáltico reciclado y árido calizo (RAP + C).....	236
Tabla 6.4. Ensayos físicos y mecánicos de las diferentes familias de probetas realizadas con los tres fillers AOFC, AOFO, y AOFA.....	240
Tabla 6.5. Estudio económico de las mezclas bituminosas conformadas con pavimento asfáltico reciclado y cenizas de fondo de biomasa (RAP + BBA), así como para pavimento asfáltico reciclado y árido calizo (RAP + C).....	241
Tabla 6.6. Estudio económico de las mezclas bituminosas AOFC, AOFO y AOFA con granulometría discontinua conformada con los tres filler.....	242

Índice de Figuras

Figura 3.1. Difracción de rayos X de las cenizas de fondo de biomasa.....	44
Figura 3.2. Curva granulométrica de las cenizas de fondo de biomasa.....	45
Figura 3.3. Imágenes de las cenizas de fondo de biomasa con microscopio electrónico de barrido a diferentes ampliaciones en la opción secundarios. a) 3000X. b) 12000X.....	46
Figura 3.4. Emisiones por calentamiento global en kilogramos de CO ₂ equivalente por el procesamiento del cemento, la cal, el filler calizo y las cenizas de fondo de biomasa.	49
Figura 3.5. Emisiones por calentamiento global en kilogramos de CO ₂ equivalente por etapas del procesamiento del cemento, la cal, el filler calizo y las cenizas de fondo de biomasa.	50
Figura 3.6. Porcentajes de emisiones de diversos impactos para filler calizo, cemento, cal y cenizas de fondo de biomasa.	52
Figura 4.1. Difracción de rayos X de las cenizas de fondo de biomasa.....	102
Figura 4.2. Curva granulométrica de las cenizas de fondo de biomasa....	104
Figura 4.3. Curva granulométrica del pavimento asfáltico reciclado.	106
Figura 4.4. Curva granulométrica procedente de la combinación del 90 % del pavimento asfáltico reciclado y el 10 % de las cenizas de fondo de biomasa,	

referenciada al huso granulométrico RE2 de la Orden Circular 8/2001 [31].	109
Figura 4.5. Ensayos Proctor Modificado UNE 103501 para el 90 % del pavimento asfáltico reciclado y el 10 % de cenizas de fondo de biomasa.	110
Figura 4.6. Ensayo de envuelta según NLT-196/84 para pavimento de asfalto reciclado, cenizas de fondo de biomasa y emulsión al 3 % con diferentes porcentajes de agua de preenvuelta. (a) 1 % de agua sobre árido. (b) 2 % de agua sobre árido. (c) 3 % de agua sobre árido.....	111
Figura 4.7. Gráfico de los resultados del ensayo de densidad máxima, norma UNE-EN 12697-5, para las mezclas bituminosas conformadas con pavimento asfáltico reciclado y cenizas de fondo de biomasa (RAP + BBA), así como para las mezclas bituminosas con pavimento asfáltico reciclado y árido calizo (RAP + C).....	112
Figura 4.8. Gráfico de los resultados del ensayo de densidad aparente, norma UNE-EN 12697-6, para las mezclas bituminosas conformadas con pavimento asfáltico reciclado y cenizas de fondo de biomasa (RAP + BBA), así como para las mezclas bituminosas con pavimento asfáltico reciclado y árido calizo (RAP + C).....	113
Figura 4.9. Gráfico de los resultados del ensayo de contenido de huecos, norma UNE-EN 12697-8, para las mezclas bituminosas conformadas con pavimento asfáltico reciclado y cenizas de fondo de biomasa (RAP + BBA), así como para las mezclas bituminosas con pavimento asfáltico reciclado y árido calizo (RAP + C).....	114
Figura 4.10. Gráfico de los resultados del ensayo de resistencia a compresión simple con y sin inmersión, norma NLT-162/00, para las mezclas bituminosas conformadas con pavimento asfáltico reciclado y cenizas de fondo de biomasa (RAP + BBA), así como para las mezclas bituminosas con pavimento asfáltico reciclado y árido calizo (RAP + C).....	115
Figura 5.1. Curva granulométrica de las familias de mezclas bituminosas conformadas AOFC, AOFO y AOFA.	170
Figura 5.2. Difracción de rayos X de las cenizas de fondo de biomasa.....	175
Figura 5.3. Curva granulométrica de las cenizas de fondo de la biomasa.	177

Figura 5.4. Imágenes de las cenizas de fondo de biomasa con microscopio electrónico de barrido a diferentes ampliaciones en la opción secundarios. a) 3000X. b) 12000X.	178
Figura 5.5. Ensayo de envuelta de las mezclas bituminosas conformadas con arido grueso y fino ofítico y filler cenizas de fondo de biomasa AOFA. a) 6.5 % de betún residual, b) 7 % de betún residual, c) 7.5 % de betún residual, d) 8 % de betún residual, e) 8.5 % de betún residual y f) 9 % de betún residual.	181
Figura 5.6. Ensayo de envuelta de las mezclas bituminosas conformadas con arido grueso y fino ofítico y filler calizo AOFC. a) 6.5 % de betún residual, b) 7 % de betún residual y c) 7.5 % de betún residual.	181
Figura 5.7. Ensayo de envuelta de las mezclas bituminosas conformadas con arido grueso y fino ofítico y filler ofítico AOFO. a) 6.5 % de betún residual, b) 7 % de betún residual y c) 7.5 % de betún residual.	182

Index

Index.....	xix
Index of Tables.....	xxii
Index of Figures.....	xxv
1. Introduction.....	11
1.1. References.....	17
2. Objectives.....	25
3. Evaluation of Physical, Chemical, and Environmental Properties of Biomass Bottom Ash for Use as a Filler in Bituminous Mixtures.....	59
3.1. Introduction.....	60
3.2. Materials and Methods.....	64
3.2.1. Materials.....	64
3.2.2. Methodology.....	65
3.2.2.1. Chemical and Physical Analysis of Biomass Bottom Ash	65

3.2.2.2. Life Cycle Assessment of Biomass Bottom Ash Compared to Commercial Filler	67
3.3. Results	71
3.3.1. Chemical and Physical Analysis of Biomass Bottom Ash	71
3.3.2. Life Cycle Assessment of Biomass Bottom Ash Compared to Commercial Filler	77
3.4. Conclusions	82
3.5. References	84
4. Development of Cold In-Place Recycling with Bitumen Emulsion and Biomass Bottom Ash	123
4.1. Introduction.....	124
4.2. Materials and Methods	128
4.2.1. Materials	128
4.2.1.1. Biomass Bottom Ash	128
4.2.1.2. Reclaimed Asphalt Pavement (RAP).....	129
4.2.1.3. Bitumen Emulsion.....	129
4.2.1.4. Limestone Aggregate.....	130
4.2.2. Methodology	131
4.2.2.1. Characterization of Initial Materials.....	132
4.2.2.2. Bituminous Mixtures' Manufacturing and Testing....	134
4.2.2.3. Determination of the Optimum Combination of Materials.....	135
4.3. Results	137
4.3.1. Characterization of Initial Materials	137
4.3.2. Bituminous Mixtures' Manufacturing and Testing.....	143
4.3.3. Determination of the Optimum Combination of Materials....	150
4.4. Conclusions	153
4.5. References	155

5. Study of the Incorporation of Biomass Bottom Ash as a Filler for Discontinuous Grading Bituminous Mixtures with Bitumen Emulsion..	193
5.1. Introduction	194
5.2. Materials and Methods.....	197
5.2.1. Materials	197
5.2.1.1. Biomass Bottom Ash.....	197
5.2.1.2. Limestone Filler	198
5.2.1.3. Ophite Aggregate and Filler.....	198
5.2.1.4. Bitumen Emulsion.....	199
5.2.2. Methodology.....	201
5.2.2.1. Characterization of Biomass Bottom Ash.....	201
5.2.2.2. Conformation of Bituminous Mixtures and Tests	203
5.3. Results.....	208
5.3.1. Characterization of Biomass Bottom Ash	208
5.3.2. Conformation of Bituminous Mixtures and Tests	213
5.4. Conclusions	220
5.5. References.....	222
6. Results and discussion.....	243
6.1. Evaluation of Physical, Chemical, and Environmental Properties of Biomass Bottom Ash for Use as a Filler in Bituminous Mixtures.....	244
6.2. Development of Cold In-Place Recycling with Bitumen Emulsion and Biomass Bottom Ash	250
6.3. Study of the Incorporation of Biomass Bottom Ash as a Filler for Discontinuous Grading Bituminous Mixtures with Bitumen Emulsion	253
6.4. Economic study	256
7. Conclusions	263
8. Future lines of research.....	269

Index of Tables

Table 3.1. Elemental analysis of biomass bottom ash.....	71
Table 3.2. X-ray fluorescence of biomass bottom ash.....	72
Table 3.3. Density and plasticity tests for the fine portion of biomass bottom ash.....	75
Table 3.4. Concentration of chemical elements in the biomass bottom ash leachate compared to regulatory limits.....	76
Table 3.5. Environmental impacts associated with the processing of cement, lime, and limestone filler compared to the processing of biomass bottom ash for use as a filler.....	79
Table 4.1. Technical details of the bitumen emulsion C60B5 REC.....	130
Table 4.2. Elemental analysis of biomass bottom ash.....	137
Table 4.3. X-ray fluorescence of biomass bottom ash.....	137
Table 4.4. Concentration of chemical elements in the biomass bottom ash leachate compared to regulatory limits.....	139

Table 4.5. Density and plasticity tests for the fine portion of biomass bottom ash.....	140
Table 4.6. Tests of binder extracted from reclaimed asphalt pavement (RAP).	142
Table 4.7. Tests of the coarse aggregate and fine aggregate of RAP.	142
Table 4.8. Families of test samples conformed with RAP and BBA or limestone aggregate.	146
Table 4.9. Results of physical and mechanical tests for the optimum material combination of bituminous mixtures formed with reclaimed asphalt pavement and biomass bottom ash (RAP + BBA) as well as for reclaimed asphalt pavement and limestone aggregate (RAP + C).....	151
Table 5.1. Physical properties of limestone filler.	198
Table 5.2. Physical and mechanical properties of ophite aggregate and fillers.	199
Table 5.3. Technical details of the bitumen emulsion C60BF3 MBA used.	200
Table 5.4. Materials conforming the different bituminous mixtures developed.	204
Table 5.5. X-ray fluorescence results of biomass bottom ash from this research and biomass bottom ash from the combustion of olive-pruning remains and vegetable-fat wastes [60].....	208
Table 5.6. Concentration of chemical elements in biomass bottom ash leachate compared to regulatory limits, UNE-EN 12457-3 standard.....	210
Table 5.7. Density and plasticity tests for the fine portion of biomass bottom ash.....	212
Table 5.8. Binder drainage test for different bituminous mixes (AOFC, AOFO, and AOFA) with increasing emulsion percentages.....	213
Table 5.9. Optimum percentage of emulsion and residual bitumen for AOFC, AOFO, and AOFA bituminous mixes.	216
Table 5.10. Physical and mechanical tests of the different families of specimens made with the three fillers, AOFC, AOFO, and AOFA.....	217

Table 6.1. Global warming emissions in kilograms of CO ₂ equivalent per stage of cement, lime, limestone filler and biomass bottom ash processing	248
Table 6.2. Environmental impacts associated with the processing of cement, lime, and limestone filler compared to the processing of biomass bottom ash for use as a filler.	249
Table 6.3. Results of physical and mechanical tests for the optimum material combination of bituminous mixtures formed with reclaimed asphalt pavement and biomass bottom ash (RAP + BBA) as well as for reclaimed asphalt pavement and limestone aggregate (RAP + C).....	251
Table 6.4. Physical and mechanical tests of the different families of specimens made with the three fillers, AOFC, AOFO, and AOFA.	254
Table 6.5. Economic study of bituminous mixes made with reclaimed asphalt pavement and biomass bottom ash (RAP + BBA), as well as for reclaimed asphalt pavement and limestone aggregate (RAP + C).	256
Table 6.6. Economic study of AOFC, AOFO, and AOFA bituminous mixes with discontinuous grading conformed with the three fillers.	257

Index of Figures

Figure 3.1. Results of X-ray diffraction of biomass bottom ash.	73
Figure 3.2. Biomass bottom ash grading curve.	74
Figure 3.3. Biomass bottom ash grading curve.	75
Figure 3.4. Global warming emissions in kilograms of CO ₂ equivalent from the processing of cement, lime, limestone filler, and biomass bottom ash.	77
Figure 3.5. Global warming emissions in kilograms of CO ₂ equivalent per stage of cement, lime, limestone filler, and biomass bottom ash processing.	78
Figure 3.6. Emission percentages of various impacts for cement, lime, limestone filler, and biomass bottom ash.	80
Figure 4.1. Results of X-ray diffraction of biomass bottom ash.	138
Figure 4.2. BBA grading curve.	140
Figure 4.3. RAP grading curve.	141
Figure 4.4. Graph of the grading curve for the combination of 90 % RAP and 10 % BBA, referenced to the grading envelope of Circular 8/2001 [31]. ...	144
Figure 4.5. Graph of the modified Proctor compaction test UNE 103501 for the combination of 90 % RAP and 10 % BBA.	145

Figure 4.6. Coating test NLT-196/84 for RAP, BBA, and 3 % emulsion with different percentages of precoating water. (a) 1 % water-to-aggregate. (b) 2 % water-to-aggregate. (c) 3 % water-to-aggregate.....	146
Figure 4.7. Graph of the results of the maximum density test, standard UNE-EN 12697-5, for bituminous mixes made with RAP and BBA (RAP + BBA), as well as for bituminous mixes with RAP and limestone aggregate (RAP + C).....	147
Figure 4.8. Graph of the results of the bulk density test, standard UNE-EN 12697-6, for bituminous mixtures made with RAP and BBA (RAP + BBA), as well as for bituminous mixtures with RAP and limestone aggregate (RAP + C).....	148
Figure 4.9. Graph of the results of the void content test, standard UNE-EN 12697-8, for bituminous mixtures made with RAP and BBA (RAP + BBA), as well as for bituminous mixtures with RAP and limestone aggregate (RAP + C).....	149
Figure 4.10. Graph of the results of the simple compressive strength test with and without immersion, standard NLT-162/00, for bituminous mixtures made with RAP and BBA (RAP + BBA), as well as for bituminous mixtures with RAP and limestone aggregate (RAP + C).....	150
Figure 5.1. Grading curve of the AOFC, AOFO, and AOFA families of bituminous mixtures.....	204
Figure 5.2. Results of X-ray diffraction of biomass bottom ash.	209
Figure 5.3. Biomass bottom ash grading curve.	211
Figure 5.4. Scanning electron microscope images of biomass bottom ash at different magnifications in the secondary option. (a) 3000X. (b) 12000X.	211
Figure 5.5. Coating test of bituminous mixtures conformed with ophite coarse and fine aggregate and biomass bottom ash filler AOFA. (a) 6.5 % residual bitumen, (b) 7 % residual bitumen, (c) 7.5 % residual bitumen, (d) 8 % residual bitumen, (e) 8.5 % residual bitumen, and (f) 9 % residual bitumen.	214
Figure 5.6. Coating test of bituminous mixtures conformed with ophite coarse and fine aggregate and limestone filler AOFC. (a) 6.5 % residual bitumen, (b) 7 % residual bitumen, (c) 7.5 % residual bitumen.	215

Figure 5.7. Coating test of bituminous mixtures conformed with ophite coarse and fine aggregate and ophite filler AOFO. (a) 6.5 % residual bitumen, (b) 7 % residual bitumen, (c) 7.5 % residual bitumen. 216

1. Introducción

El desarrollo de la sociedad conlleva una mejora del bienestar de la población, pero, a su vez, implica un consumo importante de recursos. Más concretamente, el consumo de energía ha aumentado en los últimos años y se espera que sea mayor en los años venideros. Por ello, el sector energético posee actualmente una problemática complicada en la que influyen factores ambientales, políticos, sociales y económicos.

La producción de energía se ha basado durante décadas en la combustión de combustibles fósiles [1]. Estos combustibles fósiles emiten importantes cantidades de gases de efecto invernadero, siendo principalmente el dióxido de carbono el elemento más contaminante que se produce. En consecuencia, y debido a la disminución de la existencia de recursos energéticos fósiles así como por su impacto ambiental negativo, la Unión Europea ha promovido la instauración de nuevas fuentes de energías renovables que posean un coste ambiental menor, promuevan una gestión eficiente de los recursos y desarrollen un crecimiento económico sostenible [2]. A su vez, debe mantenerse el suministro a través de estas fuentes de energía renovables y, en la medida de lo posible, evitar la dependencia energética de los países.

En base a lo comentado, las energías renovables se han proyectado como una solución energética factible y económica. Estas energías provienen de fuentes naturales interminables y propias de la zona geográfica, como son

el sol, la lluvia, el viento, las mareas y el propio calor de la tierra [3]. Dentro de estas energías renovables, la producción de energía a partir de la biomasa ha aumentado en la Unión Europea considerablemente, tanto es así que a nivel mundial supone actualmente el 14 % de la energía producida [4]. La biomasa se compone de materia orgánica, ya sea procedente de residuos urbanos, agrícolas o industriales, y presenta considerables ventajas ambientales con respecto a los combustibles fósiles. Una de las ventajas principales que presenta la biomasa es la reducción de las emisiones de CO₂, ya que contra todo lo que podría esperarse, este material genera una producción de carbono neutral. Este hecho es debido a que, a diferencia de los combustibles fósiles, las emisiones de CO₂ producidas están incluidas en la atmósfera actual y, en consecuencia, son parte del ciclo del carbono. Por ello, la biomasa se promueve como una de las fuentes de energía, en sus diferentes formas, más prometedoras para los próximos años y décadas [5]. En concreto, en Andalucía, zona geográfica en la cual se desarrolla esta investigación, existen 18 plantas de combustión de biomasa con una capacidad instalada de 257,48 MW [6,7], suponiendo esta región líder en la producción a nivel nacional.

La biomasa posee una serie de características que la hacen muy interesante para su empleo, por un parte, es totalmente autóctona, es decir, se produce en una zona determinada y evita la dependencia energética externa [8]; y por otra parte, es renovable [9], ya que deriva de restos vegetales y animales que continuamente se están produciendo. Esta biomasa puede obtenerse a partir de diferentes tipos de materias primas, ya sea biomasa natural, producida sin la intervención humana; cultivos energéticos, cosechados con el único fin de ser utilizados como fuente de energía; o biomasa residual, producida por la intervención humana y la producción de residuos antrópicos. Por lo tanto, se origina un flujo adecuado de los materiales en el que los residuos de una actividad son materias primas para otras, siendo este otro factor positivo a tener en cuenta para la valoración ambiental de la biomasa.

En consecuencia, la producción de energía a partir de biomasa: mejora la gestión de los residuos, es una fuente de energía renovable, reduce las afecciones ambientales por la producción de residuos, produce empleo en zonas rurales con el consecuente desarrollo local, crea la independencia energética de los países y desarrolla una energía más limpia que la producida con combustibles fósiles [10].

No obstante, la producción de energía a partir de biomasa también posee una serie de desventajas, siendo estas principalmente: la inexistencia de una red adecuada de residuos, altos coste de producción al tratarse de una nueva fuente de energía, necesidad de espacios considerables para el correcto almacenamiento de la biomasa y, ante todo, la producción de residuos denominados cenizas por la combustión de la biomasa. Las tres primeras desventajas pueden ser subsanadas con un desarrollo de la técnica y una adecuada organización de los focos de producción. Sin embargo, la producción de los residuos de combustión de biomasa puede llegar a suponer un problema ambiental y económico importante si no se gestionan adecuadamente. Debe tenerse en cuenta que solamente España genera actualmente 120.000 toneladas al año de residuos en sus plantas de producción de energía que utilizan biomasa [11]. De estos residuos, el 64 % corresponden a cenizas volantes de biomasa y el 36 % a cenizas de fondo de biomasa, ya que son estos los residuos principales de esta actividad industrial [12]

Las cenizas de fondo de biomasa y las cenizas volantes de biomasa muestran propiedades y características muy diferentes, marcando la diferencia entre ambos residuos la forma en la que se producen [13]. Además, cabe destacar que la composición química, las propiedades físicas y las propiedades mecánicas de estos residuos dependen de la biomasa utilizada en inicio para la obtención de energía [14]. Por ello, la problemática es importante, ya que debe analizarse las cenizas de fondo de biomasa y las cenizas volantes de biomasa de cada industria productora para determinar cuál es el producto que pudiera utilizarlas como materia prima, así como localizar las empresas cercanas a la industria productora que deseen incorporarlas. Es necesario, por lo tanto, el trabajo de diferentes entes en conjunto para la solución de este problema ambiental.

Como se ha comentado, las cenizas de fondo de biomasa poseen propiedades diferentes de las cenizas volantes de biomasa. Las cenizas de fondo de biomasa presentan un tamaño de partícula mayor, siendo producidas en la cámara de combustión. Estas partículas pueden incluir inquemados, es decir, parte de la biomasa inicial que no se ha combustionado completamente por la rapidez y optimización del proceso. A diferencia de la anterior, las cenizas volantes de biomasa proceden de las partículas separadas de los gases de combustión, con el fin de evitar su emisión a la atmósfera [15]. Estas partículas, en consecuencia, son de menor

tamaño que las existentes en las cenizas de fondo de biomasa y, a su vez, presentan un porcentaje de inquemados muchos menores.

Las cenizas volantes de biomasa han sido evaluadas por diferentes investigadores para su posible reutilización, existiendo diferentes investigaciones que aprovechan su reducido tamaño de partícula y su composición química, derivada del proceso de producción, para el conformado de diferentes productos. Las investigaciones realizadas versan principalmente en la reutilización de las cenizas volantes de biomasa como sustituto parcial del cemento [16], como aditivo para la fabricación de hormigones [17], como activador alcalino para la fabricación de geopolímeros [18], como fertilizantes para suelos con contenidos bajos de nutrientes [19] e, incluso, como material base para nanotecnología [20].

Por otra parte, las cenizas de fondo de biomasa, a diferencia del anterior residuo, no se ha evaluado ni investigado en profundidad para su posible reutilización. No obstante, existen investigaciones aisladas que han utilizado las cenizas de fondo de biomasa como sustituto parcial de la fracción fina de morteros u hormigones, consiguiendo una menor densidad [21] y unas características mecánicas aceptables [22]. También, y debido principalmente a su composición química, se han utilizado como elemento estabilizador de suelos con problemas de expansividad en infraestructuras viarias, obteniendo una reducción drástica de la expansividad [23]. En consecuencia, y tomando como base las investigaciones detalladas de las cenizas de fondo de biomasa así como de las cenizas volantes de biomasa, puede afirmarse que las cenizas de biomasa poseen características cementantes debidas a su proceso de producción y a la biomasa utilizada [24].

Cabe destacar, que las investigaciones realizadas para el aprovechamiento de las cenizas de fondo de biomasa y las cenizas volantes de biomasa se basan principalmente en la reutilización de las mismas como materia prima para materiales de la construcción. Este hecho se debe a que el sector de la construcción es uno de los más contaminantes que existen en la actualidad, debido a que consume enormes cantidades de materias primas y desarrolla procesos de construcción, en la mayoría de los casos, poco optimizados [25]. Más concretamente, la construcción de carreteras es una actividad que se alimenta de grandes cantidades de materiales para la construcción de infraestructuras de dimensiones importantes y, en la mayoría de los casos, con procesos de producción en los que se utilizan

temperaturas considerables [26]. Por lo tanto, es obvio pensar que la afección al medio ambiente de esta actividad es significativa. No obstante, la construcción de las carreteras es una actividad esencial, ya que contribuye al progreso de la población, la economía y evita las desigualdades sociales.

En base a lo comentado, y con el objetivo de seguir construyendo carreteras de calidad pero más sostenibles, se han desarrollado diversas investigaciones y proyectos en los que se utilizan residuos como materia primas para las infraestructuras [27] y, a su vez, se desarrollan procesos de producción de los materiales más sostenibles [28]. Entre la infinidad de residuos utilizados en las investigaciones con el fin de evitar la extracción de nuevas materias primas y, en consecuencia, proporcionar a estos residuos una nueva vida útil que elimine su deposición en vertedero, se encuentran las escorias de horno cuchara [29–32], las escorias de horno de arco eléctrico [33–35], el polvo de neumático [36], los residuos de construcción y demolición [37], el vidrio reciclado [38], el pavimento asfáltico reciclado [39], etc. En la mayoría de los casos pudo comprobarse que la caracterización completa del residuo utilizado y el desarrollo de un proceso de conformado de materiales adecuado al residuo, conducía a la obtención de materiales finales de similar calidad, e incluso superior, a los convencionales. A su vez, para el desarrollo de procesos de ejecución más optimizados se ha optado en diferentes proyectos e investigaciones por la reducción de la temperatura del conformado del producto, mezclas bituminosas. Cabe destacar que las mezclas bituminosas son el elemento principal de la infraestructura, siendo las que mayor coste ambiental y económico poseen. Estas mezclas bituminosas se conforman a temperaturas de alrededor de 180 °C, a través de equipos alimentados en la mayoría de los casos por combustibles fósiles. Por lo tanto, las emisiones de gases de efecto invernadero a la atmósfera son considerables. Para evitar este hecho, se están desarrollando mezclas más sostenibles con una temperatura de conformado mucho menor, destacando las mezclas bituminosas conformadas con emulsión bituminosa que se fabrican, transportan, extienden y compactan a temperatura ambiente [40].

Según los aspectos detallados anteriormente, y con el fin de proporcionar una nueva vida útil a las cenizas de fondo de biomasa, así como reducir el impacto ambiental del sector de la construcción, en esta Tesis se utilizan las cenizas de fondo de biomasa procedentes de la combustión de cáscara de almendra y alpeorujo como materia prima para la

fabricación de mezclas bituminosas más sostenibles conformadas a temperatura ambiente. Para ello, primeramente, se evaluó las propiedades químicas, físicas y mecánicas de las cenizas de fondo de biomasa para determinar la viabilidad de su utilización como árido en mezclas bituminosas, prestando especial atención a aquellos puntos críticos que deben tenerse en cuenta para la obtención de una mezcla bituminosa de calidad. Esta caracterización fue realizada junto con un análisis ambiental en el que se establecía el coste ambiental del procesamiento de las cenizas de fondo de biomasa para la obtención de un árido comercializable y utilizable en mezclas bituminosas. Los resultados de este análisis ambiental fueron comparados con los análisis ambientales de materiales comerciales como el cemento, la cal o el filler calizo, pudiendo de esta forma cuantificar la reducción del impacto ambiental que se produce. Todos estos aspectos se detallan en el primer artículo científico recogido en el Capítulo 3 *“Evaluación de las propiedades físicas, químicas y ambientales de las cenizas de fondo de biomasa para su empleo como filler en mezclas bituminosas”*.

Posteriormente, y debido a que diferentes investigadores han corroborado las propiedades cementantes de las cenizas de fondo de biomasa, se realizaron firmes reciclados in situ con emulsión bituminosa y cenizas de fondo de biomasa. La selección de este tipo de mezcla para la incorporación de las cenizas de fondo de biomasa se debe a que es una técnica usual en las labores de conservación de pavimentos, siendo aplicable a cualquier zona geográfica de España. Además, los firmes reciclados in situ con emulsión bituminosa representan la sostenibilidad en las mezclas bituminosas, debido a que el porcentaje de material reciclado es muy elevado, se fabrica a temperatura ambiente y se ejecuta en la propia infraestructura, evitando las labores de transporte. Los resultados obtenidos en este tipo de mezcla bituminosa fueron comparados con los producidos por el mismo tipo de mezcla bituminosa conformada con materiales convencionales, pudiendo, de esta forma, evaluar las diferencias físicas y mecánicas que se producen en el producto final por la incorporación de las cenizas de fondo de biomasa. Esta investigación está recogida como publicación científica en el Capítulo 4 *“Desarrollo de firmes reciclados in situ con emulsión bituminosa y cenizas de fondo de biomasa”* de la presente Tesis.

Finalmente, y con el fin de desarrollar mezclas bituminosas más sostenibles, con menor coste económico y apropiadas para la diversidad de carreteras de tráfico medio o bajo existentes en la zona productora de las

cenizas de fondo de biomasa, se desarrolló una mezcla bituminosa con granulometría discontinua y emulsión bituminosa. Este tipo de mezclas poseen un menor coste económico y ambiental que las mezclas bituminosas en caliente. Además, su elevado índice de huecos permite obtener una buena rugosidad superficial, una adecuada capacidad de drenaje del agua e, incluso, una absorción del ruido. Por ello, son mezclas bituminosas sostenibles adecuadas para infraestructuras de tráfico medio y bajo. Los resultados de las propiedades físicas y mecánicas de la mezcla bituminosa conformada con cenizas de fondo de biomasa fueron comparados con los obtenidos con el mismo tipo de mezcla bituminosa pero conformada con materiales comerciales. Esta investigación está recogida en el Capítulo 5 " *Estudio de la incorporación de cenizas de fondo de biomasa como filler para mezclas bituminosas de granulometría discontinua y emulsión bituminosa*" de la presente Tesis como publicación científica.

Los apartados posteriores a las publicaciones científicas corresponden a los análisis de los resultados de forma pormenorizada, su discusión, el estudio económico, así como a las conclusiones finales. Estas conclusiones finales conducen a la verificación de la hipótesis inicial, siendo esta la determinación de la aptitud de las cenizas de fondo de biomasa como materia prima para mezclas bituminosas y el desarrollo de mezclas bituminosas más sostenibles con la incorporación de las mismas.

1.1. Referencias

1. Jamshidi, M.; Askarzadeh, A. Techno-economic analysis and size optimization of an off-grid hybrid photovoltaic, fuel cell and diesel generator system. *Sustain. Cities Soc.* **2019**, *44*, 310–320.
2. Capros, P.; Mantzos, L.; Tasios, N.; De Vita, A.; Kouvaritakis, N. EU Energy Trends to 2030: Update 2009; Publications Office of the European Union: Luxembourg; Brussels, Belgium, 2010; ISBN 9279161911. Available online: https://ec.europa.eu/energy/sites/ener/files/documents/trends_to_2030_update_2009.pdf (accessed on 2 April 2021).
3. Mohtasham, J. Review Article-Renewable Energies. In Proceedings of the Energy Procedia; Elsevier Ltd, **2015**; Vol. 74, pp. 1289–1297.
4. Babich, I. V.; van der Hulst, M.; Lefferts, L.; Moulijn, J.A.; O'Connor, P.; Seshan, K. Catalytic pyrolysis of microalgae to high-quality liquid bio-fuels. *Biomass and Bioenergy* **2011**, *35*, 3199–3207.
5. Ericsson, K. Co-firing-A strategy for bioenergy in Poland? *Energy* **2007**, *32*, 1838–1847.
6. Figueroa Luque, E.; Morillo Aguado, J. Estudio Técnico-Económico Para la Implantación de una Planta de Generación de Energía Eléctrica a Partir de Biomasa en Andalucía; University of Seville: Seville, Spain, 2013; Available online: <https://idus.us.es/handle/11441/26821> (accessed on 2 April 2021);
7. Rosúa, J.M.; Pasadas, M. Biomass potential in Andalusia, from grapevines, olives, fruit trees and poplar, for providing heating in homes. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2012**, *16*, 4190–4195.
8. Hernández, J.J.; Lapuerta, M.; Monedero, E.; Pazo, A. Biomass quality control in power plants: Technical and economical implications. *Renew. Energy* **2018**, *115*, 908–916.
9. Bonechi, C.; Consumi, M.; Donati, A.; Leone, G.; Magnani, A.; Tamasi, G.; Rossi, C. Biomass: An overview. In *Bioenergy Systems for the Future: Prospects for Biofuels and Biohydrogen*; Elsevier Inc., **2017**; pp. 3–42 ISBN 9780081010266.
10. Ahmed, I.; Zia, M.A.; Afzal, H.; Ahmed, S.; Ahmad, M.; Akram, Z.; Sher, F.; Iqbal, H.M.N. Socio-Economic and Environmental Impacts of Biomass Valorisation: A Strategic Drive for Sustainable Bioeconomy. *Sustainability* **2021**, *13*, 4200.
11. García Calvo, J.L.; Hidalgo, A.; Alonso, M.C.; Luxán, M.P.; Fernández Luco, L. Characterization of waste from biomass combustion processes, viability of use as construction materials. In Proceedings of the XI National Congress of Materials, Zaragoza, Spain, 23–25 June 2010..
12. Rajamma, R.; Ball, R.J.; Tarelho, L.A.C.; Allen, G.C.; Labrincha, J.A.; Ferreira, V.M. Characterisation and use of biomass fly ash in cement-based materials. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *172*, 1049–1060.
13. Agrela, F.; Cabrera, M.; Morales, M.M.; Zamorano, M.; Alshaer, M. Biomass fly ash and biomass bottom ash. In *New Trends in Eco-efficient and Recycled Concrete*; Elsevier, **2018**; pp. 23–58 ISBN 9780081024805.

14. Medina, J.M.; Sáez del Bosque, I.F.; Frías, M.; Sánchez de Rojas, M.I.; Medina, C. Characterisation and valorisation of biomass waste as a possible addition in eco-cement design. *Mater. Struct. Constr.* **2017**, *50*, 1–13.
15. Cabrera, M.; Galvin, A.P.; Agrela, F.; Carvajal, M.D.; Ayuso, J. Characterisation and technical feasibility of using biomass bottom ash for civil infrastructures. *Constr. Build. Mater.* **2014**, *58*, 234–244.
16. Fořt, J.; Šál, J.; Ševčík, R.; Doleželová, M.; Keppert, M.; Jerman, M.; Záleská, M.; Stehel, V.; Černý, R. Biomass fly ash as an alternative to coal fly ash in blended cements: Functional aspects. *Constr. Build. Mater.* **2021**, *271*, 121544.
17. Omran, A.; Soliman, N.; Xie, A.; Davidenko, T.; Tagnit-Hamou, A. Field trials with concrete incorporating biomass-fly ash. *Constr. Build. Mater.* **2018**, *186*, 660–669.
18. Carrillo-Beltran, R.; Corpas-Iglesias, F.A.; Terrones-Saeta, J.M.; Bertoya-Sol, M. New geopolymers from industrial by-products: Olive biomass fly ash and chamotte as raw materials. *Constr. Build. Mater.* **2021**, *272*, 121924.
19. Ondrasek, G.; Zovko, M.; Kranjčec, F.; Savić, R.; Romić, D.; Rengel, Z. Wood biomass fly ash ameliorates acidic, low-nutrient hydromorphic soil & reduces metal accumulation in maize. *J. Clean. Prod.* **2021**, *283*, 124650.
20. Liang, G.; Li, Y.; Yang, C.; Zi, C.; Zhang, Y.; Hu, X.; Zhao, W. Production of biosilica nanoparticles from biomass power plant fly ash. *Waste Manag.* **2020**, *105*, 8–17.
21. Hinojosa, M.J.R.; Galvín, A.P.; Agrela, F.; Perianes, M.; Barbudo, A. Potential use of biomass bottom ash as alternative construction material: Conflictive chemical parameters according to technical regulations. *Fuel* **2014**, *128*, 248–259.
22. Beltrán, M.G.; Agrela, F.; Barbudo, A.; Ayuso, J.; Ramírez, A. Mechanical and durability properties of concretes manufactured with biomass bottom ash and recycled coarse aggregates. *Constr. Build. Mater.* **2014**, *72*, 231–238.
23. Cabrera, M.; Rosales, J.; Ayuso, J.; Estaire, J.; Agrela, F. Feasibility of using olive biomass bottom ash in the sub-bases of roads and rural paths. *Constr. Build. Mater.* **2018**, *181*, 266–275.
24. Rosales, J.; Cabrera, M.; Beltrán, M.G.; López, M.; Agrela, F. Effects of treatments on biomass bottom ash applied to the manufacture of cement mortars. *J. Clean. Prod.* **2017**, *154*, 424–435.
25. Pomponi, F.; Stephan, A. Water, energy, and carbon dioxide footprints of the construction sector: a case study on developed and developing economies. *Water Res.* **2021**, *194*, 116935.
26. Thives, L.P.; Ghisi, E. Asphalt mixtures emission and energy consumption: A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2017**, *72*, 473–484.
27. Alhazmi, H.; Shah, S.A.R.; Basheer, M.A. Performance Evaluation of Road Pavement Green Concrete: An Application of Advance Decision-Making Approach before Life Cycle Assessment. *Coatings* **2021**, *11*, 74.
28. Pasandín, A.R.; Pérez, I.; Gómez-Meijide, B. Performance of High Rap Half-Warm Mix Asphalt. *Sustain.* **2020**, *12*.
29. Terrones-Saeta, J.M.; Iglesias-Godino, F.J.; Corpas-Iglesias, F.A.; Martínez-García, C.

- Study of the Incorporation of Ladle Furnace Slag in the Manufacture of Cold In-Place Recycling with Bitumen Emulsion. *Materials (Basel)*. **2020**, *13*, 4765.
30. Terrones-Saeta, J.M.; Suárez-Macías, J.; Iglesias-Godino, F.J.; Corpas-Iglesias, F.A. Evaluation of the Use of Electric Arc Furnace Slag and Ladle Furnace Slag in Stone Mastic Asphalt Mixes with Discarded Cellulose Fibers from the Papermaking Industry. *Metals (Basel)*. **2020**, *10*, 1548.
 31. Terrones-Saeta, J.M.; Suárez-Macías, J.; Iglesias-Godino, F.J.; Corpas-Iglesias, F.A. Development of High Resistance Hot Mix Asphalt with Electric Arc Furnace Slag, Ladle Furnace Slag, and Cellulose Fibers from the Papermaking Industry. *Appl. Sci.* **2021**, *11*, 399.
 32. Terrones-Saeta, J.M.; Suárez-Macías, J.; Iglesias-Godino, F.J.; Corpas-Iglesias, F.A. Evaluation of the Physical, Chemical and Environmental Properties of Ladle Furnace Slag for Their Utilization as Filler in Bituminous Mixtures. *Metals (Basel)*. **2021**, *11*, 466.
 33. Terrones-Saeta, J.M.; Suárez-Macías, J.; Iglesias-Godino, F.J.; Corpas-Iglesias, F.A. Development of Slurry Surfacing with Electric Arc Furnace Slag for Pavements with Friction Problems. *Minerals* **2020**, *10*, 878.
 34. Terrones-Saeta, J.M.; Suárez-Macías, J.; Iglesias-Godino, F.J.; Corpas-Iglesias, F.A. Development of Porous Asphalt with Bitumen Emulsion, Electric arc Furnace Slag and Cellulose Fibers for Medium Traffic Roads. *Minerals* **2020**, *10*, 872.
 35. Terrones-Saeta, J.M.; Suárez-Macías, J.; Moreno-López, E.R.; Corpas-Iglesias, F.A. Determination of the Chemical, Physical and Mechanical Characteristics of Electric Arc Furnace Slags and Environmental Evaluation of the Process for Their Utilization as an Aggregate in Bituminous Mixtures. *Materials (Basel)*. **2021**, *14*, 782.
 36. Xu, X.; Leng, Z.; Lan, J.; Wang, W.; Yu, J.; Bai, Y.; Sreeram, A.; Hu, J. Sustainable Practice in Pavement Engineering through Value-Added Collective Recycling of Waste Plastic and Waste Tyre Rubber. *Engineering* **2020**.
 37. Pasandín, A.R.; Pérez, I. Overview of bituminous mixtures made with recycled concrete aggregates. *Constr. Build. Mater.* **2015**, *74*, 151–161.
 38. Neduri, P.; Sahithi, G.; Golla, S.Y.; Preethi, S.; Ramya, G.; Anuhya, D. Strength evaluation of glass powder impregnated asphalt mix. *Mater. Today Proc.* **2020**, *39*, 771–775.
 39. Antunes, V.; Freire, A.C.; Neves, J. A review on the effect of RAP recycling on bituminous mixtures properties and the viability of multi-recycling. *Constr. Build. Mater.* **2019**, *211*, 453–469.
 40. Turk, J.; Mauko Pranjić, A.; Mladenovič, A.; Cotič, Z.; Jurjavčič, P. Environmental comparison of two alternative road pavement rehabilitation techniques: cold-in-place-recycling versus traditional reconstruction. *J. Clean. Prod.* **2016**, *121*, 45–55.

1. Introduction

The development of society leads to an improvement in the well-being of the population, but at the same time implies a significant consumption of resources. More specifically, energy consumption has increased in recent years and is expected to increase in the coming years. Therefore, the energy sector currently has a complicated set of problems, which are influenced by environmental, political, social and economic factors.

Energy production has been based for decades on the combustion of fossil fuels [1]. These fossil fuels emit significant amounts of greenhouse gases, mainly carbon dioxide being the most polluting element produced. Consequently, and due to the decrease in the existence of fossil energy resources as well as their negative environmental impact, the European Union has promoted the implementation of new renewable energy sources that have a lower environmental cost, promote efficient resource management and develop sustainable economic growth [2]. At the same time, supply from these renewable energy sources must be maintained and, as far as possible, countries' energy dependence must be avoided.

Based on the above, renewable energies have been established as a feasible and economical energy solution. These energies come from endless natural sources specific to the geographical area, such as the sun, rain, wind, tides and the earth's own heat [3]. Within these renewable energies, energy production from biomass has increased considerably in the European

Union, so much so that globally it now accounts for 14% of the energy produced [4]. Biomass is composed of organic matter, whether from municipal, agricultural or industrial waste, and has considerable environmental advantages over fossil fuels. One of the main advantages of biomass is the reduction of CO₂ emissions, since, contrary to what might be expected, this material generates a neutral carbon output. This is because, unlike fossil fuels, the CO₂ emissions produced are included in the current atmosphere and are therefore part of the carbon cycle. For this reason, biomass is being promoted as one of the most promising energy sources, in its different forms, for the coming years and decades [5]. Specifically, in Andalucía, the geographical area in which this research is being carried out, there are 18 biomass combustion plants with an installed capacity of 257.48 MW [6,7], making this region the leader in production at national level.

Biomass has a series of characteristics that make it very interesting for its use: on the one hand, it is totally autochthonous, i.e. it is produced in a specific area and avoids external energy dependence [8]; and on the other hand, it is renewable [9], as it is directly derived from plant and animal remains that are continuously being produced. This biomass can be produced from different types of raw materials, either natural biomass, produced without human intervention; energy crops, cultivated for the only purpose of being used as an energy source; or residual biomass, produced by human intervention and waste production. Thus, is produced flow of materials in which the residues of one activity are raw materials for others, which is another positive factor to be taken into account for the environmental valuation of biomass.

Consequently, the production of energy from biomass: improves waste management, is a renewable energy source, reduces the environmental impact of waste production, produces employment in rural areas with the consequent local development, creates energy independence for countries and develops cleaner energy than that produced with fossil fuels [10].

However, the production of energy from biomass also has a number of disadvantages, the main ones being: the lack of an adequate network of waste, high production costs as it is a new source of energy, the need for considerable space for the correct storage of biomass and, above all, the production of waste called ashes from the combustion of biomass. The first three disadvantages can be overcome by developing the technology and organising the production sites appropriately. However, the production of

biomass combustion residues can pose a significant environmental and economic problem if they are not properly managed. It should be noted that Spain alone currently generates 120,000 tonnes of waste per year from its biomass energy production plants [11]. Of this waste, 64 % corresponds to biomass fly ash and 36 % to biomass bottom ash, as this is the main waste from this industrial activity [12].

Biomass bottom ash and biomass fly ash show very different properties and characteristics, the difference between the two wastes being the way in which they are produced [13]. Furthermore, it should be noted that the chemical composition, physical properties and mechanical properties of these wastes depend on the biomass used for energy production [14]. Therefore, the problematic is important, as biomass bottom ash and biomass fly ash from each producing industry must be analysed to determine which product could use them as raw material, as well as to locate companies close to the producing industry that wish to incorporate them. It is necessary, therefore, for different entities to work together to solve this environmental problem.

As mentioned above, biomass bottom ash has different properties than biomass fly ash. Biomass bottom ash has a larger particle size, being produced in the combustion chamber. These particles may include unburned particles, i.e. part of the initial biomass that has not been completely combusted due to the speed and optimisation of the process. In contrast to the former, biomass fly ash comes from particles separated from the combustion gases in order to avoid their emission into the atmosphere [15]. These particles are therefore smaller in size than those in biomass bottom ash and, in turn, have a much lower percentage of unburned particles.

Biomass fly ash has been evaluated by different researchers for its possible reuse, and there are different investigations that take advantage of its small particle size and its chemical composition, derived from the production process, for the conformation of different products. The research carried out mainly focuses on the reuse of biomass fly ash as a partial substitute for cement [16], as an additive for the manufacture of concrete [17], as an alkaline activator for the manufacture of geopolymers [18], as a fertiliser for soils with low nutrient content [19] and even as a base material for nanotechnology [20].

On the other hand, biomass bottom ash, unlike the previous waste, has not been evaluated or investigated in depth for its possible reuse. However, there is isolated research that has used biomass bottom ash as a partial substitute for the fine fraction of mortar or concrete, achieving a lower density [21] and acceptable mechanical characteristics [22]. Also, and mainly due to their chemical composition, they have been used as a stabilising element in soils with expansivity problems in road infrastructures, obtaining a drastic reduction in expansivity [23]. Consequently, and based on detailed investigations of biomass bottom ashes as well as biomass fly ashes, it can be stated that biomass ashes possess cementitious characteristics due to their production process and the biomass used [24].

It should be noted that the research carried out on the use of biomass bottom ash and biomass fly ash is mainly based on its reuse as a raw material for construction materials. This is due to the fact that the construction sector is one of the most polluting sectors in existence today, due to the fact that it consumes enormous amounts of raw materials and develops construction processes that are, in most cases, poorly optimised [25]. More specifically, road construction is an activity which uses large quantities of materials for the construction of large infrastructures and, in most cases, with production processes which use considerable temperatures [26]. It is therefore obvious that the environmental impact of this activity is significant. Nevertheless, road construction is an essential activity, as it contributes to the progress of the population, the economy and avoids social inequalities.

Based on the above, and with the aim of continuing to build quality but more sustainable roads, various research projects have been developed in which waste is used as raw material for infrastructures [27] and, in turn, processes are developed for the production of more sustainable materials [28]. Among the countless wastes used in research aimed at avoiding the extraction of new raw materials and, consequently, providing these wastes with a new useful life that eliminates their landfill disposal, are ladle furnace slag [29-32], electric arc furnace slag [33-35], scrap tyre [36], construction and demolition waste [37], recycled glass [38], reclaimed asphalt pavement [39], etc. In most cases, it was found that the complete characterisation of the waste used and the development of a material conformation process appropriate to the waste led to the production of final materials of similar or even higher quality than conventional ones. At the same time, in order to

develop more optimised execution processes, various projects and research projects have opted for reducing the conforming temperature of the product, bituminous mixtures. It should be noted that bituminous mixtures are the main element of an infrastructure and the one with the highest environmental and economic cost. These bituminous mixtures are conformed at temperatures of around 180 °C, using equipment powered in most cases by fossil fuels. As a result, greenhouse gas emissions into the atmosphere are considerable. To avoid this, more sustainable mixes are being developed with a much lower forming temperature, notably bituminous mixtures conforming with bitumen emulsion that are manufactured, transported, spread and compacted at ambient temperature [40].

According to the aspects detailed above, and with the aim of providing a new useful life for biomass bottom ash, as well as reducing the environmental impact of the construction sector, this Thesis uses biomass bottom ash from the combustion of almond shells and alpeorujo as a raw material for the manufacture of more sustainable bituminous mixtures conformed at ambient temperature. Firstly, the chemical, physical and mechanical properties of biomass bottom ash were evaluated to determine the feasibility of its use as an aggregate in bituminous mixtures, with special attention to those critical points that must be taken into account in order to obtain a quality bituminous mixture. This characterisation was carried out together with an environmental analysis establishing the environmental cost of processing biomass bottom ash to obtain a marketable aggregate that can be used in bituminous mixtures. The results of this environmental analysis were compared with the environmental analyses of commercial materials such as cement, lime or limestone filler, thus being able to quantify the reduction in environmental impact produced. All these aspects are detailed in the first scientific article in Chapter 3 "*Evaluation of Physical, Chemical, and Environmental Properties of Biomass Bottom Ash for Use as a Filler in Bituminous Mixtures*".

Subsequently, and due to the fact that different researchers have corroborated the cementitious properties of biomass bottom ashes, cold in-place recycling with bitumen and biomass bottom ashes was carried out. The selection of this type of mixture for the incorporation of biomass bottom ash is due to the fact that it is a common technique in pavement maintenance work in any geographical area of Spain. Furthermore, cold in-place

recycling with bitumen represents sustainability in bituminous mixes, due to the fact that the percentage of recycled material is very high, it is manufactured at ambient temperature and it is executed in the infrastructure itself, avoiding transport work. The results obtained with this type of bituminous mix were compared with those produced by the same type of bituminous mix made with conventional materials, thus being able to evaluate the physical and mechanical differences produced in the final product by the incorporation of biomass bottom ash. This research is included as a scientific publication in Chapter 4 *“Development of Cold In-Place Recycling with Bitumen Emulsion and Biomass Bottom Ash”* of this Thesis.

Finally, in order to develop more sustainable asphalt mixes, with lower economic costs and suitable for the diversity of medium and low traffic roads in the biomass bottom ash producing area, a discontinuous grading bituminous mixture with bitumen emulsion was developed. This type of mix has a lower economic and environmental cost than hot bituminous mixes. In addition, their high void ratio allows for good surface roughness, adequate water drainage capacity and even noise absorption. Therefore, they are sustainable bituminous mixes suitable for medium and low traffic infrastructures. The results of the physical and mechanical properties of the bituminous mixture made with biomass bottom ash were compared with those obtained with the same type of bituminous mixture but made with commercial materials. This research is reported in Chapter 5 *“Study of the Incorporation of Biomass Bottom Ash as a Filler for Discontinuous Grading Bituminous Mixtures with Bitumen Emulsion”* of this Thesis as a scientific publication.

The sections following the scientific publications correspond to the detailed analysis of the results, their discussion, the economic study and the final conclusions. These final conclusions lead to the verification of the initial hypothesis, namely the determination of the suitability of biomass bottom ash as a raw material for bituminous mixtures and the development of more sustainable bituminous mixtures with its incorporation.

1.1. References

1. Jamshidi, M.; Askarzadeh, A. Techno-economic analysis and size optimization of an off-grid hybrid photovoltaic, fuel cell and diesel generator system. *Sustain. Cities Soc.* **2019**, *44*, 310–320.
2. Capros, P.; Mantzos, L.; Tasios, N.; De Vita, A.; Kouvaritakis, N. EU Energy Trends to 2030: Update 2009; Publications Office of the European Union: Luxembourg; Brussels, Belgium, 2010; ISBN 9279161911. Available online: https://ec.europa.eu/energy/sites/ener/files/documents/trends_to_2030_update_2009.pdf (accessed on 2 April 2021).
3. Mohtasham, J. Review Article-Renewable Energies. In Proceedings of the Energy Procedia; Elsevier Ltd, **2015**; Vol. 74, pp. 1289–1297.
4. Babich, I. V.; van der Hulst, M.; Lefferts, L.; Moulijn, J.A.; O'Connor, P.; Seshan, K. Catalytic pyrolysis of microalgae to high-quality liquid bio-fuels. *Biomass and Bioenergy* **2011**, *35*, 3199–3207.
5. Ericsson, K. Co-firing-A strategy for bioenergy in Poland? *Energy* **2007**, *32*, 1838–1847.
6. Figueroa Luque, E.; Morillo Aguado, J. Estudio Técnico-Económico Para la Implantación de una Planta de Generación de Energía Eléctrica a Partir de Biomasa en Andalucía; University of Seville: Seville, Spain, 2013; Available online: <https://idus.us.es/handle/11441/26821> (accessed on 2 April 2021);
7. Rosúa, J.M.; Pasadas, M. Biomass potential in Andalusia, from grapevines, olives, fruit trees and poplar, for providing heating in homes. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2012**, *16*, 4190–4195.
8. Hernández, J.J.; Lapuerta, M.; Monedero, E.; Pazo, A. Biomass quality control in power plants: Technical and economical implications. *Renew. Energy* **2018**, *115*, 908–916.
9. Bonechi, C.; Consumi, M.; Donati, A.; Leone, G.; Magnani, A.; Tamasi, G.; Rossi, C. Biomass: An overview. In *Bioenergy Systems for the Future: Prospects for Biofuels and Biohydrogen*; Elsevier Inc., **2017**; pp. 3–42 ISBN 9780081010266.
10. Ahmed, I.; Zia, M.A.; Afzal, H.; Ahmed, S.; Ahmad, M.; Akram, Z.; Sher, F.; Iqbal, H.M.N. Socio-Economic and Environmental Impacts of Biomass Valorisation: A Strategic Drive for Sustainable Bioeconomy. *Sustainability* **2021**, *13*, 4200.
11. García Calvo, J.L.; Hidalgo, A.; Alonso, M.C.; Luxán, M.P.; Fernández Luco, L. Characterization of waste from biomass combustion processes, viability of use as construction materials. In Proceedings of the XI National Congress of Materials, Zaragoza, Spain, 23–25 June 2010..
12. Rajamma, R.; Ball, R.J.; Tarelho, L.A.C.; Allen, G.C.; Labrincha, J.A.; Ferreira, V.M. Characterisation and use of biomass fly ash in cement-based materials. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *172*, 1049–1060.
13. Agrela, F.; Cabrera, M.; Morales, M.M.; Zamorano, M.; Alshaaer, M. Biomass fly ash and biomass bottom ash. In *New Trends in Eco-efficient and Recycled Concrete*; Elsevier, **2018**; pp. 23–58 ISBN 9780081024805.

14. Medina, J.M.; Sáez del Bosque, I.F.; Frías, M.; Sánchez de Rojas, M.I.; Medina, C. Characterisation and valorisation of biomass waste as a possible addition in eco-cement design. *Mater. Struct. Constr.* **2017**, *50*, 1–13.
15. Cabrera, M.; Galvin, A.P.; Agrela, F.; Carvajal, M.D.; Ayuso, J. Characterisation and technical feasibility of using biomass bottom ash for civil infrastructures. *Constr. Build. Mater.* **2014**, *58*, 234–244.
16. Fořt, J.; Šál, J.; Ševčík, R.; Doleželová, M.; Keppert, M.; Jerman, M.; Záleská, M.; Stehel, V.; Černý, R. Biomass fly ash as an alternative to coal fly ash in blended cements: Functional aspects. *Constr. Build. Mater.* **2021**, *271*, 121544.
17. Omran, A.; Soliman, N.; Xie, A.; Davidenko, T.; Tagnit-Hamou, A. Field trials with concrete incorporating biomass-fly ash. *Constr. Build. Mater.* **2018**, *186*, 660–669.
18. Carrillo-Beltran, R.; Corpas-Iglesias, F.A.; Terrones-Saeta, J.M.; Bertoya-Sol, M. New geopolymers from industrial by-products: Olive biomass fly ash and chamotte as raw materials. *Constr. Build. Mater.* **2021**, *272*, 121924.
19. Ondrasek, G.; Zovko, M.; Kranjčec, F.; Savić, R.; Romić, D.; Rengel, Z. Wood biomass fly ash ameliorates acidic, low-nutrient hydromorphic soil & reduces metal accumulation in maize. *J. Clean. Prod.* **2021**, *283*, 124650.
20. Liang, G.; Li, Y.; Yang, C.; Zi, C.; Zhang, Y.; Hu, X.; Zhao, W. Production of biosilica nanoparticles from biomass power plant fly ash. *Waste Manag.* **2020**, *105*, 8–17.
21. Hinojosa, M.J.R.; Galvín, A.P.; Agrela, F.; Perianes, M.; Barbudo, A. Potential use of biomass bottom ash as alternative construction material: Conflictive chemical parameters according to technical regulations. *Fuel* **2014**, *128*, 248–259.
22. Beltrán, M.G.; Agrela, F.; Barbudo, A.; Ayuso, J.; Ramírez, A. Mechanical and durability properties of concretes manufactured with biomass bottom ash and recycled coarse aggregates. *Constr. Build. Mater.* **2014**, *72*, 231–238.
23. Cabrera, M.; Rosales, J.; Ayuso, J.; Estaire, J.; Agrela, F. Feasibility of using olive biomass bottom ash in the sub-bases of roads and rural paths. *Constr. Build. Mater.* **2018**, *181*, 266–275.
24. Rosales, J.; Cabrera, M.; Beltrán, M.G.; López, M.; Agrela, F. Effects of treatments on biomass bottom ash applied to the manufacture of cement mortars. *J. Clean. Prod.* **2017**, *154*, 424–435.
25. Pomponi, F.; Stephan, A. Water, energy, and carbon dioxide footprints of the construction sector: a case study on developed and developing economies. *Water Res.* **2021**, *194*, 116935.
26. Thives, L.P.; Ghisi, E. Asphalt mixtures emission and energy consumption: A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2017**, *72*, 473–484.
27. Alhazmi, H.; Shah, S.A.R.; Basheer, M.A. Performance Evaluation of Road Pavement Green Concrete: An Application of Advance Decision-Making Approach before Life Cycle Assessment. *Coatings* **2021**, *11*, 74.
28. Pasandín, A.R.; Pérez, I.; Gómez-Meijide, B. Performance of High Rap Half-Warm Mix Asphalt. *Sustain.* **2020**, *12*.
29. Terrones-Saeta, J.M.; Iglesias-Godino, F.J.; Corpas-Iglesias, F.A.; Martínez-García, C.

- Study of the Incorporation of Ladle Furnace Slag in the Manufacture of Cold In-Place Recycling with Bitumen Emulsion. *Materials (Basel)*. **2020**, *13*, 4765.
30. Terrones-Saeta, J.M.; Suárez-Macías, J.; Iglesias-Godino, F.J.; Corpas-Iglesias, F.A. Evaluation of the Use of Electric Arc Furnace Slag and Ladle Furnace Slag in Stone Mastic Asphalt Mixes with Discarded Cellulose Fibers from the Papermaking Industry. *Metals (Basel)*. **2020**, *10*, 1548.
 31. Terrones-Saeta, J.M.; Suárez-Macías, J.; Iglesias-Godino, F.J.; Corpas-Iglesias, F.A. Development of High Resistance Hot Mix Asphalt with Electric Arc Furnace Slag, Ladle Furnace Slag, and Cellulose Fibers from the Papermaking Industry. *Appl. Sci.* **2021**, *11*, 399.
 32. Terrones-Saeta, J.M.; Suárez-Macías, J.; Iglesias-Godino, F.J.; Corpas-Iglesias, F.A. Evaluation of the Physical, Chemical and Environmental Properties of Ladle Furnace Slag for Their Utilization as Filler in Bituminous Mixtures. *Metals (Basel)*. **2021**, *11*, 466.
 33. Terrones-Saeta, J.M.; Suárez-Macías, J.; Iglesias-Godino, F.J.; Corpas-Iglesias, F.A. Development of Slurry Surfacing with Electric Arc Furnace Slag for Pavements with Friction Problems. *Minerals* **2020**, *10*, 878.
 34. Terrones-Saeta, J.M.; Suárez-Macías, J.; Iglesias-Godino, F.J.; Corpas-Iglesias, F.A. Development of Porous Asphalt with Bitumen Emulsion, Electric arc Furnace Slag and Cellulose Fibers for Medium Traffic Roads. *Minerals* **2020**, *10*, 872.
 35. Terrones-Saeta, J.M.; Suárez-Macías, J.; Moreno-López, E.R.; Corpas-Iglesias, F.A. Determination of the Chemical, Physical and Mechanical Characteristics of Electric Arc Furnace Slags and Environmental Evaluation of the Process for Their Utilization as an Aggregate in Bituminous Mixtures. *Materials (Basel)*. **2021**, *14*, 782.
 36. Xu, X.; Leng, Z.; Lan, J.; Wang, W.; Yu, J.; Bai, Y.; Sreeram, A.; Hu, J. Sustainable Practice in Pavement Engineering through Value-Added Collective Recycling of Waste Plastic and Waste Tyre Rubber. *Engineering* **2020**.
 37. Pasandín, A.R.; Pérez, I. Overview of bituminous mixtures made with recycled concrete aggregates. *Constr. Build. Mater.* **2015**, *74*, 151–161.
 38. Neduri, P.; Sahithi, G.; Golla, S.Y.; Preethi, S.; Ramya, G.; Anuhya, D. Strength evaluation of glass powder impregnated asphalt mix. *Mater. Today Proc.* **2020**, *39*, 771–775.
 39. Antunes, V.; Freire, A.C.; Neves, J. A review on the effect of RAP recycling on bituminous mixtures properties and the viability of multi-recycling. *Constr. Build. Mater.* **2019**, *211*, 453–469.
 40. Turk, J.; Mauko Pranjić, A.; Mladenović, A.; Cotič, Z.; Jurjavčič, P. Environmental comparison of two alternative road pavement rehabilitation techniques: cold-in-place-recycling versus traditional reconstruction. *J. Clean. Prod.* **2016**, *121*, 45–55.

Introduction

2. Objetivos

El objetivo primordial de la presente investigación es evaluar las propiedades de las cenizas de fondo de biomasa, procedentes de la combustión de la cáscara de almendra y el alpeorujo, para su utilización como árido o filler en mezclas bituminosas, así como, desarrollar mezclas bituminosas con este tipo de cenizas para poder comparar las propiedades obtenidas con las de mezclas bituminosas tradicionales. A su vez, se desea cuantificar las afecciones ambientales que se producen por el procesamiento de estas cenizas en comparación con las afecciones del tratamiento necesario para la obtención de materiales comercializables como la cal, el cemento y el filler calizo.

Estos objetivos detallados se basan principalmente en el problema actual del sector de la construcción. Como se ha comentado, este sector, más concretamente en el ámbito de las infraestructuras viarias, genera importantes emisiones a la atmósfera por el consumo de enormes cantidades de materias primas y por la utilización de procesos de fabricación poco optimizados. Por lo tanto, la motivación de esta investigación se basa en intentar subsanar en lo posible ambas interacciones con el medio, por un lado, utilizando las cenizas de fondo de biomasa para evitar la extracción de materias primas; y, por otra parte, desarrollando mezclas bituminosas con emulsión bituminosa para reducir las emisiones del conformado de las mezclas bituminosas en caliente. En consecuencia, los

tipos de mezclas bituminosas a desarrollar serán: firmes reciclados en frío con emulsión bituminosa y mezclas de granulometría discontinua con emulsión bituminosa.

Para la consecución de estos objetivos se deben conseguir una serie de objetivos técnicos, ambientales, estratégicos y económicos que se detallan a continuación.

Objetivos técnicos

Los objetivos técnicos son imprescindibles y necesarios para determinar la viabilidad de la utilización de las cenizas de fondo de biomasa como materia prima para mezclas bituminosas, así como para evaluar la calidad de las mezclas bituminosas conformadas con estas cenizas. En consecuencia, se detallan a continuación los objetivos técnicos a desarrollar basados en una metodología científica y objetiva que permite verificar las hipótesis iniciales y determinar los puntos críticos en los que debe prestarse especial atención.

- Caracterización química y física de las cenizas de fondo de biomasa para diferentes lotes de producción a lo largo del tiempo.
- Conformado de mezclas bituminosas con cenizas de fondo de biomasa con diferentes porcentajes de emulsión bituminosa.
- Conformado del mismo tipo de mezcla bituminosa con emulsión bituminosa y áridos comerciales.
- Estudio de las propiedades físicas de las mezclas bituminosas conformadas.
- Estudio de las propiedades mecánicas de las mezclas bituminosas conformadas.
- Selección de la combinación óptima de materiales, para cada tipo de mezcla bituminosa, con el fin de obtener la mayor resistencia mecánica.
- Comparación de los resultados obtenidos para las diferentes mezclas bituminosas conformadas, determinando las diferencias existentes.

Objetivos ambientales

Como se ha detallado, la motivación de la presente investigación es primordialmente ambiental, ya que el fin es evaluar y caracterizar un residuo para su utilización como materia prima para mezclas bituminosas. De esta forma, se evita la extracción de nuevas materias primas, se le proporciona una nueva vida útil al residuo y se elimina la deposición en

vertedero del mismo. En consecuencia, el procesamiento de las cenizas de fondo de biomasa para su utilización en mezclas bituminosas, en comparación con el tratamiento que se realiza para la obtención de otros materiales comerciales, posee un menor impacto ambiental negativo. No obstante, la reducción del impacto ambiental que se produce por el procesamiento de las cenizas de fondo de biomasa para la obtención de un material comercializable y utilizable directamente en mezclas bituminosas debe cuantificarse. Por ello, en el Capítulo 3 *“Evaluación de las propiedades físicas, químicas y ambientales de las cenizas de fondo de biomasa para su empleo como filler en mezclas bituminosas”* se presenta la investigación científica publicada en la que se evalúa las afecciones ambientales producidas por el tratamiento de las cenizas de fondo de biomasa, en comparación con las producidas por el procesamiento de materiales comerciales como el filler calizo, la cal o el cemento. Estos materiales comerciales se seleccionaron por la similitud que poseen con las cenizas de fondo de biomasa en cuanto a su tamaño de partícula, así como por su utilización en mezclas bituminosas con similar función.

Objetivos estratégicos

El sector de la construcción es uno de los sectores más competitivos que existen en la actualidad. Este hecho se debe a que se ejecutan infraestructuras de tamaños considerables con un coste económico importante. Por lo tanto, en la mayoría de los casos son empresas de gran entidad las que compiten por la obtención del proyecto de ejecución. En consecuencia, las empresas constructoras que presenten licitaciones basadas en la fabricación de mezclas bituminosas con residuos conseguirán una mejor posición en este proceso, debido al factor ambiental, al factor de I+D+i, así como al factor económico. Por otra parte, en España existe una alta proporción de carreteras de tráfico medio o bajo que discurren por todo el territorio nacional. Estas carreteras, en la mayoría de los casos, no cuentan con las labores de conservación y mantenimiento adecuadas, por lo que el pavimento envejece rápidamente y se produce la inseguridad para los conductores. La utilización de residuos autóctonos para la fabricación de mezclas bituminosas evita el transporte de los mismos a grandes distancias, disminuyendo el impacto ambiental y reduciendo el coste económico. Además, estos residuos pueden proporcionar mezclas bituminosas de calidad para los tráficos de este tipo de carreteras, proporcionando un firme cómodo y seguro para los conductores. Finalmente, y a nivel nacional, la

reutilización de las cenizas de fondo de biomasa para mezclas bituminosas proporciona una solución al problema actual de la generación energía a partir de la biomasa, creando mezclas bituminosas de calidad más sostenibles. Por lo tanto, la huella de carbono nacional es menor y se activa una industria secundaria, muy interesante económicamente, para el tratamiento de residuos.

Objetivos económicos

La utilización de residuos para el sector de la construcción, como se ha comentado, intenta producir un menor coste ambiental de las infraestructuras. No obstante, para que un residuo sea aplicable es necesario que el producto final que los incorpore posea una calidad similar al convencional y que, obviamente, tenga un coste económico interesante. Por lo tanto, es necesario cuantificar el coste económico de la mezcla bituminosa fabricada con residuos en comparación con la mezcla bituminosa tradicional, evaluando la diferencia del coste económico de su ejecución. Cabe destacar, que el coste económico inicial de las infraestructuras viarias es elevado, no obstante, las labores de conservación y mantenimiento también deben de ser evaluadas económicamente durante la vida útil de la infraestructura para, por una parte, mantener un firme de calidad y, por otra parte, evitar en la medida de lo posible su envejecimiento y su prematura reposición.

2. Objectives

The main objective of this research is to evaluate the properties of biomass bottom ash from the combustion of almond shells and alpeorujo for use as an aggregate or filler in bituminous mixtures, as well as to develop bituminous mixtures with this type of ash in order to compare the properties obtained with those of traditional bituminous mixtures. At the same time, it is desired to quantify the environmental effects produced by the processing of these ashes in comparison with the effects of the treatment necessary to obtain marketable materials such as lime, cement and limestone filler.

These detailed objectives are mainly based on the present problem of the construction sector. As mentioned above, this sector, more specifically in the field of road infrastructures, emits significant emissions into the atmosphere due to the consumption of huge quantities of raw materials and the use of poorly optimised manufacturing processes. Therefore, the motivation of this research is based on trying to overcome as far as possible both interactions with the environment, on the one hand, by using biomass bottom ash to avoid the extraction of raw materials; and on the other hand, by developing bituminous mixtures with bitumen emulsion to reduce emissions from the conforming of hot bituminous mixtures. Consequently, the types of bituminous mixtures to be developed will be: cold in-place recycling with bitumen emulsion and discontinuous grading mixes with bitumen emulsion.

In order to achieve these objectives, a series of technical, environmental, strategic and economic objectives must be met, as detailed below.

Technical objectives

The technical objectives are essential and necessary to determine the feasibility of using biomass bottom ash as a raw material for bituminous mixtures, as well as to evaluate the quality of the bituminous mixtures made with this ash. Consequently, the technical objectives to be developed are detailed below, based on a scientific and objective methodology that makes it possible to verify the initial hypotheses and to determine the critical points on which special attention must be paid.

- Chemical and physical characterisation of ashes for different production batches over time.
- Conforming of bituminous mixtures with biomass bottom ash with different percentages of bitumen emulsion.
- Conforming of the same type of bituminous mix with bitumen emulsion and commercial aggregates.
- Study of the physical properties of conforming bituminous mixtures.
- Study of the mechanical properties of conformed bituminous mixtures.
- Selection of the optimum combination of materials, for each type of bituminous mix, in order to obtain the highest mechanical resistance.
- To compare the results obtained for the different bituminous mixtures, determining the existing differences.

Environmental objectives

As detailed above, the motivation for this research is primarily environmental, as the aim is to evaluate and characterise a waste for use as a raw material for bituminous mixtures. In this way, the extraction of new raw materials is avoided, the waste is given a new working life and landfilling of the waste is eliminated. Consequently, the processing of biomass bottom ash for use in bituminous mixtures has a lower negative environmental impact compared to the processing of other commercial materials. However, the reduction in environmental impact resulting from the processing of biomass bottom ash into a marketable material that can be used directly in bituminous mixtures needs to be quantified. Therefore, Chapter 3 *"Evaluation of Physical, Chemical, and Environmental Properties of*

Biomass Bottom Ash for Use as a Filler in Bituminous Mixtures" presents the published scientific research assessing the environmental impacts of processing biomass bottom ash compared to those of processing commercial materials such as limestone filler, lime or cement. These commercial materials were selected because of their similarity to biomass bottom ash in terms of particle size, as well as their use in bituminous mixtures with a similar function.

Strategic objectives

The construction sector is one of the most competitive sectors in existence today. This fact is due to the fact that infrastructures of considerable size are executed at a significant economic cost. Therefore, in most cases it is large companies that compete to obtain the execution project. Consequently, construction companies that submit tenders based on the manufacture of bituminous mixtures with waste will achieve a better position in this process, due to the environmental factor, the I+D+i factor and the economic factor. On the other hand, in Spain there is a high proportion of medium to low traffic roads which run throughout the national territory. These roads, in the majority of cases, do not have adequate maintenance and upkeep, which means that the pavement ages rapidly and causes insecurity for drivers. The use of autochthonous waste for the manufacture of bituminous mixes avoids transporting it over long distances, reducing the environmental impact and lowering the economic cost. Furthermore, this waste can provide quality bituminous mixes for this type of road traffic, providing a comfortable and safe road surface for drivers. Finally, and on a national level, the reuse of biomass bottom ash for asphalt mixes provides a solution to the current problem of energy generation from biomass, and creates more sustainable quality asphalt mixes. Therefore, the national carbon footprint is lower and an economically interesting secondary industry for waste treatment is activated.

Economic objectives

The use of waste in the construction sector, as mentioned above, aims to reduce the environmental cost of infrastructures. However, for a waste product to be applicable, it is necessary that the final product incorporating it has a similar quality to the conventional one and that, obviously, it has an interesting economic cost. It is therefore necessary to quantify the economic cost of the bituminous mix made with waste compared to traditional

bituminous mix, evaluating the difference in the economic cost of its execution. It should be noted that the initial economic cost of road infrastructures is high; however, maintenance and upkeep work must also be evaluated economically during the working life of the infrastructure in order, on the one hand, to maintain a quality road surface and, on the other hand, to avoid its ageing and premature replacement as far as possible.

3. Evaluación de las propiedades físicas, químicas y ambientales de las cenizas de fondo de biomasa para su empleo como filler en mezclas bituminosas

“Suárez-Macías, J.; Terrones-Saeta, J.M.; Iglesias-Godino, F.J.; Corpas-Iglesias, F.A. Evaluation of Physical, Chemical, and Environmental Properties of Biomass Bottom Ash for Use as a Filler in Bituminous Mixtures. *Sustainability* 2021, 13, 4119. <https://doi.org/10.3390/su13084119>”

Resumen

El sector de la construcción de carreteras es uno de los sectores más demandantes de materias primas que existen en la actualidad. En consecuencia, produce importantes afecciones en el medio ambiente. Por ello, existen diversas investigaciones en las que se utilizan subproductos industriales como materias primas. A su vez, la producción de energía a partir de la combustión de biomasa se considera una de las fuentes de energía más prometedoras. No obstante, este tipo de energía produce una serie de residuos que deben tratarse, como las cenizas de fondo de biomasa. En esta investigación se evalúan las propiedades de las cenizas de fondo de biomasa para su uso como filler en mezclas bituminosas y se cuantifican las

ventajas ambientales que se produce por su utilización. Para ello, se analizó la composición química de las cenizas y se caracterizaron físicamente sus propiedades para corroborar su aptitud como filler. Posteriormente se calculó con el software SimaPro las ventajas de su procesamiento en comparación con el filler calizo, la cal o el cemento. Los resultados mostraron unas propiedades aceptables de las cenizas de fondo de biomasa para su uso como filler, así como una reducción drástica de las afecciones ambientales por su procesamiento. En definitiva, esta investigación presenta la base para el desarrollo de posteriores mezclas bituminosas con cenizas de fondo de biomasa, reduciendo la extracción de materias primas y evitando la deposición en vertedero de las mismas.

Palabras claves

Cenizas de fondo de biomasa; generación de energía; caracterización; filler; mezclas bituminosas; análisis de ciclo de vida; economía circular; sostenibilidad.

3.1. Introducción

El sector de la construcción es esencial para la sociedad, ya que reporta importantes beneficios y bienestar para la población. No obstante, este sector es uno de los más contaminantes que existen en la actualidad. Este hecho se debe a que utiliza grandes cantidades de materias primas, siendo necesaria su extracción y procesamiento, con las consiguientes emisiones de gases de efecto invernadero [1].

Más concretamente, la construcción de infraestructuras viales consume una importante cantidad de materias primas. Además, para la conformación de los materiales utilizados, usualmente mezclas bituminosas, se emplean procesos con elevada temperatura. Estos procesos son alimentados con combustibles fósiles, por lo que la huella de carbono de estas operaciones es considerable. No obstante, las carreteras son imprescindibles para el bienestar de la población, evitando desigualdades económicas y sociales, así como favoreciendo el desarrollo económico de la sociedad. En base a lo comentado, se puede deducir que es necesaria la construcción de estas vías, pero con procesos más sostenibles, obteniendo, en consecuencia, materiales más respetuosos con el medio ambiente [2].

Según las hipótesis desarrolladas, y tomando como base una nueva economía circular en la que los residuos son las materias primas para nuevos materiales [3], se han desarrollado diversas investigaciones en las

que se utilizaban subproductos industriales en mezclas bituminosas [4,5]. Los residuos empleados en mezclas bituminosas han sido escorias de horno cuchara [6,7], escorias de horno de arco eléctrico [8], pavimento asfáltico reciclado [9,10], neumático fuera de uso [11], vidrio reciclado [12], polvo de cerámicos [13], etc. En la mayoría de los casos los resultados fueron aceptables y demostraron la viabilidad de la incorporación de residuos en mezclas bituminosas para carreteras, disminuyendo el impacto ambiental gracias a su utilización [14].

Por otro lado, las diferentes naciones, animadas por una mayor conciencia medioambiental de la población, están ejecutando, desarrollando e invirtiendo en nuevas formas de producción de energía más sostenibles [15]. Dentro de estas nuevas industrias se encuentra la producción de energía a partir de la combustión de biomasa [16].

Esta forma de producción de energía supone actualmente un 14 % del suministro mundial de energía para la población e industria [17], siendo, por lo tanto, uno de los sistemas de producción más prometedores que existen en la actualidad. Tanto es así que en el año 2100 se espera que de la producción total de energía a partir de biomasa sea del 25 % al 46 % [18].

En Europa, la producción de energía a través de la combustión de biomasa ha aumentado considerablemente en los últimos años [19]. Más concretamente en Andalucía (España), zona en la que se desarrolla esta investigación, existen actualmente 18 plantas de producción de energía a través de la combustión de biomasa, produciendo un total de 257,48 MW [20].

No obstante, y aunque la producción de energía con la utilización de biomasa parece ser una solución sostenible, posee una serie de desventajas que deben ser evaluadas para su remediación. Entre las principales desventajas se encuentra la producción de diferentes residuos que deben ser tratados para evitar contaminaciones ambientales posteriores [21]. Debe tenerse en cuenta que únicamente España produce 120,000 toneladas al año de residuos por la combustión de biomasa [22]. De estos residuos, el 64 % corresponden a cenizas volantes de biomasa y el 36 % a cenizas de fondo de biomasa [23].

A su vez, cabe desatacar que los residuos producidos dependen del proceso industrial realizado y, en mayor medida, de la biomasa utilizada. Es decir, la biomasa utilizada condicionará las propiedades físicas, químicas e incluso mecánicas del residuo obtenido, ya sean cenizas de fondo de

biomasa o cenizas volantes de biomasa. Por ejemplo, las cenizas de biomasa procedentes de la combustión de residuos sólidos urbanos contienen altos porcentajes de elementos metálicos altamente contaminantes, por lo que deben ser tratadas adecuadamente. Por lo tanto, es esencial conocer la biomasa utilizada por la industria productora, así como las propiedades de los residuos para su posible valorización en nuevos materiales [24]. Más concretamente, en la zona de Andalucía (España) en la cual se ha comentado que se desarrolla esta investigación, la biomasa utilizada procede usualmente del olivo y de los subproductos obtenidos por su procesamiento [25].

Como se ha mencionado, existen dos tipos de residuos muy diferentes producidos por la industria de generación de energía eléctrica a partir de biomasa [26]. Estos residuos son las cenizas volantes de biomasa y las cenizas de fondo de biomasa. Las cenizas volantes de biomasa son captadas de los gases producidos en la combustión de la biomasa. Por lo tanto, su tamaño de partícula es reducido y posee una serie de componentes volátiles. Estas cenizas volantes de biomasa, debido a su elevada producción y a sus características físicas y químicas, han sido estudiadas por diferentes investigadores para su valorización. Entre estas investigaciones se encuentran la reutilización de estas cenizas volantes como sustituto parcial del cemento [27], como elemento aditivo al hormigón [28], para la realización de geopolímeros [29], para la mejora de suelos bajos en nutrientes [30] e, incluso, para nanotecnología [31].

Por otro lado, las cenizas de fondo de biomasa son el residuo que aparece depositado en la parrilla tras la combustión. Este subproducto, a diferencia del anterior, no se ha empleado con tanta profusión. No obstante, algunas investigaciones aisladas han utilizado este residuo como sustituto de la fracción fina en el mortero e, incluso, en el hormigón, obteniendo un menor peso del material final [33] y unas buenas características mecánicas con su adición [34]. También, se ha utilizado como elemento estabilizador en suelos expansivos, consiguiendo una mejora de la capacidad portante del suelo tras su adición y una reducción drástica de la expansión [35]. Por lo tanto, y en base a las investigaciones comentadas y a las conclusiones obtenidas por los investigadores, se puede afirmar que las cenizas de fondo de biomasa poseen unas características cementantes que las hacen adecuadas para diferentes conglomerantes.

Según lo comentado, en esta investigación se evalúan las propiedades físicas y químicas de las cenizas de fondo de biomasa procedentes de la combustión de la cáscara de almendra y del alpeorujo para su utilización como filler en mezclas bituminosas. Además, se estudian las afecciones ambientales que se producen en el procesamiento de estas cenizas para la obtención de un filler utilizable en mezclas bituminosas, comparando los resultados con las afecciones ambientales producidas para la obtención de un filler calizo, una cal o un cemento.

En consecuencia, la novedad de este estudio reside en la evaluación de las propiedades de las cenizas de fondo de biomasa y la determinación de los puntos críticos a tener en cuenta para su utilización como filler en mezclas bituminosas, así como las ventajas ambientales que suponen su uso. La evaluación de las propiedades de las cenizas en conjunción con su afección ambiental es la única forma de determinar objetivamente los beneficios que produce la utilización de este residuo. Por lo que es una investigación crucial para posteriores investigadores que deseen incorporar este residuo en mezclas bituminosas.

Para la realización de esta investigación, y según los aspectos comentados, se realizaron una serie de ensayos físicos y químicos para determinar la viabilidad del empleo de las cenizas de fondo de biomasa como filler en mezclas bituminosa. A su vez, se ejecutó un análisis ambiental del procesamiento de estas cenizas para la obtención de un filler comercializable en comparación con las afecciones producidas por el tratamiento de un filler calizo, una cal y un cemento. Los resultados mostraron que las cenizas de fondo de biomasa poseían unas propiedades químicas y físicas adecuadas para su empleo en mezclas bituminosas, produciéndose una menor afección ambiental por su procesamiento para la obtención de un filler comercializable que el tratamiento de los materiales comerciales comentados.

3.2. Materiales y Metodología

En este apartado se describen los materiales y la metodología seguida para la evaluación de la aptitud de las cenizas de fondo de biomasa como filler para mezclas bituminosas, así como las afecciones ambientales que se producen en su procesamiento para la obtención de un material comercializable. Para ello, primeramente, se describen los materiales utilizados en esta investigación y posteriormente los ensayos realizados.

3.2.1. Materiales

El material utilizado principalmente en esta investigación son las cenizas de fondo de biomasa, en adelante BBA, ya que el filler calizo, el cemento o la cal no son analizados por ser materiales comerciales. Únicamente, se compara el procedimiento para obtenerlos ambientalmente con el procesamiento que debe realizarse a las cenizas de fondo de biomasa para la obtención de un filler utilizable en mezclas bituminosas.

Las cenizas de fondo de biomasa utilizadas proceden de la industria de generación de energía ubicada en Andalucía, España. Este tipo de industria utiliza la biomasa procedente de la cáscara de almendra y del alpeorujo para producir la combustión y, en consecuencia, la energía.

Las muestras de las cenizas de fondo de biomasa comentadas han sido analizadas a lo largo del tiempo. Es decir, se han analizado diferentes lotes de producción en diferentes meses del año. De esta forma se pudo observar que las propiedades físicas y las características químicas se mantenían a lo largo de la producción. Este hecho se debe a que la biomasa utilizada es siempre la misma, por lo que los residuos producidos poseen propiedades prácticamente invariables.

Las cenizas de fondo de biomasa se tomaron de la industria productora de forma inalterada, es decir, con todos los tamaños de partículas que posee y sin ningún tipo de tratamiento adicional. Estas cenizas de fondo de biomasa fueron secadas a la temperatura de (105 ± 2) °C durante 24 horas. Este proceso se realizó con el fin de eliminar la humedad y, por lo tanto, no influir en la metodología con variables innecesarias que pudieran perturbar los resultados finales. No obstante, la existencia de humedad en industria no es problemática, simplemente debe tenerse en cuenta para actuar en consecuencia.

Posteriormente, las cenizas de fondo de biomasa secadas se sometieron a diferentes procesos para obtener las muestras necesarias para los diferentes ensayos. Estos ensayos se definen a continuación.

3.2.2. Metodología

En este apartado se describen los ensayos realizados para el análisis químico y físico de las cenizas de fondo de biomasa, así como el procedimiento utilizado para la evaluación de las afecciones ambientales producidas por el procesamiento de las cenizas en comparación con el procesamiento de un filler calizo, de la cal y del cemento.

3.2.2.1. Análisis químico y físico de las cenizas de fondo de biomasa

La metodología seguida en esta investigación está compuesta por diversos ensayos químicos y físicos necesarios para estudiar la viabilidad de la utilización de las cenizas de fondo de biomasa como filler en mezclas bituminosas.

Primeramente, se analizaron las cenizas de fondo de biomasa químicamente. De esta forma, se pudo identificar aquellos elementos contaminantes o perjudiciales que pudieran impedir la utilización de las cenizas como filler en mezclas bituminosas. Para la realización de estos ensayos se procedió a la molienda de las cenizas de fondo de biomasa hasta la obtención de un tamaño de partícula menor de 100 micrómetros. La muestra seca, según el procedimiento descrito anteriormente, y con este tratamiento fue la utilizada para todos los ensayos químicos.

El primero de los ensayos químicos que se realizó fue el de análisis elemental para cuantificar la presencia de nitrógeno, hidrógeno, carbono y azufre presentes en la muestra. Este ensayo consiste en calentar la muestra del material a analizar hasta la temperatura de (950 ± 5) °C. Los gases procedentes de esta combustión son analizados, detectando la presencia de los elementos mencionados en la muestra ensayada. El ensayo se realizó con el siguiente equipo comercial LECO's TruSpec Micro (TruSpec Micro, LECO, St. Joseph, MI, USA).

Posteriormente, se ejecutó el ensayo de pérdida por ignición. Este ensayo consiste en medir la pérdida de masa en porcentaje que existe en la muestra cuando esta se calienta a la temperatura de (950 ± 5) °C. Por lo tanto, este ensayo refleja la parte orgánica de las cenizas de fondo biomasa correspondiente a inquemados, así como la posible existencia de carbonatos,

azufre volátil y demás compuestos que pudieran existir. Cabe destacar que son diversos los factores que influyen en la pérdida de masa por ignición, por lo que la realización de otros ensayos paralelos y el conocimiento de la muestra influirá notablemente en la interpretación de los resultados.

A su vez, y debido a que la composición química de las escorias es principalmente inorgánica, se realizó el ensayo de fluorescencia de rayos X. Este ensayo químico proporciona la composición elemental de la muestra analizada, así como la proporción en la que cada elemento se encuentra. El ensayo de fluorescencia de rayos X se realizó con el equipo comercial ADVANT'XP+ (ADVANT'XP+, Thermo Fisher, Waltham, MA, USA).

No obstante, los elementos químicos poseen mayor o menor actividad, capacidad cementante o, incluso, contaminación, dependiendo del compuesto químico en el cual se encuentren combinados. Para la determinación de los compuestos químicos principales existentes en las cenizas de fondo de biomasa se procedió a la realización del ensayo de difracción de rayos X. El ensayo se llevó a cabo con el siguiente equipo X'Pert PRO PANalytical (X'Pert PRO, PANalytical, Malvern, UK).

Analizadas las características químicas de las cenizas de fondo de biomasa se procedió a ejecutar los diferentes ensayos físicos principales existentes para la determinación de la viabilidad de la utilización de las cenizas como filler en mezclas bituminosas. Para ello, las cenizas de fondo de biomasa, tomadas directamente de la industria productora y secadas, fueron sometidas a un proceso de reducción de partículas similar al que se llevaría a cabo en la industria. Este proceso de molienda es totalmente similar al que se utiliza para obtener un filler calizo, una cal o un cemento, teniendo en cuenta que la resistencia mecánica de las cenizas de fondo de biomasa es menor, por lo que el coste energético y el desgaste de los equipos también es menor. La muestra de ceniza así preparada se utilizó para todas las pruebas físicas.

El primero de los ensayos físicos realizados, y debido a que los filler deben poseer un reducido tamaño de partícula, fue el de granulometría laser. Con este ensayo se puede determinar la distribución de tamaños de partículas de las cenizas de fondo de biomasa procesadas desde el tamaño de 1 micrómetro hasta 2000 micrómetros.

Evaluada la curva granulométrica de las cenizas de fondo de biomasa se procedió al análisis de las partículas con el microscopio electrónico de barrido. Este ensayo proporciona información cualitativa importante sobre

las cenizas de fondo de biomasa, más concretamente sobre la superficie de las mismas, gracias a las grandes ampliaciones que pueden realizarse. La muestra preparada según los métodos detallados fue metalizada con carbono, para poder observar la superficie de las cenizas de fondo de biomasa con nitidez. El microscopio electrónico de barrido utilizado fue uno de alta resolución (FESEM), MERLIN (Carl Zeiss, Oberkochen, Germany) con prestaciones EDX y WDX (Oxford Analytical, High Wycombe, United Kingdom).

Por otra parte, existen tres ensayos físicos que proporcionan información muy importante sobre el filler y su aptitud para su uso. Estos ensayos son el de densidad de las partículas, densidad aparente en queroseno e índice de plasticidad. El ensayo de densidad de las partículas (norma UNE-EN 1097-7) muestra la densidad de las cenizas de fondo de biomasa sin tener en cuenta los huecos de aire. Es por lo tanto un ensayo esencial para evaluar si es necesaria la realización de correcciones volumétricas en el conformado de mezclas bituminosas, ya que algunos residuos como los procedentes de la industria del acero poseen una densidad superior a la de los filler comerciales y deben realizarse una adecuada dosificación. El ensayo de densidad aparente en queroseno (norma UNE-EN 1097-3) evalúa si el material es muy pulverulento. Un filler pulverulento presenta problemas en su dosificación en industria, ya que produce un gran porcentaje de polvo. Además, un filler muy pulverulento, es decir con reducido tamaño de partícula, presenta una elevada superficie específica, por lo que su empleo en mezclas bituminosas condicionará un mayor porcentaje de absorción de betún para formar el mastic. Este hecho debe vigilarse y prestar especial atención, ya que puede ser un punto crítico. Finalmente, el ensayo de índice de plasticidad (norma UNE-EN ISO 17892-12) evalúa la presencia de partículas arcillosas que proporcionarán un mayor índice de plasticidad y, además, pueden provocar indeseables problemas posteriores de expansividad en contacto con el agua.

La mayoría de los residuos que se producen en las diferentes industrias poseen una composición química muy variada, debido a su proceso de producción. Por lo tanto, pueden existir ciertos elementos químicos que produzcan lixiviados contaminantes que perjudiquen ambientalmente, aun encontrándose en baja proporción. Para cuantificar este hecho, se realizó el análisis de los lixiviados de las cenizas de fondo de biomasa según la norma UNE-EN 12457-3. Los resultados de este ensayo fueron comparados con los

límites establecidos por la normativa española – europea. Para el análisis del lixiviado se utilizó el equipo comercial Agilent 7900 (7900, Agilent, Santa Clara, CA, USA).

3.2.2.2. Evaluación del Ciclo de Vida de las cenizas de fondo de biomasa en comparación con filler comerciales

El propósito de esta sección es determinar el beneficio ambiental producido por el tratamiento de cenizas de fondo de biomasa para su uso en mezclas bituminosas, equiparándolos con otros filler comerciales.

Esta evaluación ambiental se llevó a cabo utilizando el software SimaPro versión 8.3.0.0 de PRéConsultants (Amersfoort, Holanda). Con la finalidad de poder comparar los resultados, también se evaluaron los costes ambientales del procesamiento de filler de piedra caliza, cal y cemento. La comparación del impacto ambiental del tratamiento de cenizas de fondo de biomasa con los filler comerciales mencionados se debe a las siguientes razones. En primer lugar, son los filler más utilizados en las mezclas bituminosas y en materiales de construcción. También, tienen características físicas muy parecidas a las cenizas de fondo de biomasa, es decir, tienen un tamaño de partícula de reducidas dimensiones. Finalmente, como han señalado muchos investigadores, la ceniza de fondo de biomasa tiene propiedades cementantes, por lo que se comparó el coste ambiental de su tratamiento con el de un filler inerte, filler calizo, y con otros filler cementantes, cemento y cal. Por tanto, los beneficios medioambientales de las cenizas de fondo de biomasa se pueden comparar con los de materiales convencionales con diferentes características, formando así una variedad de situaciones.

De acuerdo con las normas ISO 14040 e ISO 14044 se realizó el método de análisis del ciclo de vida, definiéndose las diferentes etapas del procesamiento del material. Estas etapas son fundamentales para la obtención de un filler para mezclas bituminosas. Las etapas mencionadas son las siguientes:

- Extracción del material. La producción de materias primas para la producción de filler para mezclas bituminosas tiene una serie de efectos importantes que deben ser considerados. En primer lugar, el paisaje ha cambiado, lo que tiene un impacto importante en la flora y fauna, lo que a su vez afecta el flujo de agua subterránea. Una vez preparada la superficie para ejecutar las labores para la obtención del

material, deben desarrollarse diferentes procesos para extraer la materia prima. En esta etapa, se suelen utilizar explosivos para romper la roca y luego recolectarla con equipos mecánicos. Estos equipos de recolección cargarán los vehículos de transporte, que serán considerados en etapas posteriores. Por tanto, los explosivos pueden producir una serie de condiciones ambientales, ondas sísmicas, ondas de aire e incluso nubes de polvo. Además, los equipos mecánicos utilizados para la perforación o para la carga suele consumir combustibles fósiles. Por consiguiente, se generan unas emisiones al medio ambiente y, por lo tanto, un impacto significativo en el medio ambiente.

- Transporte de mercancía. Los equipos de carga mencionados en la etapa anterior proporcionan materiales a los vehículos para su transporte. Este tipo de transporte suele ser realizado por vehículos que consumen combustibles fósiles para transportar materiales desde el depósito hasta la planta de procesamiento. En este estudio, se determinó 100 kilómetros como distancia de transporte porque esta distancia es la distancia máxima económicamente factible, teniendo en cuenta las operaciones de tratamiento que se han realizado.
- Molienda. Una vez recibido el material de la cantera se realiza de forma industrial el procesamiento de los áridos y la fabricación del filler para mezclas bituminosas. Este tipo de instalaciones cuenta con equipos de trituración dispuestos en serie o paralelos de enormes dimensiones. Estos equipos son alimentados en la mayoría de los casos por corriente eléctrica, produciendo unas importantes emisiones. A su vez, y con el fin de obtener circuitos de los áridos que produzcan un filler de calidad, existen diferentes cintas transportadoras de elevado consumo energético. Este tipo de instalaciones ocupan un espacio considerable y producen diversos aspectos negativos ambientales, como consumo de agua, ruido, polvo, etc.
- Procesamiento del material. En el caso del cemento o la cal, es necesaria una etapa posterior de calcinación a elevada temperatura para formar los compuestos cementantes. Esta fase se realiza en hornos alimentados usualmente con combustibles fósiles o biomasa, produciendo unas importantes emisiones de gases de efecto

invernadero. Esta fase incluye también las operaciones finales de envasado, obteniendo así un material comercializable y utilizable en mezclas bituminosas.

Una vez definidas las etapas se procede a la determinación de la metodología a seguir. Cabe destacar que las etapas contempladas para el análisis ambiental son las suficientes para la obtención de un filler de calidad para su uso en mezclas bituminosas, ya sea de cenizas de fondo de biomasa, de cemento, de cal o calizo. Posteriormente existirá un transporte, un conformado de mezclas bituminosas, así como un transporte, un extendido y una compactación de las mezclas. Estas etapas no están contempladas dentro del estudio, ya que se considera que la diferencia ambiental entre ambos materiales para ellas sería insignificante. Existiendo la mayor diferencia ambiental en los procesos de obtención del material.

La metodología seguida para el cálculo ambiental es CML 2000 en su versión 2.05 (Centro de Estudios Ambientales, Leiden, Países Bajos). Esta metodología se ha utilizado por diferentes motivos.

- Posee una elevada versatilidad y es capaz de cuantificar diferentes impactos de forma adecuada.
- Los datos que utiliza se fundamentan en bases de datos europeas e incluso mundiales, por lo que la extrapolación de los resultados a diferentes países es inmediata.
- Además, son diversas las investigaciones que han utilizado esta metodología y han supuesto un éxito para el cálculo de la afección ambiental.

Para llevar a cabo esta metodología de análisis de afección ambiental es necesaria la utilización de diferentes bases de datos reales en las que se mida directamente el impacto de cada etapa. Los datos utilizados para este fin corresponden a diferentes fuentes. Estas fuentes se detallan a continuación:

- Datos de bases de datos de corroborado prestigio, Ecoinvent v.3.2 (Ecoinvent, Zurich, Suiza).
- Datos empíricos medidos directamente de las diferentes etapas.
- Datos bibliográficos publicados en diversas investigaciones relacionadas con el ámbito de estudio.

Con las premisas detalladas anteriormente se obtuvieron las afecciones ambientales del procesamiento de las cenizas de fondo de biomasa como filler para mezclas bituminosas en comparación con materiales comerciales.

De esta forma pudo compararse objetivamente los resultados y obtener una serie de conclusiones parciales que determinan la bondad de la utilización de este subproducto con respecto a materiales tradicionales.

3.3. Resultados

En este apartado se describen los resultados de los ensayos detallados en la metodología. Estos ensayos corresponden a la caracterización química y física de las cenizas de fondo de biomasa y la evaluación de las afecciones ambientales que se produce en el tratamiento de las cenizas para la obtención de un filler comercializable en comparación con otros materiales comerciales. Por lo tanto, se muestran los resultados que evalúan técnica y ambientalmente la utilidad de las cenizas de fondo de biomasa como filler en mezclas bituminosas.

3.3.1. Análisis químico y físico de las cenizas de fondo de biomasa

Para la caracterización de las cenizas de fondo de biomasa se realizaron diferentes ensayos físicos y químicos. El primero de los ensayos químicos fue el de análisis elemental. Los resultados de este ensayo se muestran en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Análisis elemental de las cenizas de fondo de biomasa.

Muestra	Nitrógeno, %	Carbono, %	Hidrógeno, %	Azufre, %
BBA	0,400 ± 0,008	4,410 ± 0,090	0,540 ± 0,001	0,000 ± 0,001

El ensayo de análisis elemental refleja unos reducidos porcentajes de nitrógeno y azufre. Este hecho beneficia la incorporación de las cenizas como filler en mezclas bituminosas, ya que, si no fuera así, deberían realizarse ensayos en los que se cuantificara la lixiviación de estos elementos para evitar una contaminación ambiental por su uso. Cabe destacar a su vez el reducido porcentaje de carbono e hidrógeno, por lo que estos valores representan la existencia de un material principalmente inorgánico.

A su vez, y para la evaluación de la pérdida de elementos volátiles a altas temperaturas, así como la presencia de compuestos químicos transformados, se ejecutó el ensayo de pérdida por ignición. Este ensayo reflejó un valor de pérdida de masa por ignición, con las condiciones detalladas en la metodología, de 14,55 ± 0,52 %. Este valor representa diversos factores. Por una parte, pueden existir partículas orgánicas que no se han combustionado correctamente y, por otra parte, también refleja la transformación y formación de compuestos químicos diferentes de los existentes en la muestra, ya sean por oxidación, hidratación o carbonatación.

Tomando como base los resultados de los ensayos de análisis elemental y comparándolos con los resultados de pérdida por ignición, parece existir una baja proporción de materia orgánica, es decir, de inquemados. No obstante, si existen algunos compuestos químicos que se han transformado por el procesamiento de calcinación, usualmente en óxidos. Es decir, las elevadas temperaturas y la rapidez del proceso industrial no desarrollan la transformación completa de los compuestos químicos de la muestra.

Como se ha detallado anteriormente, la composición de las cenizas de fondo de biomasa es principalmente inorgánica, según los valores obtenidos en los anteriores ensayos. Por ello, se ejecutó el ensayo de fluorescencia de rayos X para determinar los elementos químicos de mayor peso atómico presentes en la muestra. Los resultados del ensayo de fluorescencia de rayos X de las cenizas de fondo de biomasa se detallan en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2. Fluorescencia de rayos X de las cenizas de fondo de biomasa.

Compuesto	Porcentaje en peso, %	Error
K ₂ O	45,2	0,25
CaO	8,98	0,14
SiO ₂	8,96	0,14
SO ₃	6,43	0,12
Cl	4,72	0,11
MgO	4,04	0,10
P ₂ O ₅	3,56	0,09
Al ₂ O ₃	1,64	0,06
Fe ₂ O ₃	0,864	0,0430
Na ₂ O	0,623	0,0310
ZnO	0,197	0,0098
TiO ₂	0,0728	0,0036
SrO	0,0533	0,0027
MnO	0,0312	0,0020
Rb ₂ O	0,0237	0,0037
NiO	0,0221	0,0016
CuO	0,0207	0,0021
Cr ₂ O ₃	0,0105	0,0020

Cabe recordar que el ensayo de fluorescencia de rayos X es un ensayo elemental. Es decir, proporciona información sobre los elementos químicos presentes en la muestra y en la proporción en la que se encuentran. En base a esto, se puede apreciar que el elemento principal existente en la muestra es potasio. Hecho esperable si se tiene en cuenta que las cenizas provienen de la combustión de cáscara de almendra y alpeorujo. En un segundo nivel, aparecen otros elementos químicos usuales en cenizas de fondo de biomasa como son el calcio, el silicio, el magnesio, el fósforo y el aluminio. Estos elementos químicos, según el compuesto químico en el que estén combinados, pueden proporcionar características muy interesantes a la mezcla bituminosa que incorpore las cenizas de fondo de biomasa como filler. A su vez, debe mencionarse la existencia de azufre y cloro, no volátiles en la muestra, por lo que es necesaria la realización de un ensayo posterior de lixiviación de las cenizas para evaluar que las concentraciones de estos elementos en el lixiviado son menores a las fijadas por la normativa.

Como se ha mencionado, la actividad, las propiedades cementantes o la lixiviación, no depende únicamente de los elementos químicos presentes, sino de la forma en la que se encuentren combinados. Por ello, es esencial la realización del ensayo de difracción de rayos X para determinar que compuestos químicos principales existen en las cenizas. El difractograma de las cenizas de fondo de biomasa se muestra en la Figura 3.1.

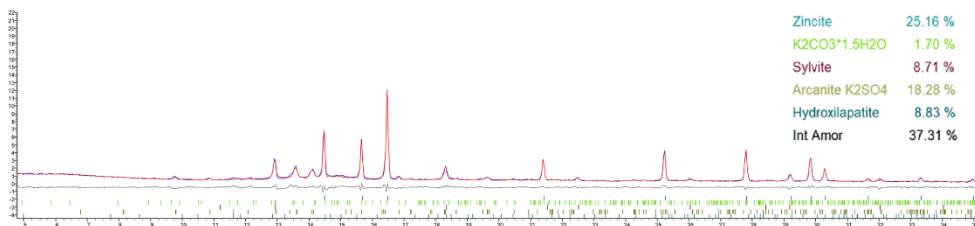


Figura 3.1. Difracción de rayos X de las cenizas de fondo de biomasa.

En el difractograma de las cenizas de fondo de biomasa destaca el elevado contenido de material amorfo o no difractante. Como fases principales se identifican silicatos, carbonato de potasio, silvita y arcanita. Por lo tanto, los silicatos son los encargados directos de las propiedades cementantes de las cenizas de fondo de biomasa. A su vez, la existencia de carbonatos de potasio asegura la estabilidad dimensional de las cenizas, es decir, se ha producido el proceso de carbonatación y, en consecuencia, no

existirán problemas de expansividad. Además, el azufre y el cloro, evaluado en el ensayo de fluorescencia de rayos X, se encuentra en los compuestos químicos arcancita y silvita, respectivamente. Estos compuestos químicos son más estables que otros compuestos de azufre o cloro, por lo que no deben presentar problemas de lixiviación de estos elementos químicos. No obstante, y como se ha detallado, posteriormente se realizó un ensayo de lixiviados para corroborar que las concentraciones de azufre y cloro eran inferiores a los límites establecidos por la normativa.

Realizada la caracterización química de las cenizas de fondo de biomasa y determinada la composición de la misma, así como los puntos críticos a tener en cuenta, se procedió a la molienda de las cenizas para la obtención de un material, filler, similar al que se obtendría en industria.

Primeramente, se analizó la distribución de tamaños de partículas, gracias a la utilización de la técnica de granulometría laser. La curva granulométrica de las cenizas de fondo de biomasa puede observarse en la Figura 3.2.

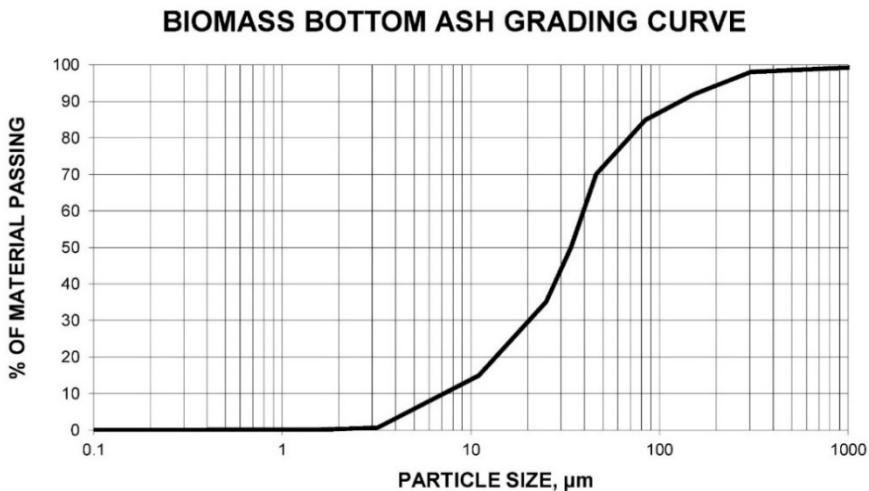


Figura 3.2. Curva granulométrica de las cenizas de fondo de biomasa.

La curva granulométrica de las cenizas de fondo de biomasa analizadas refleja una mayor proporción de partículas de tamaño menor a 0,063 mm. Este hecho es esencial para la utilización de las cenizas como filler en mezclas bituminosas, ya que la normativa limita el porcentaje de partículas

menores de 0,063 mm al 70 %. En consecuencia, puede afirmarse que la granulometría de las cenizas de fondo de biomasa tras su procesamiento es adecuada.

Por otra parte, el microscopio electrónico de barrido proporciona información cualitativa muy interesante sobre las cenizas de fondo de biomasa, ya que es posible realizar grandes ampliaciones y observar con detalle la superficie de las cenizas. Las imágenes de las cenizas de fondo de biomasa a diferentes ampliaciones con el microscopio electrónico de barrido son las que se muestran en la Figura 3.3.

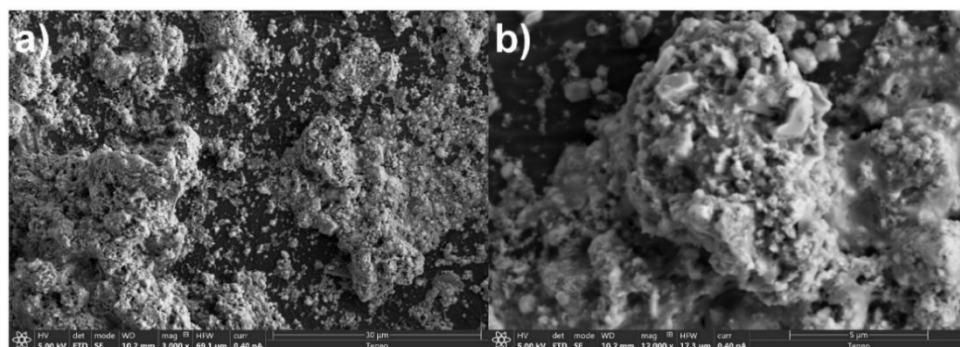


Figura 3.3. Imágenes de las cenizas de fondo de biomasa con microscopio electrónico de barrido a diferentes ampliaciones en la opción secundarios. a) 3000X. b) 12000X.

Las imágenes de las cenizas de fondo de biomasa realizadas con microscopio electrónico de barrido reflejan una superficie de las cenizas muy irregular. En la superficie de las cenizas abundan la presencia de microporos y cavidades que influye notablemente en una mayor superficie específica. La existencia de una mayor superficie específica condiciona una mayor absorción de betún en las mezclas bituminosas. En consecuencia, se forma un mastic de mayor calidad capaz de envolver a los áridos y hacer posible la resistencia a tracción de la mezcla bituminosa. A su vez, un mayor porcentaje de betún condiciona también una mayor vida útil, ya que existe un mastic en mayor proporción capaz de soportar las cargas repetidas del tráfico.

Por otra parte, es esencial determinar la densidad de las partículas, la densidad aparente en queroseno y el índice de plasticidad de las cenizas de fondo de biomasa, ya que estas propiedades determinan la viabilidad de la

utilización del residuo como filler. Los resultados de estos ensayos se reflejan en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3. Densidad y plasticidad de la fracción fina de las cenizas de fondo de biomasa.

Test	Norma	Valor
Densidad de las partículas	UNE-EN 1097-7	2,54 ± 0,07 t/m ³
Densidad aparente	UNE-EN 1097-3	0,45 ± 0,01 t/m ³
Índice de Plasticidad	UNE-EN ISO 17892-12	Sin plasticidad

La densidad de las partículas de las cenizas de fondo de biomasa es similar a la de un filler comercial. Por lo tanto, no es necesaria la realización de correcciones volumétricas en su dosificación. A su vez, la densidad aparente en queroseno es reducida, aunque aceptable por la normativa. Este hecho refleja la mayor superficie específica visualizada en las imágenes obtenidas con microscopio electrónico de barrido. Esta menor densidad aparente condicionara una mayor absorción de betún, condicionando una creación de un mastic de mayor calidad para soportar las cargas del tráfico, como se ha mencionado anteriormente. Finalmente, el valor nulo de índice de plasticidad refleja las propiedades cementantes de los compuestos químicos mencionados en el ensayo de difracción de rayos X. En consecuencia, este valor nulo muestra la inexistencia de partículas arcillosas que pudieran provocar problemas posteriores de expansividad.

En último lugar, el ensayo de lixiviados realizado a las cenizas de fondo de biomasa evalúa la presencia de elementos contaminantes en el lixiviado, condicionando el uso de las cenizas sin la producción de problemas ambientales. Los resultados del ensayo de lixiviados se muestran en la Tabla 3.4.

Tabla 3.4. Concentración de elementos químicos en el lixiviado de las cenizas de fondo de biomasa en comparación con los límites establecidos por la normativa.

Elementos	BBA, mg/kg	Límites máximos, mg/kg
Ba	0.182 ± 0.005	17
Cd	0.002 ± 0.001	0.009
Cr	0.002 ± 0.001	0.5
Mo	0.001 ± 0.001	0.5
Ni	0.009 ± 0.001	0.4
Pb	0.001 ± 0.001	0.5
Se	0.002 ± 0.001	0.007

V	0.003 ± 0.001	1.3
Zn	0.012 ± 0.001	1.2
As	0.002 ± 0.001	0.5
Cu	0.009 ± 0.001	2
Hg		0.01
Sb	0.001 ± 0.001	0.06
Chloride	134 ± 3	800
Sulphates	86 ± 3	377

Las concentraciones de los elementos contaminantes presentes en el lixiviado de las cenizas de fondo de biomasa son menores a los valores máximos permitidos por la normativa española – europea [36]. Además, cabe destacar que la envuelta de las cenizas por el betún y la formación del mastic, reducirá drásticamente la lixiviación de estos elementos químicos.

En base a los resultados de la caracterización física y química de las cenizas, se puede afirmar que las cenizas de fondo de biomasa poseen propiedades adecuadas para su utilización como filler en mezclas bituminosas.

3.3.2. Evaluación del Ciclo de Vida de las cenizas de fondo de biomasa en comparación con filler comerciales

Una vez evaluadas las propiedades físicas y químicas de las cenizas de fondo de biomasa y determinada su aptitud para el empleo como filler en mezclas bituminosas, se procedió a determinar las afecciones ambientales producidas por el procesamiento de las cenizas para la obtención de un filler comercializable. Estas afecciones ambientales fueron comparadas con las afecciones producidas por el procesamiento del cemento, la cal o el filler calizo.

Cabe destacar que una de las afecciones más utilizadas para evaluar el coste ambiental de un proceso es el calentamiento global. Este factor se mide en kilogramos de dióxido de carbono equivalente. Por lo tanto, en la Figura 3.4 se muestra las emisiones de CO₂ equivalente que se produce por el procesamiento de los cuatro materiales detallados.

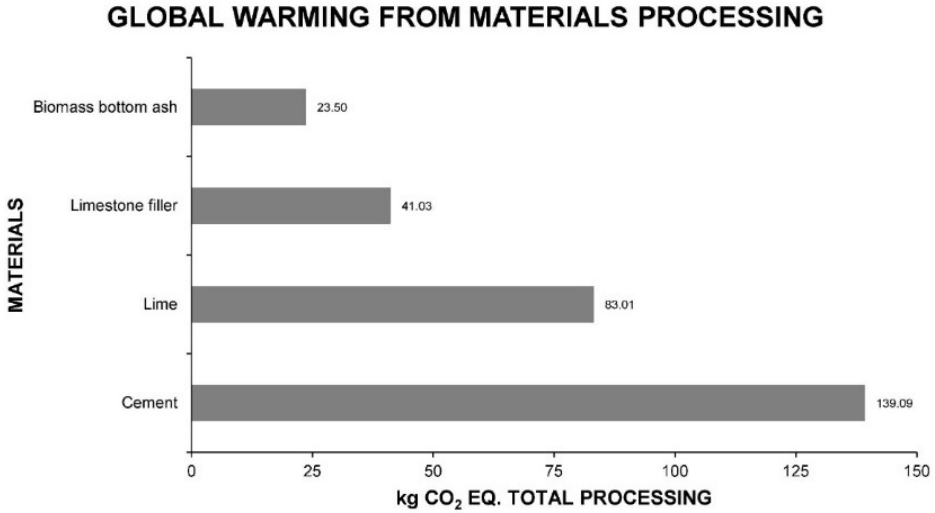


Figura 3.4. Emisiones por calentamiento global en kilogramos de CO₂ equivalente por el procesamiento del cemento, la cal, el filler calizo y las cenizas de fondo de biomasa.

Las emisiones de CO₂, como era esperable, para la fabricación de cemento son mucho mayores a las producidas por el procesamiento de los otros materiales. Seguidamente, la cal produce a su vez emisiones importantes de CO₂ y muy superiores a las producidas por el filler calizo o las cenizas de fondo de biomasa. Las mayores emisiones de CO₂ de la cal y el cemento son debidas principalmente a la utilización de altas temperaturas para la obtención del material final y a la necesidad de un adecuado proceso de molienda tras este proceso. Estos hornos en los que se consigue el material detallado son alimentados en la mayoría de los casos por combustibles fósiles, produciendo las notables emisiones de CO₂. A su vez, el procesamiento de las cenizas de fondo de biomasa es el proceso que menores emisiones de CO₂ produce, ya que, a diferencia del procesamiento del filler calizo, no es necesaria la etapa de extracción del material.

Para entender mejor las diferencias en cuanto a emisiones de CO₂ que se produce por el procesamiento de los cuatro materiales, en la Figura 3.5 se muestran las emisiones de CO₂ por etapas de los procesos comentados.

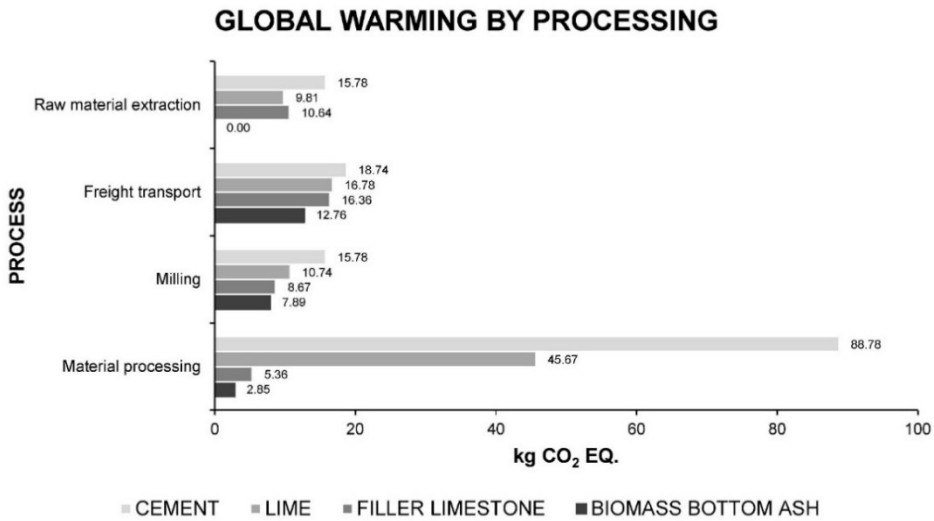


Figura 3.5. Emisiones por calentamiento global en kilogramos de CO₂ equivalente por etapas del procesamiento del cemento, la cal, el filler calizo y las cenizas de fondo de biomasa.

Como puede observarse en la Figura 5.5, la primera etapa de extracción del material es nula para las cenizas de fondo de biomasa, ya que al ser un subproducto de la industria no son necesarias las operaciones para la obtención de la materia prima. A su vez, las emisiones producidas en esta etapa por el filler calizo y la cal son muy similares, ya que la materia prima de partida es prácticamente la misma y se produce la misma contaminación. Las emisiones del cemento en la etapa de extracción de la materia prima son mayores a las de los otros materiales, debido a que la resistencia de rocas silíceas utilizadas es mayor y es necesario un mayor aporte de energía para su extracción.

Algo similar ocurre en la etapa de transporte, en la que debe destacarse las menores emisiones de CO₂ en el transporte, desde la cantera hasta la planta de procesamiento, de las cenizas de fondo de biomasa. Este hecho se debe a que en los otros materiales (cemento, cal y filler calizo) se transportan grandes bloques de material, a diferencia de las cenizas de fondo de biomasa que ya poseen un tamaño de partícula más reducido. En consecuencia, en un mismo volumen es posible transportar más cenizas que materias primas

para la obtención de cal, cemento o filler calizo, disminuyendo las emisiones de CO₂ producidas por los vehículos.

En la etapa de molienda las emisiones producidas por la cal y el filler calizo son similares, ya que como se ha comentado, la materia prima es igual. Por otra parte, la resistencia mecánica de las cenizas de fondo de biomasa evaluadas es inferior, por lo que la energía necesaria para su procedimiento es menor y, en consecuencia, también lo son las emisiones. Algo similar ocurre con el cemento, las rocas silíceas utilizadas poseen mayor resistencia y por lo tanto las emisiones de CO₂ son mayores.

Finalmente, la etapa de procesamiento es donde mayores diferencias se producen entre los cuatro materiales. En esta etapa las emisiones de las cenizas de fondo de biomasa y el filler calizo son similares, ya que únicamente se realizan tratamientos finales y envasado. Por otra parte, la cal y el cemento, una vez que han sido molidas las materias primas y mezcladas en la proporción exacta, deben someterse a un proceso de altas temperaturas, de ahí deriva el incremento sustancial de las emisiones de CO₂. El cemento es el material que mayores emisiones produce en esta etapa, debido principalmente a la mayor complejidad del proceso y las mayores temperaturas que deben alcanzarse.

El software SimaPro, además de las emisiones de CO₂ influyentes en el calentamiento global, también permite medir otra serie de afecciones ambientales que son interesantes para evaluar las ventajas ambientales del procesamiento de las cenizas de fondo de biomasa. Estas afecciones ambientales para los cuatro materiales en estudio se describen en la Tabla 3.5.

Tabla 3.5. Afecciones ambientales producidas por el procesamiento de filler calizos, cemento, cal y cenizas de fondo de biomasa.

Categoría de Impacto	Unidad	Cemento	Cal	Filler calizo	BBA
Agotamiento de recursos abióticos	kg Sb eq.	1,923	0,424	0,182	0,148
Acidificación	kg SO ₂ eq.	1,737	0,319	0,124	0,086
Eutrofización	kg PO ₄ eq.	0,529	0,187	0,032	0,022
Toxicidad humana	kg 1.4-DB eq.	125,631	224,628	13,462	10,886
Ecotoxicidad en aguas dulces	kg 1.4-DB eq.	68,846	20,821	3,342	2,798
Ecotoxicidad en aguas marinas	kg 1.4-DB eq.	148752,881	42767,815	7079,377	5979,543
Ecotoxicidad terrestre	kg 1.4-DB eq.	1,361	0,324	0,049	0,043

Oxidación fotoquímica	kg C ₂ H ₄ eq.	0,065	0,020	0,006	0,005
-----------------------	--------------------------------------	-------	-------	-------	-------

Las unidades de los diferentes impactos ambientales se refieren a kilogramos equivalentes del elemento o compuesto químico indicado, donde DB es igual a diclorobenceno. Como se puede observar en la Tabla 3.5, para todas las afecciones ambientales, las emisiones estudiadas son menores para el tratamiento de las cenizas de fondo de biomasa. Por lo tanto, estos datos, junto con las emisiones de CO₂, corroboran las ventajas medioambientales del procesamiento de cenizas en comparación con los materiales comerciales.

No obstante, y para una mejor comprensión gráfica de los resultados, la Figura 3.6 muestra las emisiones en porcentaje del total para cada uno de los materiales según las condiciones indicadas en la Tabla 3.5.

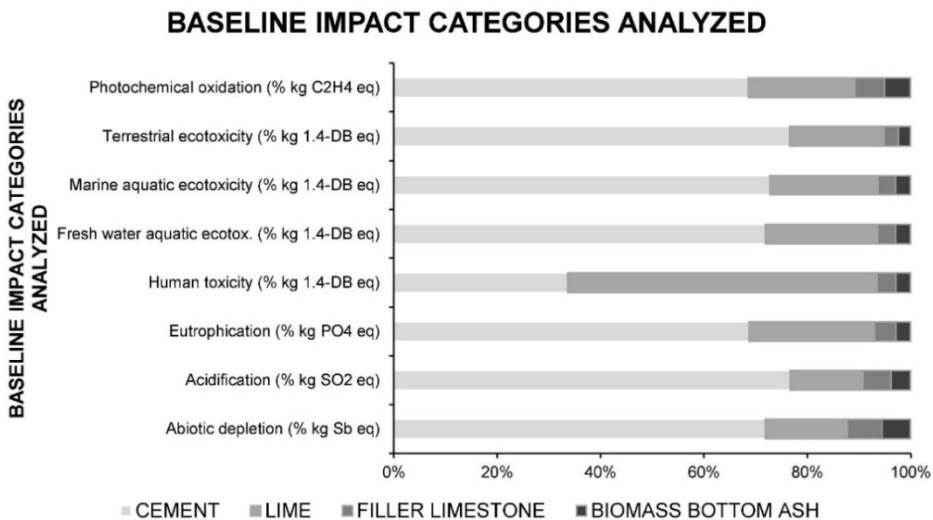


Figura 3.6. Porcentajes de emisiones de diversos impactos para filler calizo, cemento, cal y cenizas de fondo de biomasa.

La Figura 3.6 muestra con claridad la disminución de las emisiones, para todos los impactos asociados por el procesamiento, de las cenizas de fondo de biomasa en comparación con los otros materiales. Más concretamente, y debido a que diferentes autores han afirmado que las cenizas de fondo de biomasa poseen características cementantes, se observa como la disminución de emisiones de las cenizas con respecto al cemento son

considerables. A su vez, se podría afirmar que las emisiones de las cenizas son similares a las del filler calizo, no obstante, la diferencia entre estas emisiones es notable, aun no siendo tan altas como con el cemento. Además, el filler calizo es un filler inerte, es decir, no aporta ninguna característica cementante a la mezcla bituminosa y, por consiguiente, no conseguirá las resistencias del producto final como las cenizas de fondo de biomasa.

En definitiva, y a la vista de los resultados obtenidos por la comparación de emisiones del proceso de obtención de cemento, cal, filler calizo y cenizas de fondo de biomasa, se puede afirmar que la utilización de las cenizas produce una disminución de las emisiones considerable y en diferentes impactos.

3.4. Conclusiones

Los ensayos realizados y la metodología seguida en la presente investigación permiten obtener una serie de conclusiones parciales que se detallan a continuación:

- Las cenizas de fondo de biomasa presentan un reducido porcentaje de materia orgánica, existiendo principalmente los elementos químicos potasio, calcio, silicio, magnesio y fósforo. También existe azufre y cloro que fueron evaluados en el ensayo de lixiviados.
- Los principales compuestos químicos de las cenizas de fondo de biomasa son silicatos, carbonato de potasio, silvita y arcanita. Estos elementos parecen ser los responsables de las características cementantes mencionadas por diversos investigadores.
- Las cenizas de fondo de biomasa poseen un tamaño de partícula tras su procesamiento adecuado para su empleo como filler en mezclas bituminosas, mostrando una densidad de las partículas similar a la de un material comercial.
- La densidad aparente en queroseno, adecuada según la normativa, pero levemente menor que la de un filler comercial, refleja la elevada superficie específica de las cenizas de fondo de biomasa. Esta mayor superficie específica condicionará un mayor porcentaje de betún y, en consecuencia, un mastic de mayor calidad. A su vez, las cenizas no presentan plasticidad.
- El ensayo de lixiviados realizado a las cenizas de fondo de biomasa mostró una menor concentración, de los elementos químicos contaminantes, a los límites máximos fijados por la normativa.
- Las emisiones de CO₂ producidas por el procesamiento de las cenizas de fondo de biomasa en comparación con un filler calizo comercial son aproximadamente un 40 % menor. En comparación con la cal y el cemento se produce una reducción de emisiones aproximadamente de un 70 % y un 80 % respectivamente.
- Las demás afecciones ambientales estudiadas en esta investigación muestran como las emisiones más bajas se produce por el procesamiento de las cenizas de fondo de biomasa en comparación con el cemento, la cal o el filler calizo.

Tomando como base estas conclusiones parciales, se puede afirmar que el uso de cenizas de fondo de biomasa como filler en mezclas bituminosas es técnicamente posible y que, además, existe una considerable reducción

del impacto ambiental de su procesado en comparación con otros materiales como el filler calizo, la cal o el cemento. Por tanto, este trabajo es fundamental para los futuros investigadores que deseen desarrollar mezclas bituminosas con cenizas de fondo de biomasa como filler, ya que caracteriza en profundidad este residuo en diferentes ámbitos y detecta aquellos puntos críticos en los que se debe prestar especial atención, principalmente la mayor superficie específica de las cenizas que permiten un mayor porcentaje de absorción del betún, ya que el resto de propiedades son similares a las obtenidas con materiales comerciales. A su vez, cabe destacar que el uso de residuos actualmente no utilizados evita el vertido, evita la extracción de nuevas materias primas y crea materiales sostenibles dentro de la economía circular.

Contribuciones de los autores: Conceptualización, F.A.C.-I., F.J.I.-G., J.M.T.-S. y J.S.-M.; metodología, F.A.C.-I., F.J.I.-G., J.M.T.-S. y J.S.-M. M.; software, J.M.T.-S. y J.S.-M.; validación, F.A.C.-I. y F.J.I.-G.; análisis formal, F.A.C.-I. y F.J.I.-G.; investigación, J.M.T.- S. y J.S.-M.; recursos, F.A.C.-I.; conservación de datos, F.J.I.-G.; redacción-borrador original, J.S.-M.; redacción-revisión y edición, J.M.T.-S.; visualización, J.M.T.-S.; supervisión, F.A.C.-I.; administración del proyecto, J.S.-M.; obtención de fondos, F.A.C.-I. Todos los autores han leído y aceptado la versión publicada del manuscrito.

Financiación: Esta investigación no recibió financiación externa.

Declaración de la Junta de Revisión Institucional: No aplicable.

Declaración de consentimiento informado: No aplicable.

Declaración de disponibilidad de datos: Los datos están contenidos en el artículo.

Agradecimientos: Se agradece el apoyo técnico y humano del CICT de la Universidad de Jaén (UJA, MINECO, Junta de Andalucía, FEDER).

Conflictos de intereses: Los autores declaran no tener ningún conflicto de intereses.

3.5. Referencias

1. Bringezu, S.; Schütz, H.; Steger, S.; Baudisch, J. International comparison of resource use and its relation to economic growth: The development of total material requirement, direct material inputs and hidden flows and the structure of TMR. *Ecol. Econ.* **2004**, *51*, 97–124.
2. Cabrera, M.; Rosales, J.; Ayuso, J.; Estaire, J.; Agrela, F. Feasibility of using olive biomass bottom ash in the sub-bases of roads and rural paths. *Constr. Build. Mater.* **2018**, *181*, 266–275.
3. Moreno, F.; Rubio, M.C.; Martínez-Echevarria, M.J. Reuse of sludge from the decorative quartz industry in hot bituminous mixes. *Constr. Build. Mater.* **2011**, *25*, 2465–2471.
4. Mantalovas, K.; Di Mino, G.; Jimenez Del Barco Carrion, A.; Keijzer, E.; Kalman, B.; Parry, T.; Lo Presti, D. European National Road Authorities and Circular Economy: An Insight into Their Approaches. *Sustainability* **2020**, *12*, 7160.
5. Dimter, S.; Šimun, M.; Zagvozda, M.; Rukavina, T. Laboratory Evaluation of the Properties of Asphalt Mixture with Wood Ash Filler. *Materials* **2021**, *14*, 575.
6. Terrones-Saeta, J.M.; Iglesias-Godino, F.J.; Corpas-Iglesias, F.A.; Martínez-García, C. Study of the Incorporation of Ladle Furnace Slag in the Manufacture of Cold In-Place Recycling with Bitumen Emulsion. *Materials* **2020**, *13*, 4765.
7. Terrones-Saeta, J.M.; Suárez-Macías, J.; Iglesias-Godino, F.J.; Corpas-Iglesias, F.A. Development of High Resistance Hot Mix Asphalt with Electric Arc Furnace Slag, Ladle Furnace Slag, and Cellulose Fibers from the Papermaking Industry. *Appl. Sci.* **2021**, *11*, 399.
8. Terrones-Saeta, J.M.; Suárez-Macías, J.; Iglesias-Godino, F.J.; Corpas-Iglesias, F.A. Evaluation of the Use of Electric Arc Furnace Slag and Ladle Furnace Slag in Stone Mastic Asphalt Mixes with Discarded Cellulose Fibers from the Papermaking Industry. *Metals* **2020**, *10*, 1548.
9. Morales Fournier, J.; Acosta Álvarez, D.; Alonso Aenlle, A.; Tenza-Abril, A.J.; Ivorra, S. Combining Reclaimed Asphalt Pavement (RAP) and Recycled Concrete Aggregate (RCA) from Cuba to Obtain a Coarse Aggregate Fraction. *Sustainability* **2020**, *12*, 5356.
10. Vandewalle, D.; Antunes, V.; Neves, J.; Freire, A.C. Assessment of Eco-Friendly Pavement Construction and Maintenance Using Multi-Recycled RAP Mixtures. *Recycling* **2020**, *5*, 10–17.
11. Xu, X.; Leng, Z.; Lan, J.; Wang, W.; Yu, J.; Bai, Y.; Sreeram, A.; Hu, J. Sustainable Practice in Pavement Engineering through Value-Added Collective Recycling of Waste Plastic and Waste Tyre Rubber. *Engineering* **2020**, doi:10.1016/j.eng.2020.08.020.
12. Saberian, M.; Li, J.; Boroujeni, M.; Law, D.; Li, C.Q. Application of demolition wastes mixed with crushed glass and crumb rubber in pavement base/subbase. *Resour. Conserv. Recycl.* **2020**, *156*, 104722.
13. Gautam, L.; Jain, J.K.; Kalla, P.; Choudhary, S. A review on the utilization of ceramic waste in sustainable construction products. *Mater. Today Proc.* **2020**, doi:10.1016/j.matpr.2020.10.829.
14. Moreno-Navarro, F.; Sol, M.; Rubio-Gámez, M.C.; Ramírez, A. Reuse of thermal power plant slag in hot bituminous mixes. *Constr. Build. Mater.* **2013**, *49*, 144–150.
15. James, A.; Thring, R.; Helle, S.; Ghuman, H. Ash Management Review – Applications of Biomass Bottom Ash. *Energies* **2012**, *5*, 3856–3873.
16. Wang, Z.; Bui, Q.; Zhang, B.; Pham, T.L.H. Biomass energy production and its impacts on the ecological footprint: An investigation of the G7 countries. *Sci. Total Environ.* **2020**, *743*, 140741.

17. Babich, I.V.; van der Hulst, M.; Lefferts, L.; Moulijn, J.A.; O'Connor, P.; Seshan, K. Catalytic pyrolysis of microalgae to high-quality liquid bio-fuels. *Biomass Bioenergy* **2011**, *35*, 3199–3207.
18. Besel, S. *Biomass: Gasification*; IDEA (Institute for the Diversification and Saving of Energy): Madrid, Spain; 2007; pp. 7–11.
19. Capros, P.; Mantzos, L.; Tasios, N.; De Vita, A.; Kouvaritakis, N. *EU Energy Trends to 2030: Update 2009*; Publications Office of the European Union, Luxembourg, 2010; ISBN 9279161911.
20. Figueroa Luque, E. Estudio Técnico-Económico para la Implantación de Una Planta de Generación de Energía Eléctrica a Partir de Biomasa en Andalucía. Master's Thesis, Escuela Superior de Ingenieros, Universidad de Sevilla, Sevilla, Spain, 2013.
21. Nogués, S.; Fernando; Galindo García, F.; Rezeau, D.A. *Energía de la Biomasa II (Energías Renovables)*; Prensas de la Universidad de Zaragoza: 2010; ISBN 978-84-15031-01-7.
22. García Calvo, J.L.; Hidalgo, A.; Alonso, M.C.; Luxán, M.P.; Fernández Luco, L. Characterization of Waste from Biomass Combustion Processes, Viability of Use as Construction Materials. In Proceedings of the XI National Congress of Materials, Zaragoza, Spain; 13–17 December 2010.
23. Rajamma, R.; Ball, R.J.; Tarelho, L.A.C.; Allen, G.C.; Labrincha, J.A.; Ferreira, V.M. Characterisation and use of biomass fly ash in cement-based materials. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *172*, 1049–1060.
24. Carrasco, B.; Cruz, N.; Terrados, J.; Corpas, F.A.; Pérez, L. An evaluation of bottom ash from plant biomass as a replacement for cement in building blocks. *Fuel* **2014**, *118*, 272–280.
25. Rosúa, J.M.; Pasadas, M. Biomass potential in Andalusia, from grapevines, olives, fruit trees and poplar, for providing heating in homes. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2012**, *16*, 4190–4195.
26. Assad Munawar, M.; Hussain Khoja, A.; Hassan, M.; Liaquat, R.; Raza Naqvi, S.; Taqi Mehran, M.; Abdullah, A.; Saleem, F. Biomass ash characterization, fusion analysis and its application in catalytic decomposition of methane. *Fuel* **2021**, *285*, 119107.
27. Fořt, J.; Šál, J.; Ševčík, R.; Doleželová, M.; Keppert, M.; Jerman, M.; Záleská, M.; Stehel, V.; Černý, R. Biomass fly ash as an alternative to coal fly ash in blended cements: Functional aspects. *Constr. Build. Mater.* **2021**, *271*, 121544.
28. Omran, A.; Soliman, N.; Xie, A.; Davidenko, T.; Tagnit-Hamou, A. Field trials with concrete incorporating biomass-fly ash. *Constr. Build. Mater.* **2018**, *186*, 660–669.
29. Carrillo-Beltran, R.; Corpas-Iglesias, F.A.; Terrones-Saeta, J.M.; Bertoya-Sol, M. New geopolymers from industrial by-products: Olive biomass fly ash and chamotte as raw materials. *Constr. Build. Mater.* **2021**, *272*, 121924.
30. Ondrasek, G.; Zovko, M.; Kranjčec, F.; Savić, R.; Romić, D.; Rengel, Z. Wood biomass fly ash ameliorates acidic, low-nutrient hydromorphic soil & reduces metal accumulation in maize. *J. Clean. Prod.* **2021**, *283*, 124650.
31. Liang, G.; Li, Y.; Yang, C.; Zi, C.; Zhang, Y.; Hu, X.; Zhao, W. Production of biosilica nanoparticles from biomass power plant fly ash. *Waste Manag.* **2020**, *105*, 8–17.
32. Hinojosa, M.J.R.; Galvín, A.P.; Agrela, F.; Perianes, M.; Barbudo, A. Potential use of biomass bottom ash as alternative construction material: Conflicting chemical parameters according to technical regulations. *Fuel* **2014**, *128*, 248–259.
33. Rosales, J.; Beltrán, M.G.; Cabrera, M.; Velasco, A.; Agrela, F. Feasible Use of Biomass Bottom Ash as Addition in the Manufacture of Lightweight Recycled Concrete. *Waste Biomass Valoriz.* **2016**, *7*, 953–963.

34. Beltrán, M.G.; Agrela, F.; Barbudo, A.; Ayuso, J.; Ramírez, A. Mechanical and durability properties of concretes manufactured with biomass bottom ash and recycled coarse aggregates. *Constr. Build. Mater.* **2014**, *72*, 231–238.
35. Cabrera, M.; Agrela, F.; Ayuso, J.; Galvin, A.P.; Rosales, J. Feasible use of biomass bottom ash in the manufacture of cement treated recycled materials. *Mater. Struct. Constr.* **2016**, *49*, 3227–3238.
36. Consideraciones Medioambientales. CEDEX. Available online: <http://www.cedexmateriales.es/catalogo-de-residuos/25/escorias-de-aceria-de-horno-de-arco-electrico/56/consideraciones-medioambientales.html> (accessed on 19 March 2021).

3. Evaluation of Physical, Chemical, and Environmental Properties of Biomass Bottom Ash for Use as a Filler in Bituminous Mixtures

“Suárez-Macías, J.; Terrones-Saeta, J.M.; Iglesias-Godino, F.J.; Corpas-Iglesias, F.A. Evaluation of Physical, Chemical, and Environmental Properties of Biomass Bottom Ash for Use as a Filler in Bituminous Mixtures. *Sustainability* 2021, 13, 4119. <https://doi.org/10.3390/su13084119>”

Abstract

The road construction sector is one of the most raw material-intensive sectors in existence. As a result, it has a significant impact on the environment. For this reason, there are several research projects in which industrial by-products are used as raw materials. In turn, energy production from biomass combustion is considered to be one of the most promising energy sources. However, this type of energy produces a number of wastes that need to be treated, such as biomass bottom ash. This research evaluates the properties of biomass bottom ash for use as a filler in bituminous mixtures and quantifies the environmental advantages of its use. For this purpose, the chemical composition of the ashes was analysed and their

properties were physically characterised to confirm their suitability as a filler. Subsequently, the advantages of its processing compared to limestone filler, lime, or cement were calculated with SimaPro software. The results showed acceptable properties of biomass bottom ash for use as a filler, as well as a drastic reduction in the environmental impact of its processing. In short, this research presents the basis for the development of further bituminous mixtures with biomass bottom ash, reducing the extraction of raw materials and avoiding landfill disposal.

Keywords

Biomass bottom ash; energy production; characterisation; filler; bituminous mixture; waste; life cycle assessment; circular economy; sustainable.

3.1. Introduction

The construction sector is essential for society, as it brings important benefits to the population. However, this sector is one of the most polluting sectors in existence. This is due to the fact that it uses large quantities of raw materials, with their extraction and processing resulting in greenhouse gas emissions [1].

More specifically, the construction of road infrastructure consumes a significant amount of raw materials. In addition, high temperature processes are used to conform the materials used, usually bituminous mixtures. These processes are fuelled by fossil fuels, so the carbon footprint of these operations is considerable. Nevertheless, roads are essential for the welfare of the population, avoiding economic and social inequalities, as well as favouring the economic development of the population. On this basis, it can be deduced that the construction of roads is necessary but with more sustainable processes, obtaining, as a consequence, materials that are more respectful of the environment [2].

According to the hypotheses developed, and taking as a basis a new circular economy in which waste is the raw material for new materials [3], various research projects have been carried out in which industrial by-products were used in bituminous mixtures [4,5]. The wastes used in bituminous mixes have been ladle furnace slag [6,7], electric arc furnace slag [8], reclaimed asphalt pavement [9,10], scrap tyres [11], recycled glass [12], ceramic dust [13], etc. In most cases, the results were acceptable and demonstrated the feasibility of incorporating waste into bituminous

mixtures for roads, reducing the environmental impact through their use [14].

On the other hand, different nations—encouraged by a greater environmental awareness of the population—are implementing, developing, and investing in new, more sustainable forms of energy production [15]. Among these new industries is the production of energy from biomass combustion [16].

This form of energy production currently accounts for 14 % of the world's energy supply [17] for population and industry and is therefore one of the most promising energy production systems available, so much so that by the year 2100, the total energy production from biomass is expected to be 25 % to 46 % [18].

In Europe, energy production through biomass combustion has increased considerably in recent years [19]. More specifically, in Andalusia (Spain)—the area where this research is being carried out—there are currently 18 plants producing energy through bio-mass combustion, producing a total of 257.48 MW [20].

However, although biomass energy production seems to be a sustainable solution, it has a number of disadvantages that need to be evaluated for remediation. Among the main disadvantages is the production of different wastes that must be treated to avoid subsequent environmental pollution [21]. It should be borne in mind that Spain alone produces 120,000 tons of waste per year from biomass combustion [22]. Of this waste, 64 % corresponds to biomass fly ash and 36 % to biomass bottom ash [23].

At the same time, it should be noted that the waste produced depends on the industrial process carried out and, to a greater extent, on the biomass used. In other words, the biomass used will condition the physical, chemical, and even mechanical properties of the residue obtained, whether it is biomass bottom ash or biomass fly ash. For example, biomass ashes from the combustion of municipal solid waste contain high percentages of highly polluting metallic elements and must therefore be treated appropriately. Therefore, it is essential to know the biomass used by the producing industry, as well as the proper-ties of the waste for its possible valorisation in new materials [24]. More specifically, in the area of Andalusia (Spain) where this research is being carried out, the biomass used

usually comes from the olive tree and the by-products obtained from its processing [25].

As mentioned, there are two very different types of waste produced by the biomass electricity generation industry [26]. These wastes are biomass fly ash and biomass bottom ash. Biomass fly ash is collected from the gases produced in the combustion of biomass. Therefore, its particle size is small and it has a number of volatile components. These biomass fly ashes, due to their high production and their physical and chemical characteristics, have been studied by different researchers for their valorisation. This research includes the reuse of these fly ashes as a partial substitute for cement [27], as an additive to concrete [28], for the production of geopolymers [29], for the improvement of soils low in nutrients [30], and even for nanotechnology [31].

On the other hand, biomass bottom ash is the residue deposited on the grate after combustion. This by-product, unlike the previous one, has not been used as extensively. However, some occasional research has used this residue as a substitute for the fine fraction in mortar and even in concrete [32], obtaining a lower weight of the final material [33] and good mechanical characteristics with its addition [34]. It has also been used as a stabilising element in expansive soils, achieving an improvement in the bearing capacity of the soil after its addition and a drastic reduction in expansion [35]. Therefore, and based on the above-mentioned research and the conclusions obtained by the researchers, it can be affirmed that biomass bottom ash has cementitious characteristics that make it suitable for different binders.

This research evaluated the physical and chemical properties of biomass bottom ash from the combustion of almond shells and alpeorujo for their use as a filler in bituminous mixtures. In addition, the environmental effects produced by the processing of these ashes to obtain a filler that can be used in bituminous mixtures were studied, comparing the results with the environmental effects produced to obtain a limestone filler, lime, or cement.

Consequently, the novelty of this study lies in the evaluation of the properties of bio-mass bottom ash and the determination of the critical points to be taken into account for its use as a filler in bituminous mixtures, as well as the environmental advantages of its use. The evaluation of the properties of the ashes in conjunction with their environmental impact is the only way to objectively determine the benefits of using this waste. It is there-

fore crucial research for subsequent researchers wishing to incorporate this residue in bituminous mixtures.

In order to carry out this research, and according to the aspects mentioned above, a series of physical and chemical tests were carried out to determine the viability of using biomass bottom ash as a filler in bituminous mixtures. At the same time, an environmental analysis of the processing of these ashes to obtain a marketable filler was carried out in comparison with the conditions produced by the treatment of a limestone filler, lime, and cement. The results showed that the biomass bottom ash had suitable chemical and physical properties for use in bituminous mixtures and that its processing to obtain a marketable filler had a lower environmental impact than the treatment of the commercial materials mentioned above.

3.2. Materials and Methods

This section describes the materials and methodology used to evaluate the suitability of biomass bottom ash as a filler for bituminous mixtures, as well as the environmental effects produced in its processing to obtain a marketable material. To this end, the materials used in this research are described first, followed by the tests carried out.

3.2.1. Materials

The material mainly used in this research was biomass bottom ash, hereinafter BBA. Limestone filler, cement, or lime were not analysed as they are commercial materials and only the procedure to obtain them environmentally is compared with the processing that must be carried out on biomass bottom ash to obtain a filler that can be used in bituminous mixtures.

The biomass bottom ash used came from the energy generation industry located in Andalusia, Spain. This type of industry uses biomass from almond shells and alpeorujo to produce combustion and, consequently, energy.

The biomass bottom ash samples mentioned above have been analysed over time. In other words, different production batches were analysed in different months of the year. In this way, it could be observed that the physical properties and chemical characteristics were maintained throughout the production. This is due to the fact that the biomass used is always the same, so the waste produced has practically unchanged properties.

The biomass bottom ash was taken from the producing industry in an unaltered form, i.e., with all its particle sizes and without any further treatment. These biomass bottom ashes were dried at a temperature of (105 ± 2) °C for 24 h. This process was carried out in order to eliminate humidity and, therefore, not to influence the methodology with unnecessary variables that could disturb the final results. However, the existence of moisture in industry is not problematic, it should simply be taken into account and acted upon.

Subsequently, the dried biomass bottom ash was subjected to different processes to obtain the necessary samples for the different tests. These tests are defined below.

3.2.2. Methodology

This section describes the tests carried out for the chemical and physical analysis of biomass bottom ash, as well as the procedure used for the evaluation of the environmental impacts of ash processing compared to the processing of limestone filler, lime, and cement.

3.2.2.1. Chemical and Physical Analysis of Biomass Bottom Ash

The methodology followed in this research consists of various chemical and physical tests necessary to study the feasibility of using biomass bottom ash as a filler in bituminous mixtures.

Firstly, the biomass bottom ash was analysed chemically. In this way, it was possible to identify contaminating or harmful elements that could prevent the use of the ashes as a filler in bituminous mixtures. In order to carry out these tests, the biomass bottom ash was ground to a particle size of less than 100 micrometres. The dry sample, according to the procedure described above and with this treatment, was used for all the chemical tests.

The first chemical test performed was the elemental analysis test to quantify the presence of nitrogen, hydrogen, carbon, and sulphur in the sample. This test consisted of heating the sample of the material to be analysed to a temperature of (950 ± 5) °C. The gases from this combustion were analysed, detecting the presence of the aforementioned elements in the sample tested. The test was performed with LECO's TruSpec Micro commercial equipment (TruSpec Micro, LECO, St. Joseph, MI, USA).

Subsequently, the loss on ignition test was performed. This test consisted of measuring the loss of mass in percentage that exists in the sample when the sample was heated to a temperature of (950 ± 5) °C. Therefore, this test reflects the organic part of the biomass bottom ash corresponding to unburned biomass, as well as the possible existence of carbonates, volatile sulphur, and other compounds that may exist. It should be noted that there are several factors that influence the loss of mass by ignition, so the performance of other parallel tests and the knowledge of the sample will have a significant influence on the interpretation of the results.

In turn, and due to the fact that the chemical composition of the ash is mainly inorganic, an X-ray fluorescence test was carried out. This chemical test provides the elemental composition of the sample analysed, as well as the proportion in which each element is found. The X-ray fluorescence test

was performed with the commercial equipment ADVANT'XP+ (ADVANT'XP+, Thermo Fisher, Waltham, MA, USA).

However, the chemical elements have more or less activity, cementitious capacity, or even contamination depending on the chemical compound in which they are combined. In order to determine the main chemical compounds present in the biomass bottom ash, an X-ray diffraction test was carried out. This test was carried out with the equipment model X'Pert PRO of the commercial brand PANalytical (X'Pert PRO, PANalytical, Malvern, UK).

Once the chemical characteristics of the biomass bottom ash had been analysed, the different existing main physical tests were carried out to determine the feasibility of using the ash as a filler in bituminous mixtures. For this purpose, the biomass bottom ash, taken directly from the producing industry and dried, was subjected to a particle reduction process similar to that which would be carried out in industry. This milling process is completely similar to the one used to obtain a limestone filler, lime, or cement, taking into account that the mechanical resistance of biomass bottom ash is lower, so the energy cost and the wear and tear of the equipment is also lower. The ash sample prepared in this way was used for all physical tests.

The first of the physical tests carried out was the laser particle size test due to the fact that the fillers must have a small particle size. With this test, the particle size distribution of the processed biomass bottom ash can be determined from the size of 1 micrometre to 2000 micrometres.

Once the grading curve of the biomass bottom ashes was evaluated, the particles were analysed with a scanning electron microscope. This test provides important qualitative information on the biomass bottom ash, more specifically on the surface of the biomass bottom ash, due to the high magnifications that can be performed. The sample prepared according to the detailed methods was coated with carbon so the surface of the biomass bottom ash could be observed clearly. The scanning electron microscope used was a high resolution (FESEM) MERLIN (Carl Zeiss, Oberkochen, Germany) with EDX and WDX (Oxford Analytical, High Wycombe, UK) capabilities.

In addition, there are three physical tests that provide very important information about the filler and its suitability for use. These tests are particle density, bulk density in Kerosene, and plasticity index. The particle density

test (standard UNE-EN 1097-7) shows the density of biomass bottom ash without taking into account air voids. It is therefore an essential test to assess whether it is necessary to make volumetric corrections in the con-formation of bituminous mixtures, as some wastes, such as those from the steel industry, have a higher density than commercial fillers and must be suitably dosed. The bulk density in Kerosene test (standard UNE-EN 1097-3) evaluates whether the material is very powdery. A powdery filler presents problems in its proportioning in industry, as it produces a high percentage of dust. In addition, a very powdery filler, i.e., with a small particle size, has a high specific surface area, so its use in bituminous mixtures will result in a higher percentage of bitumen absorption to form the mastic. This fact should be monitored and special attention should be paid to it, as it can be a critical point. Finally, the plasticity index test (UNE-EN ISO 17892-12) evaluates the presence of clayey particles that will provide a higher plasticity index and can also cause undesirable later expansivity problems in contact with water.

Most of the wastes produced in different industries have very varied chemical compositions due to their production processes. Therefore, there may be certain chemical elements that produce contaminating leachates that are environmentally harmful, even if they are found in low proportions. To quantify this fact, the analysis of biomass bottom ash leachates was carried out according to the UNE-EN 12457-3 standard. The results of this test were compared with the limits established by Spanish-European regulations. For the analysis of the leachate, the commercial equipment Agilent 7900 (7900, Agilent, Santa Clara, CA, USA) was used.

3.2.2.2. Life Cycle Assessment of Biomass Bottom Ash Compared to Commercial Filler

The purpose of this part is to determine the environmental benefit of treating biomass bottom ash for use in bituminous mixtures compared to commercial fillers.

This environmental assessment is carried out with the software SimaPro, version 8.3.0.0, from PRé Consultants (Amersfoort, the Netherlands). To compare the results, the environmental cost of the treatment of a limestone filler, a lime, and a cement were also evaluated. The comparison of the environmental impacts of processing biomass bottom ash with the commercial fillers discussed above is due to different reasons. On the one

hand, they are the most commonly used fillers in bituminous mixtures and construction materials. On the other hand, they have similar physical characteristics to biomass bottom ash, i.e., they have a small particle size. And finally, biomass bottom ash has cementitious characteristics, as has been stated by several researchers, so the environmental cost of its treatment has been compared with that of an inert filler and limestone filler, and with other cementitious fillers, cement, and lime. Therefore, the environmental benefits of bio-mass bottom ash can be compared with common materials and with different properties, establishing a variety of cases.

The life cycle analysis methodology was carried out for the detailed materials according to ISO 14040 and ISO 14044. As a result, various stages were defined within the processing of the materials that are essential for obtaining a filler for bituminous mixtures. These stages or processes are as follows:

- Raw material extraction. Obtaining raw materials for the production of filler for bituminous mixtures has a series of significant impacts that must be taken into account. Firstly, there is an alteration of the landscape, causing significant effects on fauna and flora and, in turn, influencing groundwater flows. Once the surface has been prepared for the extraction of the material, different processes must be developed to extract the raw material. It is usual at this stage to use explosives to fragment the rock and then collect it with mechanical equipment. This collection equipment loads the transport vehicles that will be taken into account in the subsequent stage. Therefore, the explosives produce a series of environmental effects such as seismic and airborne waves and even dust clouds. In addition, the mechanical equipment used for drilling or loading usually consumes fossil fuels. Consequently, there are a series of emissions into the environment and a significant environmental impact.
- Freight transport. Loading equipment from the previous stage provides the materials to vehicles for transport. This transport, usually carried out by vehicles that consume fossil fuels, takes the material from the deposit to the processing plant. In this research, 100 kilometres was taken as the transport distance, as this is the maximum distance allowed for filler processing to be economically viable.

- **Milling.** Once the material has been received from the quarry, the aggregates are treated in the industry to obtain the filler for bituminous mixtures. This type of installation has crushing equipment arranged in series or in parallel of enormous dimensions. In most cases, this equipment is powered by electric currents, producing significant emissions. At the same time, in order to obtain aggregate circuits that produce a quality filler, there are different conveyor belts with high energy consumption. These types of conveyor belts take up a considerable amount of space and produce various negative environmental aspects, such as water consumption, noise, dust, etc.
- **Material processing.** In the case of cement or lime, a subsequent high-temperature calcination stage is necessary to form the cementitious compounds. This stage is carried out in furnaces usually fuelled by fossil fuels or biomass, producing significant greenhouse gas emissions. This stage also includes the final packaging operations, thus obtaining a marketable material that can be used in bituminous mixtures.

Once the stages have been defined, the methodology followed is determined. It should be noted that the stages contemplated for the environmental analysis are sufficient to obtain a quality filler for use in bituminous mixtures, whether from biomass bottom ash, cement, lime, or limestone. Subsequently, there will be the transport and shaping of the bituminous mixes, as well as the transport, paving, and compaction of the mixes. These stages are not included in the study, as it is considered that the environmental difference between the two materials would be negligible. The biggest environmental difference is in the processes of obtaining the material.

The methodology followed for the environmental calculation is CML 2000 version 2.05 (Centre for Environmental Studies, Leiden, The Netherlands). This methodology was used for different reasons.

- It has a high versatility and is able to quantify different impacts adequately.
- The data it uses are based on European and even global databases so that the extrapolation of the results to different countries is immediate.

- In addition, several studies have used this methodology and have been successful in calculating the environmental impact.

In order to carry out this methodology of environmental impact analysis, it was necessary to use different real databases in which the impact of each stage is directly measured. The data used for this purpose correspond to different sources. These sources are detailed below:

- Data from reputable databases, Ecoinvent v.3.2 (Ecoinvent, Zurich, Switzerland).
- Empirical data measured directly from the different stages.
- Bibliographic data published in various research studies related to the field of study.

On the basis of the above premises, the environmental effects of processing biomass bottom ash as a filler for bituminous mixtures in comparison with commercial materials were obtained. In this way, the results could be objectively compared and a series of partial conclusions could be drawn that determine the benefits of using this by-product in comparison with traditional materials.

3.3. Results

This section describes the results of the tests detailed in the methodology. These tests correspond to the chemical and physical characterisation of the biomass bottom ash and the evaluation of the environmental effects produced in the treatment of the ash to obtain a marketable filler in comparison with other commercial materials. Therefore, the results that technically and environmentally evaluate the usefulness of biomass bottom ash as a filler in bituminous mixtures are shown.

3.3.1. Chemical and Physical Analysis of Biomass Bottom Ash

For the characterisation of the biomass bottom ash, different physical and chemical tests were carried out. The first of the chemical tests was the elemental analysis test. The results of this test are shown in Table 3.1.

Table 3.1. Elemental analysis of biomass bottom ash.

Sample	Nitrogen, %	Carbon, %	Hydrogen, %	Sulfur, %
BBA	0.400 ± 0.008	4.410 ± 0.090	0.540 ± 0.001	0.000 ± 0.001

The elemental analysis test shows low percentages of nitrogen and sulphur. This fact benefits the incorporation of ashes as a filler in bituminous mixtures, since if this were not the case, tests would have to be carried out to quantify the leaching of these elements to avoid environmental pollution due to their use. It is also worth noting the low percentage of carbon and hydrogen, so these values represent the existence of a mainly inorganic material.

In order to evaluate the loss of volatile elements at high temperatures, as well as the presence of transformed chemical compounds, a loss on ignition test was carried out. This test showed a mass loss on ignition value, under the conditions detailed in the methodology, of 14.55 ± 0.52 %. This value represents several factors. On the one hand, there may be organic particles that were not properly combusted and, on the other hand, it also reflects the transformation and formation of chemical compounds different from those existing in the sample, either by oxidation, hydration, or carbonation. Based on the results of the elemental analysis tests and compared to the loss on ignition results, there seems to be a low proportion of organic matter, i.e., unburned. However, there were some chemical

compounds that were transformed by calcination processing, usually into oxides. In other words, the high temperatures and the speed of the industrial process did not develop the complete transformation of the chemical compounds in the sample.

As detailed above, the composition of biomass bottom ash is mainly inorganic, according to the values obtained in the previous tests. Therefore, an X-ray fluorescence test was performed to determine the chemical elements with the highest atomic weight present in the sample. The results of the X-ray fluorescence test of the biomass bottom ash are listed in Table 3.2.

Table 3.2. X-ray fluorescence of biomass bottom ash.

Compound	Wt.%	Est.Error
K ₂ O	45.2	0.25
CaO	8.98	0.14
SiO ₂	8.96	0.14
SO ₃	6.43	0.12
Cl	4.72	0.11
MgO	4.04	0.10
P ₂ O ₅	3.56	0.09
Al ₂ O ₃	1.64	0.06
Fe ₂ O ₃	0.864	0.0430
Na ₂ O	0.623	0.0310
ZnO	0.197	0.0098
TiO ₂	0.0728	0.0036
SrO	0.0533	0.0027
MnO	0.0312	0.0020
Rb ₂ O	0.0237	0.0037
NiO	0.0221	0.0016
CuO	0.0207	0.0021
Cr ₂ O ₃	0.0105	0.0020

It should be recalled that the X-ray fluorescence test is an elemental test. That is, it provides information on the chemical elements present in the sample and the proportion in which they are present. On this basis, it can be seen that the main element present in the sample is potassium. This is to be

expected if we take into account that the ash comes from the combustion of almond shells and alpeorujo. On a second level, other chemical elements usually found in biomass bottom ashes are calcium, silicon, magnesium, phosphorus, and aluminium. These chemical elements, depending on the chemical compound in which they are combined, can provide very interesting characteristics to the bituminous mixture that incorporates biomass bottom ash as a filler. At the same time, the existence of sulphur and chlorine—non-volatile in the sample—should be mentioned, so it is necessary to carry out a subsequent ash leaching test to assess that the concentrations of these elements in the leachate are lower than those set by the regulations.

As mentioned above, the activity, cementitious properties, or leaching does not only depend on the chemical elements present, but also on the way they are combined. Therefore, an X-ray diffraction test is essential to determine which main chemical compounds are present in the ashes. The diffractogram of biomass bottom ash is shown in Figure 3.1.

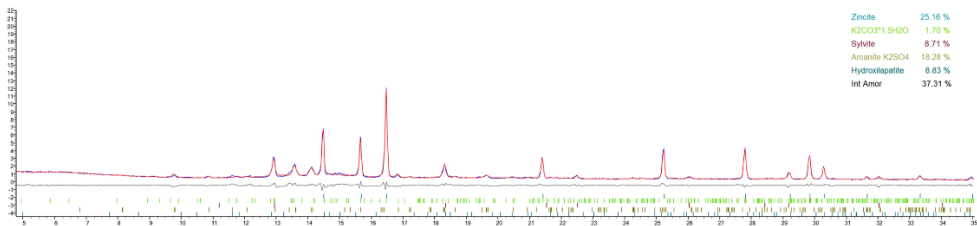


Figure 3.1. Results of X-ray diffraction of biomass bottom ash.

The diffractogram of the biomass bottom ash shows a high content of amorphous or non-diffracting material. Silicate, potassium carbonate, sylvite, and arcanite are identified as main phases. Therefore, the silicates are directly responsible for the cementitious properties of the biomass bottom ash. In turn, the existence of potassium carbonates ensures the dimensional stability of the ashes, i.e., the carbonation process has taken place and, consequently, there will be no expansivity problems. Furthermore, sulphur and chlorine, as evaluated in the X-ray fluorescence test, are found in the chemical compounds arcanite and sylvite, respectively. These chemical compounds are more stable than other sulphur or chlorine compounds, so they should not present problems of leaching of these chemical elements. However, as detailed above, a leachate test was

subsequently carried out to corroborate that the concentrations of sulphur and chlorine were below the limits established by the regulations.

Once the chemical characterisation of the biomass bottom ash had been carried out and its composition determined, as well as the critical points to be taken into account, the ashes were milled to obtain a filler material similar to that which would be obtained in industry.

Firstly, the particle size distribution was analysed, thanks to the use of the laser particle size technique. The grading curve of biomass bottom ash can be seen in Figure 3.2.

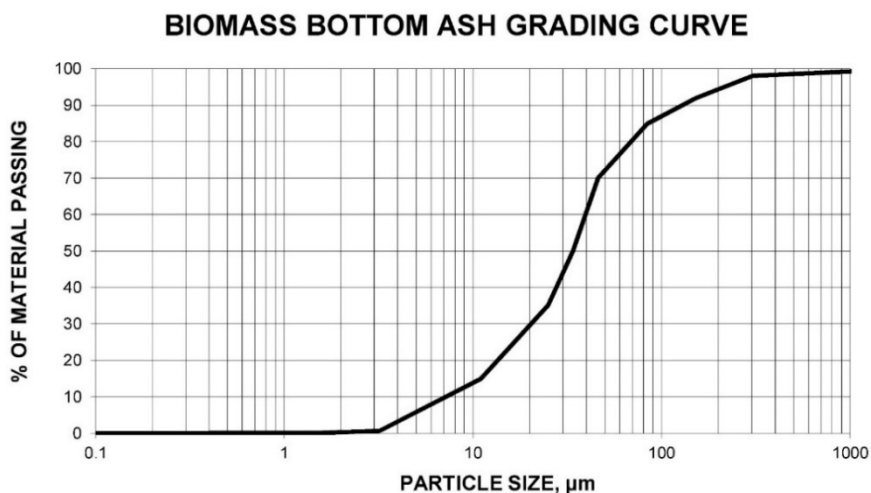


Figure 3.2. Biomass bottom ash grading curve.

The grading curve of the analysed biomass bottom ashes shows a higher proportion of particles smaller than 0.063 mm. This fact is essential for the use of the ashes as a filler in bituminous mixtures, as regulations limit the percentage of particles smaller than 0.063 mm to 70 %. Consequently, it can be stated that the particle size of the biomass bottom ash after processing is adequate.

On the other hand, the scanning electron microscope provides very interesting qualitative information about the biomass bottom ashes, as it is possible to perform high magnification and to observe the surface of the ashes in detail. The images of the biomass bottom ash at different

magnifications with the scanning electron microscope are shown in Figure 3.3.

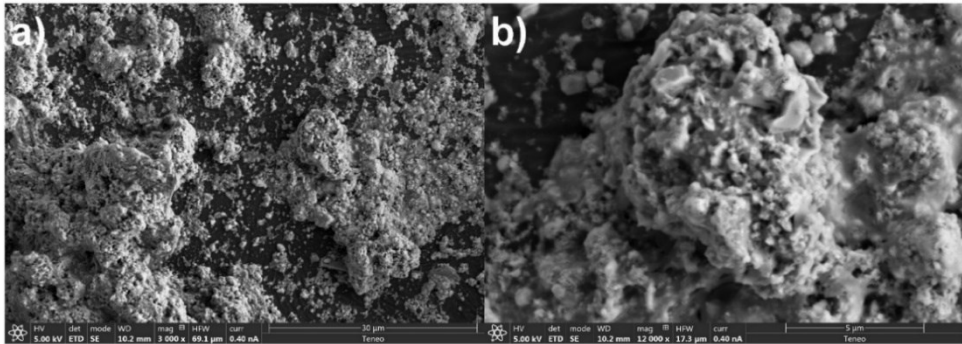


Figure 3.3. Biomass bottom ash grading curve.

Scanning electron microscope images of biomass bottom ashes show a very irregular ash surface. Micropores and cavities are abundant on the surface of the ashes, which has a significant influence on the higher specific surface area. The higher specific surface area results in higher bitumen absorption in bituminous mixes. As a result, a higher quality mastic is formed, capable of enveloping the aggregates and enabling the bituminous mix to achieve tensile strength. In turn, a higher percentage of bitumen also leads to a longer working life, as there is a higher proportion of mastic capable of withstanding the repeated traffic loads.

On the other hand, it is essential to determine the particle density, the bulk density in Kerosene, and the plasticity index of the biomass bottom ash, as these properties determine the feasibility of using the residue as a filler. The results of these tests are shown in Table 3.3.

Table 3.3. Density and plasticity tests for the fine portion of biomass bottom ash.

Test	Standard	Value/Unit
Particle density	UNE-EN 1097-7	$2.54 \pm 0.07 \text{ t/m}^3$
Bulk density	UNE-EN 1097-3	$0.45 \pm 0.01 \text{ t/m}^3$
Plasticity index	UNE-EN ISO 17892-12	No plasticity

The particle density of biomass bottom ash is similar to that of a commercial filler. Therefore, no volumetric corrections in proportioning are necessary. At the same time, the bulk density in Kerosene is low, although

acceptable by regulation. This fact reflects the higher specific surface area visualised in the images obtained with the scanning electron microscope. This lower bulk density will result in higher bitumen absorption, resulting in the creation of a higher quality mastic to withstand traffic loads, as mentioned above. Finally, the null plasticity index value reflects the cementitious properties of the chemical compounds mentioned in the X-ray diffraction test. Consequently, this null value shows the non-existence of a clayey particle that could cause subsequent expansivity problems.

Finally, the leachate test carried out on the biomass bottom ash evaluates the presence of contaminating elements in the leachate, conditioning the use of the ash without the production of environmental problems. The results of the leachate test are shown in Table 3.4.

Table 3.4. Concentration of chemical elements in the biomass bottom ash leachate compared to regulatory limits.

Element	BBA, mg/kg	Maximum Limits, mg/kg
Ba	0.182 ± 0.005	17
Cd	0.002 ± 0.001	0.009
Cr	0.002 ± 0.001	0.5
Mo	0.001 ± 0.001	0.5
Ni	0.009 ± 0.001	0.4
Pb	0.001 ± 0.001	0.5
Se	0.002 ± 0.001	0.007
V	0.003 ± 0.001	1.3
Zn	0.012 ± 0.001	1.2
As	0.002 ± 0.001	0.5
Cu	0.009 ± 0.001	2
Hg		0.01
Sb	0.001 ± 0.001	0.06
Chloride	134 ± 3	800
Sulphates	86 ± 3	377

The concentrations of pollutant elements present in the biomass bottom ash leachate are lower than the maximum values allowed by Spanish-European regulations [36]. Furthermore, it should be noted that the pre-coating of the ashes by bitumen and the formation of mastic will drastically reduce the leaching of these chemical elements.

Based on the results of the physical and chemical characterisation of the ashes, it can be stated that the biomass bottom ash has suitable properties for use as a filler in bituminous mixtures.

3.3.2. Life Cycle Assessment of Biomass Bottom Ash Compared to Commercial Filler

Once the physical and chemical properties of the biomass bottom ash had been evaluated and its suitability for use as a filler in bituminous mixtures had been determined, the environmental impacts of processing the ash to obtain a marketable filler were determined. These environmental impacts were compared with those caused by the processing of cement, lime, or limestone filler.

It should be noted that one of the most commonly used factors to evaluate the environmental cost of a process is global warming. This factor is measured in kilograms of carbon dioxide equivalent. Therefore, Figure 3.4 shows the equivalent CO₂ emissions produced by the processing of the four materials detailed.

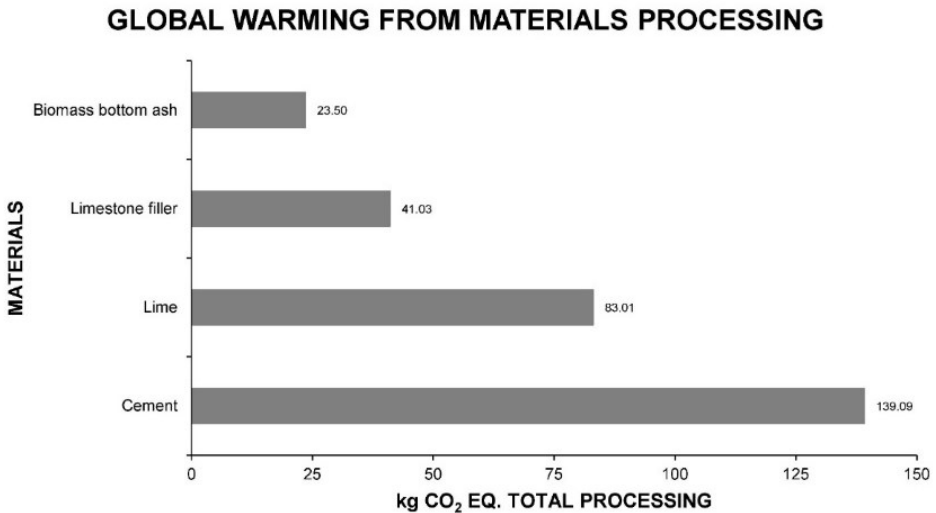


Figure 3.4. Global warming emissions in kilograms of CO₂ equivalent from the processing of cement, lime, limestone filler, and biomass bottom ash.

As expected, CO₂ emissions from cement production are much higher than those produced by the processing of other materials. Lime, in turn, produces significant CO₂ emissions, much higher than those produced by limestone filler or biomass bottom ash. The higher CO₂ emissions from lime and cement are mainly due to the use of high temperatures to obtain the final material and the need for an adequate milling process after this process. The furnaces in which the detailed material is obtained are fuelled

in most cases by fossil fuels, producing significant CO₂ emissions. In turn, the processing of biomass bottom ash is the process that produces the lowest CO₂ emissions, since, unlike the processing of limestone filler, no extraction stage of the material is necessary.

To better understand the differences in CO₂ emissions produced by the processing of the four materials, the CO₂ emissions per stage of the processes discussed are shown in Figure 3.5.

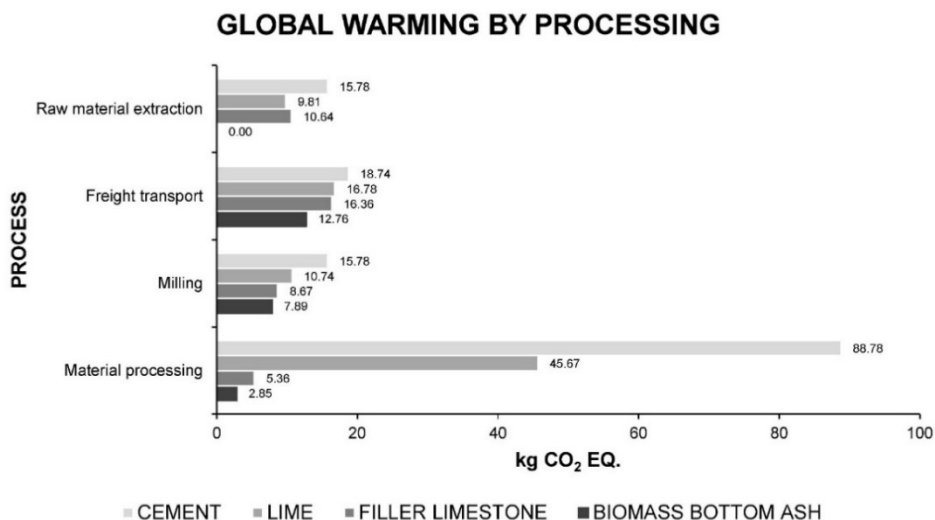


Figure 3.5. Global warming emissions in kilograms of CO₂ equivalent per stage of cement, lime, limestone filler, and biomass bottom ash processing.

As can be seen in Figure 6.5, the first stage of material extraction is nil for biomass bottom ash, as it is a by-product of the industry and no operations are necessary to obtain the raw material. In turn, the emissions produced at this stage by limestone filler and lime are very similar, as the starting raw material is practically the same and the same pollution is produced. Emissions from cement at the raw material extraction stage are higher than those of the other materials, due to the fact that the strength of the siliceous rocks used is greater and a greater energy input is necessary for their extraction.

Something similar occurs in the freight transport stage, where the lower CO₂ emissions in the transport of biomass bottom ash from the quarry to the processing plant should be highlighted. This is due to the fact that the other

materials (cement, lime, and limestone filler) are transported in large blocks of material, unlike biomass bottom ash, which already has a smaller particle size. Consequently, it is possible to transport more ash than raw materials for lime, cement, or limestone filler in the same volume, reducing the CO₂ emissions produced by vehicles.

In the milling stage, the emissions produced by lime and limestone filler are similar, since, as mentioned above, the raw material is the same. On the other hand, the mechanical strength of the biomass bottom ash evaluated is lower, so the energy required for the process is lower and, consequently, so are the emissions. Similarly, for cement, the siliceous rocks used have a higher strength and therefore the CO₂ emissions are higher.

Finally, the processing stage is where the biggest differences occur between the four materials. At this stage, the emissions of biomass bottom ash and limestone filler are similar, as only final treatments and packaging are carried out. On the other hand, lime and cement, once the raw materials have been ground and mixed in the exact proportion, must undergo a high temperature process, hence the substantial increase in CO₂ emissions. Cement is the material that produces the highest emissions at this stage, mainly due to the greater complexity of the process and the higher temperatures that must be reached.

The SimaPro software, in addition to the CO₂ emissions influencing global warming, also allows the measurement of a number of other environmental effects that are of interest for assessing the environmental benefits of processing biomass bottom ash. These environmental conditions for the four materials under study are described in Table 3.5.

Table 3.5. Environmental impacts associated with the processing of cement, lime, and limestone filler compared to the processing of biomass bottom ash for use as a filler.

Impact Category	Unit	Cement	Lime	Limestone Filler	BBA
Abiotic depletion	kg Sb eq.	1.923	0.424	0.182	0.148
Acidification	kg SO ₂ eq.	1.737	0.319	0.124	0.086
Eutrophication	kg PO ₄ eq.	0.529	0.187	0.032	0.022
Human toxicity	kg 1.4-DB eq.	125.631	224.628	13.462	10.886
Fresh water aquatic ecotox.	kg 1.4-DB eq.	68.846	20.821	3.342	2.798
Marine aquatic ecotoxicity	kg 1.4-DB eq.	148752.881	42767.815	7079.377	5979.543
Terrestrial ecotoxicity	kg 1.4-DB eq.	1.361	0.324	0.049	0.043

Photochemical oxidation	kg C ₂ H ₄ eq.	0.065	0.020	0.006	0.005
-------------------------	--------------------------------------	-------	-------	-------	-------

The units of the different environmental impacts correspond to kilogram equivalents of the element or chemical compound indicated, where DB is equal to dichlorobenzene. As can be seen in Table 6.5, in all cases—i.e., for all environmental effects—the emissions studied are lower for the processing of biomass bottom ash. Therefore, these data together with the CO₂ emissions corroborate the environmental advantages of ash processing compared to commercial materials.

However, for a better graphical understanding of the results, Figure 6.6 shows the emissions as a percentage of the total for each of the materials according to the conditions shown in Table 3.5.

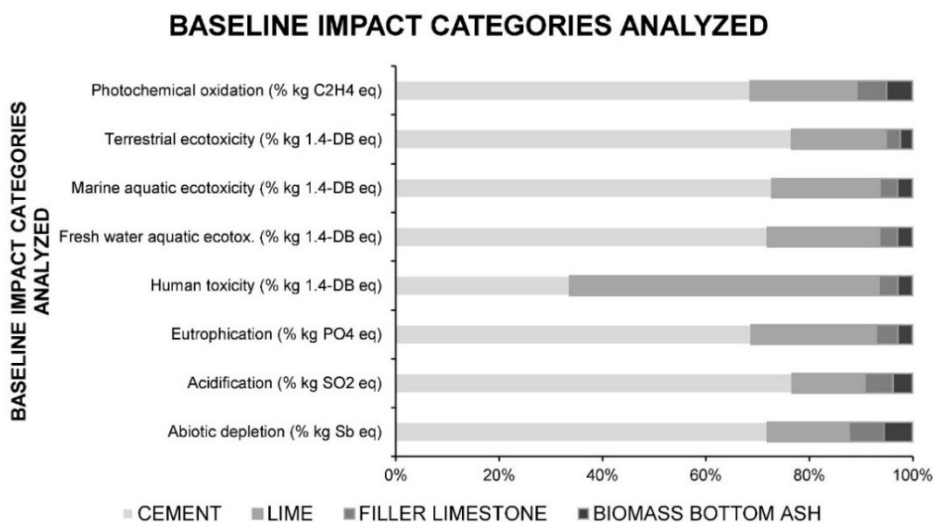


Figure 3.6. Emission percentages of various impacts for cement, lime, limestone filler, and biomass bottom ash.

Figure 6.6 clearly shows the decrease in emissions, for all impacts associated with the processing, of biomass bottom ash compared to the other materials. More specifically, and because different authors have stated that biomass bottom ash has cementitious characteristics, it can be seen that the decrease in the emissions of ash with respect to cement are considerable. At the same time, it could be stated that ash emissions are similar to those

of limestone filler; however, the difference between these emissions are notable, even though they are not as high as with cement. Furthermore, limestone filler is an inert filler, i.e., it does not contribute any cementitious characteristics to the bituminous mixture and, therefore, it will not achieve the strength of the final product as biomass bottom ash does.

In short, and in view of the results obtained from the comparison of emissions from the process of obtaining cement, lime, limestone filler, and biomass bottom ash, it can be stated that the use of ash produces a considerable reduction in emissions and in different impacts.

3.4. Conclusions

The tests carried out and the methodology followed in the present investigation led to a series of partial conclusions, which are detailed below:

- The biomass bottom ash has a low percentage of organic matter, with mainly the chemical elements potassium, calcium, silicon, magnesium, and phosphorus. There is also sulphur and chlorine, which were evaluated in the leachate test.
- The main chemical compounds in biomass bottom ash are silicates, potassium carbonate, sylvite, and arcanite. These elements seem to be responsible for the cementitious characteristics mentioned by several researchers.
- Biomass bottom ash has a particle size after processing suitable for use as a filler in bituminous mixtures, showing a particle density similar to that of a commercial material.
- The bulk density in Kerosene, which is adequate according to regulations but slightly lower than that of a commercial filler, reflects the high specific surface area of the biomass bottom ash. This higher specific surface area will result in a higher percentage of bitumen and, consequently, a higher quality mastic. At the same time, the ashes do not exhibit plasticity.
- The leachate test carried out on biomass bottom ash showed a lower concentration of the polluting chemical elements than the maximum limits set by the regulations.
- The CO₂ emissions produced by the processing of biomass bottom ash compared to a commercial limestone filler are about 40 % lower. Compared to lime and cement, there is an emission reduction of about 70 % and 80 %, respectively.
- The other environmental effects studied in this research show how the lowest emissions are produced by the processing of biomass bottom ash compared to cement, lime, or limestone filler.

Based on these partial conclusions, it can be stated that the use of biomass bottom ash as a filler in bituminous mixtures is technically possible and that there is also a considerable reduction in the environmental impact of its processing compared to other materials such as limestone filler, lime, or cement. Therefore, this paper is essential for future researchers wishing to develop bituminous mixtures with biomass bottom ash as a filler, because

it characterises in depth this waste in different areas and detects those critical points where special attention should be paid, primarily the higher specific surface area of the ashes that allow a higher percentage of bitumen absorption, as the other properties are similar to those obtained with commercial materials. In turn, it should be noted that the use of currently unused waste avoids landfilling, avoids the extraction of new raw materials, and creates sustainable materials within the circular economy.

Author Contributions: Conceptualisation, F.A.C.-I., F.J.I.-G., J.M.T.-S. and J.S.-M.; methodology, F.A.C.-I., F.J.I.-G., J.M.T.-S. and J.S.-M.; software, J.M.T.-S. and J.S.-M.; validation, F.A.C.-I. and F.J.I.-G.; formal analysis, F.A.C.-I. and F.J.I.-G.; investigation, J.M.T.-S. and J.S.-M.; resources, F.A.C.-I.; data curation, F.J.I.-G.; writing—original draft preparation, J.S.-M.; writing—review and editing, J.M.T.-S.; visualisation, J.M.T.-S.; supervision, F.A.C.-I.; project administration, J.S.-M.; funding acquisition, F.A.C.-I. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research received no external funding.

Institutional Review Board Statement: Not applicable.

Informed Consent Statement: Not applicable.

Data Availability Statement: Data are contained within the article.

Acknowledgments: The technical and human support provided by CICT of Universidad de Jaén (UJA, MINECO, Junta de Andalucía, FEDER) is gratefully acknowledged.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

3.5. References

1. Bringezu, S.; Schütz, H.; Steger, S.; Baudisch, J. International comparison of resource use and its relation to economic growth: The development of total material requirement, direct material inputs and hidden flows and the structure of TMR. *Ecol. Econ.* **2004**, *51*, 97–124.
2. Cabrera, M.; Rosales, J.; Ayuso, J.; Estaire, J.; Agrela, F. Feasibility of using olive biomass bottom ash in the sub-bases of roads and rural paths. *Constr. Build. Mater.* **2018**, *181*, 266–275.
3. Moreno, F.; Rubio, M.C.; Martínez-Echevarria, M.J. Reuse of sludge from the decorative quartz industry in hot bituminous mixes. *Constr. Build. Mater.* **2011**, *25*, 2465–2471.
4. Mantalovas, K.; Di Mino, G.; Jimenez Del Barco Carrion, A.; Keijzer, E.; Kalman, B.; Parry, T.; Lo Presti, D. European National Road Authorities and Circular Economy: An Insight into Their Approaches. *Sustainability* **2020**, *12*, 7160.
5. Dimter, S.; Šimun, M.; Zagvozda, M.; Rukavina, T. Laboratory Evaluation of the Properties of Asphalt Mixture with Wood Ash Filler. *Materials* **2021**, *14*, 575.
6. Terrones-Saeta, J.M.; Iglesias-Godino, F.J.; Corpas-Iglesias, F.A.; Martínez-García, C. Study of the Incorporation of Ladle Furnace Slag in the Manufacture of Cold In-Place Recycling with Bitumen Emulsion. *Materials* **2020**, *13*, 4765.
7. Terrones-Saeta, J.M.; Suárez-Macías, J.; Iglesias-Godino, F.J.; Corpas-Iglesias, F.A. Development of High Resistance Hot Mix Asphalt with Electric Arc Furnace Slag, Ladle Furnace Slag, and Cellulose Fibers from the Papermaking Industry. *Appl. Sci.* **2021**, *11*, 399.
8. Terrones-Saeta, J.M.; Suárez-Macías, J.; Iglesias-Godino, F.J.; Corpas-Iglesias, F.A. Evaluation of the Use of Electric Arc Furnace Slag and Ladle Furnace Slag in Stone Mastic Asphalt Mixes with Discarded Cellulose Fibers from the Papermaking Industry. *Metals* **2020**, *10*, 1548.
9. Morales Fournier, J.; Acosta Álvarez, D.; Alonso Aenlle, A.; Tenza-Abril, A.J.; Ivorra, S. Combining Reclaimed Asphalt Pavement (RAP) and Recycled Concrete Aggregate (RCA) from Cuba to Obtain a Coarse Aggregate Fraction. *Sustainability* **2020**, *12*, 5356.
10. Vandewalle, D.; Antunes, V.; Neves, J.; Freire, A.C. Assessment of Eco-Friendly Pavement Construction and Maintenance Using Multi-Recycled RAP Mixtures. *Recycling* **2020**, *5*, 10–17.
11. Xu, X.; Leng, Z.; Lan, J.; Wang, W.; Yu, J.; Bai, Y.; Sreeram, A.; Hu, J. Sustainable Practice in Pavement Engineering through Value-Added Collective Recycling of Waste Plastic and Waste Tyre Rubber. *Engineering* **2020**, doi:10.1016/j.eng.2020.08.020.
12. Saberian, M.; Li, J.; Boroujeni, M.; Law, D.; Li, C.Q. Application of demolition wastes mixed with crushed glass and crumb rubber in pavement base/subbase. *Resour. Conserv. Recycl.* **2020**, *156*, 104722.
13. Gautam, L.; Jain, J.K.; Kalla, P.; Choudhary, S. A review on the utilization of ceramic waste in sustainable construction products. *Mater. Today Proc.* **2020**, doi:10.1016/j.matpr.2020.10.829.
14. Moreno-Navarro, F.; Sol, M.; Rubio-Gámez, M.C.; Ramírez, A. Reuse of thermal power plant slag in hot bituminous mixes. *Constr. Build. Mater.* **2013**, *49*, 144–150.
15. James, A.; Thring, R.; Helle, S.; Ghuman, H. Ash Management Review – Applications of Biomass Bottom Ash. *Energies* **2012**, *5*, 3856–3873.
16. Wang, Z.; Bui, Q.; Zhang, B.; Pham, T.L.H. Biomass energy production and its impacts on the ecological footprint: An investigation of the G7 countries. *Sci. Total Environ.* **2020**, *743*, 140741.

17. Babich, I.V.; van der Hulst, M.; Lefferts, L.; Moulijn, J.A.; O'Connor, P.; Seshan, K. Catalytic pyrolysis of microalgae to high-quality liquid bio-fuels. *Biomass Bioenergy* **2011**, *35*, 3199–3207.
18. Besel, S. *Biomass: Gasification*; IDEA (Institute for the Diversification and Saving of Energy): Madrid, Spain; 2007; pp. 7–11.
19. Capros, P.; Mantzos, L.; Tasios, N.; De Vita, A.; Kouvaritakis, N. *EU Energy Trends to 2030: Update 2009*; Publications Office of the European Union, Luxembourg, 2010; ISBN 9279161911.
20. Figueroa Luque, E. Estudio Técnico-Económico para la Implantación de Una Planta de Generación de Energía Eléctrica a Partir de Biomasa en Andalucía. Master's Thesis, Escuela Superior de Ingenieros, Universidad de Sevilla, Sevilla, Spain, 2013.
21. Nogués, S.; Fernando; Galindo García, F.; Rezeau, D.A. *Energía de la Biomasa II (Energías Renovables)*; Prensas de la Universidad de Zaragoza: 2010; ISBN 978-84-15031-01-7.
22. García Calvo, J.L.; Hidalgo, A.; Alonso, M.C.; Luxán, M.P.; Fernández Luco, L. Characterization of Waste from Biomass Combustion Processes, Viability of Use as Construction Materials. In Proceedings of the XI National Congress of Materials, Zaragoza, Spain; 13–17 December 2010.
23. Rajamma, R.; Ball, R.J.; Tarelho, L.A.C.; Allen, G.C.; Labrincha, J.A.; Ferreira, V.M. Characterisation and use of biomass fly ash in cement-based materials. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *172*, 1049–1060.
24. Carrasco, B.; Cruz, N.; Terrados, J.; Corpas, F.A.; Pérez, L. An evaluation of bottom ash from plant biomass as a replacement for cement in building blocks. *Fuel* **2014**, *118*, 272–280.
25. Rosúa, J.M.; Pasadas, M. Biomass potential in Andalusia, from grapevines, olives, fruit trees and poplar, for providing heating in homes. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2012**, *16*, 4190–4195.
26. Assad Munawar, M.; Hussain Khoja, A.; Hassan, M.; Liaquat, R.; Raza Naqvi, S.; Taqi Mehran, M.; Abdullah, A.; Saleem, F. Biomass ash characterization, fusion analysis and its application in catalytic decomposition of methane. *Fuel* **2021**, *285*, 119107.
27. Fořt, J.; Šál, J.; Ševčík, R.; Doleželová, M.; Keppert, M.; Jerman, M.; Záleská, M.; Stehel, V.; Černý, R. Biomass fly ash as an alternative to coal fly ash in blended cements: Functional aspects. *Constr. Build. Mater.* **2021**, *271*, 121544.
28. Omran, A.; Soliman, N.; Xie, A.; Davidenko, T.; Tagnit-Hamou, A. Field trials with concrete incorporating biomass-fly ash. *Constr. Build. Mater.* **2018**, *186*, 660–669.
29. Carrillo-Beltran, R.; Corpas-Iglesias, F.A.; Terrones-Saeta, J.M.; Bertoya-Sol, M. New geopolymers from industrial by-products: Olive biomass fly ash and chamotte as raw materials. *Constr. Build. Mater.* **2021**, *272*, 121924.
30. Ondrasek, G.; Zovko, M.; Kranjčec, F.; Savić, R.; Romić, D.; Rengel, Z. Wood biomass fly ash ameliorates acidic, low-nutrient hydromorphic soil & reduces metal accumulation in maize. *J. Clean. Prod.* **2021**, *283*, 124650.
31. Liang, G.; Li, Y.; Yang, C.; Zi, C.; Zhang, Y.; Hu, X.; Zhao, W. Production of biosilica nanoparticles from biomass power plant fly ash. *Waste Manag.* **2020**, *105*, 8–17.
32. Hinojosa, M.J.R.; Galvín, A.P.; Agrela, F.; Perianes, M.; Barbudo, A. Potential use of biomass bottom ash as alternative construction material: Conflictive chemical parameters according to technical regulations. *Fuel* **2014**, *128*, 248–259.
33. Rosales, J.; Beltrán, M.G.; Cabrera, M.; Velasco, A.; Agrela, F. Feasible Use of Biomass Bottom Ash as Addition in the Manufacture of Lightweight Recycled Concrete. *Waste Biomass Valoriz.* **2016**, *7*, 953–963.

34. Beltrán, M.G.; Agrela, F.; Barbudo, A.; Ayuso, J.; Ramírez, A. Mechanical and durability properties of concretes manufactured with biomass bottom ash and recycled coarse aggregates. *Constr. Build. Mater.* **2014**, *72*, 231–238.
35. Cabrera, M.; Agrela, F.; Ayuso, J.; Galvin, A.P.; Rosales, J. Feasible use of biomass bottom ash in the manufacture of cement treated recycled materials. *Mater. Struct. Constr.* **2016**, *49*, 3227–3238.
36. Consideraciones Medioambientales. CEDEX. Available online: <http://www.cedexmateriales.es/catalogo-de-residuos/25/escorias-de-aceria-de-horno-de-arco-electrico/56/consideraciones-medioambientales.html> (accessed on 19 March 2021).

4. Desarrollo de firmes reciclados in situ con emulsión bituminosa y cenizas de fondo de biomasa

“Suárez-Macías, J.; Terrones-Saeta, J.M.; Iglesias-Godino, F.J.; Corpas-Iglesias, F.A. Development of Cold In-Place Recycling with Bitumen Emulsion and Biomass Bottom Ash. *Crystals* 2021, 11, 384. <https://doi.org/10.3390/cryst11040384>”

Resumen

La generación de energía a partir de biomasa es una de las fuentes de energía más prometedoras que existen en la actualidad. No obstante, esta industria posee una serie de residuos que derivan de su actividad, cenizas volantes de biomasa y cenizas de fondo de biomasa principalmente. Las cenizas de fondo de biomasa son un residuo sin uso en la actualidad y que, en la mayoría de los casos, son depositadas en vertedero. A su vez, la construcción de carreteras es una de las actividades que mayor contaminación produce, ya que es demandadora de ingentes cantidades de materias primas. Por ello, en esta investigación se propone el uso de las cenizas de fondo de biomasa, de forma inalterada, para la conformación de firmes reciclados in situ con emulsión bituminosa. Este tipo de mezcla, muy

sostenible debido al uso de un alto porcentaje de residuos, se conformó con pavimento asfáltico reciclado, cenizas de fondo de biomasa, agua y emulsión bituminosa. Para ello, se analizó la granulometría de los materiales, se realizaron diferentes mezclas bituminosas con porcentajes variables de emulsión y agua, y se analizaron las propiedades mecánicas de las mezclas. A su vez, se conformó el mismo tipo de mezcla con pavimento asfáltico reciclado y árido calizo comercial, con el fin de comparar los resultados. Los ensayos reflejaron un mejor comportamiento mecánico de las mezclas bituminosas conformadas con cenizas de fondo de biomasa, manteniendo unas propiedades físicas similares a las mezclas convencionales. En definitiva, se confirmó que la realización de este tipo de mezcla con cenizas de fondo de biomasa era viable, creando materiales sostenibles que reutilizan residuos sin uso actualmente y evita la deposición de los mismos en vertedero.

Palabras claves

Cenizas de fondo de biomasa; generación de energía; residuos de la generación de energía; pavimento asfáltico reciclado; reciclado in situ con emulsión bituminosa; filler; economía circular; construcción sostenible.

4.1. Introducción

El desarrollo del bienestar de la población ha propiciado un consumo importante de los recursos naturales y una gran afección ambiental [1]. No obstante, este desarrollo ha proporcionado cuantiosos beneficios para la sociedad, por lo que deben buscarse nuevas formas de satisfacer las necesidades de la población y minimizar el impacto ambiental [2].

En todos los sectores se producen importantes afecciones ambientales [3]. En concreto, el sector de la construcción es uno de los que mayor impacto ambiental desarrolla. Este hecho se debe a las ingentes cantidades de materias primas que consume, los procesos de producción poco optimizados y a las elevadas emisiones de gases de efecto invernadero [4]. En especial, la construcción de carreteras exige materiales de elevada calidad para infraestructuras de grandes dimensiones y longitud. No obstante, las carreteras suponen nexos de comunicación imprescindibles para la población, ya que suponen el desarrollo económico de una nación y evitan el aislamiento de la población. Por ello, es necesario el desarrollo de nuevos materiales para la construcción de las carreteras, más

concretamente, para las mezclas bituminosas que suponen el elemento de mayor coste, ambiental y económico [5].

En línea con lo comentado se han desarrollado diversas investigaciones en las que se utilizan procesos más optimizados de conformación de mezclas bituminosas o se incorporan subproductos industriales como sustitutos de las materias primas convencionales [6]. El aprovechamiento de los residuos industriales para la fabricación de mezclas bituminosas posee diversas ventajas, por una parte, se evita la extracción de nuevas materias primas; por otra parte, se reduce las emisiones de gases de efecto invernadero y la afección ambiental, al evitarse al reducir el porcentaje de materiales vírgenes; y a su vez, se evita la deposición en vertedero de los residuos industriales proporcionándoles una nueva vida

Por ello, son diversas las investigaciones en las que se han utilizado residuos en mezclas bituminosas. Algunos de los residuos utilizados fueron las escorias de horno de arco eléctrico [7-9], las escorias de horno cuchara [10,11], las cenizas volantes [12], los neumáticos fuera de uso [13], el vidrio reciclado [14], el hormigón reciclado, etc. En la mayoría de los casos se consiguieron propiedades aceptables de las mezclas bituminosas conformadas, gracias al estudio exhaustivo de los residuos y su caracterización física, química y mecánica.

En línea con lo comentado, la producción de energía eléctrica y térmica con el uso de biomasa supone actualmente un 14 % del suministro energético total [16], ya que en los últimos años se ha producido un aumento en los procesos implantados que utilizan biomasa [17]. Además, se espera que en los próximos años su importancia en el suministro energético mundial aumente progresivamente, considerándose una de las fuentes de energía renovables más prometedoras [18,19]. No obstante, este tipo de energía también posee desventajas que deben ser subsanadas para poder obtener un desarrollo más sostenible. Una de las desventajas principales es la producción de residuos. Los residuos producidos son de dos tipos principalmente, cenizas volantes de biomasa y cenizas de fondo de biomasa [20]. Las cenizas volantes se producen en el filtrado de gases producidos en la combustión de la biomasa. En consecuencia, estas cenizas presentan una alta proporción de óxidos, por lo que han sido utilizadas en diferentes investigaciones para diversos fines. Por ejemplo, las cenizas volantes de biomasa se han utilizado como sustituto parcial del cemento [21], como aditivo al hormigón [22], para el desarrollo de geopolímeros [23] e incluso

para nanotecnología [24]. Por otra parte, las cenizas de fondo de biomasa son el residuo que se obtiene directamente de la parrilla del horno de combustión de biomasa. A diferencia de las cenizas volantes, las cenizas de fondo de biomasa han tenido poco uso en nuevos materiales. En la mayoría de los casos su destino es la deposición en vertedero o el vertido en caminos de baja calidad. Cabe destacar, que tanto las cenizas volantes como las cenizas de fondo de biomasa poseen características químicas, físicas y mecánicas diferentes dependiendo de la biomasa utilizada [25,26]. Por lo que el estudio para la utilización de estas cenizas debe ser individual para cada tipo de biomasa, analizando los principales puntos críticos que determinarán la viabilidad de su uso para un material específico. Los principales puntos críticos son la granulometría, la densidad, la existencia de metales pesados, la existencia de elementos contaminantes, el porcentaje de materia orgánica y la determinación de la presencia de compuestos químicos expansivos.

En base a lo comentado, y tomando como premisas fundamentales la reducción de extracción de materias primas en la construcción de carreteras y el aprovechamiento de las cenizas de fondo de biomasa [27], en esta investigación se desarrollan mezclas bituminosas con cenizas de fondo de biomasa procedentes de la combustión de cáscara de almendra y alpeorujo. La mezcla bituminosa desarrollada es un pavimento asfáltico reciclado in situ con emulsión bituminosa [28]. Este tipo de mezcla posee ventajas ambientales importantes frente a otro tipo de mezclas, por una parte, utiliza como árido el firme fresado y envejecido que existe en la carretera; por otra parte, el conformado de la mezcla se realiza a temperatura ambiente gracias a la utilización de emulsión bituminosas: además, todas las operaciones (fresado del pavimento, conformado de la mezcla bituminosa, extendido y compactado) se realizan directamente en la infraestructura en poco tiempo; en consecuencia, el transporte del pavimento asfáltico reciclado hasta la planta de mezclado no existe y por lo tanto las emisiones de gases de efecto invernadero; finalmente, cabe destacar la alta seguridad de esta técnica para los trabajadores y la baja influencia al tráfico.

Las cenizas de fondo de biomasa en este tipo de mezcla, firmes reciclado in situ con emulsión bituminosa, desarrolla dos funciones principalmente: corregir la granulometría del firme fresado aportando la fracción fina del árido, ya que usualmente el firme fresado posee baja proporción de árido fino y filler; por otra parte, aportar propiedades cementantes a la mezcla de

agua y emulsión bituminosa, desarrollando mejores características mecánicas. Estas propiedades cementantes de las cenizas de fondo de biomasa derivan directamente de su composición química y han sido corroboradas por diferentes autores [29,30].

Por lo tanto, para el desarrollo de esta investigación se caracterizó física y químicamente las cenizas de fondo de biomasa, así como el pavimento asfáltico reciclado (RAP). Posteriormente, se conformaron diferentes mezclas bituminosas con pavimento asfáltico reciclado y cenizas de fondo de biomasa, y porcentajes variables de agua de preenvuelta y emulsión bituminosa. Las probetas fueron ensayadas para determinar sus propiedades físicas, así como su resistencia a compresión simple. Además, los resultados se compararon con los obtenidos con un mismo tipo mezcla conformada con árido calizo, usual en este tipo de técnicas. Los resultados mostraron un aumento de la resistencia en las mezclas fabricadas con cenizas de fondo de biomasa en comparación con las mezclas conformadas con árido calizo, manteniendo unas propiedades físicas similares y aceptables por la normativa. En definitiva, pudo comprobarse que la adición de cenizas de fondo de biomasa al pavimento asfáltico reciclado para la conformación de firmes reciclados in situ con emulsión bituminosa produce una mezcla bituminosa de calidad, con propiedades aceptables por la normativa y con un porcentaje elevado de residuos. Es decir, se obtiene un material sostenible para la construcción de carreteras.

4.2. Materiales y Metodología

En este apartado se describen los materiales utilizados en esta investigación, así como los ensayos realizados para evaluar las mezclas bituminosas conformadas con pavimento asfáltico reciclado (RAP) y cenizas de fondo de biomasa (BBA).

4.2.1. Materiales

Los materiales utilizados en esta investigación corresponden principalmente a residuos o subproductos industriales. A su vez, para evaluar la calidad de la incorporación de los residuos se han utilizado materiales comerciales como el árido calizo. De esta forma, puede comprobarse las ventajas que pueden conseguirse en las mezclas bituminosas conformadas con la utilización de las cenizas de fondo de biomasa.

Los materiales utilizados, residuos o materiales comerciales, fueron utilizados de forma inalterada. Es decir, los productos fueron tomados directamente de la industria productora para evaluar sus características físicas y químicas sin ningún tipo de tratamiento.

Cabe destacar que todos los materiales fueron secados a la temperatura de 105 ± 2 °C durante 24 horas para eliminar la humedad. Este proceso sencillo de realizar a nivel industrial se ejecutó a nivel de laboratorio con el único fin de reducir las variables que podrían influir en los resultados de los ensayos. No obstante, la existencia de humedad en los materiales no perjudicaría el producto final, simplemente tendría que tenerse en cuenta para realizar una correcta dosificación de los materiales.

A su vez, las cenizas de fondo de biomasa utilizadas, que es el subproducto principal de esta investigación, fueron analizadas a lo largo del tiempo. Los análisis químicos y físicos realizados en diferentes lotes producción reflejaron la inalterabilidad de las propiedades mencionadas, por lo que las características se mantenían en diferentes lotes de producción. Este hecho es esencial, ya que para la utilización de un residuo es imprescindible que sus propiedades sean inalterables. Sino fuera así, se crearía un producto de mayor o menor calidad dependiendo del lote de producción, como sucede por ejemplo con los lodos de depuración.

En los sucesivos apartados se describen los materiales utilizados describiendo su procedencia y características generales.

4.2.1.1. Cenizas de fondo de biomasa (BBA)

Las cenizas de fondo de bioma analizadas, como se ha comentado anteriormente, corresponden al residuo de la industria de generación de energía a partir de la combustión de cáscara de almendra y alpeorujo. Estas cenizas de fondo de biomasa son producidas en las industrias de la región de Andalucía, España. En estas industrias se produce la combustión de diferentes tipos de biomasa relacionadas principalmente con la el sector de la agricultura. En este caso en concreto la biomasa utilizada deriva de la combustión de la cáscara de almendra y el alpeorujo.

La muestra fue tomada directamente de la industria productora sin alterar, es decir, la muestra contenía todos los tamaños de partícula que se producen en la industria. Esta muestra fue secada según el procedimiento descrito anteriormente y fue utilizada para los diferentes ensayos que se detallan en la metodología. La preparación de las cenizas de fondo de biomasa para los diferentes ensayos se detalla en la metodología.

4.2.1.2. Pavimento asfáltico reciclado (RAP)

El pavimento asfáltico reciclado pertenece a la carretera que une las localidades de Linares y Bailen, en territorio español. Este firme presentaba claros síntomas de envejecimiento, ya que existían en la superficie fisuras en tramas irregulares. Este tipo de defecto representa la pérdida de la parte volátil y elástica del betún por el paso del tiempo y, en consecuencia, la pérdida de la resistencia ante las cargas repetidas de tracción.

Este firme fue fresado con maquinaria similar a la que se utilizaría en la ejecución del pavimento asfáltico reciclado en frío con emulsión bituminosa para realizar los ensayos de laboratorio lo más fidedignamente posible. La muestra del firme fresado fue llevada a laboratorio para realizar los posteriores ensayos que se detallan en la metodología.

4.2.1.3. Emulsión bituminosa

La emulsión bituminosa empleada en esta investigación es una emulsión de rotura lenta catiónica, denomina según la normativa europea C60B5 REC. Este tipo de emulsión de rotura lenta es muy apropiada para firmes reciclados, ya que su mayor tiempo de rotura hace posible la envuelta de los áridos más finos. Debe tenerse en cuenta que en función del tamaño de árido la emulsión utilizada será diferente, es decir, mezclas bituminosas con

mayor proporción de árido grueso utilizarán emulsiones bituminosas de rotura más rápida que las mezclas bituminosas con alta proporción de árido fino. A su vez, es necesario mencionar que una emulsión bituminosa es una suspensión de betún en agua. La emulsión de estos dos materiales inmiscibles se consigue gracias a un procedimiento adecuado de fabricación y al uso de emulgentes. Según la naturaleza del emulgente la emulsión tendrá mayor o menor compatibilidad con el árido. Por lo tanto, la emulsión en contacto con el árido debe romper, es decir, producir la separación del betún y el agua. El betún queda adherido a los áridos produciéndose su envuelta y el agua se evapora por procesos naturales. Por lo tanto, la ventaja adicional y principal de esta técnica es que se puede realizar a temperatura ambiente sin la necesidad de la conformación a altas temperaturas. En este caso en concreto se utilizó una emulsión catiónica lenta compatible con el pavimento asfáltico reciclado, así como con las cenizas de fondo de biomasa empleadas.

Para mayor detalle en la Tabla 4.1 se detalla las características técnicas de la emulsión bituminosa empleada.

Tabla 4.1. Ficha técnica de la emulsión bituminosa C60B5 REC.

Características	Unidad	Norma	Min.	Max.
Emulsión original				
Polaridad de las partículas	-	UNE EN 1430	Positive	
Índice de rotura	g	UNE EN 13075-1	170	
Contenido de ligante por cont. de agua	%	UNE EN 12846-1	58	62
Tiempo de fluencia (2 mm, 40 °C)	s	UNE EN 12846	15	70
Residuo de tamizado (0.5 mm)	%	UNE EN 1429	-	0,10
Sedimentación (7 días)	%	UNE EN 12847	-	10
Adhesividad	%	UNE EN 13614	90	-
Residuo por destilación (UNE EN 1431)				
Penetración (25 °C; 100 g; 5 s)	0,1 mm	UNE EN 1426	-	270
Punto de reblandecimiento	°C	UNE EN 1427	35	-
Residuo por evaporación (UNE EN 13074-1)				
Penetración (25 °C; 100 g; 5 s)	0,1 mm	UNE EN 1426	-	330
Punto de reblandecimiento	°C	UNE EN 1427	35	-

Residuo por estabilización (UNE EN 13074-2)				
Penetración (25 °C; 100 g; 5 s)	0,1 mm	UNE EN 1426	-	270
Punto de reblandecimiento	°C	UNE EN 1427	35	-

4.2.1.4. Árido calizo

El árido calizo es un material usualmente empleado en firmes reciclado in situ con emulsión bituminosa para la corrección de la curva granulométrica. Este árido pertenece a la zona de Andalucía, España, al igual que los demás materiales.

El árido calizo deriva de rocas calizas. La caliza es una roca sedimentaria compuesta mayoritariamente por carbonato de calcio (CaCO_3), generalmente calcita, aunque frecuentemente presenta trazas de magnesita (MgCO_3) y otros carbonatos.

El árido calizo presenta una adecuada adhesividad con la emulsión bituminosa, así como con el betún. La densidad de las partículas del arido calizo empleado era de $2,73 \text{ Tn/m}^3$, presentando una densidad aparente en queroseno de $0,70 \text{ Tn/m}^3$. El índice de plasticidad era muy reducido, reflejando un valor menor 5. La resistencia del árido calizo es menor a la de un árido silíceo. No obstante, para el tipo de mezcla bituminosa desarrollada en esta investigación es adecuada.

4.2.2. Metodología

En la metodología detallada en la presente investigación se muestran los ensayos realizados para evaluar la aptitud de la utilización de las cenizas de fondo de biomasa como material de aporte para pavimentos asfálticos reciclados y la conformación de firmes reciclados in situ con emulsión bituminosa.

La metodología seguida es objetiva y secuencial, siendo recogida en la Orden Circular 8/2001 [31]. Esta norma española - europea, describe el procedimiento a seguir para la formulación de firmes reciclados in situ con emulsión bituminosa. Cabe destacar que, aunque esta normativa ha sido derogada, se ha utilizado en esta investigación porque se ha empleado en cientos de casos con éxito en España. Además, permite caracterizar adecuadamente las propiedades físicas y mecánicas, determinar con un alto grado de precisión la combinación óptima de materiales y evaluar correctamente las diferencias entre las mezclas realizadas con cenizas de fondo de biomasa y las realizadas con áridos calizos.

Primeramente, se caracterizó química y físicamente las cenizas de fondo de biomasa y el pavimento asfáltico reciclado. Seguidamente, se definió una combinación óptima de pavimento asfáltico reciclado y de cenizas de fondo de biomasa según el huso granulométrico establecido por la normativa mencionada. Cabe recordar que las cenizas de fondo de biomasa desarrollan en la mezcla bituminosa dos funciones diferentes, por una parte, corrigen la granulometría del pavimento asfáltico reciclado para aportar el árido fino, por otra parte, proporcionar la características cementantes de las cenizas de fondo biomasa para el aumento de la resistencia mecánica.

Posteriormente, se evaluó la compatibilidad de los áridos con la emulsión bituminosa empleada, así como la obtención de la máxima densidad de la mezcla. Esta mayor densidad corresponderá con una mayor resistencia mecánica. A su vez, se conformaron diferentes mezclas bituminosas con diversos porcentajes de emulsión y agua de preenvuelta, evaluando cuales eran los porcentajes óptimos que desarrollan la mayor resistencia mecánica de la mezcla bituminosa. Estos resultados se compararon con los obtenidos con mezclas bituminosas conformadas con pavimento asfáltico reciclado y árido calizas.

En los sucesivos apartados se describe en detalle cada una de las fases desarrolladas en esta investigación para mayor aclaración y para poder reproducir los resultados objetivamente.

4.2.2.1. Caracterización de los materiales iniciales

Primeramente, los materiales utilizados en esta investigación deben ser caracterizados química y físicamente. Estos materiales o subproductos son las cenizas de fondo de biomasa y el pavimento asfáltico reciclado.

El primero de los ensayos químicos realizados a las cenizas de fondo de biomasa fue el de análisis elemental. Este ensayo permite cuantificar el porcentaje de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre presente en la muestra. Para ello la muestra de cenizas de fondo de biomasa fue calcinada a la temperatura de 950 grados, analizando los gases que se producen en esta combustión.

Posteriormente, y debido a que las cenizas de biomasa son un material principalmente inorgánico, se realizó el ensayo de fluorescencia de rayos X. Este ensayo permite cuantificar los elementos químicos de mayor peso atómico existentes en la muestra.

Por último, se realizó el ensayo de lixiviados de las cenizas de fondo de biomasa estudiadas en la presente investigación según la norma UNE-EN 12457-3. El lixiviado obtenido en este ensayo fue analizado para determinar que las concentraciones de elementos potencialmente contaminantes eran inferiores a los límites establecidos por la norma [32]. Esto asegura que el uso de BBA en mezclas bituminosas para carreteras no producirá efectos negativos posteriores en el medio ambiente.

No obstante, cabe destacar que los elementos químicos poseen mayor o menor actividad, incluso poder contaminante, dependiendo del compuesto químico en el cual se encuentre combinados. Por lo tanto, es esencial determinar los compuestos químicos presentes en las cenizas de fondo de biomasa. Para ello, se ejecutó el ensayo de distracción de rayos X.

Una vez analizada la composición química de las cenizas de fondo de biomasa, se procedió a la determinación de sus propiedades físicas. El primero de los ensayos realizados fue el de densidad de las partículas, UNE-EN-1097- 7. Este ensayo es esencial para valorar si es necesaria la realización de correcciones volumétricas, debido a una densidad diferente a la de un árido convencional. A su vez, el ensayo de densidad aparente en queroseno, UNE-EN 1097-3, evalúa la superficie específica del material, así como si el material es o no pulverulento. Un material pulverulento presentará problemas en la dosificación del mismo en fábrica y absorberá porcentajes excesivos de ligante, por la densidad aparente debe encontrarse en unos límites establecidos. El índice de plasticidad determina la existencia de partículas arcillosas. Estas partículas pueden llegar a perjudicar al material final debido a problemas de expansividad, por lo que es deseable que el índice de plasticidad sea lo más reducido posible.

Cabe recordar, que las cenizas de fondo de biomasa poseen dos funciones diferentes en la mezcla bituminosa en estudio. Una de ellas es la corrección de la curva granulométrica del firme fresado. Por lo tanto, es esencial determinar la curva granulométrica de las cenizas de fondo de biomasa, UNE-EN 933-1. De esta forma, puede calcularse el porcentaje de combinación de las cenizas con el pavimento asfáltico reciclado para obtener una curva granulométrica formada con ambos materiales que este dentro del huso granulométrico definido por la mencionada norma.

El pavimento asfáltico reciclado fue igualmente evaluado a través de diferentes ensayos químicos, físicos y mecánicos. Primeramente, se analizó la curva granulométrica del firme fresado según la norma UNE-EN 933-1.

Posteriormente, se procedió a la separación del ligante de los áridos gruesos, áridos finos y filler, según la norma UNE-EN 12697-1. Una vez separados los diferentes materiales conformantes del pavimento asfáltico reciclado, se procedió a analizar el betún. Este ligante fue evaluado a través de los ensayos de penetración, norma UNE-EN 1426, y el ensayo de punto de reblandecimiento, norma UNE-EN 1427. Por otra parte, el árido grueso, el árido fino y el polvo mineral, de la mezcla bituminosa envejecida, fueron evaluados a través de diferentes ensayos físicos y mecánicos. El ensayo de resistencia a la fragmentación, norma UNE-EN 1097-2, se realizó al árido grueso del pavimento asfáltico reciclado con el fin de evaluar la resistencia del mismo. A su vez, se determinó el porcentaje de caras de fractura del árido, según la norma UNE-EN 933-5, y el índice de lasajas, norma UNE-EN 933-3. El árido fino del pavimento asfáltico reciclado fue caracterizado con el ensayo de equivalente de arena, norma UNE-EN 933-8, y el índice de plasticidad, UNE-EN ISO 17892-12, para determinar la presencia de partículas coloidales o arcillosas que pudieran perjudicar la nueva mezcla bituminosa conformada.

Con los ensayos realizados se valoró la viabilidad del empleo del pavimento asfáltico reciclado para la conformación de nuevas mezclas bituminosas, así como la utilidad de las cenizas de fondo de biomasa como aditivo.

4.2.2.2. Fabricación de las mezclas bituminosas y ensayos

Una vez analizados los materiales iniciales, se procedió a la conformación de diferentes mezclas bituminosas. Primeramente, y según las curvas granulométricas de las cenizas de fondo de biomasa y del filme reciclado, se obtuvo la combinación óptima de ambos materiales. Esta combinación óptima debe propiciar una curva granulométrica encuadrada dentro del huso granulométrico definido por la normativa detallada anteriormente para este tipo de mezcla bituminosa.

Con esta combinación óptima de materiales se procedió a la realización del ensayo Proctor Modificado, según la norma UNE 103501. El ensayo Proctor Modificado proporciona para un material determinado la humedad necesaria para la obtención de la densidad máxima de compactación. Esta humedad se denomina humedad óptima y coincide con el contenido teórico de fluidos (CTF) para esta investigación. El contenido teórico de fluidos sería el porcentaje de fluidos que debe adicionarse a la combinación de

pavimento asfáltico reciclado y cenizas de fondo de biomasa, siendo estos fluidos el agua de preenvuelta más la emulsión bituminosa.

No obstante, el contenido teórico de fluidos debe ser corregido en función de las propiedades de la emulsión, este nuevo porcentaje se denomina contenido óptimo de fluidos (COF). El contenido óptimo de fluidos se determina a través del ensayo de envuelta, norma NLT-389/00. Este ensayo se realiza con un porcentaje fijo de emulsión, 3 % sobre árido, y porcentajes variables de agua preenvuelta, desde el CTF hasta el CTF-2%. Según la envuelta conseguida se determina el porcentaje óptimo de fluidos, siendo este porcentaje óptimo de fluidos el utilizado posteriormente en las diferentes familias de mezclas bituminosas conformadas.

La normativa española establece que para este tipo de mezcla bituminosa el porcentaje de emulsión sobre árido debe estar entre el 2,5 % y el 4 % sobre árido. Por ello, se conformaron diferentes familias de mezclas bituminosas con pavimento asfáltico reciclado y cenizas de fondo de biomasa con porcentajes de emulsión entre el 2,5 % y el 4 %, con incrementos del 0,25 % y con porcentajes variables de agua de preenvuelta. El agua de preenvuelta fue igual a la diferencia entre el contenido óptimo de fluidos y el porcentaje de emulsión.

Las familias de mezclas bituminosas fueron conformadas según la norma NLT-161/98. Para ello se mezcló el pavimento asfáltico reciclado con las cenizas de fondo biomasa en la proporción determinada, adicionando posteriormente los porcentajes de agua y emulsión correspondientes para cada grupo de probetas. La mezcla resultante fue vertida en un molde normalizado para aplicar la carga de compactación. Esta carga consistió en una presión inicial de 1 MPa y posteriormente la aplicación de una carga de 21 MPa en un tiempo de 2 a 3 minutos. Finalmente, las probetas fueron desencontradas y sometidas al proceso de curado a la temperatura de 50 ± 2 °C durante al menos 3 días y hasta masa constante. Este proceso se realiza con el fin eliminar el agua de la emulsión y obtener las propiedades finales de la mezcla.

Posteriormente, se determinaron las propiedades físicas de las mezclas bituminosas conformadas de las diferentes familias. Estas propiedades son la densidad máxima según la norma UNE-EN 12697-5, la densidad aparente según la norma UNE-EN 12697-6 y el índice de huecos según la norma UNE-EN 12697-8. Seguidamente, las probetas de cada familia o grupo de muestras fueron separadas en dos grupos para estudiar el efecto del agua

en la mezcla bituminosa. Este ensayo se denomina ensayo de inmersión – compresión, según la norma NLT-162/00. Uno de los subgrupos de probetas de cada familia es sumergido en agua a una temperatura de $(49 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C})$ durante 4 días. El otro subgrupo de muestras es sometido a condiciones ambientales $(20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C})$. Finalmente, las probetas de los dos subgrupos de muestras, para cada familia, son sometidas al ensayo de resistencia a compresión simple según la norma NLT-161/98, determinando la influencia del agua en la resistencia de la mezcla bituminosa.

Cabe destacar que para determinar la calidad de la incorporación de las cenizas de fondo de biomasa para la conformación de firmes reciclados in situ con emulsión bituminosa, se realizaron también familias de mezclas bituminosas con pavimento asfáltico reciclado y árido calizo, en la misma proporción de combinación con el pavimento asfáltico reciclado que las cenizas de fondo de biomasa y con el mismo procedimiento descrito anteriormente. Estas probetas fueron también evaluadas física y mecánicamente a través de los ensayos mencionados anteriormente.

4.2.2.3. Determinación de la combinación óptima de materiales

Los resultados obtenidos de las diferentes familias de mezclas bituminosas fabricadas, con porcentajes variables emulsión y agua de preenvuelta, fueron analizados para determinar qué porcentaje de emulsión y agua producía la mayor resistencia mecánica y, a su vez, obtenía propiedades físicas aceptables según la normativa mencionada. Para ello, se representó gráficamente los valores de resistencia a compresión simple sin inmersión. De esta forma, fue fácilmente evaluable gráficamente cuál era el porcentaje de emulsión óptimo, siempre y cuando, este porcentaje obtuviera una resistencia a compresión simple con inmersión adecuada y unas propiedades físicas aceptables. Este proceso realizado para las mezclas bituminosas que incorporaban cenizas de fondo de biomasa se ejecutó igualmente para las mezclas bituminosas conformadas con árido calizo.

Determinado el porcentaje teórico de emulsión bituminosa, se volvieron a conformar probetas según el procedimiento descrito y se realizaron nuevamente los ensayos físicos y mecánicos mencionados.

Finalmente, los resultados de los ensayos ejecutados de las mezclas bituminosas con cenizas de fondo de biomasa y de árido calizo fueron comparados, mostrando objetivamente las ventajas de la incorporación las cenizas.

4.3. Resultados

En este apartado se muestran los resultados de los ensayos mencionados en la metodología y la discusión de los mismos.

4.3.1. Caracterización de los materiales iniciales

Como se ha detallado en la metodología, primeramente, se caracterizaron química y físicamente las cenizas de fondo de biomasa. El primero de los ensayos realizados fue el de análisis elemental, mostrando los resultados que se detallan en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2. Análisis elemental de las cenizas de fondo de biomasa.

Muestra	Nitrógeno, %	Carbono, %	Hidrógeno, %	Azufre, %
BBA	0,400 ± 0,008	4,410 ± 0,090	0,540 ± 0,001	0,000 ± 0,001

El ensayo de análisis elemental muestra unos reducidos porcentajes de azufre y nitrógeno. Este hecho es positivo, ya que estos elementos químicos son potencialmente contaminantes. Por otra parte, el reducido porcentaje de carbono e hidrógeno representa la inexistencia de materia orgánica, así como un reducido porcentaje de compuestos carbonatados o hidratados. Algo esperable teniendo en cuenta el proceso de producción del residuo.

El ensayo de análisis elemental reflejó que las cenizas de fondo de biomasa son un material principalmente inorgánico, por lo tanto, es esencial la realización del ensayo de fluorescencia de rayos X para la determinación los elementos químicos presentes. Los resultados de este ensayo se muestran en la Tabla 4.3.

Tabla 4.3. Fluorescencia de rayos X de las cenizas de fondo de biomasa.

Compuesto	Porcentaje en peso, %	Error
K ₂ O	45,2	0,25
CaO	8,98	0,14
SiO ₂	8,96	0,14
SO ₃	6,43	0,12
Cl	4,72	0,11
MgO	4,04	0,10
P ₂ O ₅	3,56	0,09
Al ₂ O ₃	1,64	0,06

Fe ₂ O ₃	0,864	0,0430
Na ₂ O	0,623	0,0310
ZnO	0,197	0,0098
TiO ₂	0,0728	0,0036
SrO	0,0533	0,0027
MnO	0,0312	0,0020
Rb ₂ O	0,0237	0,0037
NiO	0,0221	0,0016
CuO	0,0207	0,0021
Cr ₂ O ₃	0,0105	0,0020

Como puede observarse el elemento principal existente en la ceniza es el potasio, algo esperable si se tiene en cuenta que las cenizas proceden de la combustión de la cáscara de almendra y del alpeorujo. A su vez, aparecen otros elementos químicos como el calcio, el silicio, el magnesio, el fósforo y el aluminio. Estos elementos químicos son comunes en las cenizas de fondo de biomasa según han referenciado diferentes autores. Cabe destacar la inexistencia o baja proporción de elementos químicos contaminantes como son los metales pesados. No obstante, para corroborar que no se producirá contaminación por estos elementos químicos se realizó posteriormente el ensayo de lixiviados.

Los elementos químicos poseen mayor o menor actividad dependiendo del compuesto químico en el cual se encuentren. Por lo tanto, para la determinación de estos compuestos químicos se realizó el ensayo de difracción de rayos X reflejando los resultados que se muestran en la Figura 4.1.

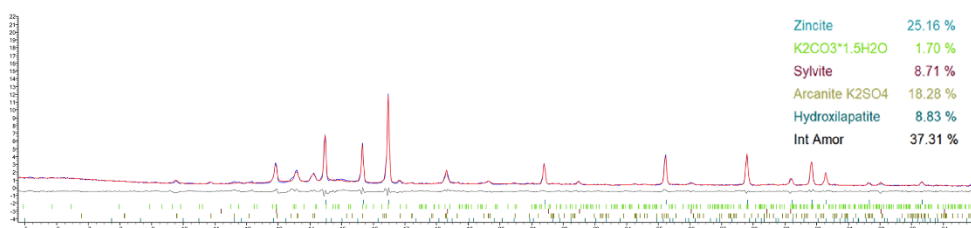


Figura 4.1. Difracción de rayos X de las cenizas de fondo de biomasa.

En el difractograma de las cenizas de fondo de biomasa destaca el elevado contenido de material amorfo o no difractante. Las fases principales que se identifican son silicatos, carbonato de potasio, silvita y arcancita. Los silicatos presentes parecen ser los encargados de proporcionar las características cementantes de las cenizas de fondo de biomasa corroboradas por diferentes investigaciones. Además, la existencia del carbonato de potasio asegura la estabilidad dimensional de las cenizas, no produciéndose problemas de expansividad. Este hecho se debe a que la expansividad se produce en el proceso de carbonatación y no posteriormente. La existencia de silvita y arcancita coincide con los resultados obtenidos en el ensayo de fluorescencia de rayos X, ya que anteriormente pudo observarse un porcentaje importante de cloro y azufre. No obstante, estos compuestos químicos son más estables que otros compuestos de azufre y cloro, por lo que no deben presentar problemas de lixiviados contaminantes. Para corroborar este hecho, se realizaron ensayos de lixiviados con el fin de determinar que las concentraciones de estos elementos químicos en el lixiviado eran menores a los límites establecidos por la normativa española - europea [32]. Los resultados de este ensayo se muestran en la tabla 4.4.

Tabla 4.4. Concentración de elementos químicos en el lixiviado de las cenizas de fondo de biomasa en comparación con los límites establecidos por la normativa.

Elementos	BBA, mg/kg	Límites máximos, mg/kg
Ba	0,182 ± 0,005	17
Cd	0,002 ± 0,001	0,009
Cr	0,002 ± 0,001	0,5
Mo	0,001 ± 0,001	0,5
Ni	0,009 ± 0,001	0,4
Pb	0,001 ± 0,001	0,5
Se	0,002 ± 0,001	0,007
V	0,003 ± 0,001	1,3
Zn	0,012 ± 0,001	1,2
As	0,002 ± 0,001	0,5
Cu	0,009 ± 0,001	2
Hg		0,01
Sb	0,001 ± 0,001	0,06
Cloruros	134 ± 3	800
Sulfatos	86 ± 3	377

El ensayo de lixiviados muestra que la concentración de los elementos contaminantes fijados por la normativa es inferior a los límites establecidos por esta normativa española - europea [32]. Cabe destacar que el cloro y el azufre detectados en los ensayos de fluorescencia y difracción de rayos X han producido una lixiviación reducida. Los metales pesados se encuentran en baja concentración, principalmente porque estos elementos son difíciles de encontrar en la biomasa utilizada.

Realizada la caracterización química de las cenizas de fondo de biomasa se procedió a la realización de los ensayos físicos. Para ello, primeramente, se determinó la curva granulométrica de las cenizas de fondo de biomasa. Esta curva granulométrica se muestra en la Figura 4.2.

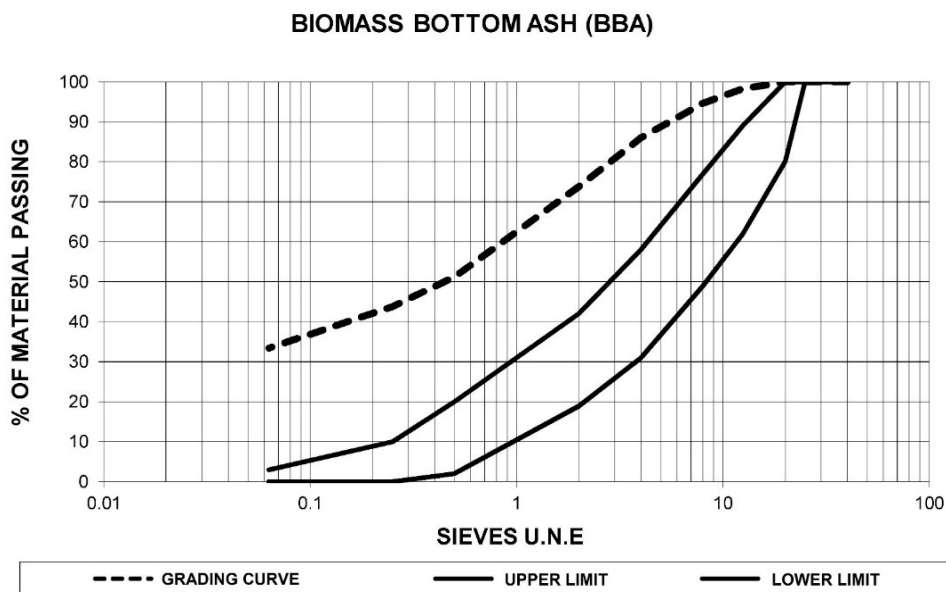


Figura 4.2. Curva granulométrica de las cenizas de fondo de biomasa.

La curva granulométrica de las cenizas de fondo de biomasa corresponde con una granulometría continua en la que existe una alta proporción de árido fino y polvo mineral. Por lo tanto, las cenizas son válidas para corregir la curva granulométrica del pavimento asfáltico reciclado, ya que este carece de las partículas de menor tamaño.

Por otra parte, es esencial determinar las propiedades físicas de las cenizas de fondo de biomasa. Los ensayos de densidad de las partículas,

densidad aparente en queroseno e índice de plasticidad se muestran en la Tabla 4.5.

Tabla 4.5. Densidad y plasticidad de la fracción fina de las cenizas de fondo de biomasa.

Test	Norma	Valor
Densidad de las partículas	UNE-EN 1097-7	$2,54 \pm 0,07 \text{ t/m}^3$
Densidad aparente	UNE-EN 1097-3	$0,45 \pm 0,01 \text{ t/m}^3$
Índice de Plasticidad	UNE-EN ISO 17892-12	Sin plasticidad

La densidad de las partículas de las cenizas de fondo de biomasa es similar a la de un árido convencional ($2,65 \text{ t/m}^3$). Por lo tanto, no es necesaria la realización de correcciones volumétricas en masa. A su vez, la densidad aparente en queroseno es levemente menor a la de un filler comercial, aun siendo aceptable por la normativa. Esta menor densidad aparente refleja una mayor superficie específica de las cenizas de fondo de biomasa, haciendo posible la absorción de un mayor porcentaje de betún. Este hecho no supone un problema, ya que un mayor porcentaje de betún proporciona a la mezcla bituminosa una mayor resistencia a las repetidas cargas tracción, fatiga, siempre y cuando no se produzcan problemas de exudación o de deformaciones plásticas. Por otra parte, cabe destacar el valor nulo del índice de plasticidad. Algo esperable si se tiene en cuenta la composición química las cenizas de fondo de biomasa y sus propiedades cementantes. En consecuencia, se asegura la inexistencia de partículas arcillosas que pudieran provocar problemas de expansividad.

Por otra parte, el pavimento asfáltico reciclado fue analizado para determinar la viabilidad de su empleo en la conformación de firmes reciclados in situ con emulsión bituminosa. El primero de los ensayos realizados fue la determinación de la curva granulométrica. La curva granulométrica del pavimento asfáltico reciclado se detalla en la Figura 4.3.

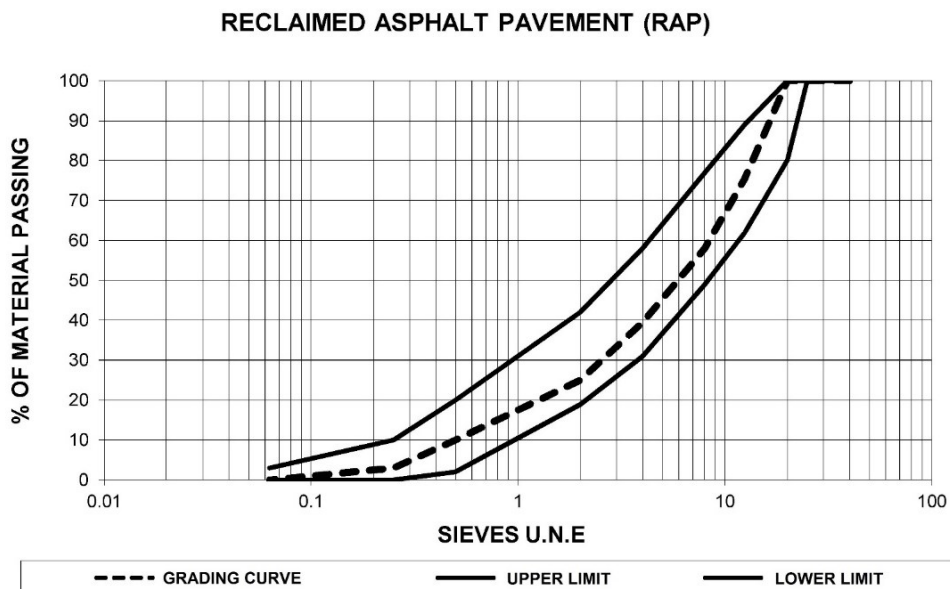


Figura 4.3. Curva granulométrica del pavimento asfáltico reciclado.

La curva granulométrica del pavimento asfáltico reciclado muestra una granulometría compuesta esencialmente por partículas de mayor tamaño, es decir, árido grueso principalmente. Esta curva granulométrica será corregida con la adición de las cenizas de fondo de biomasa para el cumplimiento del huso granulométrico definido por la Orden Circular 8/2001 [31] y para el desarrollo en la mezcla bituminosa de las interesantes características cementantes de las cenizas.

Posteriormente, se procedió a la separación del ligante y el agregado según la norma mencionada UNE-EN 12697-1. De esta forma, pudieron analizarse las características del betún y del árido conformante de la mezcla bituminosa primitiva existente en la infraestructura.

El ligante extraído del pavimento asfáltico reciclado suponía un porcentaje del 4.2 % sobre árido en masa. Este betún fue analizado a través de los ensayos de penetración y punto reblandecimiento reflejando los valores que se detallan en la Tabla 4.6.

Tabla 4.6. Características del ligante recuperado del pavimento asfáltico reciclado.

Ensayo	Norma	Valor
Ensayo de penetración, (1/10) mm	UNE-EN 1426	7 ± 0
Punto de reblandecimiento, °C	UNE-EN 1427	88 ± 2

Los resultados de los ensayos de penetración y punto de reblandecimiento reflejan las características de un betún envejecido. La aparición de fisuras a lo largo de la infraestructura corrobora este hecho, debido a la pérdida de los elementos elásticos del betún por su exposición continua a la intemperie y a las cargas repetidas del tráfico. No obstante, cabe destacar que el porcentaje de betún es adecuado a la mezcla bituminosa realizada en inicio, no provocando problemas de deformaciones plásticas que pudieran inutilizar el pavimento asfáltico reciclado para su posterior uso nuevas mezclas bituminosas. El betún analizado y envejecido parece corresponder en inicio a un betún B40/50, usual en las infraestructuras desarrolladas en la región de Andalucía por a las elevadas temperaturas que es alcanzan los meses de verano.

Por otra parte, el árido grueso, el árido fino y el polvo mineral fue analizado para determinar la viabilidad de la utilización del pavimento reciclado asfáltico. Los resultados de los ensayos físicos y mecánicos del pavimento asfáltico reciclado se muestran en la Tabla 4.7.

Tabla 4.7. Ensayos del árido grueso y del árido fino del pavimento asfáltico reciclado.

Árido grueso		
Ensayo	Norma	Valor / unidades
Proporción partículas trituradas,%	UNE-EN 933-5	91 ± 2%
Índice de lajas, %	UNE-EN 933-3	86 ± 2 °C
Coeficiente los ángeles, LA %	UNE-EN 1097-2	20 ± 1%
Árido fino		
Ensayo	Norma	Valor / unidades
Índice de plasticidad, IP %	UNE-EN ISO 17892-12	3,4 ± 0.1%
Equivalente de arena, SE %	UNE-EN 933-8	81 ± 2%

Los resultados de los ensayos físicos y mecánicos muestran que el pavimento asfáltico reciclado posee unos áridos de calidad aceptable para

su reutilización en firmes reciclados in situ con emulsión bituminosa. La resistencia del árido empleado, así como la forma de las partículas, refleja la utilidad del árido inicialmente empleado para su utilización en mezclas bituminosas de carreteras de tráfico medio. A su vez, es reducido valor del ensayo de equivalente de arena, así como del índice de plasticidad, mostrando la calidad del árido para evitar problemas posteriores de expansividad.

Por lo tanto, y en base a la caracterización de las propiedades físicas químicas y mecánicas de las cenizas de fondo de biomasa y del pavimento asfáltico reciclado, puede afirmarse que ambos materiales son aceptables para su utilización en diferentes mezclas bituminosas, en concreto y según esta investigación, en firmes reciclados in situ con emulsión bituminosa.

4.3.2. Fabricación de las mezclas bituminosas y ensayos

Una vez caracterizados los materiales conformantes de la mezcla bituminosa, pavimento asfáltico reciclado y cenizas de fondo biomasa, se procedió a determinar el porcentaje de combinación de ambos materiales para obtener, por una parte, una curva granulométrica dentro del huso granulométrico definido por la normativa; y por otra parte, incorporar un porcentaje de cenizas de biomasa suficiente para mejorar las características mecánicas de la mezcla bituminosa conformada, gracias a las propiedades cementantes de las cenizas corroboradas por diferentes autores. En función de las curvas granulométricas de los dos materiales se definió que el porcentaje óptimo de combinación correspondía a un 90 % de pavimento asfáltico reciclado y un 10 % de cenizas de fondo de biomasa. La curva granulométrica compuesta por la combinación de ambos productos en la proporción detallada se detalla en la Figura 4.4.

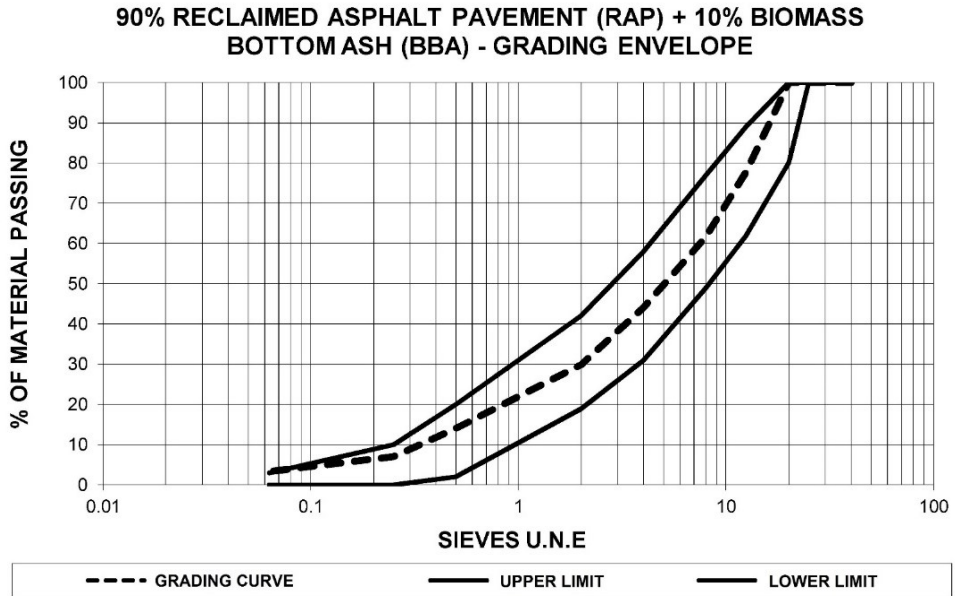


Figura 4.4. Curva granulométrica procedente de la combinación del 90 % del pavimento asfáltico reciclado y el 10 % de las cenizas de fondo de biomasa, referenciada al huso granulométrico RE2 de la Orden Circular 8/2001 [31].

Definida la curva granulométrica compuesta por la combinación ambos materiales en la proporción detallada, se procedió a la realización del ensayo Proctor Modificado. Este ensayo, como se ha comentado, define el porcentaje óptimo de agua a adicionar para la obtención de la máxima densidad, ya que usualmente la mayor densidad corresponde con la mayor resistencia mecánica. El porcentaje de humedad óptimo que propicia la mayor densidad es denominado como contenido teórico de fluidos en esta investigación. Los resultados del ensayo de Proctor Modificado para los diferentes porcentajes de agua se detallan en la Figura 4.5.

En base a los resultados del ensayo de Proctor Modificado puede observarse que un porcentaje del 6 % de humedad propicia la mayor densidad, siendo está 1,72 t/m³. Está humedad óptima será igual al contenido teórico de fluidos, correspondiente al porcentaje de emulsión más el porcentaje de agua de preenvuelta.

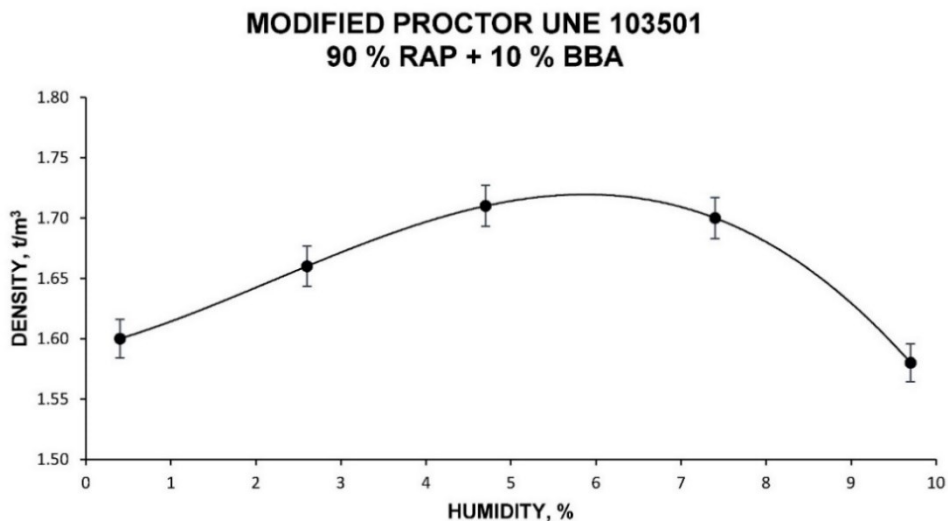


Figura 4.5. Ensayos Proctor Modificado UNE 103501 para el 90 % del pavimento asfáltico reciclado y el 10 % de cenizas de fondo de biomasa.

No obstante, la emulsión bituminosa debe poseer una compatibilidad adecuada con el árido y proporcionar una resistencia superior, por lo tanto, para determinar el contenido óptimo de fluidos se realiza el ensayo de envuelta. Este ensayo se ejecuta con la granulometría definida anteriormente, compuesta por la combinación del pavimento asfáltico reciclado y las cenizas de fondo de biomasa en los porcentajes detallados, y un porcentaje fijo de emulsión del 3 %. Los porcentajes de agua de preenvuelta son variables entre el contenido teórico de fluidos y 2 puntos porcentuales por debajo. Las imágenes de los ensayos de envuelta se muestran en la Figura 4.6.

La Figura 4.6 muestra claramente como la mejor envuelta del árido, pavimento asfáltico reciclado más cenizas de fondo de biomasa, por la emulsión bituminosa corresponde al porcentaje de 3 % de emulsión sobre árido y 3 % de agua de preenvuelta. Por lo tanto, el contenido óptimo de fluidos será el 6 %.

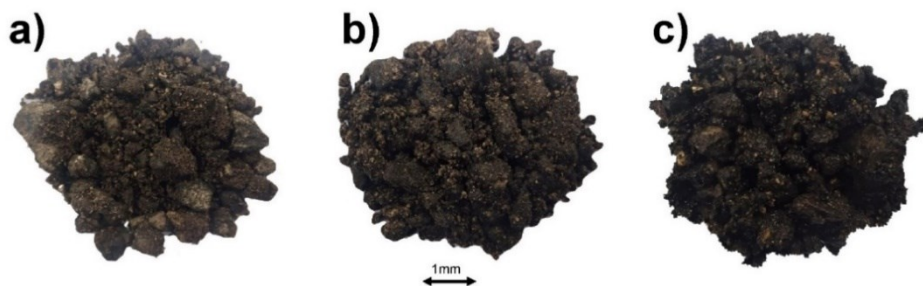


Figura 4.6. Ensayo de envuelta según NLT-196/84 para pavimento de asfalto reciclado, cenizas de fondo de biomasa y emulsión al 3 % con diferentes porcentajes de agua de preenvuelta. (a) 1 % de agua sobre árido. (b) 2 % de agua sobre árido. (c) 3 % de agua sobre árido.

Según la normativa detallada, el contenido óptimo de fluidos es igual al porcentaje de emulsión más el porcentaje de agua, a su vez, la normativa específica que el porcentaje de emulsión debe estar entre el 2,5 % y el 4 %. Por ello, se fabricaron diferentes familias de mezclas bituminosas con porcentajes de emulsión entre el 2,5 % y el 4 % con incrementos del porcentaje de emulsión del 0,25 %. El agua de preenvuelta para cada una de las familias fue igual a la diferencia entre el contenido óptimo de fluidos y el porcentaje de emulsión. En la Tabla 4.8 se detallan las diferentes familias de mezclas conformadas, así como los porcentajes de emulsión y agua adicionados para su fabricación. Cabe destacar que estas familias de probetas se realizaron con pavimento asfáltico reciclado y cenizas de biomasa (RAP + BBA), así como con pavimento asfáltico reciclado y árido calizo (RAP + C). De esta forma, pudieron evaluarse objetivamente las bondades que supone la incorporación de las cenizas de fondo de biomasa en comparación con los materiales comerciales utilizados usualmente para la conformación de pavimento asfáltico reciclado in situ con emulsión bituminosa.

Tabla 4.8. Familias de probetas conformadas con pavimento asfáltico reciclado y cenizas de fondo de biomasa o árido calizo.

	1	2	3	4	5	6	7
% emulsión	2,50	2,75	3,00	3,25	3,50	3,75	4,00
% agua	3,50	3,25	3,00	2,75	2,50	2,25	2,00

Definidos los porcentajes de emulsión y agua, así como la combinación de pavimento asfáltico reciclado y cenizas de fondo de biomasa o árido calizo, se procedió a la conformación de las diferentes probetas según el procedimiento detallado en la metodología. Una vez ejecutadas las diferentes familias de probetas se realizaron los ensayos físicos pertinentes para determinar la viabilidad de las mezclas bituminosas.

El primero de los ensayos físicos realizados fue el de densidad máxima. Este ensayo es esencial para evaluar las propiedades físicas de las mezclas bituminosas conformadas. Los resultados de este ensayo para las mezclas bituminosas con cenizas de fondo biomasa y con árido calizo se muestran en la Figura 4.7.

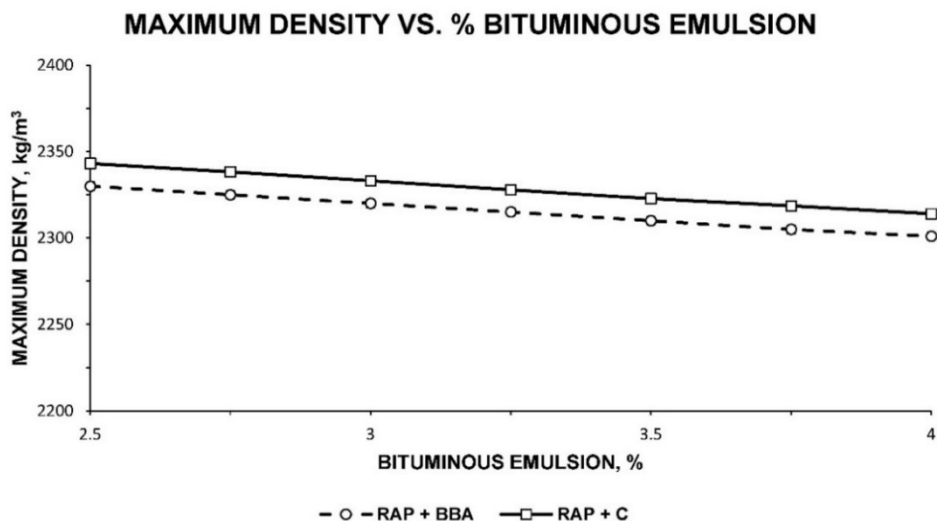


Figura 4.7. Gráfico de los resultados del ensayo de densidad máxima, norma UNE-EN 12697-5, para las mezclas bituminosas conformadas con pavimento asfáltico reciclado y cenizas de fondo de biomasa (RAP + BBA), así como para las mezclas bituminosas con pavimento asfáltico reciclado y árido calizo (RAP + C)

Como puede observarse, la densidad máxima de las mezclas bituminosas conformadas con árido calizo y pavimento asfáltico reciclado es superior a la densidad máxima de las mezclas bituminosas conformadas con pavimento asfáltico reciclado y cenizas de fondo de biomasa. Este hecho se debe principalmente a la mayor densidad que posee el árido calizo con

respecto a las cenizas de fondo de idiomas, no siendo en principio problemático.

A su vez, la densidad aparente de las mezclas bituminosas, es decir, la densidad teniendo en cuenta los huecos existentes en la mezcla, se muestra en la Figura 4.8.

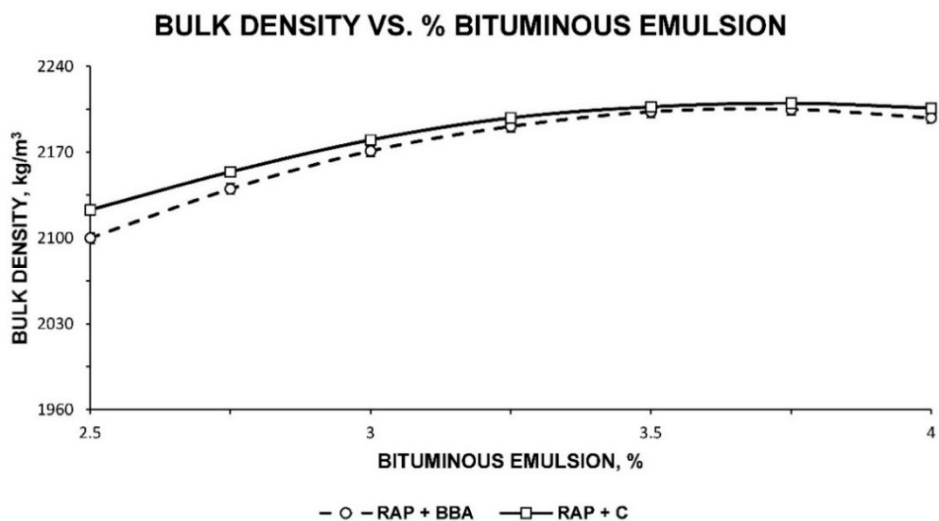


Figura 4.8. Gráfico de los resultados del ensayo de densidad aparente, norma UNE-EN 12697-6, para las mezclas bituminosas conformadas con pavimento asfáltico reciclado y cenizas de fondo de biomasa (RAP + BBA), así como para las mezclas bituminosas con pavimento asfáltico reciclado y árido calizo (RAP + C).

En este caso, las densidades de las mezclas conformadas con cenizas de fondo de biomasa y con árido calizo son prácticamente similares, ya que un mayor porcentaje de emulsión para ambos materiales propicia una mayor compactación de la mezcla y, en consecuencia, una mayor densidad aparente.

Finalmente, se calculó uno de los parámetros más interesantes en mezclas bituminosas, el contenido de huecos en mezcla. Los resultados de este ensayo se detallan en la Figura 4.9.

El contenido de huecos en mezcla de las mezclas bituminosas conformadas con cenizas de fondo de biomasa y con árido calizo son en principio similares. Por lo tanto, la incorporación de este residuo, cenizas de fondo de biomasa, no perjudica las propiedades físicas de la mezcla

bituminosa final y obtiene resultados aceptables similares a los obtenidos con materiales convencionales.

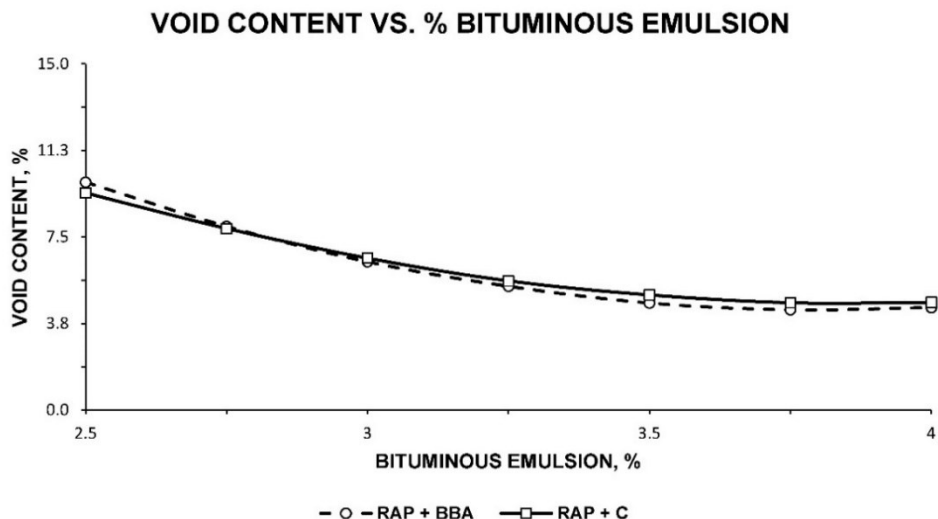


Figura 4.9. Gráfico de los resultados del ensayo de contenido de huecos, norma UNE-EN 12697-8, para las mezclas bituminosas conformadas con pavimento asfáltico reciclado y cenizas de fondo de biomasa (RAP + BBA), así como para las mezclas bituminosas con pavimento asfáltico reciclado y árido calizo (RAP + C).

Finalmente, y con el objetivo de evaluar las características mecánicas de las mezclas bituminosas conformadas, se realizó el ensayo de compresión simple. Este ensayo se ejecutó para todos los grupos de muestras, evaluando el efecto del agua en la cohesión de las mismas. Los resultados de este ensayo se reflejan en la Figura 4.10 para las mezclas bituminosas conformadas con pavimento asfáltico reciclado y cenizas de fondo de biomasa o árido calizo, con inmersión y sin inmersión en agua.

El ensayo de resistencia compresión simple con y sin inmersión de las mezclas bituminosas detalladas refleja claramente una mayor absorción de betún en las mezclas bituminosas conformadas con pavimento asfáltico recuperado y cenizas de fondo de biomasa. Este mayor porcentaje de absorción de betún es debido, como se ha detallado anteriormente, a la mayor superficie específica de las cenizas de fondo de biomasa. Por lo tanto, la mezcla bituminosa conformada con cenizas de fondo de biomasa y pavimento asfáltico reciclado es capaz de desarrollar una mayor vida útil,

ya que el betún es el encargado de soportar las cargas repetidas de tracción que suceden en la infraestructura por el paso continuo de vehículos. A su vez, cabe destacar la mayor resistencia mecánica sin inmersión y con inmersión de las mezclas bituminosas conformadas con cenizas de fondo de biomasa en comparación con las mezclas bituminosas conformadas con árido calizo, debido principalmente a las propiedades cementantes de las cenizas. En definitiva, las mezclas bituminosas conformadas con árido calizo poseen un menor porcentaje de absorción de betún, así como una resistencia a compresión con y sin inmersión menor.

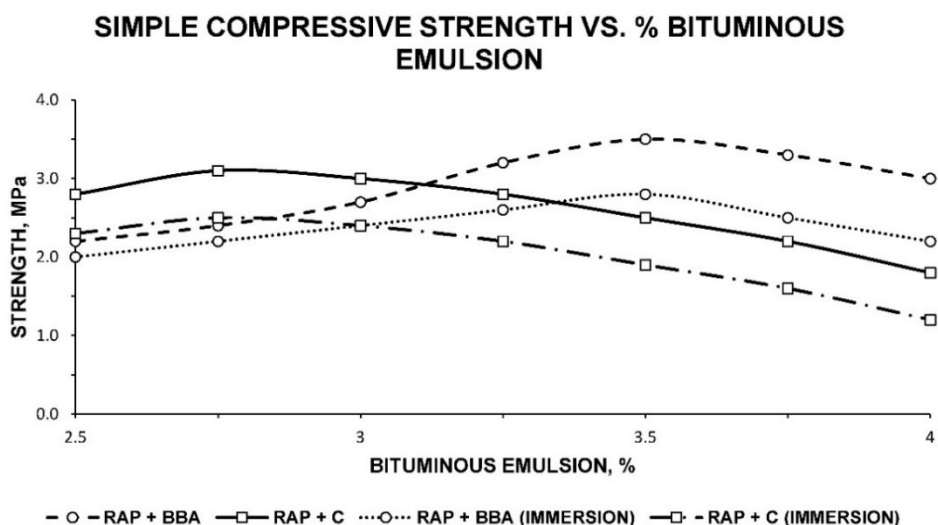


Figura 4.10. Gráfico de los resultados del ensayo de resistencia a compresión simple con y sin inmersión, norma NLT-162/00, para las mezclas bituminosas conformadas con pavimento asfáltico reciclado y cenizas de fondo de biomasa (RAP + BBA), así como para las mezclas bituminosas con pavimento asfáltico reciclado y árido calizo (RAP + C).

4.3.3. Determinación de la combinación óptima de materiales

Determinada las propiedades físicas y mecánicas de las mezclas bituminosas conformadas con pavimento asfáltico reciclado y cenizas de fondo de biomasa o árido calizo, se procedió a la determinación de la combinación óptima de materiales. Para ello, y tomando como base el ensayo resistencia compresión simple sin inmersión, se obtuvo gráficamente el porcentaje óptimo de emulsión y el porcentaje de agua de preenvuelta,

siendo este último el correspondiente a la diferencia entre el contenido óptimo de fluidos y el porcentaje de emulsión. La mezcla bituminosa conformada con pavimento asfáltico reciclado y cenizas de fondo de biomasa consiguió unos resultados óptimos de resistencia a compresión simple sin inmersión con el 3,5 % emulsión. La mezcla bituminosa con pavimento asfáltico reciclado y árido calizo obtuvo la mayor resistencia mecánica a compresión simple sin inmersión con el 2,75 % de emulsión. Cabe destacar que el ensayo de resistencia compresión simple se eligió como ensayo condicionante para la obtención de la combinación óptima de materiales debido a que los firmes reciclados in situ con emulsión bituminosa deben poseer sobre todo una mayor resistencia. No obstante, las propiedades físicas de las mezclas bituminosas conformadas con estos porcentajes de emulsión óptimos deben ser aceptables según la normativa, así como la resistencia a compresión simple tras inmersión. Con el fin de corroborar las propiedades de las mezclas bituminosas con la combinación óptima de materiales se ejecutaron nuevamente probetas de pavimento asfálticos reciclados y cenizas de fondo de biomasa, así como de pavimento asfáltico reciclado y árido calizo, reflejando los valores que se muestran en la Tabla 4.9.

Tabla 4.9. Resultados de los ensayos físicos y mecánicos para la combinación óptima de materiales de las mezclas bituminosas conformadas con pavimento asfáltico reciclado y cenizas de fondo de biomasa (RAP + BBA), así como para pavimento asfáltico reciclado y árido calizo (RAP + C)

Ensayo	Combinación óptima de materiales		
	Norma	RAP + BBA	RAP + C
Agua preenvuelta, % sobre árido	-	2,5	3,25
Emulsión, % sobre árido	-	3,5	2,75
Densidad máxima, t/m ³	UNE-EN 12697-5	2,31 ± 0,06	2,34 ± 0,05
Densidad aparente, t/m ³	UNE-EN 12697-6	2,20 ± 0,06	2,15 ± 0,05
Índice de Huecos, %	UNE-EN 12697-8	4,60 ± 0,14	7,90 ± 0,18
Resistencia en seco, MPa	NLT-162/00	3,52 ± 0,08	3,12 ± 0,07
Resistencia sumergida, MPa	NLT-162/00	3,01 ± 0,07	2,61 ± 0,07

Índice de Resistencia Conservada, %	NLT-162/00	86 ± 2	84 ± 2
--	------------	--------	--------

La normativa española - europea fija que la resistencia a compresión simple sin inmersión debe ser superior a 3 MPa y la resistencia a compresión simple con inmersión superior a 2,5 MPa, manteniendo una resistencia conservada superior al 75 %. Estos valores son limitantes para carreteras de tráfico medio y elevado. Por lo tanto, ambas mezclas bituminosas conformadas con cenizas de fondo de biomasa y con árido calizo obtienen resultados aceptables.

A su vez, puede afirmarse que la incorporación de las cenizas de fondo de biomasa para la fabricación de firmes reciclados in situ con emulsión bituminosa propicia, por una parte, una mayor resistencia mecánica a compresión simple y tras inmersión, aun contando con un mayor porcentaje de betún residual; además, una mayor absorción de betún que condicionará una mayor vida útil de la mezcla bituminosa; y finalmente, unas propiedades físicas similares a las obtenidas con la utilización de materiales comerciales. La mayor resistencia mecánica de las mezclas con cenizas de fondo de biomasa parece corroborar las investigaciones anteriores en las que se definía las cenizas de fondo de biomasa como material con propiedades cementantes, gracias a la composición química de las mismas.

4.4. Conclusiones

Los ensayos realizados en la metodología permiten obtener una serie de conclusiones parciales que se detallan a continuación y permiten corroborar la conclusión final de esta investigación. Estas conclusiones parciales son:

- Las cenizas de fondo de biomasa son un material principalmente inorgánico. Los elementos químicos principales que las componen son potasio, calcio, silicio, magnesio y fósforo, existiendo también cloro y azufre.
- Los principales compuestos químicos de las cenizas de fondo de biomasa son silicatos, carbonato de potasio, silvita y arcancita. Estos compuestos son los principales responsables de las características cementantes corroboradas por diferentes investigadores.
- Los lixiviados de las cenizas de fondo de biomasa muestran concentraciones de elementos potencialmente contaminantes inferiores a los límites fijados por la normativa española - europea. Por lo tanto, su empleo como filler en mezclas bituminosas es aceptable.
- La densidad de las partículas de las cenizas de fondo de biomasa es similar a la de otros materiales comerciales, presentando una densidad aparente en queroseno aceptable según la normativa y condicionante de una mayor superficie específica susceptible de la absorción de un mayor porcentaje de betún. Cabe destacar, el nulo índice de plasticidad de las cenizas, evitando la inexistencia de problemas posteriores de expansividad.
- Las mezclas bituminosas conformadas con pavimento asfáltico reciclado y cenizas de fondo de biomasa reflejaban unas propiedades físicas similares a las mezclas bituminosas conformadas con pavimento asfáltico reciclado y árido calizo.
- Los firmes reciclados in situ con emulsión bituminosa fabricados con cenizas de fondo de biomasa presentaban una mayor resistencia mecánica que el mismo tipo de mezcla bituminosa conformado con árido calizo.
- Las mezclas bituminosas evaluadas muestran una mayor absorción de betún con la incorporación de las cenizas de fondo de biomasa, condicionando de esta forma una mayor vida útil gracias a la resistencia a la tracción de las cargas repetidas del tráfico.

En base a las conclusiones parciales detalladas, puede afirmarse que la utilización de las cenizas de fondo de biomasa como material de aporte para el pavimento asfáltico reciclado y la fabricación de firmes reciclados in situ con emulsión bituminosa es aceptable, proporcionando características mecánicas superiores a las conseguidas por este mismo de tipo de mezcla conformada con materiales convencionales y obteniendo propiedades físicas similares. Cabe destacar que la utilización de las cenizas de biomasa posee diferentes ventajas, no solo a nivel técnico como se ha demostrado en esta investigación sino también a nivel ambiental, ya que la utilización de este residuo, sin uso en la actualidad, evita su deposición en vertedero, reduce la extracción de nuevas materias primas y crea materiales sostenibles encuadrados dentro de la nueva economía circular.

Contribuciones de los autores: Conceptualización, F.A.C.-I., F.J.I.-G., J.M.T.-S. y J.S.-M.; metodología, F.A.C.-I., F.J.I.-G., J.M.T.-S. y J.S.-M. M.; software, J.M.T.-S. y J.S.-M.; validación, F.A.C.-I. y F.J.I.-G.; análisis formal, F.A.C.-I. y F.J.I.-G.; investigación, J.M.T.- S. y J.S.-M.; recursos, F.A.C.-I.; conservación de datos, F.J.I.-G.; redacción-borrador original, J.S.-M.; redacción-revisión y edición, J.M.T.-S.; visualización, J.M.T.-S.; supervisión, F.A.C.-I.; administración del proyecto, J.S.-M.; obtención de fondos, F.A.C.-I. Todos los autores han leído y aceptado la versión publicada del manuscrito.

Financiación: Esta investigación no recibió financiación externa.

Declaración de la Junta de Revisión Institucional: No aplicable.

Declaración de consentimiento informado: No aplicable.

Declaración de disponibilidad de datos: Los datos están contenidos en el artículo.

Agradecimientos: Se agradece el apoyo técnico y humano del CICT de la Universidad de Jaén (UJA, MINECO, Junta de Andalucía, FEDER).

Conflictos de intereses: Los autores declaran no tener ningún conflicto de intereses.

4.5. Referencias

1. Dogaru, L. About Sustainability between Responsible Production and Consumption. *Proceedings* **2021**, *63*, 69.
2. Hwang, B.G.; Zhu, L.; Tan, J.S.H. Green business park project management: Barriers and solutions for sustainable development. *J. Clean. Prod.* **2017**, *153*, 209–219.
3. Aigbavboa, C.; Ohiomah, I.; Zwane, T. Sustainable Construction Practices: “a Lazy View” of Construction Professionals in the South Africa Construction Industry. In *Proceedings of the Energy Procedia*; Elsevier Ltd.: Amsterdam, The Netherlands, 2017; Volume 105, pp. 3003–3010.
4. Schandl, H.; Fischer-Kowalski, M.; West, J.; Giljum, S.; Dittrich, M.; Eisenmenger, N.; Geschke, A.; Lieber, M.; Wieland, H.; Schaffartzik, A.; et al. Global Material Flows and Resource Productivity: Forty Years of Evidence. *J. Ind. Ecol.* **2018**, *22*, 827–838.
5. Mantalovas, K.; Di Mino, G.; Jimenez Del Barco Carrion, A.; Keijzer, E.; Kalman, B.; Parry, T.; Lo Presti, D. European National Road Authorities and Circular Economy: An Insight into Their Approaches. *Sustainability* **2020**, *12*, 7160.
6. Bamigboye, G.O.; Bassey, D.E.; Olukanni, D.O.; Ngene, B.U.; Adegoke, D.; Odetoyan, A.O.; Kareem, M.A.; Enabulele, D.O.; Nworgu, A.T. Waste materials in highway applications: An overview on generation and utilization implications on sustainability. *J. Clean. Prod.* **2021**, *283*, 124581.
7. Terrones-Saeta, J.M.; Suárez-Macías, J.; Iglesias-Godino, F.J.; Corpas-Iglesias, F.A. Development of High Resistance Hot Mix Asphalt with Electric Arc Furnace Slag, Ladle Furnace Slag, and Cellulose Fibers from the Papermaking Industry. *Appl. Sci.* **2021**, *11*, 399.
8. Terrones-Saeta, J.M.; Suárez-Macías, J.; Iglesias-Godino, F.J.; Corpas-Iglesias, F.A. Development of Slurry Surfacing with Electric Arc Furnace Slag for Pavements with Friction Problems. *Minerals* **2020**, *10*, 878.
9. Terrones-Saeta, J.M.; Suárez-Macías, J.; Iglesias-Godino, F.J.; Corpas-Iglesias, F.A. Development of Porous Asphalt with Bitumen Emulsion, Electric arc Furnace Slag and Cellulose Fibers for Medium Traffic Roads. *Minerals* **2020**, *10*, 872.
10. Terrones-Saeta, J.M.; Suárez-Macías, J.; Iglesias-Godino, F.J.; Corpas-Iglesias, F.A. Evaluation of the Use of Electric Arc Furnace Slag and Ladle Furnace Slag in Stone Mastic Asphalt Mixes with Discarded Cellulose Fibers from the Papermaking Industry. *Metals* **2020**, *10*, 1548.
11. Terrones-Saeta, J.M.; Iglesias-Godino, F.J.; Corpas-Iglesias, F.A.; Martínez-García, C. Study of the Incorporation of Ladle Furnace Slag in the Manufacture of Cold In-Place Recycling with Bitumen Emulsion. *Materials* **2020**, *13*, 4765.
12. Mistry, R.; Kumar Roy, T. Performance evaluation of bituminous mix and mastic containing rice husk ash and fly ash as filler. *Constr. Build. Mater.* **2021**, *268*, 121187.
13. Celauro, C.; Teresi, R.; Graziano, F.; La Mantia, F.P.; Protopapa, A. Preliminary Evaluation of Plasmix Compound from Plastics Packaging Waste for Reuse in Bituminous Pavements. *Sustainability* **2021**, *13*, 2258.
14. Neduri, P.; Sahithi, G.; Golla, S.Y.; Preethi, S.; Ramya, G.; Anuhya, D. Strength evaluation of glass powder impregnated asphalt mix. *Mater. Today Proc.* **2020**, *39*, 771–775.
15. Pasandín, A.R.; Pérez, I. Overview of bituminous mixtures made with recycled concrete aggregates. *Constr. Build. Mater.* **2015**, *74*, 151–161.
16. Babich, I.V.; van der Hulst, M.; Lefferts, L.; Moulijn, J.A.; O’Connor, P.; Seshan, K. Catalytic pyrolysis of microalgae to high-quality liquid bio-fuels. *Biomass Bioenergy*

- 2011, 35, 3199–3207.
17. Duque-Acevedo, M.; Belmonte-Ureña, L.J.; Plaza-Úbeda, J.A.; Camacho-Ferre, F. The Management of Agricultural Waste Biomass in the Framework of Circular Economy and Bioeconomy: An Opportunity for Greenhouse Agriculture in Southeast Spain. *Agronomy* **2020**, *10*, 489.
 18. Ericsson, K. Co-firing-A strategy for bioenergy in Poland? *Energy* **2007**, *32*, 1838–1847.
 19. Suman, S. Conversion of Solid Biomass into Biochar: Act as a Green, Eco-Friendly Energy Source and a Substitute of Fossil Fuel Inputs. *Proceedings* **2020**, *58*, 34.
 20. Agrela, F.; Cabrera, M.; Morales, M.M.; Zamorano, M.; Alshaaer, M. Biomass fly ash and biomass bottom ash. In *New Trends in Eco-efficient and Recycled Concrete*; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2018; pp. 23–58, ISBN 9780081024805.
 21. Fořt, J.; Šál, J.; Ševčík, R.; Doleželová, M.; Keppert, M.; Jerman, M.; Záleská, M.; Stehel, V.; Černý, R. Biomass fly ash as an alternative to coal fly ash in blended cements: Functional aspects. *Constr. Build. Mater.* **2021**, *271*, 121544.
 22. Omran, A.; Soliman, N.; Xie, A.; Davidenko, T.; Tagnit-Hamou, A. Field trials with concrete incorporating biomass-fly ash. *Constr. Build. Mater.* **2018**, *186*, 660–669.
 23. Carrillo-Beltran, R.; Corpas-Iglesias, F.A.; Terrones-Saeta, J.M.; Bertoya-Sol, M. New geopolymers from industrial by-products: Olive biomass fly ash and chamotte as raw materials. *Constr. Build. Mater.* **2021**, *272*, 121924.
 24. Liang, G.; Li, Y.; Yang, C.; Zi, C.; Zhang, Y.; Hu, X.; Zhao, W. Production of biosilica nanoparticles from biomass power plant fly ash. *Waste Manag.* **2020**, *105*, 8–17.
 25. Vassilev, S.V.; Baxter, D.; Andersen, L.K.; Vassileva, C.G. An overview of the composition and application of biomass ash. Part 1. Phase–mineral and chemical composition and classification. *Fuel* **2013**, *105*, 40–76.
 26. Vassilev, S.V.; Baxter, D.; Andersen, L.K.; Vassileva, C.G. An overview of the chemical composition of biomass. *Fuel* **2010**, *89*, 913–933.
 27. Cabrera, M.; Galvin, A.P.; Agrela, F.; Carvajal, M.D.; Ayuso, J. Characterisation and technical feasibility of using biomass bottom ash for civil infrastructures. *Constr. Build. Mater.* **2014**, *58*, 234–244.
 28. Xiao, F.; Yao, S.; Wang, J.; Li, X.; Amirkhanian, S. A literature review on cold recycling technology of asphalt pavement. *Constr. Build. Mater.* **2018**, *180*, 579–604.
 29. Cabrera, M.; Rosales, J.; Ayuso, J.; Estaire, J.; Agrela, F. Feasibility of using olive biomass bottom ash in the sub-bases of roads and rural paths. *Constr. Build. Mater.* **2018**, *181*, 266–275.
 30. Vo, L.T.T.; Navard, P. Treatments of plant biomass for cementitious building materials–A review. *Constr. Build. Mater.* **2016**, *121*, 161–176.
 31. Orden Circular 8/2001 Sobre RECICLADO DE FIRMES-Normativa de Carreteras. Available online: <http://normativadecarreteras.com/listing/orden-circular-82001-sobre-reciclado-de-firmes/> (accessed on 29 September 2020).
 32. Consideraciones Medioambientales | CEDEX. Available online: <http://www.cedexmateriales.es/catalogo-de-residuos/25/escorias-de-aceria-de-horno-de-arco-electrico/56/consideraciones-medioambientales.html> (accessed on 19 March 2021).

4. Development of Cold In-Place Recycling with Bitumen Emulsion and Biomass Bottom Ash

“Suárez-Macías, J.; Terrones-Saeta, J.M.; Iglesias-Godino, F.J.; Corpas-Iglesias, F.A. Development of Cold In-Place Recycling with Bitumen Emulsion and Biomass Bottom Ash. *Crystals* 2021, 11, 384. <https://doi.org/10.3390/cryst11040384>”

Abstract

Power generation from biomass is one of the most promising energy sources available today. However, this industry has a series of wastes derived from its activity, mainly biomass fly ash and biomass bottom ash. Biomass bottom ash is a waste that has no current use and, in most cases, is deposited in landfills. In turn, road construction is one of the activities that produces the most pollution, as it requires huge amounts of raw materials. Therefore, this research proposes the use of biomass bottom ashes, in an unaltered form, for the formation of cold in-place recycling with bitumen emulsion. This type of mixture, which is highly sustainable owing to the use of a high percentage of waste, was made with reclaimed asphalt pavement, biomass bottom ash, water, and bitumen emulsion. To this end, the grading

curve of the materials was analyzed, different bituminous mixtures were made with varying percentages of emulsion and water, and the mechanical properties of the mixtures were analyzed. At the same time, the same type of mix was made with reclaimed asphalt pavement and commercial limestone aggregate, in order to compare the results. The tests showed a better mechanical behavior of the bituminous mixes made with biomass bottom ash, maintaining physical properties similar to those of conventional mixes. In short, it was confirmed that the production of this type of mix with biomass bottom ash was feasible, creating sustainable materials that reuse currently unused waste and avoid landfill disposal.

Keywords

Biomass bottom ash; energy production; waste-to-energy; reclaimed asphalt pavement; cold in-place recycling with bitumen emulsion; filler; circular economy; sustainable construction.

4.1. Introduction

The development of the population's well-being has led to a significant consumption of natural resources and a high environmental impact [1]. However, this development has provided substantial benefits to society, and new ways of meeting people's needs and minimising environmental impact must be sought [2].

All sectors have a significant environmental impact. In particular, the construction sector is one of the sectors with the greatest environmental impact [3]. This is because of the huge quantities of raw materials it consumes, poorly optimised production processes, and high greenhouse gas emissions [4]. Road construction in particular requires high quality materials for large and long infrastructures. Nevertheless, roads are essential communication links for the population, as they are the basis for the economic development of a nation and prevent the isolation of the population. For this reason, it is necessary to develop new materials for road construction, more specifically for bituminous mixes, which are the costliest as well as an environmentally and economically important element [5].

In line with the above, various research projects have been carried out in which more optimised processes are used for the formation of bituminous mixtures or industrial by-products are incorporated as substitutes for conventional raw materials [6]. The use of industrial waste for the manufacture of bituminous mixtures has several advantages: on the one

hand, it avoids the extraction of new raw materials; on the other hand, it reduces greenhouse gas emissions and environmental impact by reducing the percentage of raw materials; and in turn, it avoids the landfilling of industrial waste by giving it a new life.

Therefore, there are several investigations where waste has been used in bituminous mixtures. Some of the wastes used were electric arc furnace slag [7–9], ladle furnace slag [10,11], fly ash [12], scrap tyres [13], recycled glass [14], recycled concrete aggregate [15], and so on. In most cases, acceptable properties of the asphalt mixes formed were achieved, thanks to the exhaustive study of the wastes and their physical, chemical, and mechanical characterisation.

In line with the above, the production of electrical and thermal energy using biomass currently accounts for 14 % of the total energy supply [16], as in recent years, there has been an increase in the number of processes implemented using biomass [17]. Moreover, its importance in the global energy supply is expected to increase steadily in the coming years and it is considered to be one of the most promising renewable energy sources [18,19]. However, this type of energy also has disadvantages that need to be overcome in order to achieve a more sustainable development. One of the main disadvantages is the production of waste. The waste produced is mainly of two types, biomass fly ash and biomass bottom ash [20]. Fly ash is produced in the filtrate of gases produced in the combustion of biomass. Consequently, these ashes have a high proportion of oxides, which is why they have been used in different research for various purposes. For example, biomass fly ash has been used as a partial substitute for cement [21], as an additive to concrete [22], for the development of geopolymers [23], and even for nanotechnology [24]. On the other hand, biomass bottom ash is the residue obtained directly from the grate of the biomass combustion furnace. Unlike fly ash, biomass bottom ash has had little use in new materials. In most cases, it is landfilled or dumped on poor quality roads. It should be noted that both fly ash and biomass bottom ash have different chemical, physical, and mechanical characteristics depending on the biomass used [25,26]. Therefore, the study for the use of these ashes must be individual for each type of biomass, analysing the main critical points that will determine the viability of their use for a specific material. The main critical points are particle size, density, the existence of heavy metals, the existence

of contaminating elements, the percentage of organic matter, and the determination of the presence of expansive chemical compounds.

Based on the above, and taking as fundamental premises the reduction of raw material extraction in road construction and the use of biomass bottom ash [27], in this research, bituminous mixes are developed with biomass bottom ash from the combustion of almond shells and alpeorujo. The bituminous mixture developed is a cold in-place recycling with bitumen emulsion [28]. This type of mix has significant environmental advantages over other types of mixes: on the one hand, it uses the existing milled and aged road surface as aggregate; on the other hand, the mix is formed at ambient temperature thanks to the use of bituminous emulsion; moreover, all operations (pavement milling, conformation of the bituminous mix, spreading, and compaction) are carried out directly on the infrastructure in a short time; consequently, there is no transport of the reclaimed asphalt pavement to the mixing plant and, therefore, no greenhouse gas emissions; finally, the high safety of this technique for workers and the low influence on traffic should be emphasised.

Biomass bottom ash in this type of mixture, a cold in-place recycling with bitumen emulsion, has two main functions: to correct the grading of the milled pavement by providing the fine fraction of the aggregate, as usually, the milled pavement has a low proportion of fine aggregate and filler; on the other hand, to provide cementitious properties to the mixture of water and bituminous emulsion, developing better mechanical characteristics. These cementitious properties of biomass bottom ash derive directly from its chemical composition and have been corroborated by different authors [29,30].

Therefore, for the development of this research, the biomass bottom ash and the reclaimed asphalt pavement (RAP) were physically and chemically characterised. Subsequently, different bituminous mixtures were formed with recycled pavement and biomass bottom ash, and varying percentages of precoat water and bituminous emulsion. The specimens were tested to determine their physical properties, as well as their simple compressive strength. In addition, the results were compared with those obtained with the same type of mixture made with limestone aggregate, which is usual in this type of technique. The results showed an increase in the strength of the mixes made with biomass bottom ash compared with the mixes made with limestone aggregate, while maintaining similar physical properties that are

acceptable by the standards. In short, it was found that the addition of biomass bottom ash to the recycled pavement for the formation of a cold in-place recycling with bitumen emulsion produces a quality bituminous mixture, with properties acceptable by the regulations and with a high percentage of residues. In other words, a sustainable material for road construction is obtained.

4.2. Materials and Methods

This section describes the materials used in this research, as well as the tests carried out to evaluate the bituminous mixtures made with reclaimed asphalt pavement (RAP) and biomass bottom ash (BBA).

4.2.1. Materials

The materials used in this research correspond mainly to industrial wastes or by-products. In turn, commercial materials such as limestone aggregate were used to evaluate the quality of the incorporation of the waste. In this way, the advantages that can be achieved in the bituminous mixtures conformed with the use of BBA can be verified.

The materials used, waste or commercial materials, were used in an unaltered form. That is, the products were taken directly from the producing industry to evaluate their physical and chemical characteristics without any type of treatment.

It should be noted that all the materials were dried at a temperature of 105 ± 2 °C for 24 h to eliminate humidity. This simple process to be carried out at industrial level was executed at laboratory level with the sole purpose of reducing the variables that could influence the test results. However, the existence of humidity in the materials would not be detrimental to the final product; it would simply have to be taken into account in order to carry out a correct dosing of the materials.

In turn, the BBA used, which is the main by-product of this research, was analyzed over time. The chemical and physical analyses carried out in different production batches reflected the unalterability of the mentioned properties, so that the characteristics were maintained in different production batches. This fact is essential, as it is essential for the use of a residue that its properties be unalterable. Otherwise, a product of higher or lower quality would be created depending on the production batch, as is the case, for example, with sewage sludge.

The following sections describe the materials used, describing their origin and general characteristics.

4.2.1.1. Biomass Bottom Ash

BBA, as previously mentioned, corresponds to the residue of the energy generation industry from the combustion of almond shells and alpeorujo.

These BBAs are produced in industries in the region of Andalucía, Spain. In these industries, the combustion of different types of biomass is produced, mainly related to the agricultural sector. In this particular case, the biomass used derives from the combustion of almond shells and alpeorujo.

The sample was taken directly from the producing industry without alteration, i.e., the sample contained all the particle sizes produced in the industry. This sample was dried according to the procedure described above and used for the different tests detailed in the methodology. The preparation of BBA for the different tests is detailed in the methodology.

4.2.1.2. Reclaimed Asphalt Pavement (RAP)

The reclaimed pavement belongs to the road that joins the towns of Linares and Bailen, in Spanish territory. This pavement showed clear signs of ageing, as there were cracks in irregular patterns on the surface. This type of defect represents the loss of the volatile and elastic part of the bitumen owing to the passage of time and, consequently, the loss of resistance to repeated tensile loads.

This pavement was milled with machinery similar to the one that would be used in the execution of the cold in-place recycling with bitumen emulsion in order to perform the laboratory tests as reliably as possible. The sample of the milled pavement was taken to the laboratory to carry out the subsequent tests detailed in the methodology.

4.2.1.3. Bitumen Emulsion

The bitumen emulsion used in this research is a cationic slow breaking emulsion, named after the European standard C60B5 REC. This type of slow breaking emulsion is very appropriate for RAP, as its longer breaking time makes it possible to coating the smallest aggregates. It should be noted that, depending on the aggregate size, the emulsion used will be different, i.e., bituminous mixtures with a higher proportion of coarse aggregate will use faster breaking bituminous emulsions than bituminous mixtures with a high proportion of fine aggregate. At the same time, it is necessary to mention that a bituminous emulsion is a suspension of bitumen in water. The emulsion of these two immiscible materials is achieved through a suitable manufacturing process and the use of emulsifiers. Depending on the nature of the emulsifier, the emulsion will have greater or lesser compatibility with the aggregate. Therefore, the emulsion in contact with the aggregate must

break, i.e., produce the separation of bitumen and water. The bitumen remains adhered to the aggregate and the water evaporates by natural processes. Therefore, the additional and main advantage of this technique is that it can be performed at ambient temperature without the need for high temperature conformation. In this particular case, a slow cationic emulsion compatible with the RAP was used, as well as with the BBA used.

For further details, Table 4.1 shows the technical characteristics of the bitumen emulsion used.

Table 4.1. Technical details of the bitumen emulsion C60B5 REC.

Characteristics	Unit	Standard	Min.	Max.
Original Emulsion				
Particle polarity	-	UNE EN 1430	Positive	
Breaking value	g	UNE EN 13075-1	170	
Binder content (per water content)	%	UNE EN 12846-1	58	62
Efflux time (2 mm, 40 °C)	s	UNE EN 12846	15	70
Residue on sieving (0.5 mm)	%	UNE EN 1429	-	0.10
Setting tendency (7 days storage)	%	UNE EN 12847	-	10
Water effect of binder adhesion	%	UNE EN 13614	90	-
Binder after Distillation (UNE EN 1431)				
Penetration (25 °C; 100 g; 5 s)	0.1 mm	UNE EN 1426	-	270
Softening point	°C	UNE EN 1427	35	-
Evaporation Residue (UNE EN 13074-1)				
Penetration (25 °C; 100 g; 5 s)	0.1 mm	UNE EN 1426	-	330
Softening point	°C	UNE EN 1427	35	-
Stabilizing Residue (UNE EN 13074-2)				
Penetration (25 °C; 100 g; 5 s)	0.1 mm	UNE EN 1426	-	270
Softening point	°C	UNE EN 1427	35	-

4.2.1.4. Limestone Aggregate

Limestone aggregate is a material usually used in cold in-place recycling with bitumen emulsion for the correction of the grading curve. This aggregate belongs to the area of Andalucía, Spain, as do the other materials.

Limestone aggregate is derived from calcareous rocks. Calcareous is a sedimentary rock composed mainly of calcium carbonate (CaCO_3), generally calcite, although it frequently presents traces of magnesite (MgCO_3) and other carbonates.

The limestone aggregate has an adequate adhesiveness with bitumen emulsion, as well as with bitumen. The particle density of the limestone aggregate used was 2.62 Tn/m^3 , with a bulk density in kerosene of 0.70 Tn/m^3 . The plasticity index was very low, reflecting a value of less than 5. The resistance of the limestone aggregate is lower than that of a siliceous aggregate. However, it is adequate for the type of bituminous mixture developed in this research.

4.2.2. Methodology

The methodology detailed in this research shows the tests carried out to evaluate the suitability of the use of BBA as filler material for reclaimed asphalt pavements and the cold in-place recycling with bitumen emulsion conformation.

The methodology followed is objective and sequential, being collected in the Circular Order 8/2001 [31]. This Spanish, European standard describes the procedure to be followed for the formulation of cold in-place recycling with bitumen emulsion. It should be noted that, although this regulation has been repealed, it was used in this research because it has been used in hundreds of successful cases in Spain. In addition, it allows the physical and mechanical properties to be adequately characterised, the optimum combination of materials to be determined with a high degree of accuracy, and the differences between mixtures made with biomass bottom ash and those made with limestone aggregate to be correctly evaluated.

First, BBA and RAP were chemically and physically characterized. Then, an optimum combination of RAP and BBA was defined according to the grading envelope established by the aforementioned regulations. It should be remembered that BBAs have two different functions in the bituminous mix: on the one hand, they correct the RAP particle size to provide fine aggregate, and on the other hand, they provide the cementitious characteristics of the BBA to increase mechanical strength.

Subsequently, the compatibility of the aggregates with the bitumen emulsion used was evaluated and the maximum density of the mixture was obtained. This higher density will correspond to a higher mechanical

strength. At the same time, different bituminous mixtures were conformed with different percentages of emulsion and precoating water, evaluating which were the optimum percentages that develop the highest mechanical resistance of the bituminous mixture. These results were compared with those obtained with bituminous mixtures made with RAP and limestone aggregate.

In the following sections, each of the phases developed in this research is described in detail for further clarification and to be able to reproduce the results objectively.

4.2.2.1. Characterization of Initial Materials

First, the materials used in this research must be characterized chemically and physically. These materials or by-products are BBA and RAP.

The first of the chemical tests performed on BBA was elemental analysis. This test quantifies the percentage of carbon, hydrogen, nitrogen, and sulfur present in the sample. For this purpose, the BBA sample was calcined at a temperature of 950 degrees, analyzing the gases produced in this combustion.

Subsequently, and because of the fact that BBA is a mainly inorganic material, the X-ray fluorescence test was performed. This test allows the quantification of the chemical elements with the highest atomic weight in the sample.

However, it should be noted that the chemical elements have greater or lesser activity, even contaminating power, depending on the chemical compound in which they are combined. Therefore, it is essential to determine the chemical compounds present in BBA. For this purpose, the X-ray diffraction test was performed.

Finally, the BBA leachate test was carried out according to the UNE-EN 12457-3 standard. The leachate obtained from this test was analyzed to determine that the concentrations of potentially contaminating elements were lower than the limits set by the standard [32]. This ensures that the use of BBA in bituminous mixtures for roads will not produce subsequent negative effects on the environment.

Once the chemical composition of BBAs was analyzed, their physical properties were determined. The first of the tests performed was the particle

density test, UNE-EN 1097-7. This test is essential to assess whether volumetric corrections are necessary, owing to a density different from that of a conventional aggregate. In turn, the bulk density test in kerosene, UNE-EN 1097-3, evaluates the specific surface of the material, as well as whether or not the material is powdery. A powdery material will present problems in the proportioning of the material in the factory and will absorb excessive percentages of binder, because the bulk density must be within the established limits. The plasticity index determines the existence of a clayey particle. These particles can damage the final material due to expansivity problems, so it is desirable that the plasticity index be as low as possible.

It should be remembered that BBAs have two different functions in the bituminous mix under study. One of them is the correction of the granulometric curve of the milled pavement. Therefore, it is essential to determine the particle size curve of BBA, UNE-EN 933-1. In this way, the percentage of combination of BBA with RAP can be calculated to obtain a grading curve formed with both materials that is within the grading envelope defined by the aforementioned standard.

RAP was also evaluated through different chemical, physical, and mechanical tests. First, the grading curve of the milled pavement was analyzed according to the UNE-EN 933-1 standard. Subsequently, the binder was separated from the coarse aggregates, fine aggregates, and filler, according to standard UNE-EN 12697-1. Once the different materials making up the RAP were separated, the bitumen was analyzed. This binder was evaluated by means of penetration tests, standard UNE-EN 1426, and the softening point test, standard UNE-EN 1427. On the other hand, the coarse aggregate, fine aggregate, and filler of the aged bituminous mix were evaluated through different physical and mechanical tests. The test of determination of resistance to fragmentation, standard UNE-EN 1097-2, was carried out on the coarse aggregate of RAP in order to evaluate its resistance. The determination of the percentage of crushed and broken surfaces in coarse aggregate particles, according to UNE-EN 933-5, and the flakiness index, according to UNE-EN 933-3, were also determined. The RAP fine aggregate was characterized with the sand equivalent test, UNE-EN 933-8 standard, and the plasticity index, UNE-EN ISO 17892-12, to determine the presence of colloidal or clayey particles that could damage the new asphalt mixture.

With the tests carried out, the feasibility of using RAP for the conformation of new bituminous mixtures was assessed, as well as the usefulness of BBA as an additive.

4.2.2.2. Bituminous Mixtures' Manufacturing and Testing

Once the initial materials were analyzed, different bituminous mixtures were formed. First, and according to the grading curves of BBA and RAP, the optimum combination of both materials was obtained. This optimum combination should produce a grading curve within the grading envelope defined by the standards detailed above for this type of bituminous mix.

With this optimum combination of materials, the modified Proctor test was carried out, according to the UNE 103501 standard. The modified Proctor test provides, for a given material, the humidity necessary to obtain the maximum compaction density. This humidity is called optimum humidity and coincides with the theoretical fluid content (TFC) for this research. The theoretical fluid content would be the percentage of fluids to be added to the combination of RAP and BBA, these fluids being the precoating water plus the bitumen emulsion.

However, the theoretical fluid content must be corrected for the properties of the emulsion; this new percentage is called the optimum fluid content (OFC). The optimum fluid content is determined by means of the coating test, NLT-389/00 standard. This test is performed with a fixed percentage of emulsion, 3% on aggregate, and variable percentages of precoating water, from CTF to CTF-2%. The optimum percentage of fluids is determined according to the achieved coating, with the optimum percentage of fluids being the one subsequently used in the different families of bituminous mixtures formed.

Spanish regulations establish that, for this type of bituminous mixture, the percentage of emulsion over aggregate must be between 2.5 % and 4 % over aggregate. Therefore, different families of bituminous mixtures were made with RAP and BBA with emulsion percentages between 2.5 % and 4 %, with increments of 0.25 % and with varying percentages of precoating water. The precoating water was equal to the difference between the optimum fluid content and the emulsion percentage.

The families of bituminous mixtures were made according to NLT-161/98. For this purpose, RAP was mixed with BBA in the determined proportion, subsequently adding the corresponding percentages of water

and emulsion for each group of test samples. The resulting mixture was poured into a standard mold to apply the compaction load. This load consisted of an initial pressure of 1 MPa and then the application of a load of 21 MPa in a time of 2 to 3 min. Finally, the test specimens were stripped and subjected to the curing process at a temperature of 50 ± 2 °C for at least 3 days and up to constant mass. This process is carried out to eliminate water from the emulsion and to obtain the final properties of the mixture.

Subsequently, the physical properties of the bituminous mixtures made from the different families were determined. These properties are the maximum density according to standard UNE-EN 12697-5, the bulk density according to standard UNE-EN 12697-6, and the voids index according to standard UNE-EN 12697-8. The test samples from each family or group of samples were then separated into two groups to study the effect of water on the bituminous mix. This test is called the immersion-compression test, according to standard NLT-162/00. One of the subgroups of test samples from each family is immersed in water at a temperature of 49 ± 2 °C for 4 days. The other subgroup of specimens is subjected to ambient conditions (20 ± 2 °C). Finally, the test samples of the two subgroups of samples, for each family, are subjected to the simple compressive strength test according to the NLT-161/98 standard, determining the influence of water on the strength of the bituminous mixture.

It should be noted that, in order to determine the quality of the incorporation of BBA for the formation of recycled pavements in situ with bitumen emulsion, families of bituminous mixtures were also made with RAP and limestone aggregate, in the same proportion of combination with RAP as BBA and with the same procedure described above. These test samples were also physically and mechanically evaluated through the tests mentioned above.

4.2.2.3. Determination of the Optimum Combination of Materials

The results obtained from the different families of bituminous mixtures manufactured, with varying percentages of emulsion and precoat water, were analyzed to determine which percentage of emulsion and water produced the highest mechanical strength and, in turn, obtained acceptable physical properties according to the aforementioned standards. For this purpose, the values of resistance to simple compression without immersion were graphically represented. In this way, it was easy to evaluate

graphically which was the optimum emulsion percentage, as long as this percentage obtained an adequate simple compressive strength with immersion and acceptable physical properties. This process carried out for bituminous mixes incorporating BBA was also performed for bituminous mixes made with limestone aggregate.

Once the theoretical percentage of bitumen emulsion was determined, test samples were again formed according to the described procedure and the physical and mechanical tests mentioned above were performed again. In this way, the properties of the bituminous mix were corroborated with the percentage of emulsion obtained graphically.

Finally, the results of the tests performed on the bituminous mixes with BBA and limestone aggregate were compared, showing objectively the advantages of incorporating BBA.

4.3. Results

This section shows the results of the tests mentioned in the methodology and their discussion.

4.3.1. Characterization of Initial Materials

As detailed in the methodology, BBAs were first characterized chemically and physically. The first of the tests performed was the elemental analysis, showing the results detailed in Table 4.2.

Table 4.2. Elemental analysis of biomass bottom ash.

Sample	Nitrogen, %	Carbon, %	Hydrogen, %	Sulfur, %
BBA	0.400 ± 0.008	4.410 ± 0.090	0.540 ± 0.001	0.000 ± 0.001

The elemental analysis test shows low percentages of sulfur and nitrogen. This is positive, as these chemical elements are potentially contaminating. On the other hand, the reduced percentage of carbon and hydrogen represents the inexistence of organic matter, as well as a reduced percentage of carbonated or hydrated compounds. This is to be expected considering the production process of the residue.

The elemental analysis test showed that the BBA is a mainly inorganic material; therefore, it is essential to perform the X-ray fluorescence test to determine the chemical elements present. The results of this test are shown in Table 4.3.

Table 4.3. X-ray fluorescence of biomass bottom ash.

Compound	Wt.%	Est.Error
K ₂ O	45.2	0.25
CaO	8.98	0.14
SiO ₂	8.96	0.14
SO ₃	6.43	0.12
Cl	4.72	0.11
MgO	4.04	0.10
P ₂ O ₅	3.56	0.09
Al ₂ O ₃	1.64	0.06
Fe ₂ O ₃	0.864	0.0430
Na ₂ O	0.623	0.0310

ZnO	0.197	0.0098
TiO ₂	0.0728	0.0036
SrO	0.0533	0.0027
MnO	0.0312	0.0020
Rb ₂ O	0.0237	0.0037
NiO	0.0221	0.0016
CuO	0.0207	0.0021
Cr ₂ O ₃	0.0105	0.0020

As can be seen, the main element in the BBA is potassium, which is to be expected if one takes into account that the ashes come from the combustion of almond shells and alpeorujo. Other chemical elements such as calcium, silicon, magnesium, phosphorus, and aluminum are also present. These chemical elements are common in BBA according to different authors. The non-existence or low proportion of contaminating chemical elements such as heavy metals is noteworthy. However, to corroborate that there will be no contamination by these chemical elements, a leachate test was subsequently carried out.

Chemical elements have greater or lesser activity depending on the chemical compound in which they are found. Therefore, for the determination of these chemical compounds, the X-ray diffraction test was performed, showing the results shown in Figure 4.1.

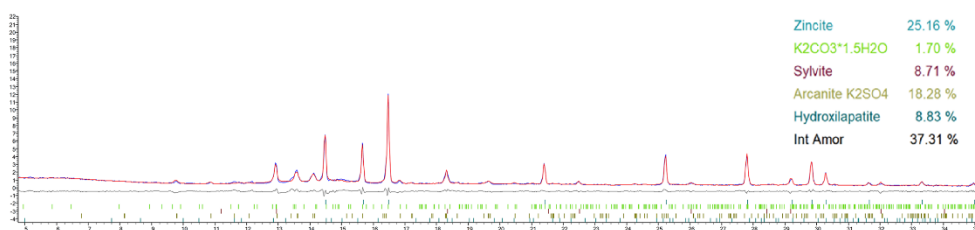


Figure 4.1. Results of X-ray diffraction of biomass bottom ash.

In the BBA diffractogram, the high content of amorphous or non-diffracting material stands out. The main phases identified are silicates, potassium carbonate, sylvite, and arcancite. The silicates present seem to be responsible for providing the cementitious characteristics of the BBA corroborated by different investigations. In addition, the existence of potassium carbonate ensures the dimensional stability of the BBA, not

producing expansivity problems. This fact is due to the fact that expansivity occurs in the carbonation process and not later. The existence of sylvite and arcancite coincides with the results obtained in the X-ray fluorescence test, because previously, a significant percentage of chlorine and sulfur could be observed. However, these chemical compounds are more stable than other sulfur and chlorine compounds, so they should not present problems of contaminant leaching. To corroborate this fact, leachate tests were carried out to determine that the concentrations of these chemical elements in the leachate were lower than the limits established by Spanish-European regulations [32]. The results of the leachate test are shown in Table 4.4.

Table 4.4. Concentration of chemical elements in the biomass bottom ash leachate compared to regulatory limits.

Element	BBA, mg/kg	Maximum Limits, mg/kg
Ba	0.182 ± 0.005	17
Cd	0.002 ± 0.001	0.009
Cr	0.002 ± 0.001	0.5
Mo	0.001 ± 0.001	0.5
Ni	0.009 ± 0.001	0.4
Pb	0.001 ± 0.001	0.5
Se	0.002 ± 0.001	0.007
V	0.003 ± 0.001	1.3
Zn	0.012 ± 0.001	1.2
As	0.002 ± 0.001	0.5
Cu	0.009 ± 0.001	2
Hg		0.01
Sb	0.001 ± 0.001	0.06
Chloride	134 ± 3	800
Sulphates	86 ± 3	377

The leachate test shows that the concentration of the polluting elements set by the regulations is lower than the limits established by these Spanish-European regulations [32]. It should be noted that the chlorine and sulfur elements detected in the X-ray fluorescence and X-ray diffraction tests have produced a reduced leaching. Heavy metals are found in low concentration, mainly because these elements are difficult to find in the biomass used.

Once the chemical characterization of BBA was completed, physical tests were carried out. First, the grading curve of BBA was determined. This grading curve is shown in Figure 4.2.

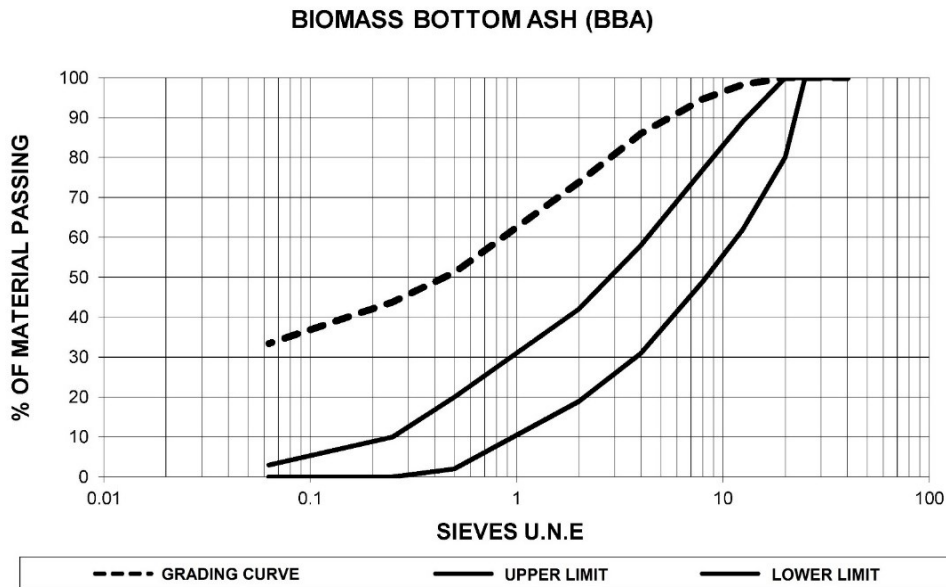


Figure 4.2. BBA grading curve.

The grading curve of BBA corresponds to a continuous grain size in which there is a high proportion of fine aggregate and filler. Therefore, BBAs are valid for correcting the grading curve of RAP, as the latter lacks the smaller particles.

On the other hand, it is essential to determine the physical properties of BBA. The particle density, bulk density in kerosene, and plasticity index tests are shown in Table 4.5.

Table 4.5. Density and plasticity tests for the fine portion of biomass bottom ash.

Test	Standard	Value/Unit
Particle density	UNE-EN 1097-7	2.54 ± 0.07 t/m ³
Bulk density	UNE-EN 1097-3	0.45 ± 0.01 t/m ³
Plasticity index	UNE-EN ISO 17892-12	No plasticity

The particle density of biomass bottom ash is similar to that of a commercial filler, 2.65 t/m³. Therefore, it is not necessary to correct the volumetric dosage of ash as a filler, and its incorporation is similar to that of other conventional materials. In turn, the bulk density in kerosene is slightly

lower than that of a commercial filler, even though it is acceptable by the regulations. This lower bulk density reflects a higher specific surface area of BBA, making it possible to absorb a higher percentage of bitumen. This is not a problem, as a higher percentage of bitumen provides the bituminous mix with greater resistance to repeated tensile loads and fatigue, as long as there are no problems of bleeding. On the other hand, it is worth noting the null value of the plasticity index. This is to be expected if the chemical composition of BBA and its cementitious properties are taken into account. Consequently, the absence of clayey particles that could cause expansivity problems is assured.

On the other hand, RAP was analyzed to determine the feasibility of its use in cold in-place recycling with bitumen emulsion. The first of the tests carried out was the determination of the grading curve. The grading curve of RAP is shown in Figure 4.3.

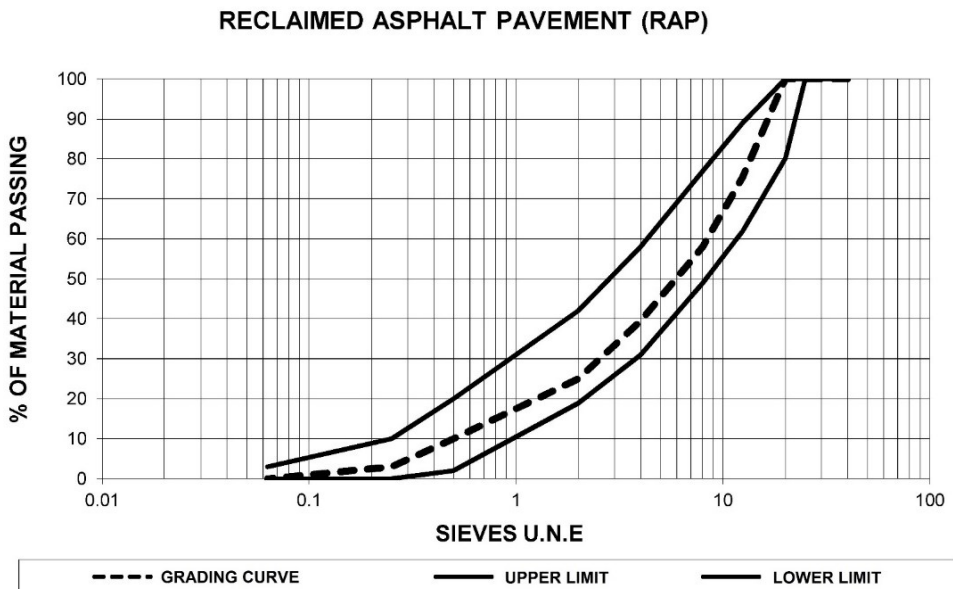


Figure 4.3. RAP grading curve.

The grading curve of RAP shows a particle size composed essentially of larger particles, i.e., mainly coarse aggregate. This grading curve will be corrected with the addition of BBA to comply with the envelope grading defined by Circular Order 8/2001 [31] and for the development in the bituminous mix of the interesting cementitious characteristics of ashes.

Subsequently, the binder and aggregate were separated according to the aforementioned standard UNE-EN 12697-1. In this way, the characteristics of the bitumen and the aggregate that made up the primitive bituminous mixture existing in the infrastructure could be analyzed.

The binder extracted from the RAP represented a percentage of 4.2 % about the aggregate by mass. This bitumen was analyzed through penetration and softening point tests, with the values shown in Table 4.6.

Table 4.6. Tests of binder extracted from reclaimed asphalt pavement (RAP).

Test	Standard	Value/Unit
Penetration (25 °C; 100 g; 5 s)	UNE-EN 1426	8 ± 1 (1/10) mm
Softening point	UNE-EN 1427	91 ± 2 °C

The results of the penetration and softening point tests reflect the characteristics of an aged bitumen. The appearance of cracks along the infrastructure corroborates this fact, owing to the loss of the elastic elements of the bitumen because of its continuous exposure to weathering and repeated traffic loads. However, it should be noted that the percentage of bitumen is adequate for the bituminous mix made at the start, not causing plastic deformation problems that could render the RAP unusable for subsequent use in new bituminous mixes. The bitumen analyzed and aged seems to correspond at the beginning to a B40/50 bitumen, usual in the infrastructures developed in the region of Andalusia owing to the high temperatures reached during the summer months.

On the other hand, the coarse aggregate, fine aggregate, and filler were analyzed to determine the feasibility of using RAP. The results of the physical and mechanical tests of RAP are shown in Table 4.7.

Table 4.7. Tests of the coarse aggregate and fine aggregate of RAP.

Coarse Aggregate		
Test	Standard	Value/Unit
Determination of percentage of crushed and broken surfaces	UNE-EN 933-5	91 ± 2%
Flakiness index	UNE-EN 933-3	86 ± 2 °C
Los Angeles Test method	UNE-EN 1097-2	20 ± 1%

Fine Aggregate		
Test	Standard	Value/Unit
Plasticity index	UNE-EN ISO 17892-12	3.4 ± 0.1%
Sand equivalent	UNE-EN 933-8	81 ± 2%

The results of the physical and mechanical tests show that RAP has aggregates of acceptable quality for reuse in cold in-place recycling with bitumen emulsion. The strength of the aggregate used, as well as the shape of the particles, reflects the usefulness of the aggregate initially used for use in bituminous mixtures of medium traffic roads. In turn, it is the reduced value of the sand equivalent test, as well as the plasticity index, showing the quality of the aggregate to avoid subsequent expansivity problems.

Therefore, and based on the characterization of the chemical and mechanical physical properties of BBA and RAP, it can be stated that both materials are acceptable for use in different bituminous mixtures, specifically and according to this research, in cold in-place recycling with bitumen emulsion.

4.3.2. Bituminous Mixtures' Manufacturing and Testing

Once the constituent materials of the bituminous mix, RAP and BBA, were characterized, we proceeded to determine the percentage of combination of both materials to obtain, on the one hand, a grading curve within the envelope grading defined by the standards; and on the other hand, to incorporate a sufficient percentage of BBA to improve the mechanical characteristics of the bituminous mix conformed, thanks to the cementitious properties of the BBA corroborated by different authors. Based on the grading curves of the two materials, it was defined that the optimum percentage of combination corresponded to 90 % RAP and 10 % BBA. The composite grading curve for the combination of both products in the detailed proportion is shown in Figure 4.4.

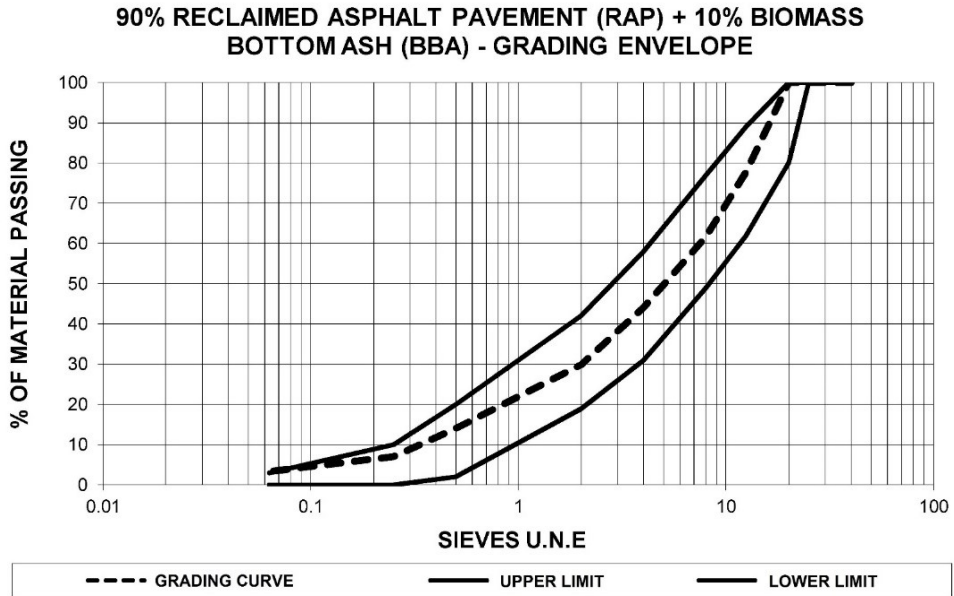


Figure 4.4. Graph of the grading curve for the combination of 90 % RAP and 10 % BBA, referenced to the grading envelope of Circular 8/2001 [31].

Once the grading curve composed of the combination of both materials in the detailed proportion was defined, the modified Proctor test was performed. This test, as mentioned above, defines the optimum percentage of water to be added to obtain the maximum density, because, usually, the highest density corresponds to the highest mechanical strength. The optimum humidity percentage that favors the highest density is called theoretical fluid content in this research. The results of the modified Proctor test for the different percentages of water are shown in Figure 4.5.

Based on the results of the modified Proctor test, it can be observed that a percentage of 6 % humidity provides the highest density, being 1.72 t/m³. This optimum humidity will be equal to the theoretical fluid content, corresponding to the percentage of emulsion plus the percentage of precoating water.

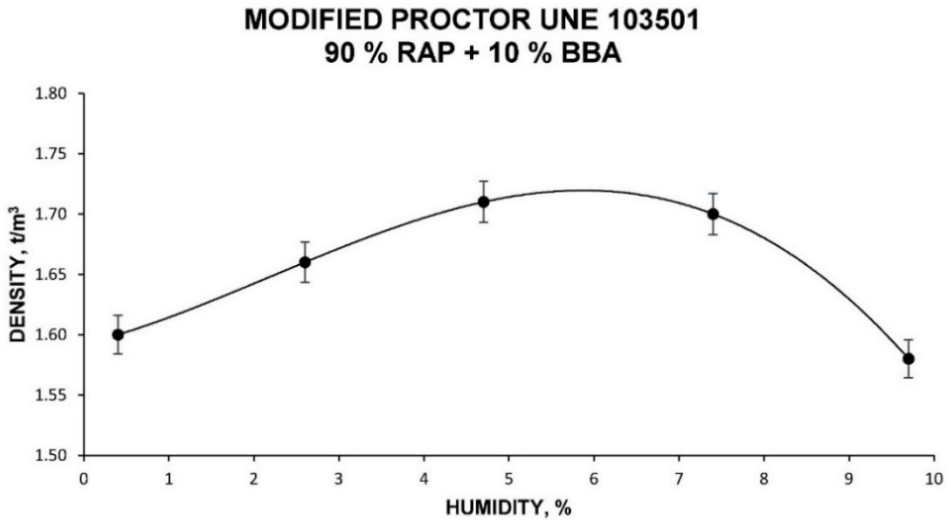


Figure 4.5. Graph of the modified Proctor compaction test UNE 103501 for the combination of 90 % RAP and 10 % BBA.

However, the bitumen emulsion must have adequate compatibility with the aggregate and provide superior resistance; therefore, to determine the optimum fluid content, the coating test is carried out. This test is performed with the particle size defined above, composed of the combination of RAP and BBA in the percentages detailed, and a fixed percentage of emulsion of 3 %. The percentages of precoating water are variable between the theoretical fluid content and two percentage points below. Images of the coating tests are shown in Figure 4.6.

Figure 4.6 clearly shows how the best envelopment of the aggregate, RAP plus BBA, by the bitumen emulsion corresponds to the percentage of 3 % emulsion over aggregate and 3 % precoating water. Therefore, the optimum fluid content will be 6 %.

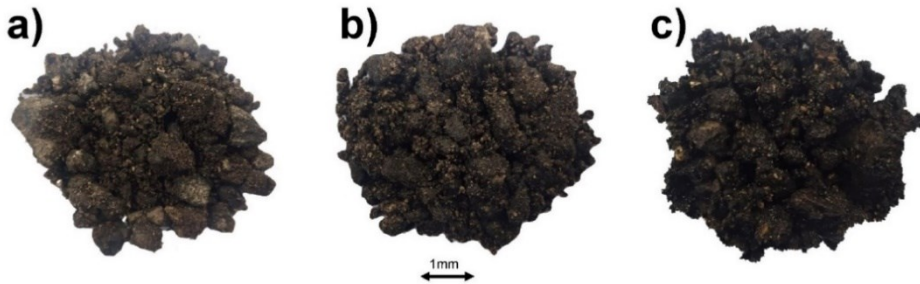


Figure 4.6. Coating test NLT-196/84 for RAP, BBA, and 3 % emulsion with different percentages of precoating water. (a) 1 % water-to-aggregate. (b) 2 % water-to-aggregate. (c) 3 % water-to-aggregate.

According to the detailed regulations, the optimum fluid content is equal to the percentage of emulsion plus the percentage of water; in turn, the regulations specify that the percentage of emulsion must be between 2.5 % and 4 %. Therefore, different families of bituminous mixtures were manufactured with emulsion percentages between 2.5 % and 4 % with emulsion percentage increments of 0.25 %. The precoating water for each of the families was equal to the difference between the optimum fluid content and the emulsion percentage. Table 4.8 shows the different families of mixtures conformed, as well as the percentages of emulsion and water added for their manufacture. It should be noted that these test samples were made with RAP and BBA (RAP + BBA), as well as with RAP and limestone aggregate (RAP + C). In this way, the benefits of the incorporation of BBA could be objectively evaluated in comparison with the commercial materials usually used for cold in-place recycling with bitumen emulsion.

Table 4.8. Families of test samples conformed with RAP and BBA or limestone aggregate.

	1	2	3	4	5	6	7
% emulsion	2.50	2.75	3.00	3.25	3.50	3.75	4.00
% water	3.50	3.25	3.00	2.75	2.50	2.25	2.00

Once the emulsion and water percentages were defined, as well as the combination of RAP and BBA or limestone aggregate, the different test samples were conformed according to the procedure detailed in the methodology. Once the different families of test samples had been made,

the pertinent physical tests were carried out to determine the viability of the bituminous mixtures.

The first of the physical tests performed was the maximum density test. This test is essential to evaluate the physical properties of the bituminous mixtures. The results of this test for the bituminous mixtures with BBA and limestone aggregate are shown in Figure 4.7.

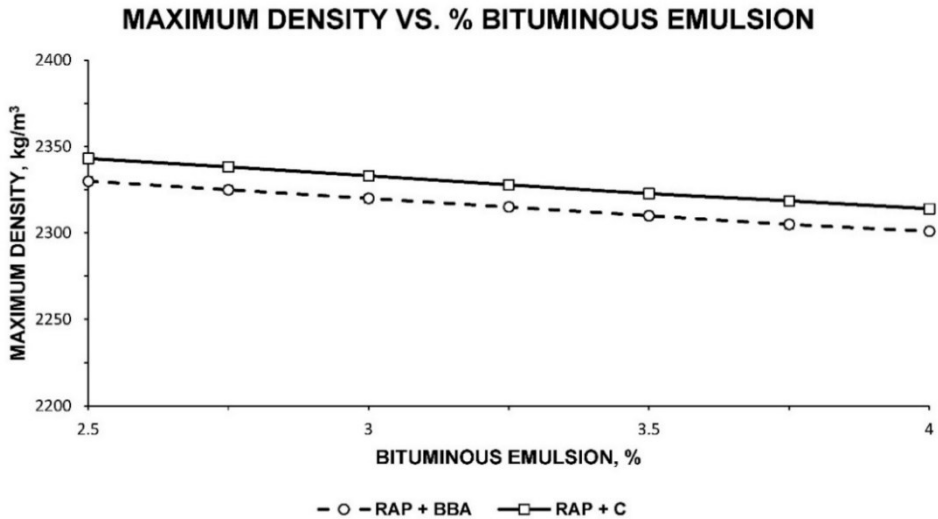


Figure 4.7. Graph of the results of the maximum density test, standard UNE-EN 12697-5, for bituminous mixes made with RAP and BBA (RAP + BBA), as well as for bituminous mixes with RAP and limestone aggregate (RAP + C).

As can be seen, the maximum density of bituminous mixtures made with limestone aggregate and RAP is higher than the maximum density of bituminous mixtures made with RAP + BBA. This fact is mainly due to the higher density of limestone aggregate with respect to BBA, which is not problematic in principle.

In turn, the bulk density of the bituminous mixtures, i.e., the density taking into account the voids in the mixture, is shown in Figure 4.8.

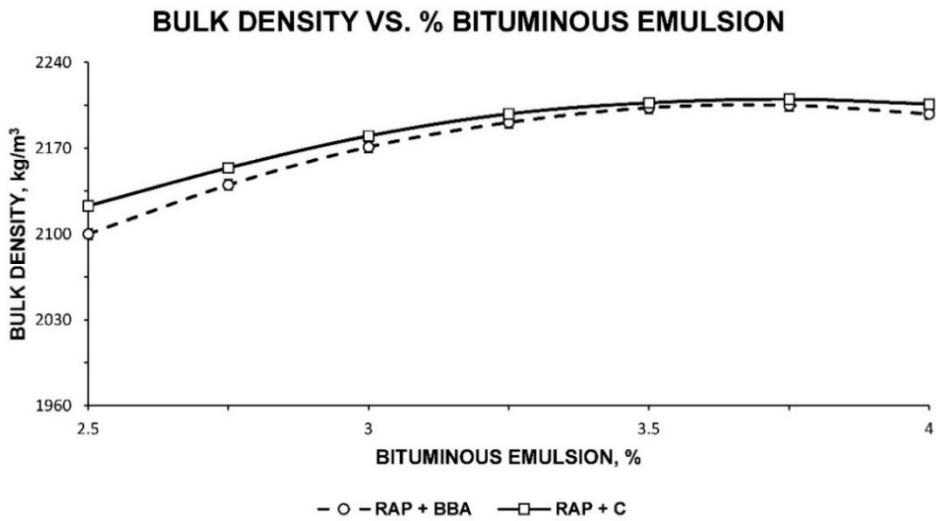


Figure 4.8. Graph of the results of the bulk density test, standard UNE-EN 12697-6, for bituminous mixtures made with RAP and BBA (RAP + BBA), as well as for bituminous mixtures with RAP and limestone aggregate (RAP + C).

In this case, the densities of the mixtures conformed with BBA and limestone aggregate are practically similar, as a higher percentage of emulsion for both materials leads to greater compaction of the mixture and, consequently, a higher bulk density.

Finally, one of the most interesting parameters in bituminous mixtures was calculated: the void content in the mixture. The results of this test are shown in Figure 4.9.

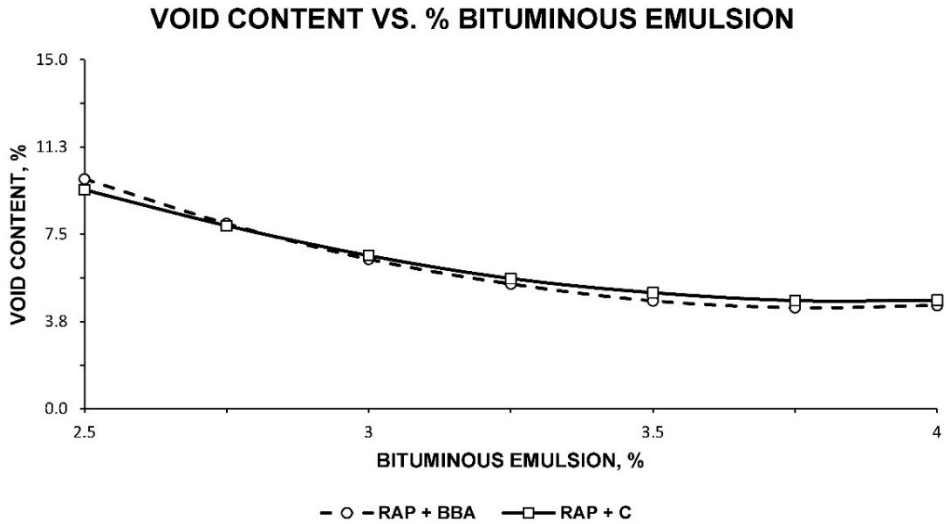


Figure 4.9. Graph of the results of the void content test, standard UNE-EN 12697-8, for bituminous mixtures made with RAP and BBA (RAP + BBA), as well as for bituminous mixtures with RAP and limestone aggregate (RAP + C).

Graph of the results of the voids content test, standard UNE-EN 12697-8, for bituminous mixtures made with RAP and BBA (RAP + BBA), as well as for bituminous mixtures with RAP and limestone aggregate (RAP + C).

The contents of voids in the mixture of bituminous mixtures made with BBA and limestone aggregate are similar in principle. Therefore, the incorporation of this residue, BBA, does not impair the physical properties of the final bituminous mix and obtains acceptable results similar to those obtained with conventional materials.

Finally, in order to evaluate the mechanical characteristics of the asphalt mixtures, a simple compression test was performed. This test was performed for all groups of samples, evaluating the effect of water on their cohesion. The results of this test are shown in Figure 4.10 for the bituminous mixtures formed with RAP and BBA or limestone aggregate, with and without water immersion.

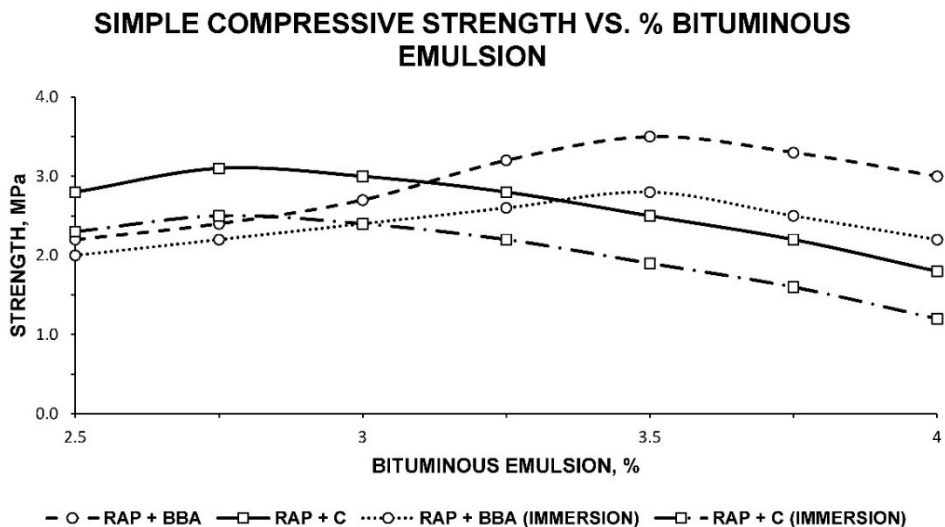


Figure 4.10. Graph of the results of the simple compressive strength test with and without immersion, standard NLT-162/00, for bituminous mixtures made with RAP and BBA (RAP + BBA), as well as for bituminous mixtures with RAP and limestone aggregate (RAP + C).

The simple compressive strength test with and without immersion of the detailed bituminous mixtures clearly shows a higher bitumen absorption in the bituminous mixtures made with RAP and BBA. This higher percentage of bitumen absorption is due, as detailed above, to the higher specific surface area of the BBA. Therefore, the bituminous mixture made with BBA and RAP is capable of developing a longer working life, as the bitumen is in charge of supporting the repeated traction loads that occur in the infrastructure due to the continuous passage of vehicles. In turn, it is worth noting the higher mechanical strength without immersion and with immersion of bituminous mixes made with BBA compared with bituminous mixes made with limestone aggregate, mainly due to the cementitious properties of the ashes. In short, bituminous mixes made with limestone aggregate have a lower percentage of bitumen absorption, as well as a lower compressive strength with and without immersion.

4.3.3. Determination of the Optimum Combination of Materials

Once the physical and mechanical properties of the bituminous mixtures made with RAP and BBA or limestone aggregate had been determined, the

optimum combination of materials was determined. For this purpose, and based on the simple compression test without immersion, the optimum percentage of emulsion and the percentage of precoat water were obtained graphically, the latter corresponding to the difference between the optimum fluid content and the percentage of emulsion. The bituminous mixture made with RAP and BBA achieved optimum results of resistance to simple compressive strength without immersion with 3.5 % emulsion. The bituminous mixture with RAP and limestone aggregate obtained the highest mechanical resistance to simple compressive strength without immersion with 2.75 % emulsion. It should be noted that the simple compressive strength test was chosen as the conditioning test for obtaining the optimum combination of materials because cold in-place recycling with bitumen emulsion should above all have a higher strength. However, the physical properties of the bituminous mixtures formed with these optimum emulsion percentages must be acceptable according to the standards, as well as the simple compressive strength after immersion. In order to corroborate the properties of the bituminous mixtures with the optimum combination of materials, test samples of RAP and BBA, as well as RAP and limestone aggregate, were again carried out, giving the values shown in Table 4.9.

Table 4.9. Results of physical and mechanical tests for the optimum material combination of bituminous mixtures formed with reclaimed asphalt pavement and biomass bottom ash (RAP + BBA) as well as for reclaimed asphalt pavement and limestone aggregate (RAP + C).

Optimal Job Mix Formula			
Test	Standard	RAP + BBA	RAP + C
Precoat water, % of aggregate	-	2.5	3.25
Emulsion, % of aggregate	-	3.5	2.75
Maximum density, t/m ³	UNE-EN 12697-5	2.31 ± 0.06	2.34 ± 0.05
Bulk density, t/m ³	UNE-EN 12697-6	2.20 ± 0.06	2.15 ± 0.05
Void content, %	UNE-EN 12697-8	4.60 ± 0.14	7.90 ± 0.18
Dry compressive strength, MPa	NLT-162/00	3.52 ± 0.08	3.12 ± 0.07
Immersion compressive strength, MPa	NLT-162/00	3.01 ± 0.07	2.61 ± 0.07
Preserved resistance index, %	NLT-162/00	86 ± 2	84 ± 2

The aforementioned regulation establishes that the simple compressive strength without immersion must be greater than 3 MPa and the simple compressive strength with immersion greater than 2.5 MPa, maintaining a retained strength greater than 75 %. These values are limiting for medium and high traffic roads. Therefore, both bituminous mixtures made with BBA and limestone aggregate obtain acceptable results.

In turn, it can be stated that the incorporation of BBA for the manufacture of cold in-place recycling with bitumen emulsion results, on the one hand, in a higher mechanical resistance to simple compressive strength and after immersion, even with a higher percentage of residual bitumen; in addition, a higher bitumen absorption that will condition a longer working life of the bituminous mix; and, finally, physical properties similar to those obtained with the use of commercial materials. The higher mechanical strength of BBA mixes seems to corroborate previous research defining BBA as a material with cementitious properties, thanks to its chemical composition.

4.4. Conclusions

The tests carried out in the methodology allow us to obtain a series of partial conclusions that are detailed below and allow us to corroborate the final conclusion of this research. These partial conclusions are as follows:

- BBAs are mainly inorganic materials. The main chemical elements that compose it are potassium, calcium, silicon, magnesium, and phosphorus, with chlorine and sulfur also present.
- The main chemical compounds of BBA are silicates, potassium carbonate, sylvite, and arcancite. These compounds are mainly responsible for the cementitious characteristics corroborated by different researchers.
- The leachates from BBA show concentrations of potentially contaminating elements below the limits set by Spanish-European regulations. Therefore, its use as a filler in bituminous mixtures is acceptable.
- The density of the BBA particles is similar to that of other commercial materials, presenting an acceptable bulk density in kerosene according to regulations and conditioning a greater specific surface area susceptible to the absorption of a higher percentage of bitumen. It is worth mentioning the null plasticity index of the BBA, avoiding the non-existence of subsequent expansivity problems.
- The bituminous mixtures conformed with RAP and BBA had similar physical properties to the bituminous mixtures made with RAP and limestone aggregate.
- Cold in-place recycling with bitumen emulsion conformed with BBA had higher mechanical strength than the same type of bituminous mix made with limestone aggregate.
- The bituminous mixes evaluated show a higher bitumen absorption with the incorporation of BBA, thus conditioning a longer service life owing to the tensile strength of repeated traffic loads.

Based on the detailed partial conclusions, it can be stated that the use of BBA as a filler material for RAP and the manufacture of cold in-place recycling with bitumen emulsions is acceptable, providing superior mechanical characteristics to those achieved by this same type of mixture made with conventional materials and obtaining similar physical properties. It should be noted that the use of BBA has different advantages,

not only at a technical level as demonstrated in this research, but also at an environmental level, as the use of this waste, currently unused, avoids its deposition in landfills, reduces the extraction of new raw materials, and creates sustainable materials framed within the new circular economy.

Author Contributions: Conceptualisation, F.A.C.-I., F.J.I.-G., J.M.T.-S. and J.S.-M.; methodology, F.A.C.-I., F.J.I.-G., J.M.T.-S. and J.S.-M.; software, J.M.T.-S. and J.S.-M.; validation, F.A.C.-I. and F.J.I.-G.; formal analysis, F.A.C.-I. and F.J.I.-G.; investigation, J.M.T.-S. and J.S.-M.; resources, F.A.C.-I.; data curation, F.J.I.-G.; writing—original draft preparation, J.S.-M.; writing—review and editing, J.M.T.-S.; visualisation, J.M.T.-S.; supervision, F.A.C.-I.; project administration, J.S.-M.; funding acquisition, F.A.C.-I. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research received no external funding.

Institutional Review Board Statement: Not applicable.

Informed Consent Statement: Not applicable.

Data Availability Statement: Data are contained within the article.

Acknowledgments: The technical and human support provided by CICT of Universidad de Jaén (UJA, MINECO, Junta de Andalucía, FEDER) is gratefully acknowledged.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

4.5. References

1. Dogaru, L. About Sustainability between Responsible Production and Consumption. *Proceedings* **2021**, *63*, 69.
2. Hwang, B.G.; Zhu, L.; Tan, J.S.H. Green business park project management: Barriers and solutions for sustainable development. *J. Clean. Prod.* **2017**, *153*, 209–219.
3. Aigbavboa, C.; Ohiomah, I.; Zwane, T. Sustainable Construction Practices: “a Lazy View” of Construction Professionals in the South Africa Construction Industry. In *Proceedings of the Energy Procedia*; Elsevier Ltd.: Amsterdam, The Netherlands, 2017; Volume 105, pp. 3003–3010.
4. Schandl, H.; Fischer-Kowalski, M.; West, J.; Giljum, S.; Dittrich, M.; Eisenmenger, N.; Geschke, A.; Lieber, M.; Wieland, H.; Schaffartzik, A.; et al. Global Material Flows and Resource Productivity: Forty Years of Evidence. *J. Ind. Ecol.* **2018**, *22*, 827–838.
5. Mantalovas, K.; Di Mino, G.; Jimenez Del Barco Carrion, A.; Keijzer, E.; Kalman, B.; Parry, T.; Lo Presti, D. European National Road Authorities and Circular Economy: An Insight into Their Approaches. *Sustainability* **2020**, *12*, 7160.
6. Bamigboye, G.O.; Bassey, D.E.; Olukanni, D.O.; Ngene, B.U.; Adegoke, D.; Odetoyan, A.O.; Kareem, M.A.; Enabulele, D.O.; Nworgu, A.T. Waste materials in highway applications: An overview on generation and utilization implications on sustainability. *J. Clean. Prod.* **2021**, *283*, 124581.
7. Terrones-Saeta, J.M.; Suárez-Macías, J.; Iglesias-Godino, F.J.; Corpas-Iglesias, F.A. Development of High Resistance Hot Mix Asphalt with Electric Arc Furnace Slag, Ladle Furnace Slag, and Cellulose Fibers from the Papermaking Industry. *Appl. Sci.* **2021**, *11*, 399.
8. Terrones-Saeta, J.M.; Suárez-Macías, J.; Iglesias-Godino, F.J.; Corpas-Iglesias, F.A. Development of Slurry Surfacing with Electric Arc Furnace Slag for Pavements with Friction Problems. *Minerals* **2020**, *10*, 878.
9. Terrones-Saeta, J.M.; Suárez-Macías, J.; Iglesias-Godino, F.J.; Corpas-Iglesias, F.A. Development of Porous Asphalt with Bitumen Emulsion, Electric arc Furnace Slag and Cellulose Fibers for Medium Traffic Roads. *Minerals* **2020**, *10*, 872.
10. Terrones-Saeta, J.M.; Suárez-Macías, J.; Iglesias-Godino, F.J.; Corpas-Iglesias, F.A. Evaluation of the Use of Electric Arc Furnace Slag and Ladle Furnace Slag in Stone Mastic Asphalt Mixes with Discarded Cellulose Fibers from the Papermaking Industry. *Metals* **2020**, *10*, 1548.
11. Terrones-Saeta, J.M.; Iglesias-Godino, F.J.; Corpas-Iglesias, F.A.; Martínez-García, C. Study of the Incorporation of Ladle Furnace Slag in the Manufacture of Cold In-Place Recycling with Bitumen Emulsion. *Materials* **2020**, *13*, 4765.
12. Mistry, R.; Kumar Roy, T. Performance evaluation of bituminous mix and mastic containing rice husk ash and fly ash as filler. *Constr. Build. Mater.* **2021**, *268*, 121187.
13. Celauro, C.; Teresi, R.; Graziano, F.; La Mantia, F.P.; Protopapa, A. Preliminary Evaluation of Plasmix Compound from Plastics Packaging Waste for Reuse in Bituminous Pavements. *Sustainability* **2021**, *13*, 2258.
14. Neduri, P.; Sahithi, G.; Golla, S.Y.; Preethi, S.; Ramya, G.; Anuhya, D. Strength evaluation of glass powder impregnated asphalt mix. *Mater. Today Proc.* **2020**, *39*, 771–775.
15. Pasandín, A.R.; Pérez, I. Overview of bituminous mixtures made with recycled concrete aggregates. *Constr. Build. Mater.* **2015**, *74*, 151–161.
16. Babich, I.V.; van der Hulst, M.; Lefferts, L.; Moulijn, J.A.; O'Connor, P.; Seshan, K. Catalytic pyrolysis of microalgae to high-quality liquid bio-fuels. *Biomass Bioenergy*

- 2011, 35, 3199–3207.
17. Duque-Acevedo, M.; Belmonte-Ureña, L.J.; Plaza-Úbeda, J.A.; Camacho-Ferre, F. The Management of Agricultural Waste Biomass in the Framework of Circular Economy and Bioeconomy: An Opportunity for Greenhouse Agriculture in Southeast Spain. *Agronomy* **2020**, *10*, 489.
 18. Ericsson, K. Co-firing-A strategy for bioenergy in Poland? *Energy* **2007**, *32*, 1838–1847.
 19. Suman, S. Conversion of Solid Biomass into Biochar: Act as a Green, Eco-Friendly Energy Source and a Substitute of Fossil Fuel Inputs. *Proceedings* **2020**, *58*, 34.
 20. Agrela, F.; Cabrera, M.; Morales, M.M.; Zamorano, M.; Alshaaer, M. Biomass fly ash and biomass bottom ash. In *New Trends in Eco-efficient and Recycled Concrete*; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2018; pp. 23–58, ISBN 9780081024805.
 21. Fořt, J.; Šál, J.; Ševčík, R.; Doleželová, M.; Keppert, M.; Jerman, M.; Záleská, M.; Stehel, V.; Černý, R. Biomass fly ash as an alternative to coal fly ash in blended cements: Functional aspects. *Constr. Build. Mater.* **2021**, *271*, 121544.
 22. Omran, A.; Soliman, N.; Xie, A.; Davidenko, T.; Tagnit-Hamou, A. Field trials with concrete incorporating biomass-fly ash. *Constr. Build. Mater.* **2018**, *186*, 660–669.
 23. Carrillo-Beltran, R.; Corpas-Iglesias, F.A.; Terrones-Saeta, J.M.; Bertoya-Sol, M. New geopolymers from industrial by-products: Olive biomass fly ash and chamotte as raw materials. *Constr. Build. Mater.* **2021**, *272*, 121924.
 24. Liang, G.; Li, Y.; Yang, C.; Zi, C.; Zhang, Y.; Hu, X.; Zhao, W. Production of biosilica nanoparticles from biomass power plant fly ash. *Waste Manag.* **2020**, *105*, 8–17.
 25. Vassilev, S.V.; Baxter, D.; Andersen, L.K.; Vassileva, C.G. An overview of the composition and application of biomass ash. Part 1. Phase–mineral and chemical composition and classification. *Fuel* **2013**, *105*, 40–76.
 26. Vassilev, S.V.; Baxter, D.; Andersen, L.K.; Vassileva, C.G. An overview of the chemical composition of biomass. *Fuel* **2010**, *89*, 913–933.
 27. Cabrera, M.; Galvin, A.P.; Agrela, F.; Carvajal, M.D.; Ayuso, J. Characterisation and technical feasibility of using biomass bottom ash for civil infrastructures. *Constr. Build. Mater.* **2014**, *58*, 234–244.
 28. Xiao, F.; Yao, S.; Wang, J.; Li, X.; Amirkhanian, S. A literature review on cold recycling technology of asphalt pavement. *Constr. Build. Mater.* **2018**, *180*, 579–604.
 29. Cabrera, M.; Rosales, J.; Ayuso, J.; Estaire, J.; Agrela, F. Feasibility of using olive biomass bottom ash in the sub-bases of roads and rural paths. *Constr. Build. Mater.* **2018**, *181*, 266–275.
 30. Vo, L.T.T.; Navard, P. Treatments of plant biomass for cementitious building materials—A review. *Constr. Build. Mater.* **2016**, *121*, 161–176.
 31. Orden Circular 8/2001 Sobre RECICLADO DE FIRMES-Normativa de Carreteras. Available online: <http://normativadecarreteras.com/listing/orden-circular-82001-sobre-reciclado-de-firmes/> (accessed on 29 September 2020).
 32. Consideraciones Medioambientales|CEDEX. Available online: <http://www.cedexmateriales.es/catalogo-de-residuos/25/escorias-de-aceria-de-horno-de-arco-electrico/56/consideraciones-medioambientales.html> (accessed on 19 March 2021).

5. Estudio de la incorporación de cenizas de fondo de biomasa como filler para mezclas bituminosas de granulometría discontinua y emulsión bituminosa

“Suárez-Macías, J.; Terrones-Saeta, J.M.; Iglesias-Godino, F.J.; Corpas-Iglesias, F.A. Study of the Incorporation of Biomass Bottom Ash as a Filler for Discontinuous Grading Bituminous Mixtures with Bitumen Emulsion. Appl. Sci. 2021, 11, 3334. <https://doi.org/10.3390/app11083334>”

Resumen

La generación de energía para las necesidades de la población supone actualmente un problema. Por ello, se están desarrollando nuevas fuentes de energía como la producida a partir de la combustión de la Biomasa. No obstante, este tipo de energía renovable posee una desventaja principal, la producción de residuos. Las cenizas de fondo de biomasa es un residuo de esta industria que posee poco uso actualmente. Por ello, en esta investigación se evalúa su utilización como filler en mezclas bituminosas, ya que este sector también supone una importante afeción al medio ambiente al ser demandador de elevadas cantidades de materias primas. Con este objetivo, primeramente, se evaluaron las propiedades físicas y

químicas de las cenizas de fondo de biomasa verificando sus características para su uso como filler. Posteriormente, se conformaron mezclas bituminosas con cenizas de fondo de biomasa como filler y se analizaron sus propiedades físicas y mecánicas, a través de los ensayos de pérdidas de partículas y Marshall. Los resultados de estos ensayos fueron comparados con los obtenidos con el mismo tipo de mezcla, pero con filler comerciales, como el calizo y el ofítico. Este estudio confirmó que las cenizas de fondo de biomasa eran viables para su utilización como filler, creando mezclas con mayor porcentaje de betún, mejor comportamiento mecánico y con similares propiedades físicas. En definitiva, se obtuvo un material más sostenible para carreteras con un residuo sin uso en la actualidad condenado a su depósito en vertedero.

Palabras claves

Cenizas de fondo de biomasa; generación de energía; residuos de la generación de energía; granulometría discontinua; emulsión bituminosa; filler; economía circular; construcción sostenible.

5.1. Introducción

El desarrollo de la industria ha conseguido mejorar el bienestar de la población. No obstante, este desarrollo también ha creado una serie de desventajas ambientales. Principalmente la generación de energía, para todos los sectores industriales, es una actividad que produce un importante impacto para el medio ambiente. Por ello, se están desarrollando nuevas formas de producción de energía renovables [1].

Dentro de estas nuevas fuentes de energía se encuentra la producción de energía a partir de la combustión de biomasa, siendo una de las prometedoras que existen en la actualidad [2]. Tanto es así, que la comunidad europea ha aumentado en los últimos años la producción de energía térmica y energía eléctrica a partir de biomasa. Más concretamente, Andalucía es líder dentro del territorio español en la producción de energía con biomasa, contando con 18 plantas y más de 257,48 MW de generación de energía [3,4]. No obstante, este tipo de fuente de energía posee unas desventajas ambientales que deben subsanarse, principalmente la generación de residuos [5]. Los residuos producidos son básicamente cenizas volantes de biomasa y cenizas de fondo de biomasa, en un porcentaje de 64 % y 36 % respectivamente [7].

Las cenizas de volantes de biomasa han sido analizadas por diferentes investigadores con el fin de proporcionarle un nuevo uso [8]. Las principales investigaciones desarrolladas se basan en la utilización de las cenizas volantes de biomasa como sustituto parcial del cemento [8], como sustituto parcial del hormigón [9], para la fabricación de geopolímeros [10], como elemento para la mejora de suelos para agricultura (gracias a su composición química) [11] e incluso para nanotecnología [12]. En la mayoría de los casos, los resultados obtenidos fueron aceptables y se consiguió la reutilización de un residuo condenado a su deposición en vertedero.

Por otra parte, las cenizas de fondo de biomasa han sido investigadas en menor proporción, suponiendo actualmente un residuo sin uso. Algunas de las pocas investigaciones realizadas se basaban en la incorporación de las cenizas de fondo de biomasa para la fabricación de nuevos materiales. Las cenizas de fondo de biomasa se han utilizado, a nivel investigador, como sustituto parcial del cemento, como sustituto parcial del hormigón y para estabilización de suelos expansivos en la construcción de carreteras [13]. Los resultados de estas investigaciones mostraron una disminución de la densidad del producto final, debido a la reducida densidad de las cenizas, así como unas propiedades mecánicas adecuadas, debido al incremento de la actividad puzolánica por su utilización [14].

A su vez, el sector de la construcción es en la actualidad uno de los sectores más contaminantes que existen, más aún en la construcción de carreteras [15]. Este hecho se debe principalmente a que esta actividad utiliza enormes cantidades de materias primas, desarrolla procesos de producción con altas temperaturas poco optimizados y, en consecuencia, se producen cuantiosas emisiones de gases de efecto invernadero [16]. Por ello, y con el fin de solucionar esta problemática ambiental, se han desarrollado diversas investigaciones en las que se modifican los procesos de producción y se utilizan residuos como materias primas para este sector [17].

Las investigaciones para la mejora de los procesos de producción se basan principalmente en la utilización de nuevas técnicas que reduzcan la temperatura del conformado de las mezclas bituminosas, ya que estas son el elemento principal para la obtención de carreteras de calidad, cómodas y seguras [18]. Las técnicas para la reducción de temperatura se basan principalmente en la utilización de emulsiones bituminosas [19], ya que el conformado de las mezclas con este ligante se realiza a temperatura ambiente y, en consecuencia, se evita el calentamiento de la mezcla

bituminosa a altas temperaturas a través de combustibles fósiles [20]. A su vez, y con el objetivo de la reducción de la extracción de materias primas, se han reutilizado residuos para el conformado de mezclas bituminosas. Entre estos residuos se encuentra el polvo de neumático [21], residuos de minería [22,23], polvo de cerámica [24], hormigón reciclado [25], escorias de acería [26–28], vidrio reciclado [29], etc. En la mayoría de las investigaciones se concluyó que un estudio en detalle de las propiedades físicas, químicas y mecánicas de los residuos, así como un conocimiento profundo de las mezclas bituminosas, conducía a la obtención de productos finales de calidad similar a los fabricados con materiales y técnicas convencionales.

En base a lo comentado, en esta investigación se desarrollan nuevas mezclas bituminosas de granulometría discontinua con emulsión bituminosa y cenizas de fondo de biomasa como filler. Las cenizas de fondo de biomasa proceden la combustión de la cáscara de almendra y alpeorujo. De esta forma, por una parte, se consigue optimizar ambientalmente el proceso de producción, al reducir la temperatura de conformado; por otra parte, la utilización de un residuo, como las cenizas de fondo de biomasa, evita la deposición en vertedero de este subproducto y evita la extracción de nuevas materias primas. En consecuencia, las afecciones ambientales producidas por el conformado de las mezclas bituminosas se reducen cuantitativamente. Además, el conformado de mezclas bituminosas de granulometría discontinua con cenizas de fondo de biomasa y emulsión bituminosa produce mezclas bituminosas más económicas (al reducir el porcentaje de materias primas), más sostenibles (al utilizar un alto porcentaje de residuos) y más seguras para los conductores (al poseer un elevado índice de huecos capaz de proporcionar una alta macrotextura que aumente la fricción entre el neumático y el pavimento).

Para la consecución de esta investigación, primeramente, se analizó química y físicamente las cenizas de fondo de biomasa, evaluando los puntos críticos que poseían, así como las particularidades que deberían tenerse en cuenta. Posteriormente, se conformaron diferentes mezclas bituminosas con árido grueso y fino ofítico, cenizas de fondo de biomasa y porcentajes crecientes de ligante, emulsión bituminosa. Finalmente, se evaluaron las propiedades físicas y mecánicas de las mezclas bituminosas de granulometría discontinua conformadas con cenizas de fondo de biomasa, comparando los resultados con el mismo tipo de mezcla conformado con filler calizo y filler ofítico. Los resultados de los tres tipos

de mezclas fueron analizados, evaluando las ventajas que se producían por la utilización de las cenizas de fondo de biomasa como filler en mezclas bituminosas con emulsión bituminosa y granulometría discontinua.

Los resultados mostraron que la utilización de cenizas de fondo de biomasa para el conformado de este tipo de mezcla bituminosa producía un aumento de la resistencia mecánica de la mezcla respecto a la utilización de otros filler como el calizo o el ofítico, manteniendo unas propiedades físicas similares y absorbiendo un porcentaje mayor de betún. En definitiva, se pudo comprobar que la utilización de cenizas de fondo de biomasa como filler en mezclas bituminosas de granulometría discontinua con emulsión bituminosa desarrollaba materiales sostenibles, con mejores propiedades mecánicas, con propiedades físicas similares y sin la extracción de nuevas materias primas.

5.2. Materiales and Metodología

En este apartado se describen los materiales utilizados, ya sean residuos o materiales comerciales, así como los ensayos realizados para caracterizar las cenizas de fondo de biomasa y las diferentes mezclas bituminosas.

5.2.1. Materiales

Los materiales utilizados en esta investigación son principalmente las cenizas de fondo de biomasa, el filler calizo, el filler ofítico, el árido (grueso y fino) ofítico y la emulsión bituminosa. Las cenizas de fondo de biomasa es el residuo que se evalúa en esta investigación. Por ello, primeramente, se describe su procedencia y características generales. Posteriormente, y a través de diferentes ensayos, se analiza física y químicamente en profundidad. El resto de los materiales son comerciales, por ello en este apartado se describe su procedencia, así como sus características generales.

Cabe destacar que las cenizas de fondo de biomasa, el filler calizo y el material ofítico fueron secados a la temperatura de 105 ± 2 °C durante 24 horas. De esta forma se consiguió eliminar la humedad existente en los mismos con el fin de no inducir en más variables que pudieran perturbar los resultados finales. No obstante, la existencia de humedad en lo materiales comentados y durante el proceso industrial no perjudicaría al material final, simplemente debería tenerse en cuenta para obtener un producto final de calidad.

A su vez, debe mencionarse que las cenizas de fondo de biomasa fueron analizadas a lo largo del tiempo para corroborar que las propiedades físicas y químicas de las mismas se mantenían inalteradas. Este hecho es imprescindible para la reutilización, ya que, si no fuera así, la continua variabilidad de las propiedades conllevaría la continua reformulación de los elementos del producto final, obteniendo un proceso de mayor coste económico y, en el peor de los casos, un producto final de baja calidad o calidad variable.

5.2.1.1. Cenizas de fondo de biomasa

Las cenizas de fondo de biomasa, BBA en adelante, pertenecen a la industria de la producción de energía eléctrica a partir de biomasa, situada en la región de Andalucía, España. Estas cenizas de fondo de biomasa proceden de la combustión de la cáscara de almendra y alpeorujo.

Las cenizas poseen una granulometría continua en la que existen principalmente partículas de reducido tamaño. No obstante, también hay presentes partículas de mayor tamaño hasta 8 mm. Debido a la biomasa utilizada, la trituración de las cenizas para la obtención de un filler de calidad es simple, suponiendo un proceso de bajo coste económico por la baja resistencia mecánica de las cenizas de fondo de biomasa. En consecuencia, las cenizas de fondo de biomasa fueron trituradas y tamizadas por el tamiz de 2 mm, obteniendo un tamaño de partícula reducido que posteriormente se muestra en el apartado de resultados.

5.2.1.2. Filler calizo

El filler calizo utilizado para comparación de las propiedades de las mezclas bituminosas conformadas con cenizas de fondo de biomasa, procede de la región de Andalucía, España. Este filler es utilizado usualmente en mezclas bituminosas, debido a su reducido tamaño de partícula, así como por la excelente compatibilidad que posee con el ligante por su composición química.

El filler calizo deriva directamente de la trituración de rocas calizas. La caliza es una roca sedimentaria compuesta mayoritariamente por carbonato de calcio (CaCO_3), generalmente calcita, aunque frecuentemente presenta trazas de magnesita (MgCO_3) y otros carbonatos. También puede contener pequeñas cantidades de minerales como arcilla, hematita, siderita, cuarzo, etc., que modifican (a veces sensiblemente) el color y el grado de coherencia de la roca. Este tipo de roca se utiliza principalmente para materiales de construcción.

Las propiedades generales del filler calizo se muestran en la Tabla 5.1.

Tabla 5.1. Propiedades físicas del filler calizo.

Ensayo	Norma	Valor
Densidad de las partículas	UNE-EN 1097-7 [30]	$2,62 \pm 0,07 \text{ t/m}^3$
Densidad aparente	UNE-EN 1097-3 [31]	$0,70 \pm 0,01 \text{ t/m}^3$
Índice de Plasticidad	UNE-EN ISO 17892-12 [32]	$4,1 \pm 0,1\%$

5.2.1.3. Árido y filler ofítico

El árido ofítico es el utilizado como árido grueso y fino en todas las mezclas bituminosas conformadas en esta investigación. Este hecho se debe a su excelente resistencia mecánica y forma de las partículas, por lo que su

uso en mezclas bituminosas de granulometría discontinua es excelente, ya que las cargas de compresión se resisten principalmente por el rozamiento de los áridos. A su vez, este tipo de árido también produce un filler ofítico, utilizado en esta investigación para la comparación de los resultados de las mezclas conformadas con cenizas de fondo de biomasa. El árido y el filler ofítico proceden de la región de Andalucía, España.

Estos materiales proceden de la roca denominada ofita. Las ofitas son, desde un punto de vista geológico, unas rocas de naturaleza subvolcánica procedentes de magmas que no alcanzaron totalmente la superficie, solidificando a escasa profundidad. Tienen características intermedias entre las rocas plutónicas y volcánicas, por lo que corresponden a un grupo petrográfico especial. Suelen aparecer encajadas, sobre todo, en rocas sedimentarias, aunque también se han localizado en metamórficas e ígneas. Las ofitas son rocas máficas, de composición basáltica, y están compuestas principalmente de minerales silicatados denominados piroxenos y plagioclasas, con algo de feldespato potásico, olivino, cuarzo o feldespatoideos. La forma de disponerse sus componentes minerales, es decir, su textura, se denomina ofítica, y consiste en presentar un armazón de cristales de piroxenos que incluyen cristales tabulares desorientados de plagioclasas.

Las propiedades generales del filler y del árido ofítico se presentan en la Tabla 5.2.

Tabla 5.2. Propiedades físicas y mecánicas del filler y arido ofítico.

Filler ofítico		
Ensayo	Norma	Valor
Densidad de las partículas	UNE-EN 1097-7 [30]	2,71 ± 0,07 t/m ³
Densidad aparente	UNE-EN 1097-3 [31]	0,65 ± 0,02 t/m ³
Índice de Plasticidad	UNE-EN ISO 17892-12 [32]	2,2 ± 0,1%
Árido ofítico		
Ensayo	Norma	Valor
Resistencia a la fragmentación	UNE-EN 1097-2 [33]	14 ± 1%
Resistencia a ciclos de hielo y deshielo	UNE-EN 1367-1 [34]	0,865 ± 0,022%
Determinación del coeficiente de pulimento acelerado	UNE-EN 1097-8 [35]	57 ± 2

5.2.1.4. Emulsión bituminosa

El ligante es uno de los elementos principales en las mezclas bituminosas. Con el fin de minimizar las afecciones ambientales por el conformado de las mezclas bituminosas en esta investigación se utiliza emulsión bituminosa como ligante. La utilización de este tipo de ligante posee una ventaja principal frente a otros, siendo esta su conformado a temperatura ambiente, ya que no es necesaria la elevación de la temperatura de la mezcla bituminosa a altas temperatura para la obtención de la mezcla.

La emulsión bituminosa está compuesta principalmente de agua y betún. Ambos elementos son inmiscibles, por lo que es necesario realizar un proceso en el cual se mezcla homogéneamente y se adiciona un emulgente para evitar que se vuelvan a separar los elementos comentados. La naturaleza de este emulgente es esencial, ya que debe reaccionar con el árido de la mezcla bituminosa produciendo la rotura de la emulsión. Cuando se produce la rotura de la emulsión el betún envuelve al árido y el agua queda libre para poder evaporarse por procesos naturales. Por ello, la naturaleza química del emulgente y la emulsión debe ser compatible con el árido para que se produzca este proceso. En este caso, y debido a que el elemento mayoritario es el árido ofítico, la emulsión seleccionada es de naturaleza catiónica. Este tipo de emulsión reacciona adecuadamente con la composición del árido ofítico.

A su vez, la emulsión debe poseer un tiempo de rotura adecuado, de lo contrario los tiempos de mezclado y extendido sobre la infraestructura serían inaceptables. Las emulsiones se clasifican según su tiempo de rotura en rápidas, medias y lentas. Este factor está condicionado principalmente por el porcentaje de árido fino y filler. En concreto, y debido a que la mezcla bituminosa desarrollada en esta investigación posee una granulometría discontinua en la cual el porcentaje de árido fino y filler es reducido se utilizó una emulsión con tiempo de rotura medio. Si por el contrario el porcentaje de finos fuera elevado, debería utilizarse una emulsión con tiempo de rotura lento que propiciara un tiempo de mezclado adecuado para la envoltura de todos los áridos. En definitiva, la emulsión elegida es una emulsión catiónica media, denominada según la normativa europea como C60BF3 MBA. No obstante, la compatibilidad de esta emulsión con los áridos será estudiada en la metodología.

En la Tabla 5.3 se detallan las características generales de la emulsión C60BF3 MBA.

Tabla 5.3. Ficha técnica de la emulsión bituminosa C60BF3 MBA utilizada.

Características	Unidad	Norma	Min.	Max.
Emulsión original				
Polaridad de las partículas	-	UNE EN 1430 [36]	Positiva	
Índice de rotura	g	UNE EN 13075-1 [37]	70	155
Contenido de ligante (por cont. en agua)	%	UNE EN 12846-1 [38]	58	62
Contenido de fluidificante	%	UNE EN 1431 [39]	-	5
Tiempo de fluencia (2 mm; 40 °C)	s	UNE EN 12846 [40]	40	130
Tamizado (0.5 mm)	%	UNE EN 1429 [41]	-	0,10
Sedimentación (7 días)	%	UNE EN 12847 [42]	-	5
Adhesividad	%	UNE EN 13614 [43]	90	-
Residuo por destilación (UNE EN 1431 [39])				
Penetración (25 °C; 100 g; 5 s)	0,1 mm	UNE EN 1426 [44]	-	220
Punto de reblandecimiento	°C	UNE EN 1427 [45]	35	-
Residuo por evaporación (UNE EN 13074-1 [46])				
Penetración (25 °C; 100 g; 5 s)	0,1 mm	UNE EN 1426 [44]	-	330
Punto de reblandecimiento	°C	UNE EN 1427 [45]	35	-
Residuo por estabilización (UNE EN 13074-2 [47])				
Penetración (25 °C; 100 g; 5 s)	0,1 mm	UNE EN 1426 [44]	-	220
Punto de reblandecimiento	°C	UNE EN 1427 [45]	35	-

5.2.2. Metodología

La metodología seguida en esta investigación está basada en una serie de ensayos lógicamente ordenados para evaluar la aptitud física y química de las cenizas de fondo de fondo de biomasa para su utilización como filler

en mezclas bituminosas. Posteriormente, se conforman diferentes tipos de mezclas bituminosas de granulometría discontinua con emulsión bituminosa y filler cenizas de fondo de biomasa. También, se realiza el mismo tipo de mezcla bituminosa con filler calizo y filler óptico, con el fin de comparar las propiedades físicas y mecánicas de las mezclas obtenidas a través de diversos ensayos y analizar objetivamente las mejoras que se producen por la utilización de las cenizas. En los sucesivos apartados se describe la metodología en detalle.

5.2.2.1. Caracterización de las cenizas de fondo de biomasa

Primeramente, es esencial caracterizar química y físicamente las cenizas de fondo de biomasa para analizar, por una parte, los elementos y compuestos químicos presentes en la mismas, y por otra parte, las propiedades físicas que corroboran su aptitud como filler en mezclas bituminosas. Las muestras de cenizas de fondo de biomasa para los ensayos posteriores se prepararon como se describe en la sección de materiales.

El primero de los ensayos realizados es el de fluorescencia de rayos X, ya que las cenizas de fondo de biomasa proceden de un proceso de combustión y se supone que la naturaleza de la muestra será principalmente inorgánica. Por lo tanto, la prueba de fluorescencia de rayos X se realizó con el equipo comercial ADVANT'XP+ (AD-VANT'XP+, Thermo Fisher, Waltham, MA, USA) para detectar la presencia de los elementos químicos de mayor peso atómico.

Cabe destacar que el ensayo de fluorescencia de rayos X es un análisis elemental, es decir, proporciona los elementos químicos presentes en la muestra, así como la proporción en la cual se encuentran. No obstante, los elementos químicos poseen mayor o menor actividad según el compuesto químico en el cual se encuentren combinados. Por lo tanto, es esencial determinar los compuestos químicos principales existentes en la muestra. Estos compuestos químicos se determinan en esta investigación a través del ensayo de difracción de rayos X. La difracción de rayos X es una técnica muy potente capaz de evaluar (identificar, cuantificar y estudiar) las fases cristalinas presentes en cualquier tipo de material, ya sea natural o sintético, así como determinar la estructura cristalina de los sólidos. Este ensayo se realizó con el equipo X'Pert PRO de la marca comercial PANalytical (X'Pert PRO, PANalytical, Malvern, UK).

A su vez, la utilización de un residuo industrial debe evitar la contaminación ambiental producida por su depósito en vertedero. Por lo tanto, para evaluar que este hecho se produce, en esta investigación se analizan los lixiviados de las cenizas de fondo de biomasa según la norma UNE-EN 12457-3 [48]. De esta forma, es posible confirmar que la concentración de los elementos contaminantes en el lixiviado de las cenizas de fondo de biomasa es menor a límites establecidos por la normativa y, en consecuencia, el uso de este residuo es viable para mezclas bituminosas. Para ello, se utilizó una masa seca de 0,175 kg y se llevaron a cabo los dos siguientes pasos. En primer lugar, se añadió una cantidad de lixiviante (agua desionizada) para obtener una relación L/S = 2 L/kg, y a continuación se agitó durante 6 horas a una velocidad de entre 5 y 10 revoluciones/minuto. Finalmente, la muestra se filtró a través de un filtro de 0,45 μm . En segundo lugar, se añadió agua desionizada sobre la muestra anterior hasta alcanzar una relación L/S = 10 L/kg. A continuación, se agitó la muestra durante 18 horas y finalmente se filtró a través de filtros de 0,45 μm . La muestra obtenida se analizó para determinar las concentraciones de los elementos contaminantes. Para el análisis del lixiviado se utilizó el equipo comercial Agilent 7900 (7900, Agilent, Santa Clara, CA, USA).

Analizada la composición química de las cenizas de fondo de biomasa, y evaluada su aptitud química para su utilización como filler en mezclas bituminosas, se procedió a determinar las propiedades físicas generales de las cenizas para la corroboración de su aptitud.

El primero de los ensayos granulométricos fue la determinación de la curva granulométrica, ya que las cenizas desempeñarán la función de filler en mezclas bituminosas y deben poseer un tamaño reducido de partícula. Este ensayo, con la utilización de la técnica de granulometría laser, puede detectar partículas de tamaño entre 1 micrómetro y 2000 micrómetros. Para este ensayo se utilizó el Mastersizer 2000LF (Mastersizer 2000LF, Malvern Instruments, Malvern, Reino Unido).

Posteriormente, y con el fin de obtener información cualitativa sobre la superficie de las partículas, se ejecutó el ensayo de microscopio electrónico de barrido de las cenizas de fondo de biomasa. De esta forma, pudo observarse la superficie de las cenizas y pudo detectarse, gracias a las elevadas amplificaciones de este instrumento, la presencia de microporos que influyeran notablemente en la superficie específica de las cenizas de fondo de biomasa. El microscopio electrónico de barrido utilizado fue un

MERLIN de alta resolución (FESEM) (Carl Zeiss, Oberkochen, Alemania) con capacidades EDX y WDX (Oxford Analytical, High Wycombe, Reino Unido).

Finalmente, se determinaron las propiedades físicas principales que permiten evaluar la aptitud de un filler, así como los cuidados especiales que deben tenerse en su utilización, a través de tres ensayos. Estos ensayos son el de densidad de las partículas, según la norma UNE-EN 1097-7 [30], evaluando si la densidad de las cenizas es similar a la de un filler comercial; la densidad aparente en queroseno, según la norma UNE-EN 1097-3 [31], para determinar si el residuo es pulverulento; y en último lugar, el ensayo de índice de plasticidad, según la norma UNE-EN ISO 17892-12 [32], para determinar si el porcentaje de partículas arcillosas es elevado y podría producir problemas posteriores de expansividad.

5.2.2.2. Conformado de mezclas bituminosas y ensayos

Una vez analizadas las características químicas y físicas de las cenizas de fondo de biomasa se procedió al conformado de diferentes mezclas bituminosas. Primeramente, se estableció la curva granulométrica de las mezclas bituminosas. Esta curva granulométrica estará compuesta por árido (grueso y fino) ofítico y tres tipos diferentes de filler (calizo AOFC, ofítico AOFO y cenizas de fondo de biomasa AOFA). Estas familias de mezclas se fabrican con el fin de evaluar la bondad de la incorporación de las cenizas de fondo de biomasa. Los materiales conformantes de cada familia de mezclas bituminosas, así como las siglas utilizadas para su posterior mención se detallan en la Tabla 5.4.

Tabla 5.4. Materiales conformantes de las diferentes mezclas bituminosas desarrolladas.

Materiales	AOFC	AOFO	AOFA
Árido grueso	Ofita	Ofita	Ofita
Árido fino	Ofita	Ofita	Ofita
Filler	Calizo	Ofita	Cenizas de fondo de biomasa (BBA)

La curva granulométrica de las mezclas bituminosas desarrolladas debía estar dentro de los husos granulométricos establecidos por la normativa española, Orden de 2 de julio de 1976 [49]. Con el fin de no inducir en más variables que perjudique e enturbien los resultados, la curva granulométrica utilizada fue la intermedia del huso granulométrico para las tres familias de

mezclas fabricadas. La curva de clasificación de las tres familias de mezclas se detalla en la figura 5.1.

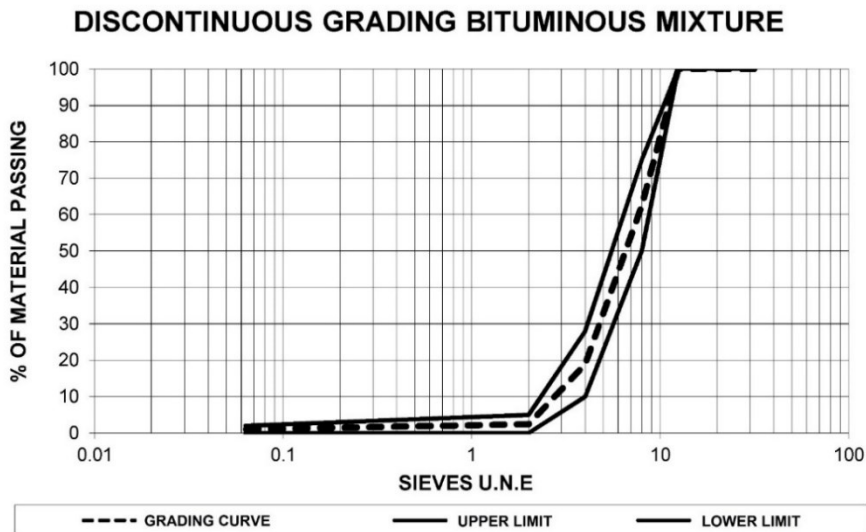


Figura 5.1. Curva granulométrica de las familias de mezclas bituminosas conformadas AOFC, AOFO y AOFA.

Definida la curva granulométrica se procede a calcular el porcentaje de emulsión bituminosa que debe adicionarse para el conformado de la mezcla bituminosa. Cabe destacar que el porcentaje de emulsión corresponderá a un porcentaje de betún. Este porcentaje de betún es el que existirá en la mezcla tras el curado de las mezclas bituminosas, es decir, tras la rotura de la emulsión, la separación del agua y el betún de la emulsión, y la evaporación del agua con la adquisición de las características finales de la mezcla bituminosa. El cálculo del porcentaje de betún residual a partir del porcentaje de emulsión es sencillo, ya que conociendo las características técnicas de la emulsión se puede calcular el porcentaje de betún que contiene. En este caso, la emulsión bituminosa utilizada, C60BF3 MBA, contiene un 60 % de betún.

Para calcular el porcentaje de betún de la emulsión bituminosa, se utiliza la fórmula empírica proporcionada por la ATEB, Asociación Técnica de Emulsiones Bituminosas [50], en su guía de buenas prácticas para este tipo de emulsión bituminosa. Esta fórmula [50] se basa en la superficie específica de un árido convencional y se detalla a continuación:

$$BR = (K/100) \cdot (1,5A + 2.5B + 4C + 6D + 9E + 12F)$$

donde:

- BR = Proporción de betún residual sobre la masa seca de los áridos.
- K = Coeficiente de riqueza, cuyo valor es 1 en capas de rodadura y 0,9 en capas inferiores.
- A = Proporción de áridos retenidos por el tamiz UNE 20 mm.
- B = Proporción de áridos que pasan por el tamiz UNE 20 mm y son retenidos por el tamiz UNE 8 mm.
- C = Proporción de áridos que pasan por el tamiz UNE 8 mm y son retenidos por el tamiz UNE 4 mm.
- D = Proporción de áridos que pasan por el tamiz UNE 4 mm y son retenidos por el tamiz UNE 2 mm.
- E = Proporción de áridos que pasan por el tamiz UNE 2 mm y son retenidos por el tamiz UNE 0,063 mm.
- F = Proporción de áridos que pasan por el tamiz UNE 0,063 mm.

Según la fórmula empírica detallada con anterioridad, el porcentaje de betún residual para las tres familias de mezclas bituminosas es de 3,9 % sobre árido, correspondiéndole un porcentaje de emulsión del 6,5 % sobre árido. Determinado el porcentaje de betún inicial, y emulsión bituminosa, se procedió al conformado de las familias de mezclas bituminosas con porcentajes crecientes de emulsión del 0,5 % desde el porcentaje inicial determinado. Estas mezclas fueron evaluadas a través del ensayo de escurrimiento del ligante, según la norma UNE-EN 12697-18 [51]. El fin de la realización de este ensayo es la obtención del porcentaje de betún que produce problemas de escurrimiento de ligante y, en consecuencia, su utilización produciría problemas en la infraestructura de exudación y deformaciones plásticas con alta probabilidad. Por ello, el primer porcentaje de emulsión de cada familia de mezcla que produce escurrimiento será el limitante, no siendo este porcentaje apto y utilizando como máximo justo el anterior.

Posteriormente, y con el fin de evaluar la compatibilidad del betún con la emulsión bituminosa, se procedió a la realización del ensayo de envuelta según la norma NLT-196/84 [52], para todos los porcentajes de emulsión estudiados anteriormente y para las tres familias. De esta forma, puede evaluarse el porcentaje de árido que queda cubierto por la emulsión. Este

simple ensayo proporciona información cualitativa importante sobre el esperable comportamiento de la mezcla bituminosa.

Determinados los porcentajes viables de emulsión para las tres mezclas bituminosas (AOFC, AOFO y AOFB), siendo estos los máximos porcentaje de emulsión que no producen problemas de escurrimiento del ligante, se procedió al conformado de las diferentes familias de mezclas con este porcentaje de emulsión y la granulometría definida. Cabe destacar que se ha seleccionado como porcentaje óptimo de emulsión el máximo porcentaje que no produce problemas de escurrimiento del ligante. Este hecho se debe a que el ligante, junto con el filler, produce el mastic de las mezclas bituminosas. Este mastic es el encargado de envolver a los áridos y soportar las cargas repetidas de tracción. En consecuencia, un mayor porcentaje de betún creará un mastic más elástico y de mejor calidad para obtener una mayor vida útil.

Las probetas fabricadas para los posteriores ensayos, de cada familia y con el porcentaje máximo de emulsión bituminosa, fueron probetas tipo Marshall. Estas probetas fueron fabricadas con los porcentajes de cada material establecidos y según la norma, UNE-EN 12697-30 [53], siendo compactadas con 50 golpes por cara. Posteriormente, las probetas se sometieron a un proceso de curado para eliminar el agua de la emulsión bituminosa. Este proceso consistió en el curado durante 2 días a la temperatura de 75 ± 2 °C y 5 días más a la temperatura de 90 ± 2 °C, corroborando que no se producía escurrimiento de ligante durante el curado.

Las probetas tras el curado fueron desencofradas y sometidas a una serie de ensayos físicos para determinación de las propiedades físicas generales de las familias de mezclas bituminosas conformadas con filler calizo, ofítico y cenizas de fondo de biomasa. Los primeros de los ensayos realizados fue el de densidad máxima de las probetas, según la norma UNE-EN 12697-5 [54]; densidad aparente, según la norma UNE-EN 12697-6 [55]; y contenido de huecos en mezcla, según la norma UNE-EN 12697-8 [56].

Posteriormente, y con el fin de determinar la resistencia de las mezclas bituminosas a la fractura y al arranque de árido, se realizó el ensayo de pérdida de partículas según la norma UNE-EN 12697-17 [57] para todas las familias de mezclas. A su vez, con el objetivo de evaluar la influencia del agua en la mezcla bituminosa y, en consecuencia, determinar la compatibilidad entre el árido y la emulsión, se realizó el mismo tipo de

ensayo con inmersión en agua a 45 ± 1 °C durante 24 horas, según la norma NLT-362/92 [58].

De esta forma, pudo determinarse la calidad del mastic conformado con el filler y el betún de la emulsión. No obstante, y debido a que se incorporaron porcentajes elevados de betún, puede darse el problema de la producción de deformaciones plásticas en la infraestructura. Para evitar este hecho y cuantificar la resistencia de la mezcla a altas temperatura, se ejecutó el ensayo Marshall, según la norma UNE-EN 12697-34 [59]. Este ensayo consiste en someter a las probetas fabricadas de cada familia a una temperatura de 60 ± 2 °C durante un periodo de tiempo determinado para posteriormente ensayarlas a tracción indirecta para determinar su resistencia.

Finalmente, los resultados obtenidos de las diferentes familias de mezclas bituminosas conformadas (AOFC, AOFO y AOFA) fueron comparados, obteniendo las diferencias entre las propiedades físicas y mecánicas, y, en consecuencia, la aptitud de las cenizas de fondo de biomasa como filler para mezclas bituminosas.

5.3. Resultados

Los resultados de los ensayos mencionados en la metodología, así como la discusión de los mismos, se muestran en los sucesivos apartados.

5.3.1. Caracterización de las cenizas de fondo de biomasa

En primer lugar, se llevó a cabo la caracterización química y física de las cenizas de fondo de biomasa. Como se ha mencionado anteriormente, las cenizas de fondo de biomasa son un material principalmente inorgánico. Por lo tanto, es esencial realizar el ensayo de fluorescencia de rayos X con el fin de identificar los elementos químicos de mayor peso atómico que existen en la muestra. Los resultados del ensayo de fluorescencia de rayos X, en forma de óxidos, de las cenizas de fondo de biomasa de esta investigación, y de otras cenizas de fondo de biomasa que provienen de una biomasa similar [60], restos de poda de aceitunas y residuos de grasas vegetales, se muestran en la Tabla 5.5.

Tabla 5.5. Resultados de las fluorescencias de rayos X de las cenizas de fondo de biomasa de esta investigación y de las cenizas de fondo de biomasa procedentes de la combustión de restos de poda de olivos y de residuos de grasas vegetales [60].

Compuesto	BBA, Porcentaje en peso, %	BBA [60], Porcentaje en peso, %
K ₂ O	45,2 ± 0,25	16,47 ± 0,19
CaO	8,98 ± 0,14	25,29 ± 0,22
SiO ₂	8,96 ± 0,14	26,21 ± 0,22
SO ₃	6,43 ± 0,12	0,420 ± 0,021
Cl	4,72 ± 0,11	0,1750 ± 0,0087
MgO	4,04 ± 0,1	7,58 ± 0,13
P ₂ O ₅	3,56 ± 0,09	6,03 ± 0,12
Al ₂ O ₃	1,64 ± 0,06	4,54 ± 0,10
Fe ₂ O ₃	0,864 ± 0,043	1,97 ± 0,07
Na ₂ O	0,623 ± 0,031	0,274 ± 0,024
ZnO	0,197 ± 0,0098	0,0099 ± 0,0021
TiO ₂	0,0728 ± 0,0036	0,240 ± 0,012
SrO	0,0533 ± 0,0027	0,1340 ± 0,0067
MnO	0,0312 ± 0,002	0,1010 ± 0,0050
Rb ₂ O	0,0237 ± 0,0037	-
NiO	0,0221 ± 0,0016	0,0277 ± 0,0015
CuO	0,0207 ± 0,0021	-

Cr₂O₃

0,0105 ± 0,002

0,0137 ± 0,0018

El ensayo de fluorescencia de rayos X refleja un elevado porcentaje de potasio. Este hecho es esperable, teniendo en cuenta que las cenizas de fondo de biomasa analizadas proceden de la combustión de la cáscara de almendra y alpeorujó. Este alto porcentaje de potasio justifica que se investiguen los usos de la ceniza como fertilizante. A su vez, existe sustancialmente en la muestra elementos como el calcio, el silicio, el magnesio y el fósforo. Estos elementos químicos son comunes en las cenizas de fondo de biomasa analizadas por diferentes autores [60] y no suponen en si un problema, es más, condicionarán las deseadas características cementantes de las cenizas corroboradas en diferentes investigaciones. Además, también hay porcentajes de azufre y cloro, que se analizaron posteriormente mediante ensayos de lixiviación para poder determinar si se producen lixiviados contaminantes.

Debe tenerse en cuenta que los elementos químicos poseen mayor o menor actividad, e incluso producen menor o mayor contaminación, dependiendo del compuesto químico en el cual se encuentren combinados. Por ello, es esencial determinar los compuestos químicos presentes en la muestra. Este análisis se realiza a través del ensayo de difracción de rayos X, reflejando los resultados que se muestran en el difractograma de la Figura 5.2.

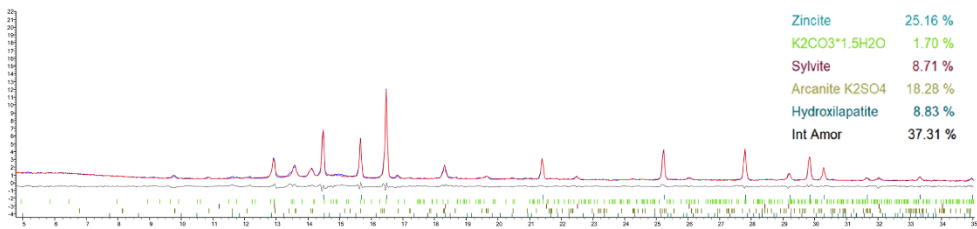


Figura 5.2. Difracción de rayos X de las cenizas de fondo de biomasa.

En el difractograma de las cenizas de fondo de biomasa destaca el elevado contenido de material amorfo o no difractante. Las fases principales que se identifican son silicatos, carbonato de potasio, silvita y arcancita. Los silicatos presentes parecen ser los encargados de proporcionar las características cementantes de las cenizas de fondo de biomasa corroboradas por diferentes investigaciones. Además, la existencia del

carbonato de potasio asegura la estabilidad dimensional de las cenizas, no produciéndose problemas de expansividad. Este hecho se debe a que la expansividad se produce en el proceso de carbonatación y no posteriormente. La existencia de silvita y arcancita coincide con los resultados obtenidos en el ensayo de fluorescencia de rayos X, ya que anteriormente pudo observarse un porcentaje importante de cloro y azufre.

El último de los ensayos químicos es el de lixiviados, ya que, aunque no existen porcentajes importantes de metales pesados en las cenizas de fondo de biomasa si existen otros elementos como el azufre y el cloro que deben ser controlados para no producir problemas ambientales importantes. Los resultados del ensayo de lixiviados, realizado según la norma mencionada en la metodología, se muestran en la Tabla 5.6.

Tabla 5.6. Concentración de elementos químicos en lixiviados de cenizas de fondo de biomasa en comparación con los límites establecidos por la norma UNE-EN 12457-3.

Elemento	BBA, µg/kg	Límites máximos, µg/kg
Ba	182 ± 5	17000
Cd	2 ± 1	9
Cr	2 ± 1	500
Mo	1 ± 1	500
Ni	9 ± 1	400
Pb	1 ± 1	500
Se	2 ± 1	100
V	3 ± 1	1300
Zn	12 ± 1	1200
As	2 ± 1	500
Cu	9 ± 1	2000
Hg	-	10
Sb	1 ± 1	60
Cloruros	134000 ± 3000	800000
Sulfatos	86000 ± 3000	377000

El ensayo de lixiviados muestra que las concentraciones de los elementos contaminantes fijados por la normativa son menores a los límites establecidos por esta normativa española – europea [61]. Cabe destacar que los cloruros y azufres detectados en los ensayos de fluorescencia de rayos X y difracción de rayos X han producido una lixiviación reducida. Los metales pesados se encuentran en baja concentración, debido principalmente a que estos elementos son difícilmente hallables en la biomasa utilizada.

Analizadas las propiedades físicas de las cenizas de fondo de biomasa se procedió a la determinación de las propiedades físicas de las mismas. El primero del ensayo realizado fue la determinación de la curva granulométrica a través del ensayo de granulometría laser. La curva granulométrica de las cenizas de fondo de biomasa, tras su tratamiento, se muestra en la Figura 5.3.

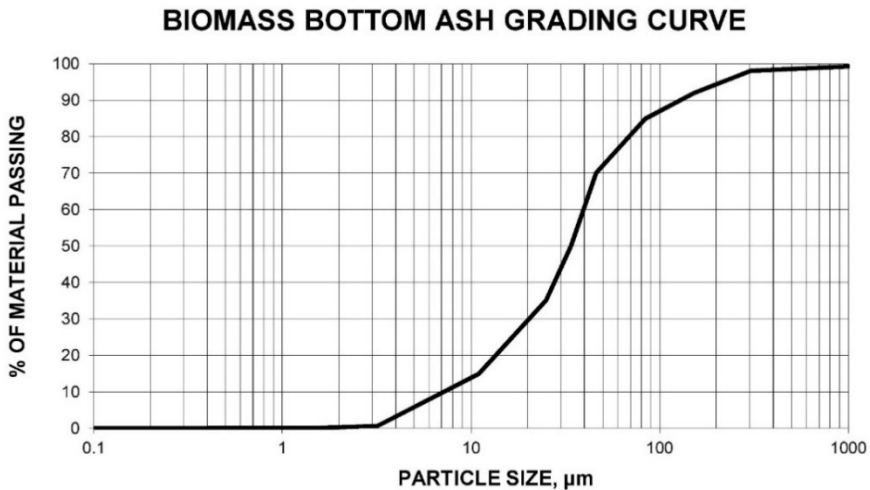


Figura 5.3. Curva granulométrica de las cenizas de fondo de la biomasa.

La curva granulométrica de las cenizas de fondo de biomasa representa una granulometría continua. Las partículas de tamaño menor a 0,063 mm suponen un porcentaje superior al 70 % fijado por la normativa europea, no existiendo, a su vez, partículas mayores a 2 mm. Por lo tanto, y en base a la curva granulométrica analizada de las de las cenizas de fondo de biomasa, puede afirmarse que la granulometría de las cenizas tras su tratamiento es adecuada para su utilización como filler en mezclas bituminosas.

Posteriormente, y con el objetivo de caracterizar la superficie las cenizas de fondo de biomasa con grandes ampliaciones y proporcionar valiosa información cualitativa, se procedió al análisis de las cenizas con microscopio electrónico de barrido. Las imágenes obtenidas del microscopio electrónico de barrido se muestran en la Figura 5.4.

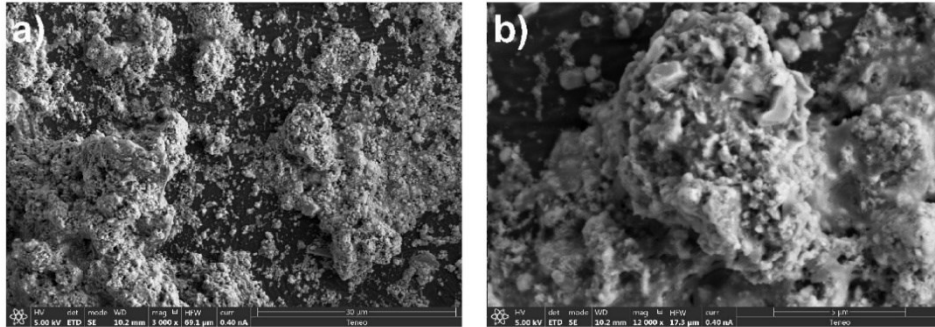


Figura 5.4. Imágenes de las cenizas de fondo de biomasa con microscopio electrónico de barrido a diferentes ampliaciones en la opción secundarios. a) 3000X. b) 12000X.

Las imágenes de las cenizas de fondo de biomasa realizadas con microscopio electrónico de barrido reflejan una superficie de las cenizas muy irregular. En la superficie de las cenizas abundan la presencia de microporos y cavidades que influye notablemente en una mayor superficie específica. La existencia de una mayor superficie específica condiciona una mayor absorción de betún en las mezclas bituminosas. En consecuencia, se forma un mastic de mayor calidad capaz de envolver a los áridos y hacer posible la resistencia a tracción de la mezcla bituminosa. A su vez, un mayor porcentaje de betún condiciona también una mayor vida útil, ya que existe un mastic en mayor proporción capaz de soportar las cargas repetidas del tráfico.

Por otra parte, y con el fin de determinar de forma completa las propiedades físicas de las cenizas de fondo de biomasa, se realizaron los ensayos de densidad de las partículas, densidad aparente en queroseno e índice de plasticidad, según las normas mencionadas en la metodología. Los resultados de estos ensayos se muestran en la Tabla 5.7.

Tabla 5.7. Densidad y plasticidad de la parte fina de las cenizas de fondo de biomasa.

Ensayo	Norma	Valor
Densidad de las partículas	UNE-EN 1097-7 [30]	$2,54 \pm 0,07 \text{ t/m}^3$
Densidad aparente	UNE-EN 1097-3 [31]	$0,45 \pm 0,01 \text{ t/m}^3$
Índice de Plasticidad	UNE-EN ISO 17892-12 [32]	Sin plasticidad

La densidad de las partículas de las cenizas de fondo de biomasa es similar a la de un filler comercial, $2,65 \text{ t/m}^3$. Por lo tanto, no es necesaria la realización de correcciones volumétricas para la dosificación de las cenizas como filler, siendo su incorporación similar a la de otros materiales convencionales. La densidad aparente en queroseno, aun cumpliendo con los límites establecidos por la normativa, muestra la alta superficie específica de las cenizas de fondo de fondo de biomasa en comparación con otros filler comerciales, que tienen una densidad aparente de alrededor de $0,7 \text{ t/m}^3$. Esta menor densidad, como se ha detallado con anterioridad, influye en un mayor porcentaje de absorción de betún, ya que es necesaria una mayor masa de ligante para cubrir toda la superficie específica de las cenizas de fondo de biomasa. Este hecho lejos de ser un problema, conlleva la creación de una mastic de mayor calidad, debido a las propiedades cementantes de las cenizas y el mayor porcentaje de betún, condicionando una resistencia superior a la tracción de la mezcla bituminosa ante las cargas repetidas del tráfico, fatiga. Finalmente, el índice de plasticidad muestra la inexistencia de partículas arcillosas que pudieran provocar problemas posteriores de expansividad, ya que el resultado es nulo. Algo esperable si se tiene en cuenta las propiedades cementantes de las cenizas de fondo de biomasa corroboradas por diferentes autores.

En base a los resultados de las características químicas y físicas de las cenizas de fondo de biomasa, se puede afirmar que la utilización de las mismas como filler en mezclas bituminosas es aceptable según la normativa española – europea.

5.3.2. Conformado de las mezclas bituminosas y ensayos

Analizadas las propiedades químicas y físicas de las cenizas de las cenizas de fondo de biomasa se procedió a realizar las diferentes mezclas bituminosas con los tres tipos de filler definidos en la Tabla 9.4 y con la granulometría detallada en la Figura 9.1. Las mezclas bituminosas fueron conformadas con porcentajes crecientes del 0,5 % de emulsión desde el 6,5 % sobre árido, fijado por la ecuación de ATEB, hasta la producción de escurrimiento de ligante. Los resultados del ensayo de escurrimiento del ligante se muestran en la Tabla 5.8.

Tabla 5.8. Ensayo de escurrimiento del ligante para las diferentes mezclas bituminosas (AOFC, AOFO y AOFA) con porcentajes crecientes de emulsión.

Familia	% of Bitumen Emulsion on Aggregate					
	6.50%	7%	7.50%	8%	8.50%	9%
AOFC	Acceptable	Acceptable	Inacceptable	Inacceptable	Inacceptable	Inacceptable
AOFO	Acceptable	Acceptable	Inacceptable	Inacceptable	Inacceptable	Inacceptable
AOFA	Acceptable	Acceptable	Acceptable	Acceptable	Acceptable	Inacceptable

Los resultados del ensayo de escurrimiento del ligante muestran como las mezclas bituminosas conformadas, según las características mencionadas, con filler calizo (AOFC) y ofítico (AOFO) absorben un porcentaje máximo de emulsión bituminosa del 7 % sobre árido, 4.2 % de betún, sin producir problemas de exudaciones. A su vez, la mezcla bituminosa conformada con filler de cenizas de fondo de biomasa (AOFA) permite absorber un porcentaje mayor de emulsión bituminosa, siendo este del 8.5 % sobre árido, o lo que es igual un 5.1 % de betún residual. Este hecho corrobora los resultados de los ensayos de densidad aparente en queroseno y microscopio electrónico de barrido, en los que se apreciaba una mayor superficie específica de las cenizas. Este mayor porcentaje de betún condicionará un mejor comportamiento a tracción de la mezcla bituminosa conformada con cenizas de fondo de biomasa; no obstante, deben evaluarse las deformaciones plásticas para evitar que el mayor porcentaje de betún produzca esta problemática.

Posteriormente, se realizó el ensayo de envuelta para determinar la compatibilidad de los áridos con la emulsión. Inicialmente se realizó el ensayo de envuelta para las mezclas AOFA hasta el porcentaje aceptable determinado anteriormente y el inmediatamente superior. Las imágenes del ensayo de envuelta se muestran en la Figura 5.5.

El ensayo de envuelta de las mezclas bituminosas conformadas con filler de cenizas de fondo de biomasa (AOFA) muestra como la cubrición completa del árido por parte de la emulsión se produce a partir del porcentaje del 8 %, corroborando la existencia de una mayor superficie específica de las cenizas y, en consecuencia, de la necesidad de un mayor porcentaje de emulsión.

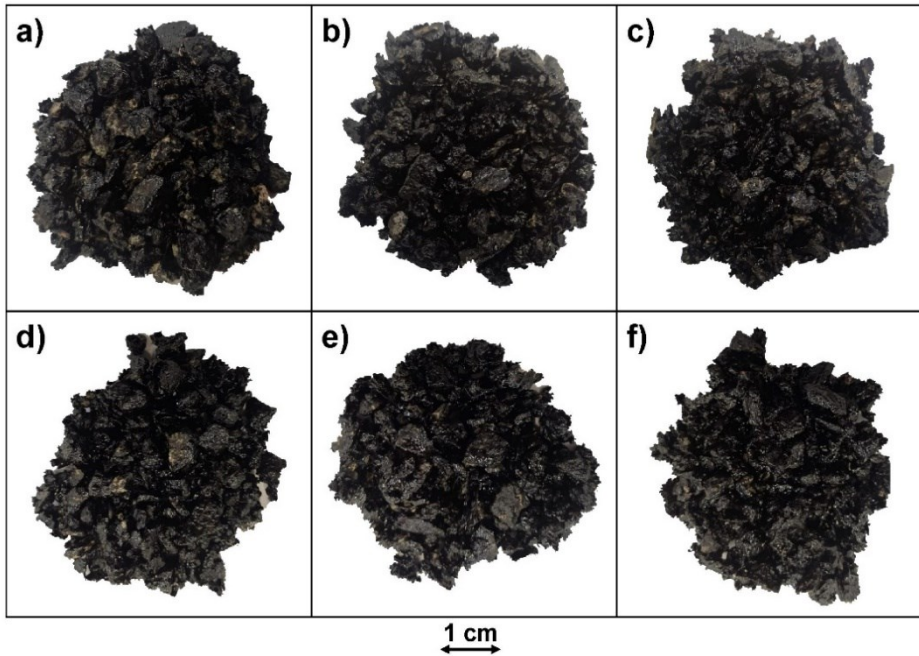


Figura 5.5. Ensayo de envuelta de las mezclas bituminosas conformadas con arido grueso y fino ofítico y filler cenizas de fondo de biomasa AOFA. a) 6.5 % de betún residual, b) 7 % de betún residual, c) 7.5 % de betún residual, d) 8 % de betún residual, e) 8.5 % de betún residual y f) 9 % de betún residual.

El ensayo de envuelta para las familias de mezclas bituminosas conformadas con filler calizo (AOFC) se muestra en la Figura 5.6.

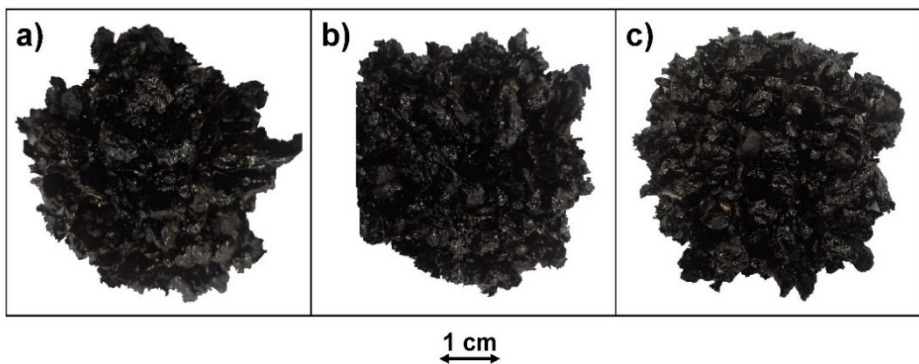


Figura 5.6. Ensayo de envuelta de las mezclas bituminosas conformadas con arido grueso y fino ofítico y filler calizo AOFC. a) 6.5 % de betún residual, b) 7 % de betún residual y c) 7.5 % de betún residual.

El ensayo de envuelta para la mezcla bituminosa AOFC refleja cómo desde el porcentaje inicial de emulsión del 6,5 % existe una completa cubrición del árido por la emulsión, aceptando únicamente un incremento de porcentaje de emulsión del 0,5 %. Los ensayos de envuelta para esta familia y para todos los porcentajes de emulsión evaluados son aceptables.

Finalmente, el ensayo de envuelta para la mezcla bituminosa conformada con filler ofítico se muestra en la Figura 5.7.

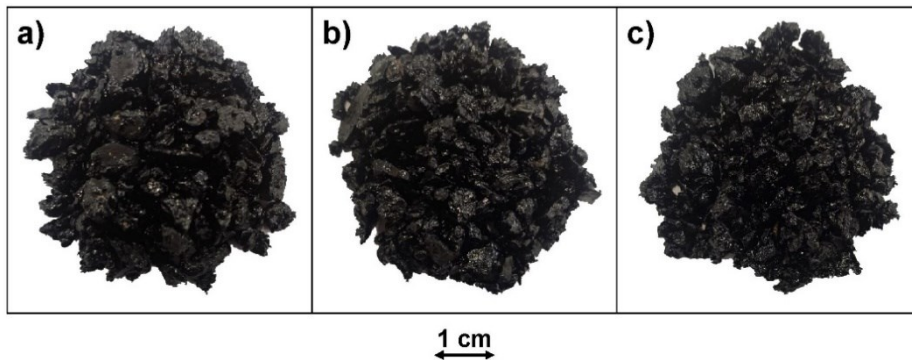


Figura 5.7. Ensayo de envuelta de las mezclas bituminosas conformadas con arido grueso y fino ofítico y filler ofítico AOFO. a) 6.5 % de betún residual, b) 7 % de betún residual y c) 7.5 % de betún residual.

El ensayo de envuelta de la mezcla bituminosa conformada con filler ofítico refleja, al igual que la fabricada con filler calizo, que la envuelta del árido por la emulsión es adecuada en todos los porcentajes. En consecuencia, se pueden obtener las mismas conclusiones que las detalladas anteriormente.

En base a los resultados obtenidos se procedió a conformar probetas de mezclas bituminosas tipo Marshall con los porcentajes de emulsión máximos que no produjeron exudación de betún, ya que, como se pudo apreciar con el ensayo de envuelta para todos estos porcentajes de emulsión, la cubrición del árido por la emulsión era óptima en las tres familias. Los porcentajes de emulsión bituminosa y betún residual son en consecuencia los que se detallan en la Tabla 5.9.

Tabla 5.9. Porcentaje de emulsión y betún residual óptimos para las mezclas bituminosas AOFC, AOFO y AOFA.

Familia	% emulsión sobre árido	% betún sobre árido
AOFC	7	4,2
AOFO	7	4,2
AOFA	8.5	5,1

Definidos los porcentajes óptimos de emulsión, betún, para cada familia de mezclas bituminosa se procedió a la fabricación de varias probetas de cada familia con la granulometría definida en la Figura 5.1 y el porcentaje de ligante determinado en la Tabla 5.9. Estas probetas de tipo Marshall fueron fabricadas y curadas según el procedimiento descrito en la metodología. Las probetas de cada familia fueron caracterizadas física y mecánicamente, mostrando los resultados de los ensayos detallados en la metodología que se muestran en la Tabla 5.10.

Tabla 5.10. Ensayos físicos y mecánicos de las diferentes familias de probetas realizadas con los tres fillers AOFC, AOFO, y AOFA.

Ensayo	Norma	AOFC	AOFO	AOFA
Emulsión bituminosa, %	-	7	7	8.5
Betún, %	-	4.2	4.2	5.1
Densidad máxima, kg/m ³	UNE-EN 12697-5 [54]	2640 ± 65	2641 ± 65	2625 ± 62
Densidad aparente, kg/m ³	UNE-EN 12697-6 [55]	2461 ± 88	2460 ± 87	2453 ± 87
Índice de huecos, %	UNE-EN 12697-8 [56]	6,77 ± 0,25	6,87 ± 0,24	6,57 ± 0,23
Pérdida de partículas, %	UNE-EN 12697-17 [57]	83 ± 3	89 ± 3	93 ± 4
Pérdida de partículas con inmersión, %	NLT-362/92 [58]	76 ± 2	80 ± 3	86 ± 3
Estabilidad Marshall, N	UNE-EN 12697-34 [59]	7671 ± 274	8598 ± 280	10325 ± 368

Como se puede observar, la densidad de las mezclas bituminosas conformadas con filler ofítico (AOFO) es superior a la de las restantes mezclas bituminosas, pero muy similar a las mezclas bituminosas

conformadas con filler calizo (AOFC). Este hecho se debe a que la densidad del filler óptico es superior a la de los otros áridos y a que el porcentaje del filler en la mezcla es muy pequeño, por lo que la mezcla con filler calizo obtiene resultados similares. A su vez, la densidad de la mezcla bituminosa conformada con filler de cenizas de fondo de biomasa (AOFA) posee una densidad máxima inferior a los otros dos tipos de mezclas, debido a la menor densidad de las cenizas y al mayor porcentaje de ligante.

La densidad aparente de las mezclas bituminosas es la densidad teniendo en cuenta los huecos de aire existentes en la mezcla. En este caso, las tres mezclas bituminosas obtienen resultados muy similares, destacando la menor densidad de la mezcla conformada con cenizas de fondo de biomasa (AOFA). Esta densidad refleja que la compactibilidad de las mezclas bituminosas es similar, por lo que influirá directamente en el contenido de huecos de la mezcla bituminosa.

El contenido de huecos de las tres familias de mezclas bituminosas es similar, ya que las variaciones de los resultados obtenidos son mínimas. Este hecho refleja que la incorporación de un mayor porcentaje de emulsión en la mezcla con filler de cenizas de fondo de biomasa (AOFA), así como su menor densidad, no influye negativamente en la fabricación de una mezcla bituminosa más cerrada. Por lo tanto, puede afirmarse que, con estas condiciones, la mezcla bituminosa AOFA consigue obtener propiedades físicas similares a las mezclas bituminosas tradicionales, ya que el contenido de huecos es la propiedad física más importante a tener en cuenta. Este hecho deriva de que el porcentaje de huecos en mezcla influye en la drenabilidad, la fricción del pavimento e incluso la absorción del ruido. No obstante, este elevado contenido de huecos puede provocar el agrietamiento de la mezcla bituminosa, e incluso el arranque de los áridos, si el mastic formado no posee la calidad suficiente para mantener los áridos gruesos unidos. Por ello, es esencial la realización del ensayo de pérdida de partículas para corroborar que no existen problemas de este tipo. Además, y con el objetivo de evaluar el mastic ante condiciones adversas, así como el efecto del agua en la mezcla bituminosa, se realizó el mismo ensayo de pérdida de partículas tras la inmersión de las probetas en agua a la temperatura de 45 ± 1 °C durante 24 horas.

La normativa española fija que los resultados del ensayo de pérdida de partículas deben ser inferiores al 25 % para que sean aceptables, en consecuencia, todas las familias de mezclas bituminosas proporcionan

resultados adecuados con y sin inmersión. Cabe destacar el menor porcentaje de pérdida de partículas de las mezclas bituminosas conformadas con filler cenizas de fondo de biomasa. Este hecho se debe a que el mayor porcentaje de emulsión que es capaz de absorber las cenizas, así como las características cementantes corroboradas por diferentes autores, conduce a la creación mastic de mayor calidad capaz de envolver y mantener los áridos unidos.

No obstante, un mayor porcentaje de betún puede condicionar la producción de deformaciones plásticas en la mezcla bituminosa. Este hecho es totalmente inadmisibile y supondría la inutilidad de la infraestructura. Para evitar la producción de deformaciones plásticas se procedió a la realización del ensayo Marshall a todas las familias de mezclas bituminosas.

La estabilidad o resistencia Marshall de la familia de mezclas bituminosas conformada con filler de cenizas de fondo de biomasa (AOFA) es mayor a la obtenida con los otros tipos de filler, reflejando indirectamente las características cementantes de las cenizas de fondo de biomasa. En consecuencia, el mayor porcentaje de betún de la familia AOFA, absorbido por las cenizas, desarrolla un mejor comportamiento ante la fractura y las deformaciones plásticas que los otros filler comerciales, proporcionando a su vez una mayor resistencia ante las cargas repetidas del tráfico gracias a un mastic de mayor calidad. Cabe destacar que todas las muestras poseen valores de resistencia Marshall aceptables, ya que los valores obtenidos son superiores a los 7.5 kN fijados por la normativa

En definitiva, puede afirmarse que las mezclas bituminosas de granulometría discontinua con emulsión bituminosa y cenizas de fondo de biomasa poseen un mayor porcentaje de betún, permitiendo un mejor comportamiento ante el ensayo de pérdida de partículas, una mayor estabilidad Marshall y unas propiedades físicas similares a las obtenidas con filler comerciales.

5.4. Conclusiones

Los resultados de los ensayos mencionados en la metodología conducen a la obtención de una serie de conclusiones parciales que confluyen en la verificación de la hipótesis final. La hipótesis final de esta investigación es el estudio de la viabilidad de las cenizas de fondo de biomasa como filler en mezclas bituminosas de granulometría discontinua y emulsión bituminosa. Por ello, se procede a definir las conclusiones parciales:

- La composición química de las cenizas de fondo de biomasa refleja que son un material principalmente inorgánico, con reducido porcentaje de materia orgánica. Los elementos químicos principales son potasio, calcio, silicio, azufre, cloro, magnesio y fósforo, siendo estos elementos usuales en otros tipos de cenizas de biomasa.
- Los compuestos químicos principales de las cenizas de fondo de biomasa son silicatos, carbonato de potasio, silvita y arcancita. Estos compuestos son los responsables de las propiedades cementantes comentadas por diferentes autores.
- El ensayo de lixiviados de las cenizas de fondo de biomasa mostró una baja concentración en el lixiviado de metales pesados, así como de carbono y azufre. En consecuencia, su uso en mezclas bituminosas es aceptable sin la producción de problemas de contaminación ambiental, más aún, cuando las cenizas estén envueltas por el betún.
- La granulometría de las cenizas de fondo de biomasa tras su tratamiento es adecuada para su uso como filler en mezclas bituminosas.
- La densidad de las partículas y la densidad aparente en queroseno de las cenizas de fondo de biomasa son aceptables según la normativa, destacando la mayor superficie específica de las cenizas reflejada en el ensayo de densidad aparente y microscopio electrónico de barrido. Además, las cenizas no presentan plasticidad.
- Las mezclas bituminosas conformadas con filler de cenizas de fondo de biomasa obtienen propiedades físicas similares, contenido de huecos, a las mezclas conformadas con filler calizo y filler ofítico.
- Las mezclas conformadas con cenizas de fondo de biomasa presentan una menor pérdida de partículas gracias a la existencia de un mastic de calidad que envuelve los áridos y los mantiene unidos ante las cargas de tracción.

- El ensayo Marshall reflejó que las mezclas bituminosas con cenizas de fondo de biomasa poseen una mayor resistencia y, en consecuencia, un mejor comportamiento ante las deformaciones plásticas, aun con un mayor porcentaje de betún, que las mezclas con filler ofítico y filler calizo.

En base a las conclusiones parciales puede afirmarse que las cenizas de fondo de biomasa poseen características químicas y físicas aceptables para su uso como filler en mezclas bituminosas. Además, su uso como filler en mezclas bituminosas de granulometría discontinua con emulsión bituminosa desarrolla un mastic de calidad capaz de proporcionar mejor resistencia a la tracción, mejor comportamiento ante las deformaciones plásticas, mayor absorción de betún y propiedades físicas similares a las mezclas tradicionales. A su vez, cabe destacar que la utilización de un residuo sin uso en la actualidad para el conformado de mezclas bituminosas evita la deposición en vertedero de este subproducto, evita la extracción de nuevas materias primas y crea materiales sostenibles para la construcción.

Contribuciones de los autores: Conceptualización, F.A.C.-I., F.J.I.-G., J.M.T.-S. y J.S.-M.; metodología, F.A.C.-I., F.J.I.-G., J.M.T.-S. y J.S.-M. M.; software, J.M.T.-S. y J.S.-M.; validación, F.A.C.-I. y F.J.I.-G.; análisis formal, F.A.C.-I. y F.J.I.-G.; investigación, J.M.T.-S. y J.S.-M.; recursos, F.A.C.-I.; conservación de datos, F.J.I.-G.; redacción-borrador original, J.S.-M.; redacción-revisión y edición, J.M.T.-S.; visualización, J.M.T.-S.; supervisión, F.A.C.-I.; administración del proyecto, J.S.-M.; obtención de fondos, F.A.C.-I. Todos los autores han leído y aceptado la versión publicada del manuscrito.

Financiación: Esta investigación no recibió financiación externa.

Declaración de la Junta de Revisión Institucional: No aplicable.

Declaración de consentimiento informado: No aplicable.

Declaración de disponibilidad de datos: Los datos están contenidos en el artículo.

Agradecimientos: Se agradece el apoyo técnico y humano del CICT de la Universidad de Jaén (UJA, MINECO, Junta de Andalucía, FEDER).

Conflictos de intereses: Los autores declaran no tener ningún conflicto de intereses.

5.5. Referencias

1. James, K.A.; Thring, W.R.; Helle, S.; Ghuman, S.H. Ash Management Review: Applications of Biomass Bottom Ash. *Energies* **2012**, *5*, 3856–3873.
2. Capros, P.; Mantzos, L.; Tasios, N.; De Vita, A.; Kouvaritakis, N. EU Energy Trends to 2030: Update 2009; Publications Office of the European Union: Luxembourg; Brussels, Belgium, 2010; ISBN 9279161911. Available online: https://ec.europa.eu/energy/sites/ener/files/documents/trends_to_2030_update_2009.pdf (accessed on 2 April 2021).
3. Figueroa Luque, E.; Morillo Aguado, J. Estudio Técnico-Económico Para la Implantación de una Planta de Generación de Energía Eléctrica a Partir de Biomasa en Andalucía; University of Seville: Seville, Spain, 2013. Available online: <https://idus.us.es/handle/11441/26821> (accessed on 2 April 2021).
4. Rosúa, J.M.; Pasadas, M. Biomass potential in Andalusia, from grapevines, olives, fruit trees and poplar, for providing heating in homes. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2012**, *16*, 4190–4195.
5. Fernando, S.N.; Daniel, G.G.; Rezeau, A. *Energía de la Biomasa II (Energías Renovables)*; Prensas de la Universidad de Zaragoza: Zaragoza, Spain, 2010; ISBN 978-84-15031-01-7.
6. García Calvo, J.L.; Hidalgo, A.; Alonso, M.C.; Luxán, M.P.; Fernández Luco, L. Characterization of waste from biomass combustion processes, viability of use as construction materials. In Proceedings of the XI National Congress of Materials, Zaragoza, Spain, 23–25 June 2010.
7. Rajamma, R.; Ball, R.J.; Tarelho, L.A.C.; Allen, G.C.; Labrincha, J.A.; Ferreira, V.M. Characterisation and use of biomass fly ash in cement-based materials. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *172*, 1049–1060.
8. Porcino, D.D.; Mauriello, F.; Bonaccorsi, L.; Tomasello, G.; Paone, E.; Malara, A. Recovery of Biomass Fly Ash and HDPE in Innovative Synthetic Lightweight Aggregates for Sustainable Geotechnical Applications. *Sustainability* **2020**, *12*, 6552.
9. Omran, A.; Soliman, N.; Xie, A.; Davidenko, T.; Tagnit-Hamou, A. Field trials with concrete incorporating biomass-fly ash. *Constr. Build. Mater.* **2018**, *186*, 660–669.
10. Carrillo-Beltran, R.; Corpas-Iglesias, F.A.; Terrones-Saeta, J.M.; Bertoya-Sol, M. New geopolymers from industrial by-products: Olive biomass fly ash and chamotte as raw materials. *Constr. Build. Mater.* **2021**, *272*, 121924.
11. Ondrasek, G.; Zovko, M.; Kranjčec, F.; Savić, R.; Romić, D.; Rengel, Z. Wood biomass fly ash ameliorates acidic, low-nutrient hydromorphic soil & reduces metal accumulation in maize. *J. Clean. Prod.* **2021**, *283*, 124650.
12. Liang, G.; Li, Y.; Yang, C.; Zi, C.; Zhang, Y.; Hu, X.; Zhao, W. Production of biosilica nanoparticles from biomass power plant fly ash. *Waste Manag.* **2020**, *105*, 8–17.
13. Cabrera, M.; Rosales, J.; Ayuso, J.; Estaire, J.; Agrela, F. Feasibility of using olive biomass bottom ash in the sub-bases of roads and rural paths. *Constr. Build. Mater.* **2018**, *181*, 266–275.
14. Cabrera, M.; Díaz-López, J.L.; Agrela, F.; Rosales, J. Eco-Efficient Cement-Based Materials Using Biomass Bottom Ash: A Review. *Appl. Sci.* **2020**, *10*, 8026.
15. Pomponi, F.; Stephan, A. Water, energy, and carbon dioxide footprints of the construction sector: A case study on developed and developing economies. *Water Res.* **2021**, *194*, 116935.
16. Lee, J.; Madanat, S. Optimal policies for greenhouse gas emission minimization under multiple agency budget constraints in pavement management. *Transp. Res. Part D Transp. Environ.* **2017**, *55*, 39–50.

17. Alhazmi, H.; Shah, S.A.R.; Basheer, M.A. Performance Evaluation of Road Pavement Green Concrete: An Application of Advance Decision-Making Approach before Life Cycle Assessment. *Coatings* **2021**, *11*, 74.
18. Pasandín, A.R.; Pérez, I.; Gómez-Mejide, B. Performance of High Rap Half-Warm Mix Asphalt. *Sustainability* **2020**, *12*, 10240.
19. Terrones-Saeta, J.M.; Iglesias-Godino, F.J.; Corpas-Iglesias, F.A.; Martínez-García, C. Study of the Incorporation of Ladle Furnace Slag in the Manufacture of Cold In-Place Recycling with Bitumen Emulsion. *Materials* **2020**, *13*, 4765.
20. Terrones-Saeta, J.M.; Suárez-Macías, J.; Iglesias-Godino, F.J.; Corpas-Iglesias, F.A. Development of Slurry Surfacing with Electric Arc Furnace Slag for Pavements with Friction Problems. *Minerals* **2020**, *10*, 878.
21. Celauro, C.; Teresi, R.; Graziano, F.; La Mantia, F.P.; Protopapa, A. Preliminary Evaluation of Plasmix Compound from Plastics Packaging Waste for Reuse in Bituminous Pavements. *Sustainability* **2021**, *13*, 2258.
22. Amrani, M.; Taha, Y.; El Haloui, Y.; Benzaazoua, M.; Hakkou, R. Sustainable Reuse of Coal Mine Waste: Experimental and Economic Assessments for Embankments and Pavement Layer Applications in Morocco. *Minerals* **2020**, *10*, 851.
23. Piao, Z.; Mikhailenko, P.; Kakar, M.R.; Bueno, M.; Hellweg, S.; Poulikakos, L.D. Urban mining for asphalt pavements: A review. *J. Clean. Prod.* **2021**, *280*, 124916.
24. Gautam, L.; Jain, J.K.; Kalla, P.; Choudhary, S. A review on the utilization of ceramic waste in sustainable construction products. *Mater. Today Proc.* **2020**, doi:10.1016/j.matpr.2020.10.829.
25. Pasandín, A.R.; Pérez, I. Overview of bituminous mixtures made with recycled concrete aggregates. *Constr. Build. Mater.* **2015**, *74*, 151–161.
26. Terrones-Saeta, J.M.; Suárez-Macías, J.; Iglesias-Godino, F.J.; Corpas-Iglesias, F.A. Development of High Resistance Hot Mix Asphalt with Electric Arc Furnace Slag, Ladle Furnace Slag, and Cellulose Fibers from the Papermaking Industry. *Appl. Sci.* **2021**, *11*, 399.
27. Terrones-Saeta, J.M.; Suárez-Macías, J.; Iglesias-Godino, F.J.; Corpas-Iglesias, F.A. Development of Porous Asphalt with Bitumen Emulsion, Electric arc Furnace Slag and Cellulose Fibers for Medium Traffic Roads. *Minerals* **2020**, *10*, 872.
28. Terrones-Saeta, J.M.; Suárez-Macías, J.; Iglesias-Godino, F.J.; Corpas-Iglesias, F.A. Evaluation of the Use of Electric Arc Furnace Slag and Ladle Furnace Slag in Stone Mastic Asphalt Mixes with Discarded Cellulose Fibers from the Papermaking Industry. *Metals* **2020**, *10*, 1548.
29. Saberian, M.; Li, J.; Boroujeni, M.; Law, D.; Li, C.Q. Application of demolition wastes mixed with crushed glass and crumb rubber in pavement base/subbase. *Resour. Conserv. Recycl.* **2020**, *156*, 104722.
30. UNE-EN 1097-7:2009 Tests for Mechanical and Physical Properties of Aggregates-Part 3: Determination of Loose Bulk Density and Voids. Available online: <https://www.une.org/encuentra-tu-norma/busca-tu-norma/norma?c=N0042553> (accessed on 16 September 2020).
31. UNE-EN 1097-3:1999 Tests for Mechanical and Physical Properties of Aggregates-Part 3: Determination of Loose Bulk Density and Voids. Available online: <https://www.une.org/encuentra-tu-norma/busca-tu-norma/norma/?c=N0009465> (accessed on 16 September 2020).
32. UNE-EN ISO 17892-12:2019 Laboratory Testing of Soil-Part 12: Determination of Liquid and Plastic Limits. Available online: <https://www.une.org/encuentra-tu-norma/busca-tu-norma/norma?c=N0062183> (accessed on 22 March 2021).

33. UNE-EN 1097-2:2010 Tests for Mechanical and Physical Properties of Aggregates-Part 2: Methods for the Determination of Resistance to Fragmentation. Available online: <https://www.une.org/encuentra-tu-norma/busca-tu-norma/norma/?c=N0046026> (accessed on 16 September 2020).
34. UNE-EN 1367-1:2008 Tests for Thermal and Weathering Properties of Aggregates-Part 1: Determination of Resistance to Freezing and Thawing. Available online: <https://www.une.org/encuentra-tu-norma/busca-tu-norma/norma/?c=N0040756> (accessed on 16 September 2020).
35. UNE-EN 1097-8:2010 Tests for Mechanical and Physical Properties of Aggregates-Part 8: Determination of the Polished Stone Value. Available online: <https://www.une.org/encuentra-tu-norma/busca-tu-norma/norma?c=N0044542> (accessed on 20 September 2020).
36. UNE-EN 1430:2009 Bitumen and Bituminous Binders-Determination of Particle Polarity of Bituminous Emulsions. Available online: <https://www.une.org/encuentra-tu-norma/busca-tu-norma/norma/?c=N0044069> (accessed on 29 September 2020).
37. UNE-EN 13075-1:2017 Bitumen and Bituminous Binders-Determination of Breaking Behaviour-Part 1: Determination of Breaking Value of Cationic Bituminous Emulsions, Mineral Filler Method. Available online: <https://www.une.org/encuentra-tu-norma/busca-tu-norma/norma/?c=N0057840> (accessed on 29 September 2020).
38. UNE-EN 12846-1:2011 Bitumen and Bituminous Binders-Determination of Efflux Time by the Efflux Viscometer-Part 1: Bituminous Emulsions. Available online: <https://www.une.org/encuentra-tu-norma/busca-tu-norma/norma/?c=N0047377> (accessed on 29 September 2020).
39. UNE-EN 1431:2018 Bitumen and Bituminous Binders-Determination of Residual Binder and Oil Distillate from Bitumen Emulsions by Distillation. Available online: <https://www.une.org/encuentra-tu-norma/busca-tu-norma/norma?c=N0060676> (accessed on 29 September 2020).
40. UNE-EN 12846:2003 Bitumen and Bituminous Binders. Determination of Efflux Time of Bitumen Emulsions by the Efflux Viscometer. Available online: <https://www.une.org/encuentra-tu-norma/busca-tu-norma/norma/?c=N0029984> (accessed on 29 September 2020).
41. UNE-EN 1429:2013 Bitumen and Bituminous Binders-Determination of Residue on Sieving of Bituminous Emulsions, and Determination of Storage Stability by Sieving. Available online: <https://www.une.org/encuentra-tu-norma/busca-tu-norma/norma?c=N0052189> (accessed on 29 September 2020).
42. UNE-EN 12847:2009 Bitumen and Bituminous Binders-Determination of Settling Tendency of Bituminous Emulsions. Available online: <https://www.une.org/encuentra-tu-norma/busca-tu-norma/norma?c=N0044066> (accessed on 29 September 2020).
43. UNE-EN 13614:2011 Bitumen and Bituminous Binders-Determination of Adhesivity of Bituminous Emulsions by Water Immersion Test. Available online: <https://www.une.org/encuentra-tu-norma/busca-tu-norma/norma?c=N0048094> (accessed on 29 September 2020).
44. UNE-EN 1426:2015 Bitumen and Bituminous Binders-Determination of Needle Penetration. Available online: <https://www.une.org/encuentra-tu-norma/busca-tu-norma/norma/?c=N0055820> (accessed on 29 September 2020).
45. UNE-EN 1427:2015 Bitumen and Bituminous Binders-Determination of the Softening Point-Ring and Ball Method. Available online: <https://www.une.org/encuentra-tu-norma/busca-tu-norma/norma?c=N0055821> (accessed on 29 September 2020).

46. UNE-EN 13074-1:2019 Bitumen and Bituminous Binders-Recovery of Binder from Bituminous Emulsion or Cut-Back or Fluxed Bituminous Binders-Part 1: Recovery by Evaporation. Available online: <https://www.une.org/encuentra-tu-norma/busca-tu-norma/norma?c=N0062153> (accessed on 29 September 2020).
47. UNE-EN 13074-2:2011 Bitumen and Bituminous Binders-Recovery of Binder from Bituminous Emulsion or Cut-Back or Fluxed Bituminous Binders-Part 2: Stabilisation after Recovery by Evaporation. Available online: <https://www.une.org/encuentra-tu-norma/busca-tu-norma/norma/?c=N0047380> (accessed on 29 September 2020).
48. UNE-EN 12457-3:2003 Characterisation of Waste-Leaching-Compliance Test for Leaching of Granular Waste Materials and Sludges-Part 3: Two Stage Batch Test at a Liquid to Solid Ratio of 2 L/kg and 8 L/kg for Materials with High Solid Content and with Particle Size below 4 mm (without or with Size Reduction). Available online: <https://www.une.org/encuentra-tu-norma/busca-tu-norma/norma?c=N0029595> (accessed on 22 March 2021).
49. BOE.es-BOE-A-1976-13091 Orden de 2 de Julio de 1976 por la que se Confiere Efecto Legal a la Publicación del Pliego de Prescripciones Técnicas Generales para obras de Carreteras y Puentes de la Dirección General de Carreteras y Caminos Vecinales (P. G. 3), Editado por el Servicio de Publicaciones del Ministerio. Available online: <https://www.boe.es/buscar/doc.php?id=BOE-A-1976-13091> (accessed on 14 March 2021).
50. Soto, J.A.; Nebreda, J. Mezclas Abiertas en Frío. Available online: https://www.ateb.es/images/pdf/monografias/5._MEZCLAS_ABIERTAS_EN_FRIO.pdf (accessed on 16 January 2021).
51. UNE-EN 12697-18:2018 Bituminous Mixtures-Test Methods-Part 18: Binder Drainage. Available online: <https://www.une.org/encuentra-tu-norma/busca-tu-norma/norma?c=N0061210> (accessed on 31 October 2020).
52. NLT-196/84 Envuelta y Resistencia al Desplazamiento por el Agua de las Emulsiones Bituminosas-Normativa de Carreteras. Available online: <http://normativadecarreteras.com/listing/nlt-19684-envuelta-resistencia-al-desplazamiento-agua-las-emulsiones-bituminosas/> (accessed on 29 September 2020).
53. UNE-EN 12697-30:2019 Bituminous Mixtures-Test Methods-Part 30: Specimen Preparation by Impact Compactor. Available online: <https://www.une.org/encuentra-tu-norma/busca-tu-norma/norma?c=N0062608> (accessed on 30 October 2020).
54. UNE-EN 12697-5:2020 Test Methods-Part 5: Determination of the Maximum Density. Available online: <https://www.une.org/encuentra-tu-norma/busca-tu-norma/norma?c=N0063145> (accessed on 29 September 2020).
55. UNE-EN 12697-6:2012 Bituminous Mixtures-Test Methods for Hot Mix Asphalt-Part 6: Determination of Bulk Density of Bituminous Specimens. Available online: <https://www.une.org/encuentra-tu-norma/busca-tu-norma/norma/?c=N0049868> (accessed on 29 September 2020).
56. UNE-EN 12697-8:2020 Bituminous Mixtures-Test Methods-Part 8: Determination of Void Characteristics of Bituminous Specimens. Available online: <https://www.une.org/encuentra-tu-norma/busca-tu-norma/norma/?c=N0063146> (accessed on 29 September 2020).
57. UNE-EN 12697-17:2018 Bituminous Mixtures-Test Methods-Part 17: Particle Loss of Porous Asphalt Specimens. Available online: <https://www.une.org/encuentra-tu-norma/busca-tu-norma/norma?c=N0061209> (accessed on 22 March 2021).
58. NLT-362/92 Efecto del Agua Sobre la Cohesión de Mezclas Bituminosas de Granulometría Abierta, Mediante Ensayo Cántabro de Pérdida por Desgaste-

- Normativa de Carreteras. Available online: <https://normativadecarreteras.com/listing/nlt-36292-efecto-del-agua-la-cohesion-mezclas-bituminosas-granulometria-abierta-mediante-ensayo-cantabro-perdida-desgaste/> (accessed on 22 March 2021).
59. UNE-EN 12697-34:2013 Bituminous Mixtures-Test Methods-Part 34: Marshall Test. Available online: <https://www.une.org/encuentra-tu-norma/busca-tu-norma/norma/?c=N0050744> (accessed on 22 March 2021).
60. Terrones-Saeta, J.M.; Suárez-Macías, J.; Iglesias-Godino, F.J.; Corpas-Iglesias, F.A. Study of the Incorporation of Biomass Bottom Ashes in Ceramic Materials for the Manufacture of Bricks and Evaluation of Their Leachates. *Materials* **2020**, *13*, 2099.
61. Ficha Técnica Escorias de Acería de Horno de Arco Eléctrico. Available online: http://www.cedexmateriales.es/upload/docs/es_ESCORIASDEACERIADEHORNODEARCOELECTRICODIC2013.pdf (accessed on 30 March 2021).

5. Study of the Incorporation of Biomass Bottom Ash as a Filler for Discontinuous Grading Bituminous Mixtures with Bitumen Emulsion

“Suárez-Macías, J.; Terrones-Saeta, J.M.; Iglesias-Godino, F.J.; Corpas-Iglesias, F.A. Study of the Incorporation of Biomass Bottom Ash as a Filler for Discontinuous Grading Bituminous Mixtures with Bitumen Emulsion. *Appl. Sci.* 2021, 11, 3334. <https://doi.org/10.3390/app11083334>”

Abstract

Energy consumption, because of population development, is progressively increasing. For this reason, new sources of energy are being developed, such as that produced from the combustion of biomass. However, this type of renewable energy has one main disadvantage, the production of waste. Biomass bottom ash is a residue of this industry that currently has not much use. For this reason, this research evaluates its use as a filler in bituminous mixtures, since this sector also has a significant impact on the environment, as it requires large quantities of raw materials. With this objective, first, the physical and chemical properties of biomass bottom ashes were evaluated, verifying their characteristics for their use as

filler. Subsequently, bituminous mixtures were conformed with biomass bottom ash as filler, and their physical and mechanical properties were analyzed through particle loss and Marshall tests. The results of these tests were compared with those obtained with the same type of mixture but with conventional and ophite aggregates. This study confirmed that biomass bottom ash was viable for use as a filler, creating mixtures with a higher percentage of bitumen, better mechanical behavior, and similar physical properties. In short, more sustainable material for roads was obtained with waste currently condemned to landfill.

Keywords

Biomass bottom ash; energy production; waste-to-energy; discontinuous grading; bitumen emulsion; bituminous mixture; filler; circular economy; sustainable construction.

5.1. Introduction

The development of industry has succeeded in improving the welfare of the population. However, this development has also created a negative environmental impact. Mainly energy generation, for all industrial sectors, is an activity that has a significant impact on the environment. Therefore, new forms of renewable energy production are being developed [1].

Among the new renewable energy sources, such as wind and solar, biomass combustion is one of the most promising [2]. So much so that the European community has increased the production of thermal and electrical energy from biomass in recent years. More specifically, Andalucía is the Spanish leader in biomass energy production, with 18 plants and more than 257.48 MW of energy generation [3,4]. However, this type of energy source has some environmental disadvantages that must be overcome, mainly the generation of waste [5]. In Spain alone, 120,000 tons of waste are produced annually from biomass combustion [6], with biomass fly ash and biomass bottom ash being the main by-products produced, 64 and 36 %, respectively [7].

Biomass fly ash has been analyzed by different researchers in order to find new utilization pathways [8]. The main research carried out is based on the use of biomass fly ash as a partial substitute for cement [8], as an additive in concrete [9], for the manufacture of geopolymers [10], as an element for soil improvement for agriculture (thanks to its chemical composition) [11],

and even for nanotechnology [12]. In most cases, the results obtained were acceptable, and the reuse of a waste condemned to landfill was achieved.

On the other hand, biomass bottom ash has been investigated to a lesser extent and is currently an unused waste. Some of the little research that has been carried out has been based on the incorporation of biomass bottom ash for the manufacture of new materials. Biomass bottom ash has been used, at the research level, as a partial substitute for cement, as a concrete additive, and for stabilization of expansive soils in road construction [13]. The results of these investigations showed a decrease in the density of the final product, due to the reduced density of the ashes, as well as adequate mechanical properties, due to the increase in pozzolanic activity as a result of their use [14].

At the same time, the construction sector is currently one of the most polluting sectors, especially in road construction [15]. This is mainly due to the fact that this activity uses enormous quantities of raw materials, develops production processes with high temperatures that are not optimized, and as a consequence, produces considerable greenhouse gas emissions [16]. In order to solve this environmental problem, several research projects have been carried out to modify production processes and use waste as raw materials for this sector [17].

Research into the improvement of production processes is mainly based on the use of new techniques to reduce the temperature at which bituminous mixes are formed, as these are the main element in the production of high-quality, comfortable, and safe roads [18]. Temperature reduction techniques are mainly based on the use of bitumen emulsions [19], as the mixes are formed with this binder at ambient temperature, thus avoiding the heating of the bituminous mix at high temperatures by fossil fuels [20]. At the same time, and with the aim of reducing the extraction of raw materials, waste has been reused for the formation of bituminous mixtures. These wastes include scrap tires [21], mining waste [22,23], ceramic waste [24], recycled concrete aggregate [25], steel slags [26–28], recycled glass [29], etc. Most of the investigations concluded that a detailed study of the physical, chemical, and mechanical properties of the wastes, as well as a thorough knowledge of the bituminous mixes, led to end products of similar quality to those made with conventional materials and techniques.

Based on the above, in this research new bituminous mixtures of discontinuous grading with bitumen emulsion and biomass bottom ash as

filler are developed. The biomass bottom ash comes from the combustion of almond shells and alpeorujo. In this way, on the one hand, the production process is environmentally optimized by reducing the conformation temperature; on the other hand, the use of a waste product, such as biomass bottom ash, avoids the landfilling of this by-product and avoids the extraction of new raw materials. As a result, the environmental impacts caused by the preparation of bituminous mixtures are quantitatively reduced. Moreover, the conformation of discontinuous grading bituminous mixtures with biomass bottom ash and bitumen emulsion produces bituminous mixtures that are more economical (by reducing the percentage of raw materials), more sustainable (by using a high percentage of waste), and safer for drivers (by having a high void content), capable of providing a high macro texture that increases the friction between the tire and the pavement.

In order to carry out this research, first of all, the biomass bottom ashes were analyzed chemically and physically, evaluating the critical points they had as well as the particularities that should be taken into account. Subsequently, different bituminous mixtures were formed with coarse and fine ophite aggregate, biomass bottom ash, and increasing percentages of binder, bitumen emulsion. Finally, the physical and mechanical properties of the discontinuous grading bituminous mixtures formed with biomass bottom ash were evaluated, comparing the results with the same type of mixture formed with limestone filler and ophite filler. The results of the three types of mixtures were analyzed, evaluating the advantages produced by the use of biomass bottom ashes as filler in bituminous mixtures with bitumen emulsion and discontinuous grading.

The results showed that the use of biomass bottom ash for the conformation of this type of bituminous mixture produced an increase in the mechanical strength of the mixture compared to the use of other fillers such as limestone or bitumen, maintaining similar physical properties and absorbing a higher percentage of bitumen. In short, it was possible to prove that the use of biomass bottom ash as a filler in discontinuous grading bituminous mixtures with bitumen emulsion developed sustainable materials, with better mechanical properties, with similar physical properties and without the extraction of new raw materials.

5.2. Materials and Methods

This section describes the materials used, whether waste or commercial materials, as well as the tests carried out to characterize the biomass bottom ash and the different bituminous mixtures.

5.2.1. Materials

The materials used in this research are mainly biomass bottom ash, limestone filler, ophite filler, ophite aggregate (coarse and fine), and bitumen emulsion. Biomass bottom ash is the waste that is evaluated in this research. Therefore, first, its origin and general characteristics are described. Subsequently, and through different tests, it is analyzed physically and chemically in depth. The rest of the materials is commercial, so this section describes their origin as well as their general characteristics.

It should be noted that the biomass bottom ash, the limestone filler and the ophite material were dried at a temperature of 105 ± 2 °C for 24 h. In this way, it was possible to eliminate the humidity in them in order not to induce more variables that could disturb the final results. Nevertheless, the existence of humidity in the commented materials and during the industrial process would not be detrimental to the final material, it should simply be taken into account in order to obtain a quality final product.

In turn, it must be mentioned that the biomass bottom ashes were analyzed over time to corroborate that their physical and chemical properties remained unaltered. This fact is essential for the reuse, since if this were not the case, the continuous variability of the properties would lead to the continuous reformulation of the elements of the final product, obtaining a process of higher economic cost and, in the worst case, a final product of low quality or variable quality.

5.2.1.1. Biomass Bottom Ash

Biomass bottom ash, or BBA, belongs to the biomass power generation industry, located in the region of Andalucía, Spain. These biomass bottom ashes come from the combustion of almond shells and alpeorujo.

The ashes have a continuous grading in which mainly small-sized particles are present. However, larger particles up to 8 mm are also present. Due to the biomass used, the crushing of the ashes to obtain a quality filler is simple, being a low-cost process due to the low mechanical resistance of the biomass bottom ash. Consequently, the biomass bottom ash was crushed

and sieved through a 2 mm sieve, obtaining a reduced particle size, which is shown in the Results section.

5.2.1.2. Limestone Filler

The limestone filler used to compare the properties of bituminous mixtures made with biomass bottom ash comes from the region of Andalucía, Spain. This filler is usually used in bituminous mixtures, due to its small particle size as well as its excellent compatibility with the binder because of its chemical composition.

Limestone filler is derived directly from the crushing of calcareous rocks. Limestone is a sedimentary rock composed mainly of calcium carbonate (CaCO_3), generally calcite, although it frequently contains traces of magnesite (MgCO_3) and other carbonates. It may also contain small amounts of minerals such as clay, hematite, siderite, quartz, etc., which modify (sometimes noticeably) the color and degree of coherence of the rock. This type of rock is mainly used for construction materials.

The general properties of limestone filler are shown in Table 5.1.

Table 5.1. Physical properties of limestone filler.

Test	Standard	Value/Unit
Particle density	UNE-EN 1097-7 [30]	$2.62 \pm 0.07 \text{ t/m}^3$
Bulk density	UNE-EN 1097-3 [31]	$0.70 \pm 0.01 \text{ t/m}^3$
Plasticity index	UNE-EN ISO 17892-12 [32]	$4.1 \pm 0.1\%$

5.2.1.3. Ophite Aggregate and Filler

The ophite aggregate is the one used as coarse and fine aggregate in all the bituminous mixtures conformed in this research. This fact is due to its excellent mechanical strength and particle shape, so its use in bituminous mixtures of discontinuous grading is excellent, since the compressive loads are resisted mainly by the friction of the aggregates. In turn, this type of aggregate also produces an ophite filler, used in this research to compare the results of mixtures made with biomass bottom ash. The ophite aggregate and filler come from the region of Andalucía, Spain.

These materials come from the rock called ophite. Ophites are, from a geological point of view, rocks of a subvolcanic nature coming from magmas that did not fully reach the surface, solidifying at shallow depths.

They have intermediate characteristics between plutonic and volcanic rocks, so they belong to a special petrographic group. They are usually found embedded mainly in sedimentary rocks, although they have also been found in metamorphic and igneous rocks. Ophites are mafic rocks, of basaltic composition and are composed mainly of silicate minerals called pyroxenes and plagioclase, with some potassium feldspar, olivine, quartz, or feldspathoids. The way its mineral components are arranged, that is to say, its texture is called ophitic and consists of presenting a framework of pyroxene crystals including disoriented tabular crystals of plagioclase.

The main properties of the ophite filler and aggregate are presented in Table 5.2.

Table 5.2. Physical and mechanical properties of ophite aggregate and fillers.

Ophite Filler		
Test	Standard	Value/Unit
Particle density	UNE-EN 1097-7 [30]	2.71 ± 0.07 t/m ³
Bulk density	UNE-EN 1097-3 [31]	0.65 ± 0.02 t/m ³
Plasticity index	UNE-EN ISO 17892-12 [32]	2.2 ± 0.1%
Ophite aggregate		
Test	Standard	Value/Unit
Resistance to fragmentation	UNE-EN 1097-2 [33]	14 ± 1%
Resistance to freezing and thawing	UNE-EN 1367-1 [34]	0.865 ± 0.022%
Polished stone value	UNE-EN 1097-8 [35]	57 ± 2

5.2.1.4. *Bitumen Emulsion*

The binder is one of the main elements in bituminous mixtures. In order to minimize the environmental effects of the conformation of bituminous mixtures, bitumen emulsion is used as a binder in this research. The use of this type of binder has a main advantage over others, which is that it is formed at room temperature, since it is not necessary to raise the temperature of the bituminous mixture to high temperatures to obtain the mixture.

The bitumen emulsion is mainly composed of water and bitumen. Both elements are immiscible, so it is necessary to carry out a process in which they are homogeneously mixed and an emulsifier is added to prevent the separation of the aforementioned elements. The nature of this emulsifier is

essential, since it must react with the aggregate of the bituminous mixture producing the breaking of the emulsion. When the emulsion breaks, the bitumen envelops the aggregate, and the water is free to evaporate by natural processes. Therefore, the chemical nature of the emulsifier and the emulsion must be compatible with the aggregate for this process to occur. In this case, and due to the fact that the main element is the ophite aggregate, the emulsion selected is of a cationic nature. This type of emulsion reacts adequately with the composition of the ophite aggregate.

At the same time, the emulsion must have an adequate breaking time, otherwise the mixing and spreading times on the infrastructure would be unacceptable. Emulsions are classified according to their breaking time as fast, medium, and slow. This factor is mainly conditioned by the percentage of fine aggregate and filler. Specifically, and due to the fact that the bituminous mixture developed in this research has a discontinuous grading in which the percentage of fine aggregate and filler is reduced, an emulsion with medium breaking time was used. If, on the other hand, the percentage of fines is high, an emulsion with a slow breaking time should be used to allow an adequate mixing time for coating all the aggregates. In short, the emulsion chosen is a medium cationic emulsion, designated according to European standards as C60BF3 MBA. However, the compatibility of this emulsion with the aggregates will be studied in the methodology.

Table 5.3 shows the general characteristics of the C60BF3 MBA emulsion.

Table 5.3. Technical details of the bitumen emulsion C60BF3 MBA used.

Characteristics	Unit	Standard	Min.	Max.
Original Emulsion				
Particle polarity	-	UNE EN 1430 [36]	Positive	
Breaking value (Forshammer filler)	g	UNE EN 13075-1 [37]	70	155
Binder content (per water content)	%	UNE EN 12846-1 [38]	58	62
Oil distillate content	%	UNE EN 1431 [39]	-	5
Efflux time (2 mm; 40 °C)	s	UNE EN 12,846 [40]	40	130

Residue on sieving (0.5 mm)	%	UNE EN 1429 [41]	-	0.10
Setting tendency (7 days storage)	%	UNE EN 12,847 [42]	-	5
Water effect of binder adhesion	%	UNE EN 13,614 [43]	90	-
Binder after distillation (UNE EN 1431 [39])				
Penetration (25 °C; 100 g; 5 s)	0.1 mm	UNE EN 1426 [44]	-	220
Softening point	°C	UNE EN 1427 [45]	35	-
Evaporation residue (UNE EN 13074-1 [46])				
Penetration (25 °C; 100 g; 5 s)	0.1 mm	UNE EN 1426 [44]	-	330
Softening point	°C	UNE EN 1427 [45]	35	-
Stabilizing residue (UNE EN 13074-2 [47])				
Penetration (25 °C; 100 g; 5 s)	0.1 mm	UNE EN 1426 [44]	-	220
Softening point	°C	UNE EN 1427 [45]	35	-

5.2.2. Methodology

The methodology followed in this research is based on a series of logically ordered tests to evaluate the physical and chemical suitability of biomass bottom ash for use as a filler in bituminous mixtures. Subsequently, different types of discontinuous grading bituminous mixtures are made with bitumen emulsion and biomass bottom ash filler. Additionally, the same type of bituminous mixture is made with limestone filler and ophite filler, in order to compare the physical and mechanical properties of the mixtures obtained through different tests and to objectively analyze the improvements produced by the use of ashes. The methodology is described in detail in the following sections.

5.2.2.1. Characterization of Biomass Bottom Ash

Firstly, it is essential to chemically and physically characterize the biomass bottom ash in order to analyze, on the one hand, the elements and chemical compounds present in it and, on the other hand, the physical properties that corroborate its suitability as a filler in bituminous mixtures. The biomass bottom ash samples for the subsequent tests were prepared as described in the materials section.

The first of the tests performed is the X-ray fluorescence test, because the biomass bottom ash comes from a combustion process, and it is assumed that the nature of the sample will be mainly inorganic. Therefore, the X-ray fluorescence test was performed with the commercial ADVANT'XP+ (ADVANT'XP+, Thermo Fisher, Waltham, MA, USA) to detect the presence of the higher atomic weight chemical elements.

It should be noted that the X-ray fluorescence test is an elemental analysis, i.e., it provides the chemical elements present in the sample as well as the proportion in which they are found. However, the chemical elements have greater or lesser activity depending on the chemical compound in which they are combined. Therefore, it is essential to determine the main chemical compounds present in the sample. These chemical compounds are determined in this research through the X-ray diffraction test. Powder X-ray diffraction is a very powerful technique capable of evaluating (identifying, quantifying, and studying) the crystalline phases present in any type of material, whether natural or synthetic, as well as determining the crystalline structure of solids. This test was carried out with the equipment model X'Pert PRO of the commercial brand PANalytical (X'Pert PRO, PANalytical, Malvern, UK).

In turn, the utilization of an industrial waste must avoid environmental pollution caused by its disposal in landfills. Therefore, in order to evaluate that this fact occurs, in this research, the biomass bottom ash leachate is analyzed according to the UNE-EN 12457-3 standard [48]. In this way, it is possible to confirm that the concentration of contaminating elements in the biomass bottom ash leachate are lower than the limits established by the regulations, and consequently, the use of this waste is viable for bituminous mixtures. For this purpose, the dry mass used was 0.175 kg, and the following two steps were carried out. First, a quantity of lixiviant (deionized water) was added to obtain a ratio $L/S = 2$ L/kg, and then stirred for 6 h at a speed of between 5 and 10 revolutions/minute. Finally, the sample was filtered through a 0.45 μm filter. Secondly, deionized water was added on top of the previous sample until a L/S ratio = 10 L/kg was achieved. The sample was then shaken for 18 h and finally filtered through 0.45 μm filters. The sample obtained was analyzed for the determination of the concentrations of the pollutants. For the analysis of the leachate, the commercial equipment Agilent 7900 (7900, Agilent, Santa Clara, CA, USA) was used.

After analyzing the chemical composition of the biomass bottom ash and evaluating its chemical suitability for use as a filler in bituminous mixtures, the general physical properties of the ash were determined to corroborate its suitability.

The first of the grading tests was the determination of the grading curve, since the ashes will be used as filler in bituminous mixtures and must have a small particle size. This test, using the laser particle size test technique, can detect particles between 1 and 2000 micrometers in size. The Mastersizer 2000LF (Mastersizer 2000LF, Malvern Instruments, Malvern, UK) was used for this test.

Subsequently, in order to obtain qualitative information on the surface of the particles, a scanning electron microscope test was performed on the biomass bottom ash. In this way, the surface of the ashes could be observed, and thanks to the high magnifications of this instrument, the presence of micropores that significantly influence the specific surface of the biomass bottom ashes could be detected. The scanning electron microscope used was a high resolution (FESEM) MERLIN (Carl Zeiss, Oberkochen, Germany) with EDX and WDX (Oxford Analytical, High Wycombe, UK) capabilities.

Finally, the main physical properties that make it possible to evaluate the suitability of a filler, as well as the special care that must be taken in its use, were determined by means of three tests. These tests are the particle density test, according to the UNE-EN 1097-7 standard [30], to evaluate whether the ash density is similar to that of a commercial filler; the kerosene bulk density, according to the UNE-EN 1097-3 [31] standard, to determine whether the residue is pulverulent; and finally, the plasticity index test, according to the UNE-EN ISO 17892-12 [32] standard, to determine whether the percentage of clayey particles is high and could cause subsequent expansivity problems.

5.2.2.2. Conformation of Bituminous Mixtures and Tests

Once the chemical and physical characteristics of the biomass bottom ash had been analyzed, the different bituminous mixtures were formed. First, the grading curve of the bituminous mixtures was established. This grading curve is composed of ophite aggregate (coarse and fine) and three different types of filler (limestone AOFC, ophite AOFO, and biomass bottom ash AOFA). These families of mixtures are manufactured in order to evaluate the goodness of incorporation of biomass bottom ash. The

constituent materials of each family of bituminous mixtures, as well as the acronyms used for their subsequent mention, are detailed in Table 5.4.

Table 5.4. Materials conforming the different bituminous mixtures developed.

Materials	AOFC	AOFO	AOFA
Coarse aggregate	Ophite	Ophite	Ophite
Fine aggregate	Ophite	Ophite	Ophite
Filler	Limestone	Ophite	Biomass bottom ash

The grading curve of the bituminous mixtures developed should be within the grading envelope established by the Spanish regulations, Order of 2 July 1976 [49]. In order not to induce more variables that could affect the results, the grading curve used was the intermediate one of the grading envelopes for the three families of mixes manufactured. The grading curve of the three families of mixtures is detailed in Figure 5.1.

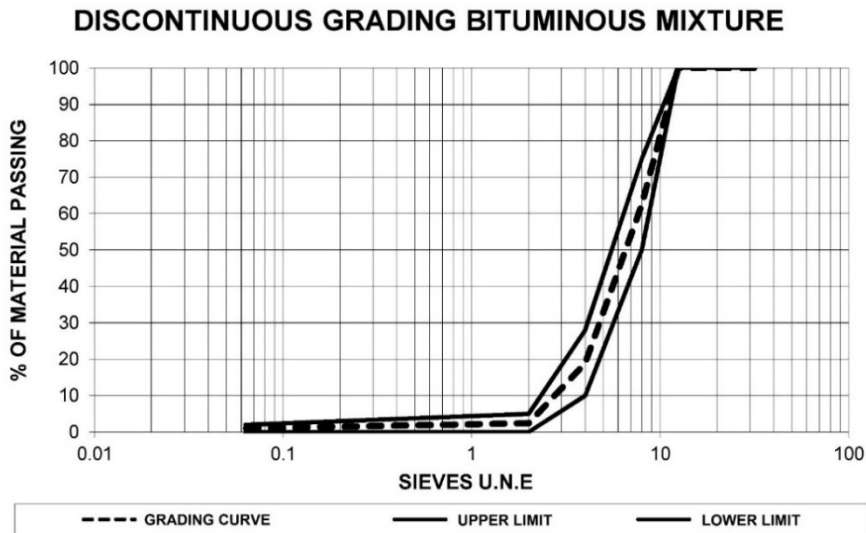


Figure 5.1. Grading curve of the AOFC, AOFO, and AOFA families of bituminous mixtures

After defining the grading curve, the percentage of bitumen emulsion to be added to form the bituminous mix is calculated. It should be noted that the percentage of emulsion corresponds to a percentage of bitumen. This percentage of bitumen is the one that will exist in the mixture after the

bituminous mixtures curing, that is, after the breaking of the emulsion, the separation of water and bitumen from the emulsion, and the evaporation of the water with the acquisition of the final characteristics of the bituminous mixture. The calculation of the percentage of residual bitumen from the percentage of emulsion is simple, since knowing the technical characteristics of the emulsion you can calculate the percentage of bitumen it contains. In this case, the bitumen emulsion used, C60BF3 MBA, contains 60 % bitumen.

To calculate the bitumen percentage of the bitumen emulsion, the empirical formula provided by ATEB, Technical Association for Bitumen Emulsions [50], in its good practice guide for this type of bitumen emulsion is used. This formula [50] is based on the specific surface area of a conventional aggregate and is detailed below:

$$BR = (K/100) \cdot (1.5A + 2.5B + 4C + 6D + 9E + 12F)$$

where:

- BR = Proportion of residual bitumen on the dry mass of the aggregates.
- K = Coefficient of enrichment, the value of which is 1 in the wearing course and 0.9 in the lower course.
- A = Proportion of aggregates retained by the sieve UNE 20 mm.
- B = Proportion of aggregates passing through the sieve UNE 20 mm and is retained by the sieve UNE 8 mm.
- C = Proportion of aggregates passing through the sieve UNE 8 mm and is retained by the sieve UNE 4 mm.
- D = Proportion of aggregates passing through the sieve UNE 4 mm and is retained by the sieve UNE 2 mm.
- E = Proportion of aggregates passing through the sieve UNE 2 mm and is retained by the sieve UNE 0.063 mm.
- F = Proportion of aggregates passing through the sieve UNE 0.063 mm.

According to the empirical formula detailed above, the percentage of residual bitumen for the three families of bituminous mixtures is 3.9 % over aggregate, corresponding to an emulsion percentage of 6.5 % over aggregate. Once the initial bitumen and bitumen emulsion percentages were determined, the families of bituminous mixtures were formed with increasing emulsion percentages of 0.5 % from the initial percentage

determined. These mixtures were evaluated by means of the binder drainage test, according to the UNE-EN 12697-18 standard [51]. The purpose of this test is to obtain the percentage of bitumen that produces binder drainage problems, and consequently, its use would produce problems in the bleeding infrastructure and plastic deformations with high probability. Therefore, the first percentage of emulsion of each mix family that produces binder drainage will be the limiting one, this percentage not being suitable and using as maximum just the previous one.

Subsequently, and in order to evaluate the compatibility of the bitumen with the bitumen emulsion, the coating test was carried out according to the NLT-196/84 standard [52], for all the emulsion percentages studied above and for the three families. In this way, the percentage of aggregate covered by the emulsion can be evaluated. This simple test provides important qualitative information on the expected behavior of the bituminous mixture.

Once the viable emulsion percentages were determined for the three asphalt mixtures (AOFC, AOFO, and AOFB), these being the maximum emulsion percentages that do not produce binder drainage problems, the different families of mixtures were formed with this emulsion percentage and the defined particle size. It should be noted that the maximum percentage that does not produce binder drainage problems has been selected as the optimum emulsion percentage. This is because the binder, together with the filler, produces the mastic of the bituminous mixes. This mastic is in charge of coating the aggregates and supporting the repeated tensile loads. Consequently, a higher percentage of bitumen will create a more elastic and better-quality mastic for a longer working life.

The test samples manufactured for the subsequent tests, from each family and with the maximum percentage of bitumen emulsion, were Marshall test samples. These test samples were manufactured with the established percentages of each material and according to the standard UNE-EN 12697-30 [53], being compacted with 50 blows per face. Subsequently, the test samples were subjected to a curing process to eliminate water from the bitumen emulsion. This process consisted of curing for 2 days at a temperature of 75 ± 2 °C and 5 more days at a temperature of 90 ± 2 °C, confirming that there was no binder runoff during curing.

After curing, the test samples were stripped and subjected to a series of physical tests to determine the general physical properties of the families of bituminous mixtures made with limestone filler, ophite, and biomass

bottom ash. The first test samples were tested for maximum density, according to standard UNE-EN 12697-5 [54]; bulk density, according to standard UNE-EN 12697-6 [55]; and voids content in the mixture, according to standard UNE-EN 12697-8 [56].

Subsequently, in order to determine the resistance of the bituminous mixtures to fracture and aggregate pull-out, the particle loss of porous asphalt specimens was tested in accordance with standard UNE-EN 12697-17 [57] for all families of mixtures. In turn, in order to evaluate the influence of water on the bituminous mixture and, consequently, to determine the compatibility between the aggregate and the emulsion, the same type of test was carried out with immersion in water at 45 ± 1 °C for 24 h, according to standard NLT-362/92 [58].

In this way, the quality of the mastic conformed with the filler and bitumen of the emulsion could be determined. However, due to the incorporation of high percentages of bitumen, the problem of plastic deformations in the infrastructure can occur. To avoid this and to quantify the resistance of the mix at high temperatures, the Marshall test was carried out in accordance with the UNE-EN 12697-34 standard [59]. This test consists of subjecting the manufactured samples of each family to a temperature of 60 ± 2 °C for a determined period of time and then testing them in indirect traction to determine their resistance.

Finally, the results obtained from the different families of bituminous mixtures (AOFC, AOFO, and AOFA) were compared, obtaining the differences between the physical and mechanical properties and, consequently, the suitability of biomass bottom ash as a filler for bituminous mixtures.

5.3. Results

The results of the tests mentioned in the methodology, as well as their discussion, are shown in the following sections.

5.3.1. Characterization of Biomass Bottom Ash

First, the chemical and physical characterization of the biomass bottom ash was carried out. As mentioned above, biomass bottom ash is a mainly inorganic material. Therefore, it is essential to perform the X-ray fluorescence test in order to identify the chemical elements of higher atomic weight that exist in the sample. The X-ray fluorescence test results, in the form of oxides, in the biomass bottom ash from this research, and other biomass bottom ashes that are derived from similar biomass [60], olive-pruning remains and vegetable-fat wastes, are shown in Table 5.5.

Table 5.5. X-ray fluorescence results of biomass bottom ash from this research and biomass bottom ash from the combustion of olive-pruning remains and vegetable-fat wastes [60].

Compound	BBA, Wt. %	BBA [60], Wt. %
K ₂ O	45.2 ± 0.25	16.47 ± 0.19
CaO	8.98 ± 0.14	25.29 ± 0.22
SiO ₂	8.96 ± 0.14	26.21 ± 0.22
SO ₃	6.43 ± 0.12	0.420 ± 0.021
Cl	4.72 ± 0.11	0.1750 ± 0.0087
MgO	4.04 ± 0.1	7.58 ± 0.13
P ₂ O ₅	3.56 ± 0.09	6.03 ± 0.12
Al ₂ O ₃	1.64 ± 0.06	4.54 ± 0.10
Fe ₂ O ₃	0.864 ± 0.043	1.97 ± 0.07
Na ₂ O	0.623 ± 0.031	0.274 ± 0.024
ZnO	0.197 ± 0.0098	0.0099 ± 0.0021
TiO ₂	0.0728 ± 0.0036	0.240 ± 0.012
SrO	0.0533 ± 0.0027	0.1340 ± 0.0067
MnO	0.0312 ± 0.002	0.1010 ± 0.0050
Rb ₂ O	0.0237 ± 0.0037	-
NiO	0.0221 ± 0.0016	0.0277 ± 0.0015
CuO	0.0207 ± 0.0021	-
Cr ₂ O ₃	0.0105 ± 0.002	0.0137 ± 0.0018

The X-ray fluorescence test reflects a high percentage of potassium. This is to be expected, taking into account that the biomass bottom ash analyzed comes from the combustion of almond shells and alpeorujo. This high percentage of potassium conditions further research into the use of ash as a fertilizer. At the same time, elements such as calcium, silicon, magnesium, and phosphorus are substantially present in the sample. These chemical elements are common in the biomass bottom ashes analyzed by different authors [60] and do not pose a problem in themselves; moreover, they will condition the desired cementitious characteristics of the ashes corroborated in different investigations. In addition, there are also percentages of sulfur and chlorine, which were subsequently analyzed by leachate tests to determine whether contaminating leachates are produced.

It should be noted that chemical elements have greater or lesser activity, and even produce lesser or greater contamination, depending on the chemical compound in which they are combined. Therefore, it is essential to determine the chemical compounds present in the sample. This analysis is carried out by means of the X-ray diffraction test, reflecting the results shown in the diffractogram in Figure 5.2.

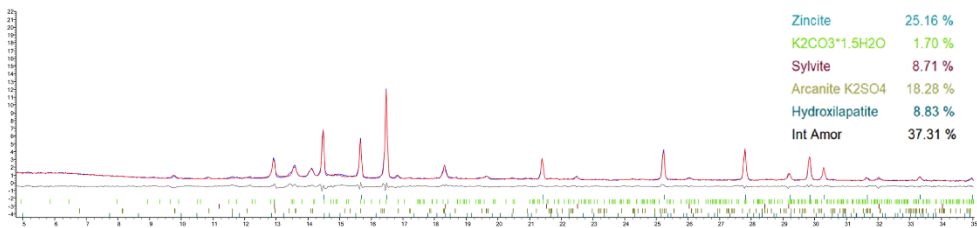


Figure 5.2. Results of X-ray diffraction of biomass bottom ash.

The diffractogram of the biomass bottom ash shows a high content of amorphous or non-diffracting material. The main phases identified are silicates, potassium carbonate, sylvite, and arcanite. The silicates present seem to be responsible for providing the cementitious characteristics of the biomass bottom ashes corroborated by different investigations. In addition, the existence of potassium carbonate ensures the dimensional stability of the ashes, with no expansivity problems. This is because the expansivity occurs during the carbonation process and not afterwards. The existence of sylvite and arcanite coincides with the results obtained in the X-ray fluorescence

test, since previously a significant percentage of chlorine and sulfur could be observed.

The last of the chemical tests is the leachate test, since although there are no significant percentages of heavy metals in the biomass bottom ash, there are other elements such as sulfur and chlorine that must be controlled in order not to cause significant environmental problems. The results of the leachate test, carried out according to the standard mentioned in the methodology, are shown in Table 5.6.

The leachate test shows that the concentration of the pollutant elements set is below the limits established by the Spanish–European regulations for waste [61]. It should be noted that the chlorine and sulfur elements detected in the X-ray fluorescence and X-ray diffraction tests have resulted in reduced leaching of chlorides and sulfates. Heavy metals are found in low concentration, mainly because these elements are difficult to find in the biomass used.

Table 5.6. Concentration of chemical elements in biomass bottom ash leachate compared to regulatory limits, UNE-EN 12457-3 standard.

Element	BBA, µg/kg	Maximum Limits, µg/kg
Ba	182 ± 5	17,000
Cd	2 ± 1	9
Cr	2 ± 1	500
Mo	1 ± 1	500
Ni	9 ± 1	400
Pb	1 ± 1	500
Se	2 ± 1	100
V	3 ± 1	1300
Zn	12 ± 1	1200
As	2 ± 1	500
Cu	9 ± 1	2000
Hg	-	10
Sb	1 ± 1	60
Chloride	134,000 ± 3000	800,000
Sulfates	86,000 ± 3000	377,000

Once the physical properties of the biomass bottom ashes were analyzed, the physical properties of the ashes were determined. The first of the tests carried out was the determination of the grading curve by means of the laser particle size test. The grading curve of the biomass bottom ash, after treatment, is shown in Figure 5.3.

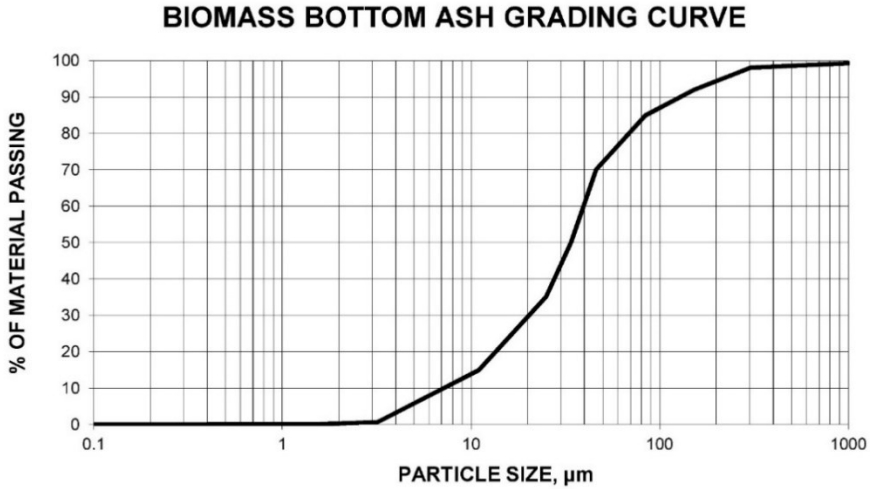


Figure 5.3. Biomass bottom ash grading curve.

The grading curve of biomass bottom ash represents a continuous grading. Particles smaller than 0.063 mm represent a percentage higher than the 70 % established by European regulations, and there are no particles larger than 2 mm. Therefore, and based on the grading curve analyzed for the biomass bottom ash, it can be stated that the grading curve of the ashes after treatment is suitable for use as a filler in bituminous mixtures.

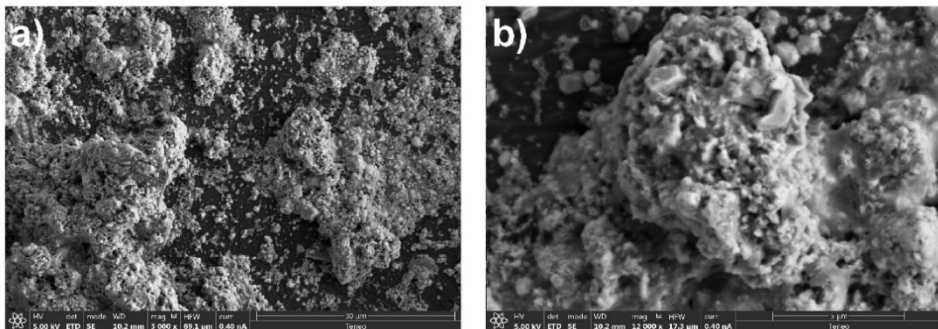


Figure 5.4. Scanning electron microscope images of biomass bottom ash at different magnifications in the secondary option. (a) 3000X. (b) 12000X.

Subsequently, in order to characterize the surface of the biomass bottom ashes at high magnifications and to provide valuable qualitative

information, the ashes were analyzed by scanning electron microscopy. The images obtained from the scanning electron microscope are shown in Figure 5.4.

Scanning electron microscope images of biomass bottom ash reflect a very irregular ash surface. Micropores and cavities abound on the surface of the ashes, which have a significant influence on the higher specific surface area. The existence of a higher specific surface conditions a higher bitumen absorption in bituminous mixtures. As a result, a higher quality mastic is formed, capable of enveloping the aggregates and making possible the tensile strength of the bituminous mix. In turn, a higher percentage of bitumen also conditions a longer service life, since there is a higher proportion of mastic capable of withstanding repeated traffic loads.

On the other hand, in order to fully determine the physical properties of the biomass bottom ash, particle density, bulk density in kerosene, and plasticity index tests were carried out, according to the standards mentioned in the methodology. The results of these tests are shown in Table 5.7.

Table 5.7. Density and plasticity tests for the fine portion of biomass bottom ash.

Test	Standard	Value/Unit
Particle density	UNE-EN 1097-7 [30]	$2.54 \pm 0.07 \text{ t/m}^3$
Bulk density	UNE-EN 1097-3 [31]	$0.45 \pm 0.01 \text{ t/m}^3$
Plasticity index	UNE-EN ISO 17892-12 [32]	No plasticity

The particle density of biomass bottom ash is similar to that of a commercial filler, 2.65 t/m^3 . Therefore, it is not necessary to correct the volumetric dosage of ash as a filler, and its incorporation is similar to that of other conventional materials. The bulk density in kerosene, although complying with the limits established by the regulations, shows the high specific surface area of biomass bottom ash compared to other commercial fillers, which obtain bulk densities around 0.7 t/m^3 . This lower density, as detailed above, influences a higher percentage of bitumen absorption, since a greater mass of binder is necessary to cover the entire specific surface of the biomass bottom ash. This fact, far from being a problem, leads to the creation of a higher quality mastic, due to the cementitious properties of the ashes and the higher percentage of bitumen, conditioning a higher tensile strength of the bituminous mix under repeated traffic loads, fatigue. Finally,

the plasticity index shows the non-existence of clayey particles that could cause subsequent expansivity problems, since the result is null. This is to be expected if one takes into account the cementitious properties of biomass bottom ashes corroborated by different authors.

Based on the results of the chemical and physical characteristics of biomass bottom ashes, it can be affirmed that their use as filler in bituminous mixtures is acceptable according to Spanish–European regulations.

5.3.2. Conformation of Bituminous Mixtures and Tests

After analyzing the chemical and physical properties of the biomass bottom ash, the different bituminous mixtures were made with the three types of filler defined in Table 4 and with the particle size detailed in Figure 10.1. The bituminous mixtures were made with increasing percentages of 0.5 % of emulsion from 6.5 % on aggregate, fixed by the ATEB equation, up to the production of binder drainage. The results of the binder drainage test are shown in Table 5.8.

Table 5.8. Binder drainage test for different bituminous mixes (AOFC, AOFO, and AOFA) with increasing emulsion percentages

Family	% of Bitumen Emulsion on Aggregate					
	6.50%	7%	7.50%	8%	8.50%	9%
AOFC	Acceptable	Acceptable	Unacceptable	Unacceptable	Unacceptable	Unacceptable
AOFO	Acceptable	Acceptable	Unacceptable	Unacceptable	Unacceptable	Unacceptable
AOFA	Acceptable	Acceptable	Acceptable	Acceptable	Acceptable	Unacceptable

The results of the binder drainage test show that the bituminous mixtures made with limestone filler (AOFC) and ophite filler (AOFO) absorb a maximum percentage of bitumen emulsion of 7 % of aggregate, 4.2 % of bitumen, without causing bleeding problems.

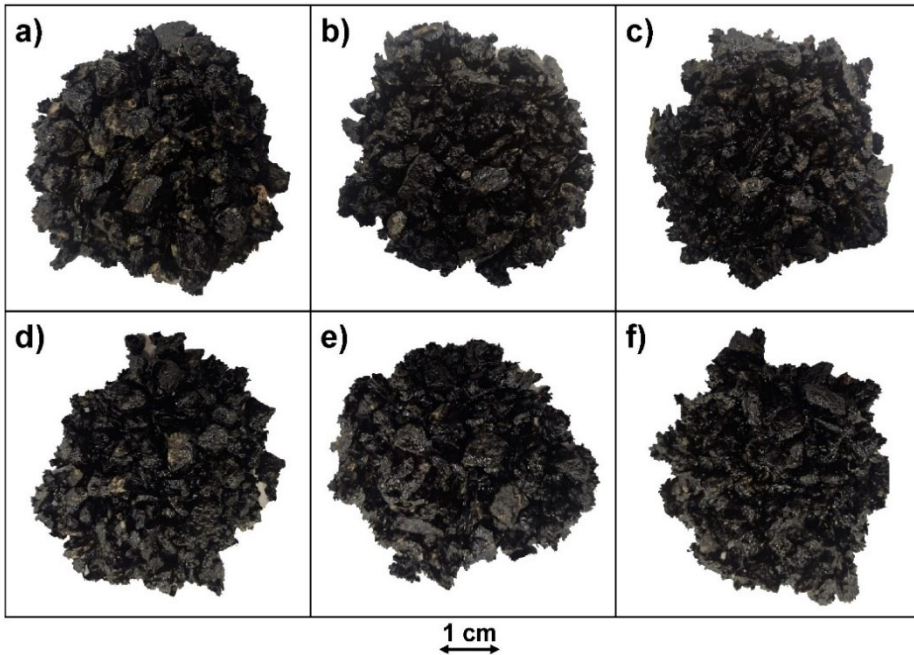


Figure 5.5. Coating test of bituminous mixtures conformed with ophite coarse and fine aggregate and biomass bottom ash filler AOFA. (a) 6.5 % residual bitumen, (b) 7 % residual bitumen, (c) 7.5 % residual bitumen, (d) 8 % residual bitumen, (e) 8.5 % residual bitumen, and (f) 9 % residual bitumen.

On the other hand, the bitumen emulsion mixture made with biomass bottom ash filler (AOFA) absorbs a higher percentage of bitumen emulsion, that is, 8.5 % of aggregate, or 5.1 % of residual bitumen. This fact corroborates the results of the bulk density tests in kerosene and scanning electron microscopy, which showed a higher specific surface area of the ashes.

This higher percentage of bitumen will condition a better tensile behavior of the bituminous mixture made with biomass bottom ash; however, plastic deformations should be evaluated to prevent the higher percentage of bitumen from causing this problem.

Subsequently, the coating test was carried out to determine the compatibility of the aggregates with the emulsion. Initially, the coating test was performed for the AOFA mixes up to the acceptable percentage determined above and immediately above. The images of the coating test are shown in Figure 5.5.

The coating test of the asphalt mixtures made with biomass bottom ash filler (AOFA) shows how the complete covering of the aggregate by the emulsion occurs from a percentage of 8 %, corroborating the existence of a higher specific surface area of the ashes and, consequently, the need for a higher percentage of emulsion.

The coating test for the families of bituminous mixtures made with limestone filler (AOFC) is shown in Figure 5.6.

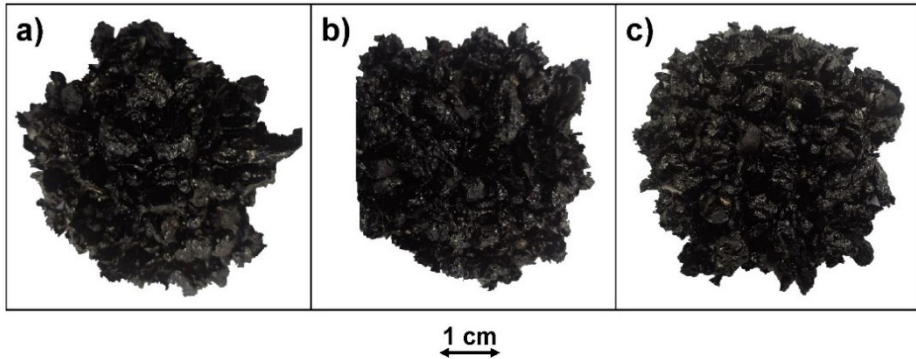


Figure 5.6. Coating test of bituminous mixtures conformed with ophite coarse and fine aggregate and limestone filler AOFC. (a) 6.5 % residual bitumen, (b) 7 % residual bitumen, (c) 7.5 % residual bitumen.

The coating test for the AOFC bituminous mix shows that from the initial emulsion percentage of 6.5 % there is a complete covering of the aggregate by the emulsion, accepting only an increase in emulsion percentage of 0.5 %. The coating tests for this family and for all the emulsion percentages evaluated are acceptable.

Finally, the coating test for the bituminous mixture made with ophite filler is shown in Figure 5.7.

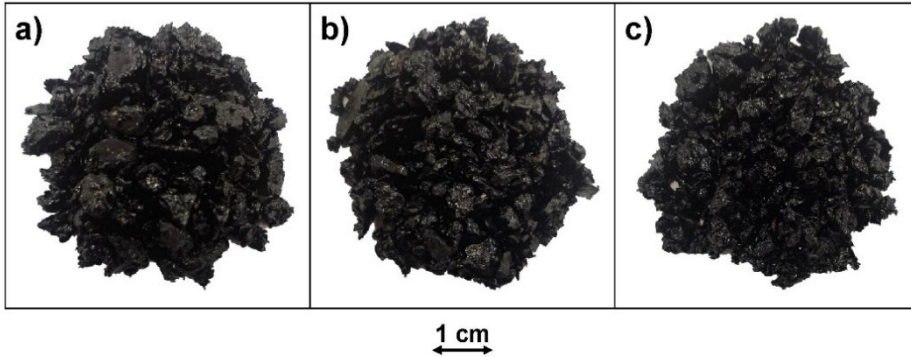


Figure 5.7. Coating test of bituminous mixtures conformed with ophite coarse and fine aggregate and ophite filler AOFO. (a) 6.5 % residual bitumen, (b) 7 % residual bitumen, (c) 7.5 % residual bitumen.

The coating test of the bituminous mixture made with ophite filler shows, like the one made with limestone filler, that the coating of the aggregate by the emulsion is adequate in all percentages. Consequently, the same conclusions can be obtained as those detailed above.

Based on the results obtained, test samples of Marshall type bituminous mixtures were conformed with the maximum emulsion percentages that did not produce bleeding of bitumen, since, as could be seen with the coating test for all these emulsion percentages, the covering of the aggregate by the emulsion was optimal in the three families. The bitumen emulsion and residual bitumen percentages are shown in Table 5.9.

Table 5.9. Optimum percentage of emulsion and residual bitumen for AOFC, AOFO, and AOFA bituminous mixes.

Family	% Emulsion on Aggregate	% Bitumen on Aggregate
AOFC	7	4.2
AOFO	7	4.2
AOFA	8.5	5.1

Once the optimum bitumen emulsion percentages were defined for each family of bituminous mixtures, several test samples of each family were manufactured with the grading defined in Figure 10.1 and the percentage of binder determined in Table 10.9. These Marshall type test samples were manufactured and cured according to the procedure described in the

methodology. The test samples from each family were physically and mechanically characterized, showing the results for the tests detailed in the methodology shown in Table 5.10.

Table 5.10. Physical and mechanical tests of the different families of specimens made with the three fillers, AOFC, AOFO, and AOFA.

Test	Standard	AOFC	AOFO	AOFA
Bitumen emulsion, %	-	7	7	8.5
Bitumen, %	-	4.2	4.2	5.1
Maximum density, kg/m ³	UNE-EN 12697-5 [54]	2640 ± 65	2641 ± 65	2625 ± 62
Bulk density, kg/m ³	UNE-EN 12697-6 [55]	2461 ± 88	2460 ± 87	2453 ± 87
Void content, %	UNE-EN 12697-8 [56]	6.77 ± 0.25	6.87 ± 0.24	6.57 ± 0.23
Particle loss, %	UNE-EN 12697-17 [57]	83 ± 3	89 ± 3	93 ± 4
Particle loss with immersion, %	NLT-362/92 [58]	76 ± 2	80 ± 3	86 ± 3
Marshall Resistance, N	UNE-EN 12697-34 [59]	7671 ± 274	8598 ± 280	10,325 ± 368

As can be seen, the density of the bituminous mixtures conformed with ophite filler (AOFO) is higher than that of the other bituminous mixtures, but very similar to the bituminous mixtures conformed with limestone filler (AOFC). This is due to the fact that the density of the ophite filler is higher than that of the other aggregates and that the percentage of filler in the mixture is very small, so that the mixture with limestone filler obtains similar results. In turn, the bituminous mixture conformed with biomass bottom ash filler (AOFA) has a lower maximum density than the other two types of mixtures, due to the lower density of the ashes and the higher percentage of binder.

The bulk density of the bituminous mixtures is the density taking into account the air voids in the mixture. In this case, the three bituminous mixtures obtain very similar results, highlighting the lower density of the mixture conformed with biomass bottom ash (AOFA). This density reflects that the compactibility of the bituminous mixtures is similar, so it will directly influence the voids content of the bituminous mixture.

Consequently, the void content of the three families of bituminous mixtures is similar, since the variations in the results obtained are minimal. This fact reflects that the incorporation of a higher percentage of emulsion

in the mixture with biomass bottom ash filler (AOFA), as well as its lower density, does not negatively influence the production of a more closed bituminous mixture. Therefore, it can be stated that with these conditions, the AOFA bituminous mixture manages to obtain physical properties similar to traditional bituminous mixtures, since the void content is the most important physical property to be taken into account. This fact derives from the fact that the percentage of voids in the mix influences drainage, pavement friction, and even noise absorption. However, this high void content can cause cracking of the bituminous mix, and even the aggregates to pull out if the mastic formed is not of sufficient quality to hold the coarse aggregates together. Therefore, it is essential to carry out the particle loss test to corroborate that there are no problems of this type. In addition, in order to evaluate the mastic under adverse conditions and the effect of water on the bituminous mix, the same particle loss test was performed after immersing the test samples in water at a temperature of 45 ± 1 °C for 24 h.

Spanish regulations stipulate that the particle loss test results must be less than 25 % to be acceptable; consequently, all families of bituminous mixtures provide adequate results with and without immersion. The lower percentage of particle loss of bituminous mixtures made with biomass bottom ash filler is noteworthy. This is because the higher percentage of emulsion that is capable of absorbing the ashes, as well as the cementitious characteristics corroborated by different authors, leads to the creation of mastic of a higher quality capable of enveloping and holding the aggregates together.

However, a higher percentage of bitumen can condition the production of plastic deformations in the bituminous mix. This is totally unacceptable and would render the infrastructure unusable. To avoid the production of plastic deformations, the Marshall test was carried out on all the families of bituminous mixtures.

The Marshall stability or resistance of the family of bituminous mixtures made with biomass bottom ash filler (AOFA) is higher than that obtained with the other types of filler, indirectly reflecting the cementitious characteristics of the biomass bottom ash. Consequently, the higher percentage of bitumen of the AOFA family, absorbed by the ashes, develops better fracture behavior and plastic deformations than the other commercial fillers, providing in turn a higher resistance to repeated traffic loads thanks to a higher quality mastic. It should be noted that all the samples have

acceptable Marshall resistance values, since the values obtained are higher than the 7.5 kN established by the standards.

In short, it can be stated that bituminous mixtures of discontinuous grading with bitumen emulsion and biomass bottom ash have a higher percentage of bitumen, allowing a better performance in the particle loss test, greater Marshall stability, and physical properties similar to those obtained with commercial fillers.

5.4. Conclusions

The results of the tests mentioned in the methodology lead to a series of partial conclusions that converge in the verification of the final hypothesis. The final hypothesis of this research is the study of the viability of biomass bottom ashes as filler in bituminous mixtures of discontinuous grading and bitumen emulsion. Therefore, we proceed to define the partial conclusions:

- The chemical composition of biomass bottom ash reflects that it is a mainly inorganic material, with a low percentage of organic matter. The main chemical elements are potassium, calcium, silicon, sulfur, chlorine, magnesium, and phosphorus, these elements being usual in other types of biomass ashes.
- The main chemical compounds of biomass bottom ash are silicates, potassium carbonate, sylvite, and arcanite. These compounds are responsible for the cementitious properties discussed by different authors.
- The biomass bottom ash leachate test showed a low concentration in the leachate of heavy metals, as well as carbon and sulfur. Consequently, their use in bituminous mixtures is acceptable without producing environmental pollution problems, especially when the ashes are coating by bitumen.
- The grading of the biomass bottom ash after treatment is suitable for use as a filler in bituminous mixtures.
- The particle density and bulk density in kerosene of the biomass bottom ashes are acceptable according to the standards, highlighting the higher specific surface area of the ashes reflected in the bulk density and scanning electron microscope test. In addition, the ashes do not show plasticity.
- The bituminous mixtures conformed with biomass bottom ash filler obtain similar physical properties, void content, to mixtures conformed with limestone filler and ophite filler.
- The mixtures conformed with biomass bottom ash have a lower particle loss due to the existence of a quality mastic that coats the aggregates and holds them together under tensile loads.
- The Marshall test showed that bituminous mixes with biomass bottom ash have higher strength and, consequently, better plastic

deformation behavior, even with a higher percentage of bitumen, than mixes with ophite filler and limestone filler.

Based on the partial conclusions, it can be stated that biomass bottom ash has acceptable chemical and physical characteristics for use as a filler in bituminous mixtures. In addition, its use as a filler in discontinuous grading bituminous mixtures with bitumen emulsion develops a quality mastic capable of providing better tensile strength, better behavior to plastic deformations, higher bitumen absorption, and physical properties similar to traditional mixtures. At the same time, it should be noted that the use of a waste product that is currently unused for the conforming of bituminous mixtures avoids the deposition of this by-product in landfills, avoids the extraction of new raw materials, and creates sustainable materials for construction.

Author Contributions: Conceptualisation, F.A.C.-I., F.J.I.-G., J.M.T.-S. and J.S.-M.; methodology, F.A.C.-I., F.J.I.-G., J.M.T.-S. and J.S.-M.; software, J.M.T.-S. and J.S.-M.; validation, F.A.C.-I. and F.J.I.-G.; formal analysis, F.A.C.-I. and F.J.I.-G.; investigation, J.M.T.-S. and J.S.-M.; resources, F.A.C.-I.; data curation, F.J.I.-G.; writing—original draft preparation, J.S.-M.; writing—review and editing, J.M.T.-S.; visualisation, J.M.T.-S.; supervision, F.A.C.-I.; project administration, J.S.-M.; funding acquisition, F.A.C.-I. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research received no external funding.

Institutional Review Board Statement: Not applicable.

Informed Consent Statement: Not applicable.

Data Availability Statement: Data are contained within the article.

Acknowledgments: The technical and human support provided by CICT of Universidad de Jaén (UJA, MINECO, Junta de Andalucía, FEDER) is gratefully acknowledged.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

5.5. References

1. James, K.A.; Thring, W.R.; Helle, S.; Ghuman, S.H. Ash Management Review: Applications of Biomass Bottom Ash. *Energies* **2012**, *5*, 3856–3873.
2. Capros, P.; Mantzos, L.; Tasios, N.; De Vita, A.; Kouvaritakis, N. EU Energy Trends to 2030: Update 2009; Publications Office of the European Union: Luxembourg; Brussels, Belgium, 2010; ISBN 9279161911. Available online: https://ec.europa.eu/energy/sites/ener/files/documents/trends_to_2030_update_2009.pdf (accessed on 2 April 2021).
3. Figueroa Luque, E.; Morillo Aguado, J. Estudio Técnico-Económico Para la Implantación de una Planta de Generación de Energía Eléctrica a Partir de Biomasa en Andalucía; University of Seville: Seville, Spain, 2013. Available online: <https://idus.us.es/handle/11441/26821> (accessed on 2 April 2021).
4. Rosúa, J.M.; Pasadas, M. Biomass potential in Andalusia, from grapevines, olives, fruit trees and poplar, for providing heating in homes. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2012**, *16*, 4190–4195.
5. Fernando, S.N.; Daniel, G.G.; Rezeau, A. *Energía de la Biomasa II (Energías Renovables)*; Prensas de la Universidad de Zaragoza: Zaragoza, Spain, 2010; ISBN 978-84-15031-01-7.
6. García Calvo, J.L.; Hidalgo, A.; Alonso, M.C.; Luxán, M.P.; Fernández Luco, L. Characterization of waste from biomass combustion processes, viability of use as construction materials. In Proceedings of the XI National Congress of Materials, Zaragoza, Spain, 23–25 June 2010.
7. Rajamma, R.; Ball, R.J.; Tarelho, L.A.C.; Allen, G.C.; Labrincha, J.A.; Ferreira, V.M. Characterisation and use of biomass fly ash in cement-based materials. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *172*, 1049–1060.
8. Porcino, D.D.; Mauriello, F.; Bonaccorsi, L.; Tomasello, G.; Paone, E.; Malara, A. Recovery of Biomass Fly Ash and HDPE in Innovative Synthetic Lightweight Aggregates for Sustainable Geotechnical Applications. *Sustainability* **2020**, *12*, 6552.
9. Omran, A.; Soliman, N.; Xie, A.; Davidenko, T.; Tagnit-Hamou, A. Field trials with concrete incorporating biomass-fly ash. *Constr. Build. Mater.* **2018**, *186*, 660–669.
10. Carrillo-Beltran, R.; Corpas-Iglesias, F.A.; Terrones-Saeta, J.M.; Bertoya-Sol, M. New geopolymers from industrial by-products: Olive biomass fly ash and chamotte as raw materials. *Constr. Build. Mater.* **2021**, *272*, 121924.
11. Ondrasek, G.; Zovko, M.; Kranjčec, F.; Savić, R.; Romić, D.; Rengel, Z. Wood biomass fly ash ameliorates acidic, low-nutrient hydromorphic soil & reduces metal accumulation in maize. *J. Clean. Prod.* **2021**, *283*, 124650.
12. Liang, G.; Li, Y.; Yang, C.; Zi, C.; Zhang, Y.; Hu, X.; Zhao, W. Production of biosilica nanoparticles from biomass power plant fly ash. *Waste Manag.* **2020**, *105*, 8–17.
13. Cabrera, M.; Rosales, J.; Ayuso, J.; Estaire, J.; Agrela, F. Feasibility of using olive biomass bottom ash in the sub-bases of roads and rural paths. *Constr. Build. Mater.* **2018**, *181*, 266–275.
14. Cabrera, M.; Díaz-López, J.L.; Agrela, F.; Rosales, J. Eco-Efficient Cement-Based Materials Using Biomass Bottom Ash: A Review. *Appl. Sci.* **2020**, *10*, 8026.
15. Pomponi, F.; Stephan, A. Water, energy, and carbon dioxide footprints of the construction sector: A case study on developed and developing economies. *Water Res.* **2021**, *194*, 116935.
16. Lee, J.; Madanat, S. Optimal policies for greenhouse gas emission minimization under multiple agency budget constraints in pavement management. *Transp. Res. Part D Transp. Environ.* **2017**, *55*, 39–50.

17. Alhazmi, H.; Shah, S.A.R.; Basheer, M.A. Performance Evaluation of Road Pavement Green Concrete: An Application of Advance Decision-Making Approach before Life Cycle Assessment. *Coatings* **2021**, *11*, 74.
18. Pasandín, A.R.; Pérez, I.; Gómez-Meijide, B. Performance of High Rap Half-Warm Mix Asphalt. *Sustainability* **2020**, *12*, 10240.
19. Terrones-Saeta, J.M.; Iglesias-Godino, F.J.; Corpas-Iglesias, F.A.; Martínez-García, C. Study of the Incorporation of Ladle Furnace Slag in the Manufacture of Cold In-Place Recycling with Bitumen Emulsion. *Materials* **2020**, *13*, 4765.
20. Terrones-Saeta, J.M.; Suárez-Macías, J.; Iglesias-Godino, F.J.; Corpas-Iglesias, F.A. Development of Slurry Surfacing with Electric Arc Furnace Slag for Pavements with Friction Problems. *Minerals* **2020**, *10*, 878.
21. Celauro, C.; Teresi, R.; Graziano, F.; La Mantia, F.P.; Protopapa, A. Preliminary Evaluation of Plasmix Compound from Plastics Packaging Waste for Reuse in Bituminous Pavements. *Sustainability* **2021**, *13*, 2258.
22. Amrani, M.; Taha, Y.; El Haloui, Y.; Benzaazoua, M.; Hakkou, R. Sustainable Reuse of Coal Mine Waste: Experimental and Economic Assessments for Embankments and Pavement Layer Applications in Morocco. *Minerals* **2020**, *10*, 851.
23. Piao, Z.; Mikhailenko, P.; Kakar, M.R.; Bueno, M.; Hellweg, S.; Poulikakos, L.D. Urban mining for asphalt pavements: A review. *J. Clean. Prod.* **2021**, *280*, 124916.
24. Gautam, L.; Jain, J.K.; Kalla, P.; Choudhary, S. A review on the utilization of ceramic waste in sustainable construction products. *Mater. Today Proc.* **2020**, doi:10.1016/j.matpr.2020.10.829.
25. Pasandín, A.R.; Pérez, I. Overview of bituminous mixtures made with recycled concrete aggregates. *Constr. Build. Mater.* **2015**, *74*, 151–161.
26. Terrones-Saeta, J.M.; Suárez-Macías, J.; Iglesias-Godino, F.J.; Corpas-Iglesias, F.A. Development of High Resistance Hot Mix Asphalt with Electric Arc Furnace Slag, Ladle Furnace Slag, and Cellulose Fibers from the Papermaking Industry. *Appl. Sci.* **2021**, *11*, 399.
27. Terrones-Saeta, J.M.; Suárez-Macías, J.; Iglesias-Godino, F.J.; Corpas-Iglesias, F.A. Development of Porous Asphalt with Bitumen Emulsion, Electric arc Furnace Slag and Cellulose Fibers for Medium Traffic Roads. *Minerals* **2020**, *10*, 872.
28. Terrones-Saeta, J.M.; Suárez-Macías, J.; Iglesias-Godino, F.J.; Corpas-Iglesias, F.A. Evaluation of the Use of Electric Arc Furnace Slag and Ladle Furnace Slag in Stone Mastic Asphalt Mixes with Discarded Cellulose Fibers from the Papermaking Industry. *Metals* **2020**, *10*, 1548.
29. Saberian, M.; Li, J.; Boroujeni, M.; Law, D.; Li, C.Q. Application of demolition wastes mixed with crushed glass and crumb rubber in pavement base/subbase. *Resour. Conserv. Recycl.* **2020**, *156*, 104722.
30. UNE-EN 1097-7:2009 Tests for Mechanical and Physical Properties of Aggregates-Part 3: Determination of Loose Bulk Density and Voids. Available online: <https://www.une.org/encuentra-tu-norma/busca-tu-norma/norma?c=N0042553> (accessed on 16 September 2020).
31. UNE-EN 1097-3:1999 Tests for Mechanical and Physical Properties of Aggregates-Part 3: Determination of Loose Bulk Density and Voids. Available online: <https://www.une.org/encuentra-tu-norma/busca-tu-norma/norma/?c=N0009465> (accessed on 16 September 2020).
32. UNE-EN ISO 17892-12:2019 Laboratory Testing of Soil-Part 12: Determination of Liquid and Plastic Limits. Available online: <https://www.une.org/encuentra-tu-norma/busca-tu-norma/norma?c=N0062183> (accessed on 22 March 2021).

33. UNE-EN 1097-2:2010 Tests for Mechanical and Physical Properties of Aggregates-Part 2: Methods for the Determination of Resistance to Fragmentation. Available online: <https://www.une.org/encuentra-tu-norma/busca-tu-norma/norma/?c=N0046026> (accessed on 16 September 2020).
34. UNE-EN 1367-1:2008 Tests for Thermal and Weathering Properties of Aggregates-Part 1: Determination of Resistance to Freezing and Thawing. Available online: <https://www.une.org/encuentra-tu-norma/busca-tu-norma/norma/?c=N0040756> (accessed on 16 September 2020).
35. UNE-EN 1097-8:2010 Tests for Mechanical and Physical Properties of Aggregates-Part 8: Determination of the Polished Stone Value. Available online: <https://www.une.org/encuentra-tu-norma/busca-tu-norma/norma?c=N0044542> (accessed on 20 September 2020).
36. UNE-EN 1430:2009 Bitumen and Bituminous Binders-Determination of Particle Polarity of Bituminous Emulsions. Available online: <https://www.une.org/encuentra-tu-norma/busca-tu-norma/norma/?c=N0044069> (accessed on 29 September 2020).
37. UNE-EN 13075-1:2017 Bitumen and Bituminous Binders-Determination of Breaking Behaviour-Part 1: Determination of Breaking Value of Cationic Bituminous Emulsions, Mineral Filler Method. Available online: <https://www.une.org/encuentra-tu-norma/busca-tu-norma/norma/?c=N0057840> (accessed on 29 September 2020).
38. UNE-EN 12846-1:2011 Bitumen and Bituminous Binders-Determination of Efflux Time by the Efflux Viscometer-Part 1: Bituminous Emulsions. Available online: <https://www.une.org/encuentra-tu-norma/busca-tu-norma/norma/?c=N0047377> (accessed on 29 September 2020).
39. UNE-EN 1431:2018 Bitumen and Bituminous Binders-Determination of Residual Binder and Oil Distillate from Bitumen Emulsions by Distillation. Available online: <https://www.une.org/encuentra-tu-norma/busca-tu-norma/norma?c=N0060676> (accessed on 29 September 2020).
40. UNE-EN 12846:2003 Bitumen and Bituminous Binders. Determination of Efflux Time of Bitumen Emulsions by the Efflux Viscometer. Available online: <https://www.une.org/encuentra-tu-norma/busca-tu-norma/norma/?c=N0029984> (accessed on 29 September 2020).
41. UNE-EN 1429:2013 Bitumen and Bituminous Binders-Determination of Residue on Sieving of Bituminous Emulsions, and Determination of Storage Stability by Sieving. Available online: <https://www.une.org/encuentra-tu-norma/busca-tu-norma/norma?c=N0052189> (accessed on 29 September 2020).
42. UNE-EN 12847:2009 Bitumen and Bituminous Binders-Determination of Settling Tendency of Bituminous Emulsions. Available online: <https://www.une.org/encuentra-tu-norma/busca-tu-norma/norma?c=N0044066> (accessed on 29 September 2020).
43. UNE-EN 13614:2011 Bitumen and Bituminous Binders-Determination of Adhesivity of Bituminous Emulsions by Water Immersion Test. Available online: <https://www.une.org/encuentra-tu-norma/busca-tu-norma/norma?c=N0048094> (accessed on 29 September 2020).
44. UNE-EN 1426:2015 Bitumen and Bituminous Binders-Determination of Needle Penetration. Available online: <https://www.une.org/encuentra-tu-norma/busca-tu-norma/norma/?c=N0055820> (accessed on 29 September 2020).
45. UNE-EN 1427:2015 Bitumen and Bituminous Binders-Determination of the Softening Point-Ring and Ball Method. Available online: <https://www.une.org/encuentra-tu-norma/busca-tu-norma/norma?c=N0055821> (accessed on 29 September 2020).

46. UNE-EN 13074-1:2019 Bitumen and Bituminous Binders-Recovery of Binder from Bituminous Emulsion or Cut-Back or Fluxed Bituminous Binders-Part 1: Recovery by Evaporation. Available online: <https://www.une.org/encuentra-tu-norma/busca-tu-norma/norma?c=N0062153> (accessed on 29 September 2020).
47. UNE-EN 13074-2:2011 Bitumen and Bituminous Binders-Recovery of Binder from Bituminous Emulsion or Cut-Back or Fluxed Bituminous Binders-Part 2: Stabilisation after Recovery by Evaporation. Available online: <https://www.une.org/encuentra-tu-norma/busca-tu-norma/norma/?c=N0047380> (accessed on 29 September 2020).
48. UNE-EN 12457-3:2003 Characterisation of Waste-Leaching-Compliance Test for Leaching of Granular Waste Materials and Sludges-Part 3: Two Stage Batch Test at a Liquid to Solid Ratio of 2 L/kg and 8 L/kg for Materials with High Solid Content and with Particle Size below 4 mm (without or with Size Reduction). Available online: <https://www.une.org/encuentra-tu-norma/busca-tu-norma/norma?c=N0029595> (accessed on 22 March 2021).
49. BOE.es-BOE-A-1976-13091 Orden de 2 de Julio de 1976 por la que se Confiere Efecto Legal a la Publicación del Pliego de Prescripciones Técnicas Generales para obras de Carreteras y Puentes de la Dirección General de Carreteras y Caminos Vecinales (P. G. 3), Editado por el Servicio de Publicaciones del Ministerio. Available online: <https://www.boe.es/buscar/doc.php?id=BOE-A-1976-13091> (accessed on 14 March 2021).
50. Soto, J.A.; Nebreda, J. Mezclas Abiertas en Frío. Available online: https://www.ateb.es/images/pdf/monografias/5._MEZCLAS_ABIERTAS_EN_FRIO.pdf (accessed on 16 January 2021).
51. UNE-EN 12697-18:2018 Bituminous Mixtures-Test Methods-Part 18: Binder Drainage. Available online: <https://www.une.org/encuentra-tu-norma/busca-tu-norma/norma?c=N0061210> (accessed on 31 October 2020).
52. NLT-196/84 Envuelta y Resistencia al Desplazamiento por el Agua de las Emulsiones Bituminosas-Normativa de Carreteras. Available online: <http://normativadecarreteras.com/listing/nlt-19684-envuelta-resistencia-al-desplazamiento-agua-las-emulsiones-bituminosas/> (accessed on 29 September 2020).
53. UNE-EN 12697-30:2019 Bituminous Mixtures-Test Methods-Part 30: Specimen Preparation by Impact Compactor. Available online: <https://www.une.org/encuentra-tu-norma/busca-tu-norma/norma?c=N0062608> (accessed on 30 October 2020).
54. UNE-EN 12697-5:2020 Test Methods-Part 5: Determination of the Maximum Density. Available online: <https://www.une.org/encuentra-tu-norma/busca-tu-norma/norma?c=N0063145> (accessed on 29 September 2020).
55. UNE-EN 12697-6:2012 Bituminous Mixtures-Test Methods for Hot Mix Asphalt-Part 6: Determination of Bulk Density of Bituminous Specimens. Available online: <https://www.une.org/encuentra-tu-norma/busca-tu-norma/norma/?c=N0049868> (accessed on 29 September 2020).
56. UNE-EN 12697-8:2020 Bituminous Mixtures-Test Methods-Part 8: Determination of Void Characteristics of Bituminous Specimens. Available online: <https://www.une.org/encuentra-tu-norma/busca-tu-norma/norma/?c=N0063146> (accessed on 29 September 2020).
57. UNE-EN 12697-17:2018 Bituminous Mixtures-Test Methods-Part 17: Particle Loss of Porous Asphalt Specimens. Available online: <https://www.une.org/encuentra-tu-norma/busca-tu-norma/norma?c=N0061209> (accessed on 22 March 2021).
58. NLT-362/92 Efecto del Agua Sobre la Cohesión de Mezclas Bituminosas de Granulometría Abierta, Mediante Ensayo Cántabro de Pérdida por Desgaste-

Study of the Incorporation of Biomass Bottom Ash as a Filler for Discontinuous Grading Bituminous Mixtures with Bitumen Emulsion

- Normativa de Carreteras. Available online: <https://normativadecarreteras.com/listing/nlt-36292-efecto-del-agua-la-cohesion-mezclas-bituminosas-granulometria-abierta-mediante-ensayo-cantabro-perdida-desgaste/> (accessed on 22 March 2021).
59. UNE-EN 12697-34:2013 Bituminous Mixtures-Test Methods-Part 34: Marshall Test. Available online: <https://www.une.org/encuentra-tu-norma/busca-tu-norma/norma/?c=N0050744> (accessed on 22 March 2021).
60. Terrones-Saeta, J.M.; Suárez-Macías, J.; Iglesias-Godino, F.J.; Corpas-Iglesias, F.A. Study of the Incorporation of Biomass Bottom Ashes in Ceramic Materials for the Manufacture of Bricks and Evaluation of Their Leachates. *Materials* **2020**, *13*, 2099.
61. Ficha Técnica Escorias de Acería de Horno de Arco Eléctrico. Available online: http://www.cedexmateriales.es/upload/docs/es_ESCORIASDEACERIADEHORNODEARCOELECTRICODIC2013.pdf (accessed on 30 March 2021).

6. Resultados y discusión

En este apartado se detallan los resultados generales obtenidos de las tres publicaciones científicas relativas a la evaluación y utilización de las cenizas de fondo de biomasa como materia prima para mezclas bituminosas. A su vez, se detallan las conclusiones parciales que se desprenden de cada uno de los ensayos realizados para la obtención de las conclusiones finales y, en consecuencia, la verificación de los objetivos promulgados en el presente documento.

En los sucesivos subapartados se muestra la información detallada correspondiente a las publicaciones comentadas, detallando primeramente la caracterización química y física de las cenizas de fondo de biomasa, así como las ventajas ambientales que se producen por su procesamiento; posteriormente, las propiedades que induce la incorporación de las cenizas de fondo de biomasa en los firmes reciclados in situ con emulsión bituminosa en comparación con otros materiales comerciales; y finalmente, desarrollando y evaluando las características de una mezcla bituminosa de granulometría discontinua con emulsión bituminosa que incorpora como filler las cenizas de fondo de biomasa.

Para completar el estudio, se adjunta en el último apartado del presente Capítulo el estudio económico de la ejecución de las mezclas bituminosas con cenizas de fondo de biomasa, en comparación con el coste del mismo tipo de mezcla fabricada con materiales comerciales.

6.1. Evaluación de las propiedades físicas, químicas y ambientales de las cenizas de fondo de biomasa para su empleo como filler en mezclas bituminosas

Las cenizas de fondo de biomasa utilizadas en la presente investigación derivan de la combustión de la cáscara de almendra y del alpeorujo. Debe destacarse que las cenizas han sido evaluadas a lo largo del tiempo y en diferentes lotes de producción, por lo que los resultados que se reflejan corresponden a los valores medios de los diversos ensayos. A su vez, debe mencionarse que las variaciones que se han producido en estos resultados son estadísticamente despreciables y asumibles. Este hecho se debe a que la materia prima utilizada para la combustión, cáscara de almendra y alpeorujo, posee una similar calidad y esta combinada en similares proporciones. Por lo tanto, las propiedades físicas y químicas del residuo se mantienen a lo largo del tiempo. Las muestras fueron tomadas de forma inalterada de la industria productora, procediendo posteriormente a su estudio y tratamiento como se detalla en las publicaciones científicas de la presente Tesis.

En base a lo comentado, y partiendo de la invariabilidad de las propiedades de las cenizas de fondo de biomasa a lo largo del tiempo, se procedió a la caracterización de las mismas. Primeramente, se realizó un análisis químico de las cenizas de fondo de biomasa. Este análisis químico, como se ha comentado, es esencial para determinar su composición, ya que la composición influirá notablemente en el material final que las incorpore y condicionará una mayor o menor contaminación ambiental. Además, la composición determinará los puntos críticos en los que debe prestarse especial atención para evitar problemas que perjudiquen a la mezcla bituminosa, como puede ser la expansividad.

El primero de los ensayos químicos realizados fue el de análisis elemental. Este ensayo cuantifica la presencia de elementos químicos de menor peso atómico como el carbono, el hidrógeno, el nitrógeno y el azufre, a través de la calcinación de la muestra a 950 °C. Este ensayo, realizado a las cenizas de fondo de biomasa, reflejó que el porcentaje de carbono e hidrógeno era reducido. En consecuencia, la existencia de partículas de materia orgánica que no se han calcinado en el proceso de combustión de la biomasa es reducida. Este porcentaje de materia orgánica es esencial, ya que influye notablemente en la calidad del material final, e incluso está limitado

por la normativa de carreteras nacional. A su vez, el ensayo de análisis elemental reflejó un mínimo porcentaje de azufre y nitrógeno. Este hecho debe ser destacado, ya que ambos elementos son potencialmente contaminantes cuando se encuentran en determinados compuestos químicos. No obstante, para corroborar que efectivamente las cenizas de fondo de biomasa no producen una contaminación ambiental en el proceso de lixiviado, se realizó el ensayo de lixiviados según la normativa europea. Cabe destacar que el azufre, a diferencia del carbono, no es eliminado totalmente a la temperatura que se realiza el ensayo de análisis elemental, por lo que es bastante probable que el porcentaje de azufre determinado en el ensayo de análisis elemental no coincida con el determinado por otros ensayos, como el de fluorescencia de rayos X. Este hecho se debe principalmente a que para la eliminación total del azufre es necesaria una temperatura mayor a los 950 °C del ensayo de análisis elemental, por lo que a esta temperatura solo desaparece y se cuantifica el azufre que usualmente se denomina como orgánico.

Posteriormente, y con el fin de determinar la naturaleza orgánica o inorgánica de las cenizas de fondo de biomasa detalladas, se realizó el ensayo de pérdida por calcinación a 950 °C. Este ensayo reflejó una pérdida de masa de $14,55 \pm 0,52$ %. La pérdida por calcinación se debe a diferentes factores, entre ellos, la existencia de materia orgánica, un porcentaje elevado de carbonatos o elementos volátiles como el hidrógeno, e incluso la transformación de ciertos compuestos químicos. En base a los resultados obtenidos del análisis elemental puede afirmarse que las cenizas de fondo de biomasa evaluadas poseen un reducido porcentaje de materia orgánica o inquemados. Por lo tanto, este porcentaje de pérdida por calcinación será probablemente debido a la transformación de los óxidos presentes en las cenizas de fondo de biomasa, formados por el propio proceso de combustión. No obstante, cabe reafirmar que el porcentaje de pérdida por calcinación es reducido y que muestra la naturaleza de un material principalmente inorgánico.

En consecuencia, y debido a la naturaleza inorgánica de las cenizas de fondo de biomasa derivada del proceso de su obtención, se realizó el ensayo de fluorescencia de rayos X para cuantificar la presencia de los elementos químicos de mayor peso atómico. Los resultados del ensayo de fluorescencia de rayos X mostraron un elevado porcentaje de potasio, algo esperable si se tiene en cuenta que las cenizas evaluadas proceden de la

combustión de la cáscara de almendra y del alpeorujo. A su vez, elementos químicos como el calcio, el silicio, el magnesio, el fósforo y el aluminio suponen un porcentaje importante en las cenizas. Estos elementos químicos son habituales en las cenizas procedentes de la combustión de residuos vegetales, como así se ha podido corroborar en diversas publicaciones y análisis propios, no siendo perjudiciales para la valorización de las cenizas en los porcentajes que se encuentran y con la función que desarrollan las cenizas como filler. Los elementos químicos cloro y azufre también aparecen en una proporción considerable. Estos elementos químicos son potencialmente contaminantes dependiendo del compuesto químico en el cual se encuentren. En consecuencia, y con el fin de evitar la contaminación ambiental producida por el material final conformado con las cenizas de fondo de biomasa, se realizó el ensayo de lixiviados.

Cabe destacar que el ensayo de fluorescencia de rayos X es un ensayo elemental, por lo tanto, solo proporciona información de los elementos químicos que existen en la muestra. No obstante, los elementos químicos poseen mayor o menor actividad, e incluso pueden ser más o menos contaminantes, dependiendo del compuesto químico en el que se encuentren combinados, por ello, se realizó el ensayo de difracción de rayos X. Este ensayo reflejó que existe un porcentaje importante de material amorfo. A su vez, como fases principales cristalinas se identificaron silicatos, carbonato de potasio, silvita y arcanita. En consecuencia, puede intuirse que los silicatos son los encargados directos de las propiedades cementantes de las cenizas de fondo de biomasa. A su vez, la existencia de carbonatos de potasio asegura la estabilidad dimensional de las cenizas, es decir, se ha producido el proceso de carbonatación y, en consecuencia, no existirán problemas de expansividad. Además, el azufre y el cloro, evaluado en el ensayo de fluorescencia de rayos X, se encuentra en los compuestos químicos arcanita y silvita, respectivamente. Estos compuestos químicos son más estables que otros compuestos de azufre o cloro, por lo que no deben presentar problemas de lixiviación de estos elementos químicos. No obstante, y como se ha detallado, posteriormente se realizó un ensayo de lixiviados para corroborar que las concentraciones de azufre y cloro eran inferiores a los límites establecidos por la normativa.

El último de los ensayos realizados para la caracterización química de los residuos fue el de lixiviados, según la norma UNE-EN 12457-3. La disolución procedente de la lixiviación de las cenizas de fondo de biomasa

según el procedimiento operativo detallado fue analizada con espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente para determinar las concentraciones en las que se encontraban los elementos contaminantes. Los elementos contaminantes evaluados, principalmente metales pesados, cloruros y sulfatos, poseían una concentración inferior a la limitada por la normativa española – europea para este tipo de residuos. En consecuencia, su utilización era aceptable como materia prima para mezclas bituminosas.

Analizada la composición química de las cenizas de fondo de biomasa se procedió a la caracterización física de las mismas. El primero de los ensayos realizados fue el de granulometría. Este ensayo es esencial para evaluar la viabilidad de la utilización de las cenizas de fondo de biomasa como filler en mezclas bituminosas, ya que debe poseer un tamaño de partícula determinado. Las partículas de las cenizas de fondo de biomasa, tras su tratamiento, poseían mayoritariamente un tamaño menor a 63 micrómetros, cumpliendo con las especificaciones de la normativa española de carreteras para filler, ya que existe un porcentaje superior al 70 % de partículas con tamaño menor a 63 micrómetros.

A su vez, el ensayo de microscopio electrónico de barrido se realizó con el fin de evaluar la superficie de las cenizas de fondo de biomasa con grandes ampliaciones, pudiendo, de esta forma, determinar cualitativamente la influencia que podría producir en la mezcla bituminosa que las incorporara. El ensayo de microscopio electrónico de barrido mostró una superficie de las cenizas de fondo de biomasa en la que abundaban los poros y las cavidades. En consecuencia, esta superficie tan irregular condiciona una mayor superficie específica de las cenizas de fondo de biomasa que implica, obviamente, una mayor absorción de betún o agua en las mezclas bituminosas conformadas.

Seguidamente, se realizaron los ensayos físicos de densidad de las partículas, densidad aparente en queroseno e índice plasticidad. La densidad de las partículas reflejó un valor de $2,54 \pm 0,07 \text{ t/m}^3$, siendo por lo tanto muy similar a la obtenida por filler comerciales ($2,65 \text{ t/m}^3$). Por lo tanto, su incorporación en mezclas bituminosas no necesita correcciones volumétricas y puede realizarse de forma similar a otros materiales comerciales. La densidad aparente en queroseno mostró un valor para las cenizas de fondo de biomasa de $0,45 \pm 0,01 \text{ t/m}^3$. Este resultado, aceptable por la normativa española detallada, muestra como las cenizas de fondo de

biomasa poseen una mayor superficie específica que un filler comercial, por ejemplo, el calizo que ronda los 0,65 t/m³. Esta mayor superficie específica, observada previamente con el ensayo de microscopio electrónico de barrido, condiciona, como se ha comentado, una mayor absorción de betún. Este hecho, lejos de ser negativo, puede producir que la mezcla bituminosa contenga un mayor porcentaje de betún y, en consecuencia, desarrolle una mayor vida útil, ya que el mastic conformado con las cenizas de fondo de biomasa y el betún será de mayor calidad, soportando mejor las cargas repetidas de tracción inducidas por el tráfico. Finalmente, el ensayo de plasticidad representó un valor nulo, deduciéndose la inexistencia de partículas arcillosas que pudieran provocar problemas posteriores de expansividad.

En base a los resultados obtenidos puede afirmarse que tanto la composición química de las cenizas de fondo de biomasa, como sus propiedades físicas, son aceptables según la normativa española para su utilización como filler en mezclas bituminosas. No obstante, las cenizas de fondo de biomasa necesitan de un tratamiento previo para la reducción del tamaño de partícula y la obtención de un material (filler) comercializable y utilizable en mezclas bituminosas. Por lo tanto, y debido a que la presente investigación persigue principalmente unas ventajas ambientales derivadas de la utilización de residuos para mezclas bituminosas, debe cuantificarse que el tratamiento de las cenizas de fondo de biomasa condiciona un menor impacto ambiental que el procesamiento de materiales comerciales como la cal, el cemento o el filler calizo. Para ello, se realizó una evaluación ambiental de todo el proceso necesario para la obtención de un filler comercializable para mezclas bituminosas con el Software SimaPro. Cabe destacar, que la comparación de las afecciones ambientales producidas por el procesamiento de las cenizas de fondo de biomasa con el filler calizo, el cemento o la cal, está motivado principalmente por la similitud de las propiedades físicas finales de los materiales comentados, así como por su utilización en mezclas bituminosas con fines similares.

En el análisis ambiental, una de las variables más importantes y evaluadas en la actualidad es el calentamiento global, medido en kilogramos de dióxido de carbono equivalente. En la Tabla 6.1 se detallan las emisiones que se producen por el procesamiento de los cuatro materiales (cemento, cal, filler calizo y cenizas de fondo de biomasa) para las cuatro fases principales de este tratamiento.

Tabla 6.1. Emisiones por calentamiento global en kilogramos de CO₂ equivalente por etapas del procesamiento del cemento, la cal, el filler calizo y las cenizas de fondo de biomasa.

	Cemento	Cal	Filler calizo	Cenizas de fondo de biomasa
Extracción del material	15,78	9,81	10,64	0,00
Transporte de mercancías	18,74	16,78	16,36	12,76
Molienda	15,78	10,74	8,67	7,89
Procesamiento del material	88,78	45,67	5,36	2,85
Total	139,08	83,00	41,03	23,50

Como puede observarse en la Tabla 6.1, de forma global las menores emisiones de CO₂ equivalente debidas al tratamiento de los materiales para la obtención de un filler comercializable, y utilizable directamente en carreteras, son las producidas por las cenizas de fondo de biomasa. Seguidamente se encuentra el filler calizo, perteneciente este a una roca de baja resistencia mecánica y siendo un filler inerte, es decir, no proporciona unas propiedades cementantes. Dentro de los filler que no son inertes, la cal y el cemento producen unas mayores emisiones de CO₂ equivalente que los otros materiales, existiendo unas emisiones del cemento considerablemente superiores a las del resto de materiales. Este hecho se debe a que para la producción del cemento es necesaria la extracción de materias primas de calidad y muy resistentes como las rocas silíceas, así como a un proceso de calentamiento a elevadas temperaturas. En consecuencia, las emisiones que se producen son muy elevadas. Cabe destacar que el procesamiento de las cenizas de fondo de biomasa emite unas emisiones nulas de CO₂ equivalente en la fase de extracción de materiales, debido a que estas cenizas son un subproducto industrial y no es necesaria su extracción. A su vez, el transporte de las mismas está más optimizado debido a que poseen un menor tamaño de partícula que el resto de los materiales que son transportados en grandes bloques. La reducida resistencia mecánica de las cenizas hace que el proceso de molienda sea fácil, emitiendo reducidas emisiones. Además, el procesamiento final de las cenizas de fondo de biomasa únicamente se compone de las tareas de envasado.

El software SimaPro permite, además, determinar otra serie de afecciones ambientales diferentes al calentamiento global. Estas afecciones ambientales para los cuatro materiales en estudio se detallan en la Tabla 6.2.

Tabla 6.2. Afecciones ambientales producidas por el procesamiento de filler calizo, cemento, cal y cenizas de fondo de biomasa.

Categoría de Impacto	Unidad	Cemento	Cal	Filler calizo	BBA
Agotamiento de recursos abióticos	kg Sb eq.	1,923	0,424	0,182	0,148
Acidificación	kg SO ₂ eq.	1,737	0,319	0,124	0,086
Eutrofización	kg PO ₄ eq.	0,529	0,187	0,032	0,022
Toxicidad humana	kg 1.4-DB eq.	125,631	224,628	13,462	10,886
Ecotoxicidad en aguas dulces	kg 1.4-DB eq.	68,846	20,821	3,342	2,798
Ecotoxicidad en aguas marinas	kg 1.4-DB eq.	148752,881	42767,815	7079,377	5979,543
Ecotoxicidad terrestre	kg 1.4-DB eq.	1,361	0,324	0,049	0,043
Oxidación fotoquímica	kg C ₂ H ₄ eq.	0,065	0,020	0,006	0,005

Los resultados de la Tabla 6.2 muestran como las cenizas de fondo de biomasa producen para todas las afecciones ambientales evaluadas unas menores emisiones. En consecuencia, puede afirmarse que el tratamiento de las cenizas de fondo de biomasa, para la obtención de un filler comercializable y utilizable en mezclas bituminosas, produce un menor impacto ambiental que el procesamiento de materiales comerciales como el filler calizo, la cal o el cemento.

6.2. Desarrollo de firmes reciclados in situ con emulsión bituminosa y cenizas de fondo de biomasa

El firme de las carreteras se deteriora por el paso continuo de los vehículos y por su exposición a la intemperie. Este envejecimiento puede manifestarse de diversas formas, dependiendo de los elementos deteriorados en las mezclas bituminosas. Cabe recordar que el elemento que proporciona la resistencia a la mezcla bituminosa, junto con el filler, es el betún. El betún es un derivado de la industria petrolífera compuesto de diferentes elementos. Por lo tanto, cuando los elementos más volátiles del betún desaparecen, por el envejecimiento, el firme pierde su capacidad elástica y, en consecuencia, se fisura en tramas irregulares. Este firme envejecido debe ser eliminado y repuesto con una nueva mezcla bituminosa que posea condiciones adecuadas de resistencia. No obstante, el firme envejecido aún posee elementos muy interesantes que deben ser valorizados para su utilización en nuevas mezclas bituminosas.

En base a esto, la utilización del firme fresado o firme reciclado para el conformado de nuevas mezclas bituminosas es una solución sostenible muy interesante para la conservación de la mayoría de las carreteras. Dentro de las técnicas de reciclado de firmes existen dos tecnologías principalmente, en caliente o en frío. Las mezclas bituminosas en caliente son conformadas a elevadas temperaturas e incorporan un porcentaje determinado del firme fresado como árido de aportación. Para su ejecución, es necesario el fresado del pavimento envejecido, su transporte hasta la planta de fabricación, el conformado de la nueva mezcla bituminosa y, de nuevo, el transporte a elevada temperatura de la mezcla bituminosa para su extendido en carretera. A diferencia de este tipo de técnica, los firmes reciclados en frío con emulsión bituminosa son un tipo de mezcla bituminosa fabricada con emulsión bituminosa y aditivos. Las labores para la ejecución de esta técnica se realizan todas en la propia infraestructura, siendo estas labores el fresado del firme envejecido, el conformado de la mezcla con el firme fresado, el extendido de la nueva mezcla bituminosa y el compactado de la misma. Por ello, esta técnica proporciona una mezcla bituminosa mucho más amigable con el medio ambiente, ya que no produce emisiones de gases de efecto invernadero derivadas del transporte del firme fresado o por el conformado de la mezcla a elevadas temperaturas.

Por los motivos detallados anteriormente, se selecciona este tipo de mezcla bituminosa para evaluar la variación de las propiedades que se

producen por la incorporación de las cenizas de fondo de biomasa en el producto final. Además, este tipo de mezcla bituminosa puede ejecutarse casi en cualquier pavimento, por lo que no es necesario el transporte de las cenizas a largas distancias y puede subsanar los problemas existentes en las carreteras cercanas a la industria productora. Por otra parte, al conformarse este tipo de mezcla con agua y emulsión hace posible que las cenizas puedan desarrollar sus propiedades cementantes, consiguiendo una mezcla bituminosa de mayor calidad.

En esta Tesis se utilizaron como materiales principales para el desarrollo de firmes reciclados in situ con emulsión bituminosa el firme fresado de la carretera Linares - Bailén, la emulsión bituminosa C60B5 REC y las cenizas de fondo de biomasa. A su vez, y con el objetivo de comparar los resultados obtenidos de las mezclas bituminosas que incorporan las cenizas, se desarrolló el mismo tipo de mezcla pero con un material comercial, árido calizo.

La metodología seguida analizaba primeramente los materiales que no eran comerciales y, posteriormente, se conformaban mezclas bituminosas con porcentajes variables de emulsión bituminosa o betún residual. En base a los resultados obtenidos se seleccionó el porcentaje óptimo de emulsión bituminosa y agua que era capaz de desarrollar las mejores características mecánicas para cada mezcla bituminosa. Los resultados de la combinación óptima de materiales para la mezcla bituminosa conformada con emulsión, firme reciclado y cenizas de fondo de biomasa, así como para la mezcla con emulsión, firme reciclado y árido calizo, se muestran en la Tabla 6.3.

Tabla 6.3. Resultados de los ensayos físicos y mecánicos para la combinación óptima de materiales de las mezclas bituminosas conformadas con pavimento asfáltico reciclado y cenizas de fondo de biomasa (RAP + BBA), así como para pavimento asfáltico reciclado y árido calizo (RAP + C).

Ensayo	Combinación óptima de materiales		
	Norma	RAP + BBA	RAP + C
Agua preenvuelta, % sobre árido	-	2,5	3,25
Emulsion, % sobre árido	-	3,5	2,75
Densidad máxima, t/m ³	UNE-EN 12697-5	2,31 ± 0,06	2,34 ± 0,05

Densidad aparente, t/m ³	UNE-EN 12697-6	2,20 ± 0,06	2,15 ± 0,05
Índice de Huecos, %	UNE-EN 12697-8	4,60 ± 0,14	7,90 ± 0,18
Resistencia en seco, MPa	NLT-162/00	3,52 ± 0,08	3,12 ± 0,07
Resistencia sumergida, MPa	NLT-162/00	3,01 ± 0,07	2,61 ± 0,07
Índice de Resistencia Conservada, %	NLT-162/00	86 ± 2	84 ± 2

La Tabla 6.3 muestra como el porcentaje de emulsión bituminosa para la obtención de la máxima resistencia de la mezcla bituminosa con cenizas de fondo de biomasa es mayor al de la mezcla conformada con árido calizo. Este hecho se debe principalmente a que, como se ha detallado anteriormente, las cenizas de fondo de biomasa poseen una mayor superficie específica y, en consecuencia, son capaces de absorber un mayor porcentaje de betún. Este mayor porcentaje de betún, lejos de ser un problema, hace posible que las mezclas bituminosas con cenizas de fondo de biomasa y firme reciclado consigan una resistencia a compresión simple mucho mayor que las mezclas conformadas con firme reciclado y árido calizo, sin perjudicar a la resistencia a compresión simple tras inmersión. Además, el mayor porcentaje de betún no condiciona las propiedades físicas, como el índice de huecos, por lo que se obtienen resultados similares de la nueva mezcla bituminosa a las mezclas convencionales. De esta forma, se demuestra que el mayor porcentaje de betún combinado con las cenizas de fondo de biomasa desarrolla un mastic de elevada calidad, gracias a la compatibilidad de la emulsión bituminosa con las cenizas. A su vez, este mayor porcentaje de betún no produce deformaciones plásticas y consigue una mayor resistencia mecánica, así como una esperable mayor durabilidad.

6.3. Estudio de la incorporación de cenizas de fondo de biomasa como filler para mezclas bituminosas de granulometría discontinua y emulsión bituminosa

Como se ha comentado, el mayor porcentaje de las infraestructuras viarias corresponde en el territorio nacional a carreteras de tráfico medio o bajo. Además, son este tipo de vías las que menor inversión reciben, provocando que en la mayoría de los casos su estado sea inaceptable para la seguridad de los conductores. Cabe destacar que la mayoría de los accidentes se producen en carreteras convencionales y que, además, son las que mayor probabilidad poseen de fallecimiento si se produce un accidente. En consecuencia, es necesario que este tipo de vías cuenten con un firme formado por mezclas bituminosas que sea económico, duradero, seguro y sostenible.

En respuesta a esta problemática, las mezclas bituminosas con granulometría discontinua y emulsión bituminosa poseen diversas ventajas, respecto a otros tipos de mezclas, que las hacen muy indicadas para el tipo de infraestructura detallado. Por una parte, su granulometría discontinua hace posible crear un firme con elevado rozamiento entre el neumático y el pavimento, aumentando la seguridad. A su vez, esta granulometría discontinua condiciona un elevado índice de huecos capaz de absorber el agua de lluvia para, posteriormente, derivarla a las captaciones oportunas. Incluso, producen una mayor absorción del ruido. Por lo tanto, este tipo de mezcla bituminosa condiciona una elevada seguridad para los conductores. Por otra parte, el empleo de emulsión bituminosa para su conformado evita las costosas y contaminantes operaciones de las mezclas bituminosas en caliente, que deben fabricarse a elevadas temperaturas. Por lo tanto, es una mezcla bituminosa más sostenible y económica. No obstante, este tipo de mezcla posee un elevado contenido de huecos, por lo que el mastic (formado por el betún y el filler) debe poseer una calidad suficiente para mantener unidas las partículas del árido grueso sin que se produzcan fracturas del firme o, incluso, arranque de áridos por el tráfico. Para solucionar este problema, tradicionalmente se utilizaban filler con características cementantes, sin embargo, el coste de estos filler hacía que el precio de la mezcla bituminosa se encareciera. En consecuencia, la utilización de las cenizas de fondo de biomasa, con propiedades cementantes corroboradas por diferentes autores, hace posible la obtención de un mastic de calidad

capaz de desarrollar una mezcla bituminosa resistente para carreteras de tráfico medio o bajo.

Estos motivos son los adoptados principalmente para seleccionar este tipo de mezcla bituminosa como producto que incorpore las cenizas de fondo de biomasa. No obstante, cabe añadir que otro de los motivos principales es que, al igual que ocurría en los firmes reciclados con emulsión bituminosa, las carreteras que pueden ejecutarse con este tipo de mezclas existen por todo el territorio español, no siendo necesario el transporte de las cenizas a grandes distancias.

Para la evaluación de la calidad de las mezclas bituminosas de granulometría discontinua con emulsión bituminosa (C60BF3 MBA) y cenizas de fondo de biomasa (AOFA), se procedió primeramente a ajustar la curva granulométrica y el porcentaje mínimo de emulsión bituminosa. Posteriormente, se realizaron ensayos de escurrimiento de ligante para la obtención del máximo porcentaje de betún que era posible de absorber por los áridos. Cabe destacar que se selecciona como porcentaje óptimo de ligante el correspondiente al máximo porcentaje de emulsión bituminosa que es capaz de incorporarse en la mezcla bituminosa sin la producción de escurrimiento de ligante, con el fin de obtener una mezcla con un mastic de calidad lo más duradera y resistente posible. Finalmente, se determinaron las características físicas de las mezclas bituminosas conformadas, así como las propiedades mecánicas a través de los ensayos de pérdida de partículas y Marshall. Con el fin de comparar los resultados con mezclas bituminosas tradicionales y poder, de esta forma, evaluar objetivamente las ventajas que se producen por la incorporación de las cenizas de fondo de biomasa, se ejecutó el mismo tipo de mezcla bituminosa, con el mismo árido fino y grueso (ofítico), pero con otros filler comerciales. Los filler utilizados para la comparación fueron filler calizo (AOFC) y filler ofítico (AOFO). Los resultados de los ensayos físicos y mecánicos de las mezclas bituminosas detalladas, y conformadas con el porcentaje máximo de betún residual aceptable, se detallan en la Tabla 6.4.

Tabla 6.4. Ensayos físicos y mecánicos de las diferentes familias de probetas realizadas con los tres fillers AOFC, AOFO, y AOFA.

Ensayo	Norma	AOFC	AOFO	AOFA
Emulsión bituminosa, %	-	7	7	8,5
Betún, %	-	4,2	4,2	5,1
Densidad máxima, kg/m ³	UNE-EN 12697-5	2640 ± 65	2641 ± 65	2625 ± 62
Densidad aparente, kg/m ³	UNE-EN 12697-6	2461 ± 88	2460 ± 87	2453 ± 87
Índice de huecos, %	UNE-EN 12697-8	6,77 ± 0,25	6,87 ± 0,24	6,57 ± 0,23
Pérdida de partículas, %	UNE-EN 12697-17	83 ± 3	89 ± 3	93 ± 4
Pérdida de partículas con inmersión, %	NLT-362/92	76 ± 2	80 ± 3	86 ± 3
Estabilidad Marshall, N	UNE-EN 12697-34	7671 ± 274	8598 ± 280	10325 ± 368

Como puede observarse en la Tabla 6.4, la mezcla bituminosa conformada con cenizas de fondo de biomasa como filler (AOFA) posee un porcentaje de betún mayor a los otros tipos de mezclas sin la producción de escurrimiento de ligante. Este hecho se debe, como se ha comentado, a la mayor superficie específica de las cenizas de fondo de biomasa. Por otra parte, aun conteniendo las mezclas bituminosas con cenizas de fondo de biomasa un porcentaje superior de betún, el contenido de huecos de la mezcla es similar a los otros tipos de mezclas, no produciéndose deformaciones plásticas y consiguiendo una resistencia Marshall superior a las mezclas conformadas con filler comerciales. Por lo tanto, se refleja que las cenizas de fondo de biomasa junto con el betún procedente de la emulsión bituminosa crean un mastic de calidad que es capaz de mantener las partículas unidas del árido grueso sin la producción de fisuras, como así lo refleja el ensayo de pérdida de partículas con y sin inmersión.

6.4. Estudio económico

Evaluadas las propiedades de las cenizas de fondo de biomasa, y desarrolladas las mezclas bituminosas que las incorporan con resultados aceptables, se realizó el análisis ambiental de las cenizas de fondo de biomasa. Este análisis ambiental determinó las ventajas ambientales que se producían por el procesamiento de las cenizas en comparación con los filler comerciales. No obstante, para la evaluación de la aplicación de un residuo es necesario también determinar el coste económico de la mezcla bituminosa, conformada con el mismo, en comparación con el mismo tipo de mezcla bituminosa fabricada con materiales tradicionales. Este estudio económico, para los dos tipos de mezclas estudiadas en la presente Tesis, se muestra en las Tablas 6.5 y 6.6.

Tabla 6.5. Estudio económico de las mezclas bituminosas conformadas con pavimento asfáltico reciclado y cenizas de fondo de biomasa (RAP + BBA), así como para pavimento asfáltico reciclado y árido calizo (RAP + C).

RECICLADO IN SITU							
Partidas		RAP + C			RAP + BBA		
		Cantidad	€/u.	Total	Cantidad	€/u.	Total
Capataz	h.	0,003	13,62	0.04	0.003	13.62	0.04
Oficial primera	h.	0,006	13,42	0.08	0.006	13.42	0.08
Peón ordinario	h.	0,009	12,77	0.11	0.009	12.77	0.11
Recicladora - Dosificadora	h.	0,002	478,14	0.96	0.002	478.14	0.96
Motoniveladora 135 CV	h.	0,002	46,65	0.09	0.002	46.65	0.09
Cisterna agua	h.	0,002	28,8	0.06	0.002	28.8	0.06
Rodillo vibración 7 t.	h.	0,003	9,94	0.03	0.003	9.94	0.03
Emulsión ECL-2	t.	0,012	254,25	3.05	0.015	254.25	3.81
Árido 0/8	t.	0,042	9,38	0.39	0.043	1	0.04
Reciclado in situ	€/m²		4,82			5,23	

Tabla 6.6. Estudio económico de las mezclas bituminosas AOFC, AOFO y AOFA con granulometría discontinua conformadas con los tres filler.

MEZCLA BITUMINOSA DE GRANULOMETRÍA DISCONTINUA CON EMULSIÓN										
Partidas		AOFO			AOFC			AOFA		
		Cantidad	€/u.	Total	Cantidad	€/u.	Total	Cantidad	€/u.	Total
Encargado	h.	0,01	14,2	0,1	0,01	14,2	0,14	0,01	14,2	0,14
Oficial primera	h.	0,01	13,42	0,1	0,01	13,42	0,13	0,01	13,42	0,13
Peón ordinario	h.	0,03	12,77	0,4	0,03	12,77	0,38	0,03	12,77	0,38
Pala cargadora 85 CV	h.	0,01	40,33	0,4	0,01	40,33	0,40	0,01	40,33	0,40
Planta asfáltica 100 t/h	h.	0,01	113,49	1,1	0,01	113,49	1,13	0,01	113,49	1,13
Camión basculante	h.	0,01	36,65	0,4	0,01	36,65	0,37	0,01	36,65	0,37
Extendidora asfáltica	h.	0,01	65,6	0,7	0,01	65,6	0,66	0,01	65,6	0,66
Rodillo vibrante	h.	0,01	38,96	0,4	0,01	38,96	0,39	0,01	38,96	0,39
Compactadora asfáltica	h.	0,01	46,29	0,5	0,01	46,29	0,46	0,01	46,29	0,46
Filler	t.	0,0093	46,06	0,4	0,0093	46,06	0,43	0,00921	1	0,01
Árido 0/4	t.	0,168	9,38	1,6	0,168	9,38	1,58	0,166	9,38	1,56
Árido 4/8	t.	0,406	9,38	3,8	0,406	9,38	3,81	0,4	9,38	3,75
Árido 8/12	t.	0,35	7,73	2,7	0,35	7,73	2,71	0,345	7,73	2,67
Emulsión ECM	t.	0,065	238,36	15,5	0,065	238,36	15,49	0,078	238,36	18,59
Mezcla bituminosa en frío	€/t.		28,08			28,08			30,65	

El estudio económico de la ejecución de los dos tipos de mezclas bituminosas evaluadas en esta investigación refleja como las mezclas conformadas con cenizas de fondo de biomasa poseen un precio levemente superior a las mezclas tradicionales. Este hecho es debido a dos factores principales, por una parte, el coste del filler es muy reducido en comparación al coste de otras partidas, por lo que la variación será mínima; por otra parte, la incorporación de las cenizas de fondo de biomasa hace posible la absorción de un mayor porcentaje de betún y, en consecuencia, de emulsión. Esta emulsión bituminosa posee un precio superior, por lo que el coste de la mezcla bituminosa con cenizas de fondo de biomasa será también superior. No obstante, debe tenerse en cuenta que las mezclas conformadas con cenizas de fondo de biomasa, en todos los casos estudiados, han manifestado unas mejores propiedades que las mezclas conformadas con materiales comerciales, siendo por lo tanto una mezcla de mayor calidad. A su vez, debe mencionarse que este estudio económico es únicamente de ejecución y no contempla la vida útil del producto. Por lo tanto, puede compararse únicamente su precio inicial, pero no puede estimarse que una mezcla de mayor calidad necesitaría unas menores labores de conservación y desarrollaría una mayor vida útil, debido a su mayor porcentaje de betún.

6. Results and discussion

This section details the general results obtained from the three scientific publications on the evaluation and use of biomass bottom ash as a raw material for bituminous mixtures. In turn, the partial conclusions drawn from each of the tests carried out to obtain the final conclusions and, consequently, the verification of the objectives promulgated in this document are detailed.

In the successive sub-sections, the detailed information corresponding to the aforementioned publications is shown, firstly detailing the chemical and physical characterisation of the biomass bottom ash, as well as the environmental advantages produced by its processing; then, the properties induced by the incorporation of biomass bottom ash in cold in-place recycling with bitumen emulsion compared to other commercial materials; and finally, developing and evaluating the characteristics of a discontinuous grading bituminous mixtures with bitumen emulsion that incorporates biomass bottom ash as a filler.

To complete the study, the last section of this chapter includes an economic study of the execution of the bituminous mixes developed in this Thesis with biomass bottom ash, compared to the cost of the same type of mix manufactured with commercial materials.

6.1. Evaluation of Physical, Chemical, and Environmental Properties of Biomass Bottom Ash for Use as a Filler in Bituminous Mixtures

The biomass bottom ashes used in this research are derived from the combustion of almond shells and alpeorujo. It should be noted that the ashes have been evaluated over time and in different production batches, so the results shown correspond to the average values of the various tests. At the same time, it should be mentioned that the variations in these results are statistically negligible and acceptable. This is due to the fact that the raw materials used for combustion, almond shells and alpeorujo, are of similar quality and are combined in similar proportions. Therefore, the physical and chemical properties of the residue are maintained over time. The samples were taken in an unaltered form from the producing industry and were subsequently studied and treated as detailed in the scientific publications of this Thesis.

Based on the above, and assuming the invariability of the properties of the biomass bottom ashes over time, they were characterised. Firstly, a chemical analysis of the biomass bottom ash was carried out. This chemical analysis, as has been mentioned, is essential to determine their composition, as the composition will have a significant influence on the final material that incorporates them and will condition a greater or lesser environmental pollution. Furthermore, the composition will determine the critical points on which special attention must be paid to avoid problems that could damage the bituminous mix, such as expansivity.

The first of the chemical tests performed was the elemental analysis test. This test quantifies the presence of lower atomic weight chemical elements such as carbon, hydrogen, nitrogen and sulphur, by calcining the sample at 950 °C. This test, performed to biomass bottom ash, showed that the percentage of carbon and hydrogen was low. Consequently, the existence of organic matter particles that have not been calcined in the biomass combustion process is reduced. This percentage of organic matter is essential, as it has a significant influence on the quality of the final material, and is even limited by national road regulations. At the same time, the elemental analysis test showed a minimal percentage of sulphur and nitrogen. This fact should be highlighted, as both elements are potentially pollutants when found in certain chemical compounds. However, in order

to corroborate that the biomass bottom ash does not produce environmental pollution in the leachate process, the leachate test was carried out according to European regulations. It should be noted that sulphur, unlike carbon, is not completely removed at the temperature at which the elemental analysis test is carried out, so it is quite likely that the percentage of sulphur determined in the elemental analysis test does not coincide with that determined by other tests, such as the X-ray fluorescence test. This is mainly due to the fact that for the total elimination of sulphur a temperature higher than the 950 °C of the elemental analysis test is necessary, so that at this temperature only the sulphur usually referred to as organic sulphur disappears and is quantified.

Subsequently, in order to determine the organic or inorganic nature of the detailed biomass bottom ashes, the loss on ignition test at 950 °C was performed. This test showed a mass loss of 14.55 ± 0.52 %. The loss on ignition is due to different factors, including the existence of organic matter, a high percentage of carbonates or volatile elements such as hydrogen, and even the transformation of certain chemical compounds. Based on the results obtained from the elemental analysis, it can be stated that the biomass bottom ashes evaluated have a low percentage of organic matter or unburned matter. Therefore, this percentage of calcination loss is probably due to the transformation of the oxides present in the biomass bottom ash and formed by the combustion process itself. However, it can be reaffirmed that the percentage of loss on ignition is small and shows the nature of a mainly inorganic material.

Consequently, and due to the inorganic nature of the biomass bottom ash derived from the process of obtaining it, an X-ray fluorescence test was carried out to quantify the presence of the chemical elements with the highest atomic weight. The results of the X-ray fluorescence test showed a high percentage of potassium, which is to be expected if one takes into account that the ashes evaluated come from the combustion of almond shells and alpeorujo. In turn chemical elements such as calcium, silicon, magnesium, phosphorus and aluminium make up a significant percentage of the ash. These chemical elements are common in ashes from the combustion of vegetable waste, as has been corroborated in various publications and own analyses, and are not harmful to the recovery of ashes in the percentages found and with the function of ashes as a filler. The chemical elements chlorine and sulphur also appear in a considerable

proportion. These chemical elements are potentially pollutants depending on the chemical compound in which they are found. Consequently, and in order to avoid environmental pollution produced by the final material made up of biomass bottom ash, the leachate test was carried out.

It should be noted that the X-ray fluorescence test is an elemental test, therefore, it only provides information on the chemical elements present in the sample. However, the chemical elements have more or less activity, and can even be more or less contaminants, depending on the chemical compound in which they are combined with, therefore, the X-ray diffraction test was carried out. This test showed that there is a significant percentage of amorphous material. In turn, silicates, potassium carbonate, sylvite and arcanite were identified as main crystalline phases. Consequently, it can be intuited that silicates are directly responsible for the cementitious properties of the biomass bottom ash. In turn, the existence of potassium carbonates ensures the dimensional stability of the ashes, i.e. the carbonation process has taken place and, consequently, there will be no expansivity problems. Furthermore, sulphur and chlorine, as evaluated in the X-ray fluorescence test, are found in the chemical compounds arcanite and sylvite, respectively. These chemical compounds are more stable than other sulphur or chlorine compounds, so they should not present problems of leaching of these chemical elements. However, as detailed above, a leachate test was subsequently carried out to corroborate that the concentrations of sulphur and chlorine were below the limits established by the regulations.

The last of the tests carried out for the chemical characterisation of the waste was the leachate test, in accordance with the UNE-EN 12457-3 standard. The solution from the leaching of the biomass bottom ash according to the detailed operating procedure was analysed by inductively coupled plasma mass spectrometry to determine the concentrations of pollutants. The elements pollutants evaluated, mainly heavy metals, chlorides and sulphates, had a concentration lower than that limited by Spanish-European regulations for this type of waste. Consequently, their use was acceptable as a raw material for bituminous mixtures.

Once the chemical composition of the biomass bottom ashes had been analysed, they were physically characterised. The first of the tests carried out was the particle size test. This test is essential to assess the viability of using biomass bottom ash as a filler in bituminous mixtures, as it must have a specific particle size. The particles of the biomass bottom ash, after

treatment, were mostly smaller than 63 micrometres, complying with the specifications of the Spanish road regulations for filler, as there is a percentage of more than 70 % of particles smaller than 63 micrometres.

In turn, the scanning electron microscope test was carried out in order to evaluate the surface of the biomass bottom ash at high magnifications, thus being able to qualitatively determine the influence it could have on the bituminous mixture incorporating it. The scanning electron microscope test showed an abundance of pores and cavities on the surface of the biomass bottom ash. Consequently, this irregular surface conditions a higher specific surface area of the biomass bottom ash, which obviously implies a higher bitumen or water absorption in the conformed bituminous mixes.

Subsequently, the physical tests of particle density, the bulk density in kerosene test and plasticity index were carried out. The particle density showed a value of $2.54 \pm 0.07 \text{ t/m}^3$, which is very similar to that obtained for commercial fillers (2.65 t/m^3). Therefore, its incorporation in bituminous mixtures does not require volumetric corrections and can be carried out in a similar way to other commercial materials. The bulk density in Kerosene test showed a value for biomass bottom ash of $0.45 \pm 0.01 \text{ t/m}^3$. This result, acceptable by detailed Spanish regulations, shows how biomass bottom ash has a higher specific surface area than a commercial filler, e.g. limestone, which is around 0.65 t/m^3 . This higher specific surface area, previously observed with the scanning electron microscope test, conditions, as mentioned above, a higher bitumen absorption. This fact, far from being negative, can result in the bituminous mix containing a higher percentage of bitumen and, consequently, developing a longer working life, as the mastic made with the biomass bottom ash and bitumen will be of higher quality and, consequently, will better withstand repeated traction loads induced by traffic. Finally, the plasticity test showed a null value, inferring the non-existence of clayey particles that could cause subsequent expansivity problems.

Based on the results obtained, it can be stated that both the chemical composition of the biomass bottom ash and its physical properties are acceptable according to Spanish regulations for use as a filler in bituminous mixtures. However, biomass bottom ash requires prior treatment to reduce the particle size and obtain a marketable material (filler) that can be used in bituminous mixtures. Therefore, and due to the fact that this research mainly pursues environmental advantages derived from the use of waste

for bituminous mixtures, it must be quantified that the treatment of biomass bottom ash has a lower environmental impact than the processing of commercial materials such as lime, cement or limestone filler. For this purpose, an environmental assessment of the entire process necessary to obtain a marketable filler for bituminous mixtures was carried out with the SimaPro software. It should be noted that the comparison of the environmental effects produced by the processing of biomass bottom ash with limestone filler, cement or lime is mainly motivated by the similarity of the final physical properties of the materials mentioned, as well as their use in bituminous mixtures for similar purposes.

In environmental analysis, one of the most important and currently evaluated variables is global warming, measured in kilograms of carbon dioxide equivalent. Table 6.1 details the emissions produced by the processing of the four materials. (cement, lime, limestone filler and biomass bottom ash) for the four main phases of this treatment.

Table 6.1. Global warming emissions in kilograms of CO₂ equivalent per stage of cement, lime, limestone filler and biomass bottom ash processing

	Cement	Lime	Filler limestone	Biomass bottom ash
Raw material extraction	15.78	9.81	10.64	0.00
Freight transport	18.74	16.78	16.36	12.76
Milling	15.78	10.74	8.67	7.89
Material processing	88.78	45.67	5.36	2.85
Total	139.08	83.00	41.03	23.50

As can be seen in Table 6.1., the lowest overall CO₂ equivalent emissions due to the treatment of materials to obtain a marketable filler that can be used directly in roads are those produced by biomass bottom ash. Next comes limestone filler, which belongs to a rock with low mechanical resistance and is an inert filler, i.e. it does not provide cementitious properties. Among the fillers that are not inert, lime and cement produce higher CO₂ equivalent emissions than the other materials, with cement emissions being considerably higher than those of the rest of the materials.

This is due to the fact that the production of cement requires the extraction of high quality and very resistant raw materials such as siliceous rocks, as well as a heating process at high temperatures. As a result, the emissions produced are very high. It should be noted that the processing of biomass bottom ash emits zero CO₂ equivalent emissions in the material extraction phase, because this ash is an industrial by-product and no extraction is necessary. At the same time, the transport of the ashes is more optimised because they have a smaller particle size than other materials that are transported in large blocks. The reduced mechanical resistance of the ashes makes the grinding process easy, emitting low emissions. In addition, the final processing of the biomass bottom ash only consists of packaging tasks.

The SimaPro software also makes it possible to determine a series of environmental effects other than global warming. These environmental effects for the four materials under study are detailed in Table 6.2.

Table 6.2. Environmental impacts associated with the processing of cement, lime, and limestone filler compared to the processing of biomass bottom ash for use as a filler.

Impact Category	Unit	Cement	Lime	Limestone Filler	BBA
Abiotic depletion	kg Sb eq.	1.923	0.424	0.182	0.148
Acidification	kg SO ₂ eq.	1.737	0.319	0.124	0.086
Eutrophication	kg PO ₄ eq.	0.529	0.187	0.032	0.022
Human toxicity	kg 1.4-DB eq.	125.631	224.628	13.462	10.886
Fresh water aquatic ecotox.	kg 1.4-DB eq.	68.846	20.821	3.342	2.798
Marine aquatic ecotoxicity	kg 1.4-DB eq.	148752.881	42767.815	7079.377	5979.543
Terrestrial ecotoxicity	kg 1.4-DB eq.	1.361	0.324	0.049	0.043
Photochemical oxidation	kg C ₂ H ₄ eq.	0.065	0.020	0.006	0.005

The results in Table 6.2 show how biomass bottom ash results in lower emissions for all environmental impacts assessed. Consequently, it can be stated that the treatment of biomass bottom ash to obtain a marketable filler that can be used in bituminous mixtures has a lower environmental impact than the processing of commercial materials such as limestone filler, lime or cement.

6.2. Development of Cold In-Place Recycling with Bitumen Emulsion and Biomass Bottom Ash

Road pavements deteriorate due to the continuous passage of vehicles and exposure to the elements. This ageing can manifest itself in different ways, depending on the deteriorated elements in the bituminous mixes. It is worth remembering that the element that provides the bituminous mix with resistance, together with the filler, is bitumen. Bitumen is derived from the oil industry and is composed of different elements. Therefore, when the more volatile elements of bitumen disappear, due to ageing, the pavement loses its elastic capacity and consequently cracks in irregular patterns. This aged pavement must be removed and replaced with a new bituminous mix with adequate strength. However, the aged pavement still contains very interesting elements that should be exploited for use in new bituminous mixes.

On this basis, the use of milled or reclaimed pavement for the formation of new bituminous mixes is a very interesting sustainable solution for the maintenance of most roads. Within pavement recycling techniques, there are two main technologies, hot or cold. Hot asphalt mixes are conformed at high temperatures and incorporate a certain percentage of the milled pavement as aggregate. For its execution, it is necessary to mill the aged pavement, transport it to the manufacturing plant, form the new bituminous mix and, once again, transport the bituminous mix at high temperature for paving on the road. In contrast to this type of technique, cold in-place recycling with bitumen emulsion is a type of bituminous mix made with bitumen emulsion and additives. The work involved in this technique is all carried out on the infrastructure itself, and includes milling the aged pavement, conforming the mix to the milled pavement, paving the new bituminous mix and compacting it. As a result, this technique provides a much more environmentally friendly bituminous mix, as it does not produce greenhouse gas emissions from transporting the milled pavement or from conforming the mix at high temperatures.

For the reasons detailed above, this type of asphalt mix is selected to evaluate the variation in properties caused by the incorporation of biomass bottom ash in the final product. In addition, this type of bituminous mix can be used on almost any pavement, so that it is not necessary to transport the ashes over long distances and it can overcome the existing problems on roads close to the producing industry. On the other hand, as this type of

mixture is made up of water and emulsion, it allows the ashes to develop their cementitious properties, achieving a higher quality bituminous mixture.

In this Thesis, the main materials used for the development of cold in-place recycling with bitumen emulsion and biomass bottom ash were the milled pavement of the Linares - Bailén road, the C60B5 REC bitumen emulsion and biomass bottom ashes. At the same time, and with the aim of comparing the results obtained with bituminous mixes incorporating ashes, the same type of mix was developed but with a commercial material, limestone aggregate.

The methodology followed first analysed non-commercial materials and then conformed bituminous mixtures with varying percentages of bitumen emulsion or residual bitumen. Based on the results obtained, the optimum percentage of bitumen emulsion and water was selected that was capable of developing the best mechanical characteristics for each bituminous mix. The results of the optimum combination of materials for the bituminous mix made up of bitumen emulsion, reclaimed pavement and biomass bottom ash, as well as for the mix with emulsion, reclaimed pavement and limestone aggregate, are shown in Table 6.3.

Table 6.3. Results of physical and mechanical tests for the optimum material combination of bituminous mixtures formed with reclaimed asphalt pavement and biomass bottom ash (RAP + BBA) as well as for reclaimed asphalt pavement and limestone aggregate (RAP + C).

Optimal Job Mix Formula			
Test	Standard	RAP + BBA	RAP + C
Precoating water, % of aggregate	-	2.5	3.25
Emulsion, % of aggregate	-	3.5	2.75
Maximum density, t/m ³	UNE-EN 12697-5	2.31 ± 0.06	2.34 ± 0.05
Bulk density, t/m ³	UNE-EN 12697-6	2.20 ± 0.06	2.15 ± 0.05
Void content, %	UNE-EN 12697-8	4.60 ± 0.14	7.90 ± 0.18
Dry compressive strength, MPa	NLT-162/00	3.52 ± 0.08	3.12 ± 0.07
Immersion compressive strength, MPa	NLT-162/00	3.01 ± 0.07	2.61 ± 0.07
Preserved resistance index, %	NLT-162/00	86 ± 2	84 ± 2

Table 6.3 shows how the percentage of bitumen emulsion for obtaining the maximum strength of the bituminous mix with biomass bottom ash is higher than that of the mix made with limestone aggregate. This is mainly due to the fact that, as detailed above, biomass bottom ashes have a higher specific surface area and, consequently, are able to absorb a higher percentage of bitumen. This higher percentage of bitumen, far from being a problem, makes it possible for bituminous mixes with biomass bottom ash and reclaimed pavement to achieve a much higher simple compressive strength than mixes made with reclaimed pavement and limestone aggregate, without impairing the simple compressive strength after immersion. Furthermore, the higher percentage of bitumen does not affect the physical properties, such as void content, so that similar results are obtained for the new bituminous mix as for conventional mixes. In this way, it is shown that the higher percentage of bitumen combined with biomass bottom ashes develops a high-quality mastic, thanks to the compatibility of the bitumen emulsion with the ashes. At the same time, this higher percentage of bitumen does not produce plastic deformations and achieves a higher mechanical strength, as well as an expected higher durability.

6.3. Study of the Incorporation of Biomass Bottom Ash as a Filler for Discontinuous Grading Bituminous Mixtures with Bitumen Emulsion

As has already been mentioned, the highest percentage of road infrastructures in national territory corresponds to medium or low traffic roads. Furthermore, it is these types of roads which receive the least investment, which means that in most cases their condition is unacceptable for driver safety. It should be noted that the majority of accidents occur on conventional roads, which are also the most likely to cause fatalities in the event of an accident. Consequently, it is necessary for this type of road to have a road surface conformed of bituminous mixes which are economical, durable, safe and sustainable.

In response to this problem, bituminous mixes with discontinuous grading and bitumen emulsion have several advantages over other types of mixes that make them highly suitable for the type of infrastructure in question. On the one hand, their discontinuous grading makes it possible to create a road surface with high friction between the tyre and the pavement, thus increasing safety. At the same time, this discontinuous grading conditions a high level of voids capable of absorbing rainwater and then diverting it to the appropriate drainage systems. They even produce greater noise absorption. Therefore, this type of bituminous mix provides a high level of safety for drivers. On the other hand, the use of bitumen emulsion for its conformation avoids the costly and polluting operations of hot bituminous mixes, which must be produced at high temperatures. It is therefore a more sustainable and economical bituminous mix. However, this type of mix has a high void content, so the mastic (formed of bitumen and filler) must be of sufficient quality to hold the coarse aggregate particles together without causing fractures in the pavement or even the aggregates being torn out by traffic. To solve this problem, fillers with cementitious characteristics were traditionally used, but the cost of these fillers increased the price of the bituminous mix. Consequently, the use of biomass bottom ash, with cementitious properties corroborated by different authors, makes it possible to obtain a quality mastic capable of developing a resistant bituminous mix for medium to low traffic roads.

These are the main reasons for selecting this type of bituminous mix as the product incorporating biomass bottom ash. However, it should be added that another of the main reasons is that, as in the case of cold in-place recycling with bitumen emulsion, roads can be built with this type of mix throughout Spain, and it is not necessary to transport the ashes over long distances.

To evaluate the quality of discontinuous grading bituminous mixes with bitumen emulsion (C60BF3 MBA) and biomass bottom ash, the first step was to adjust the grading curve and the minimum percentage of bitumen emulsion. Subsequently, binder drainage tests were carried out to obtain the maximum percentage of bitumen that could be absorbed by the aggregates. It should be noted that the optimum percentage of binder was selected as that corresponding to the maximum percentage of bitumen emulsion that can be incorporated into the bituminous mix without producing binder drainage, in order to obtain a mixture with a high-quality mastic that is as durable and resistant as possible. Finally, the physical characteristics of the bituminous mixes were determined, as well as the mechanical properties by means of particle loss and Marshall tests. In order to compare the results with traditional bituminous mixes and to be able to objectively evaluate the advantages produced by the incorporation of biomass bottom ash, the same type of bituminous mix was made with the same fine and coarse aggregate (ophite), but with other commercial fillers. The fillers used for comparison were limestone filler (AOFC) and ophite filler (AOFO). The results of the physical and mechanical tests of the detailed bituminous mixture, and conformed with the maximum percentage of acceptable residual bitumen, are given in Table 6.4.

Table 6.4. Physical and mechanical tests of the different families of specimens made with the three fillers, AOFC, AOFO, and AOFA.

Test	Standard	AOFC	AOFO	AOFA
Bitumen emulsion, %	-	7	7	8.5
Bitumen, %	-	4.2	4.2	5.1
Maximum density, kg/m ³	UNE-EN 12697-5	2640 ± 65	2641 ± 65	2625 ± 62
Bulk density, kg/m ³	UNE-EN 12697-6	2461 ± 88	2460 ± 87	2453 ± 87
Void content, %	UNE-EN 12697-8	6.77 ± 0.25	6.87 ± 0.24	6.57 ± 0.23
Particle loss, %	UNE-EN 12697-17	83 ± 3	89 ± 3	93 ± 4

Particle loss with immersion, %	NLT-362/92	76 ± 2	80 ± 3	86 ± 3
Marshall Resistance, N	UNE-EN 12697-34	7671 ± 274	8598 ± 280	10,325 ± 368

As can be seen in Table 6.4, the bituminous mix conformed with biomass bottom ash as a filler has a higher bitumen percentage than the other mix types without the production of binder drainage. This is due, as mentioned above, to the higher specific surface area of the biomass bottom ash. On the other hand, even though the bituminous mixes with biomass bottom ash contain a higher percentage of bitumen, the voids content of the mix is similar to the other types of mixes, with no plastic deformation occurring and achieving a higher Marshall resistance than mixes made with commercial fillers. Therefore, it is shown that the biomass bottom ash together with the bitumen from the bitumen emulsion creates a quality mastic that is capable of holding the coarse aggregate particles together without producing cracks, as shown in the particle loss test with and without immersion.

6.4. Economic study

After the properties of biomass bottom ashes were evaluated, and bituminous mixtures incorporating them were developed with acceptable results, the environmental analysis of biomass bottom ashes was carried out. This environmental analysis determined the environmental advantages of processing the ashes compared to commercial fillers. However, for the evaluation of the application of a residue it is also necessary to determine the economic cost of the bituminous mix, conformed with it, compared to the same type of bituminous mix manufactured with traditional materials. This economic study, for the two types of mixes studied in this thesis, is shown in Tables 6.5 and 6.6.

Table 6.5. Economic study of bituminous mixes made with reclaimed asphalt pavement and biomass bottom ash (RAP + BBA), as well as for reclaimed asphalt pavement and limestone aggregate (RAP + C).

COLD IN-PLACE RECYCLING							
Items	Quantity	RAP + C			RAP + BBA		
		€/u.	Total		Quantity	€/u.	Total
Supervisor	h.	0.003	13.62	0.04	0.003	13.62	0.04
First Officer	h.	0.006	13.42	0.08	0.006	13.42	0.08
Ordinary peon	h.	0.009	12.77	0.11	0.009	12.77	0.11
Recycler - Dosing machine	h.	0.002	478.14	0.96	0.002	478.14	0.96
Motor grader 135 CV	h.	0.002	46.65	0.09	0.002	46.65	0.09
Water tank	h.	0.002	28.8	0.06	0.002	28.8	0.06
Vibratory roller 7 t.	h.	0.003	9.94	0.03	0.003	9.94	0.03
Bitumen emulsion ECL-2	t.	0.012	254.25	3.05	0.015	254.25	3.81
Aggregate 0/8	t.	0.042	9.38	0.39	0.043	1	0.04
Cold in-place recycling	€/m²		4.82			5.23	

Table 6.6. Economic study of AOFC, AOFO, and AOFA bituminous mixes with discontinuous grading conformed with the three fillers.

DISCONTINUOUS GRADING BITUMINOUS MIXTURES WITH BITUMEN EMULSION										
Items	Quantity	AOFO		AOFC			AOFA			
		€/u,	Total	Quantity	€/u,	Total	Quantity	€/u,	Total	
Supervisor	h.	0.01	14.2	0.1	0.01	14.2	0.14	0.01	14.2	0.14
First Officer	h.	0.01	13.42	0.1	0.01	13.42	0.13	0.01	13.42	0.13
Ordinary peon	h.	0.03	12.77	0.4	0.03	12.77	0.38	0.03	12.77	0.38
Loader 85 CV	h.	0.01	40.33	0.4	0.01	40.33	0.40	0.01	40.33	0.40
Asphalt plant 100 t/h	h.	0.01	113.49	1.1	0.01	113.49	1.13	0.01	113.49	1.13
Tipper truck	h.	0.01	36.65	0.4	0.01	36.65	0.37	0.01	36.65	0.37
Asphalt paving machine	h.	0.01	65.6	0.7	0.01	65.6	0.66	0.01	65.6	0.66
Vibratory roller	h.	0.01	38.96	0.4	0.01	38.96	0.39	0.01	38.96	0.39
Asphalt compactor	h.	0.01	46.29	0.5	0.01	46.29	0.46	0.01	46.29	0.46
Filler	t.	0.0093	46.06	0.4	0.0093	46.06	0.43	0.00921	1	0.01
Aggregate 0/4	t.	0.168	9.38	1.6	0.168	9.38	1.58	0.166	9.38	1.56
Aggregate 4/8	t.	0.406	9.38	3.8	0.406	9.38	3.81	0.4	9.38	3.75
Aggregate 8/12	t.	0.35	7.73	2.7	0.35	7.73	2.71	0.345	7.73	2.67
Bitumen emulsion ECM	t.	0.065	238.36	15.5	0.065	238.36	15.49	0.078	238.36	18.59
Discontinuous grading bituminous	€/t.		28.08			28.08			30.65	

The economic study of the execution of the two types of bituminous mixes evaluated in this research shows that the mixes conformed with biomass bottom ash have a slightly higher price than traditional mixes. This is due to two main factors: on the one hand, the cost of the filler is very low compared to the cost of other items, so the variation will be minimal; on the other hand, the incorporation of biomass bottom ash makes it possible to absorb a higher percentage of bitumen and consequently of emulsion. This bitumen emulsion has a higher price, so the cost of the bituminous mixes with biomass bottom ash will also be higher. However, it should be noted that the mixes made with biomass bottom ash, in all the cases studied, have shown better properties than the mixes conformed with commercial materials, and are therefore of higher quality. At the same time, it should be mentioned that this economic study is only of execution and does not consider the useful life of the product. Therefore, only the initial price can be compared, but it cannot be estimated that a higher quality mix will require less maintenance and will have a longer service life, due to its higher percentage of bitumen. Consequently, the replacement time will be longer and it will provide a resistant and safe pavement for a longer period of time.

7. Conclusiones

Los ensayos realizados en la presente Tesis, y según la metodología detallada anteriormente, han proporcionado una serie de resultados que han conducido a unas conclusiones parciales que permiten verificar el objetivo final perseguido en esta investigación. Estas conclusiones se detallan a continuación:

- Las cenizas de fondo de biomasa son un material principalmente inorgánico, ya que poseen un reducido porcentaje de pérdida por calcinación. Los principales elementos químicos que existen en las cenizas son el potasio, el calcio, el silicio, el magnesio y el fósforo. Estos elementos son usuales en cenizas de fondo de biomasa procedentes de la combustión de residuos vegetales. A su vez, cabe destacar la presencia de cloro y azufre, siendo estos elementos críticos y debiendo ser observados durante el proceso.
- Las cenizas de fondo de biomasa presentan un porcentaje elevado de material amorfo, no obstante, la fase cristalina es superior. Los principales compuestos químicos detectados en el análisis de la fase cristalina son silicatos, carbonato de potasio, silvita y arcanita. Estos compuestos son los responsables principales de las características cementantes corroboradas por diferentes autores, no presentando problemas de expansividad que pudieran perjudicar al producto final.

- El ensayo de lixiviados según la normativa española – europea reflejó que los elementos químicos potencialmente contaminantes como el cloro y el azufre, no presentaban una concentración superior a los límites fijados por la propia normativa detallada. En consecuencia, y debido a que el porcentaje de metales pesados en las cenizas de fondo de biomasa es muy reducido, puede afirmarse que la utilización de las cenizas de biomasa para mezclas bituminosas es aceptable según criterios químicos, sin la producción de una contaminación ambiental.
- El estudio de la superficie de las cenizas de fondo de biomasa con el microscopio electrónico de barrido manifestó cualitativamente la elevada superficie específica de las cenizas. Además, la granulometría de las cenizas de fondo de biomasa tras su procesamiento mostró su aptitud para su utilización como filler en mezclas bituminosas debido a su reducido tamaño de partícula.
- La densidad de las partículas de las cenizas de fondo de biomasa es similar a la de otros filler comerciales, siendo su incorporación inmediata en mezclas bituminosas y no siendo necesaria la realización de correcciones volumétricas. A su vez, la reducida densidad aparente en queroseno corrobora la elevada superficie específica de las cenizas de fondo de biomasa, capaz de absorber un mayor porcentaje de betún. Cabe destacar que la plasticidad de las cenizas de fondo de biomasa es nula, probablemente por las características cementantes de las mismas evaluadas por diferentes autores. En consecuencia, puede afirmarse que las cenizas no contienen partículas arcillosas que pudieran provocar problemas posteriores de expansividad.
- El procesamiento de las cenizas de fondo de biomasa para la obtención de un filler comercializable produce unas emisiones de dióxido de carbono equivalente del orden del 40 % menor que un filler calizo, así como un 70 % y un 80 % menos, aproximadamente, que el procesamiento de la cal y el cemento respectivamente. De igual forma, el resto de afecciones ambientales evaluadas por el software SimaPro son en todos los casos menores para el proceso de las cenizas de fondo de biomasa, por lo que puede afirmarse que su procesamiento desarrolla un menor impacto ambiental.

- Las cenizas de fondo de biomasa mostraron una compatibilidad aceptable con las emulsiones bituminosas catiónicas, tanto con tiempos de rotura lentos como rápidos. Este hecho pudo verificarse en los ensayos de envuelta o adhesión realizados en las mezclas bituminosas con cenizas de fondo de biomasa y emulsión bituminosa C60B5B5 REC y C60BF3 MBA.
- Los firmes reciclados con emulsión bituminosa y cenizas de fondo de biomasa son capaces de absorber un mayor porcentaje de betún, gracias a la mayor superficie específica de las cenizas de fondo de biomasa. No obstante, esta mayor absorción de betún no produce deformaciones plásticas, sino que aumenta la resistencia de la mezcla bituminosa manteniendo unas propiedades físicas similares a las mezclas tradicionales. Además, este mayor porcentaje de betún, como así lo corroboran diferentes autores, es capaz de proporcionar una mayor vida útil de la mezcla bituminosa.
- Las mezclas bituminosas de granulometría discontinua con emulsión bituminosa que incorporaban las cenizas de fondo de biomasa como filler, mostraron una mayor absorción de betún sin la producción de escurrimiento de ligante que las mezclas con filler calizo u ofítico. Este mayor porcentaje de betún no produjo deformaciones plásticas, como así lo reflejó el ensayo Marshall, obteniendo la mezcla bituminosa con cenizas de fondo de biomasa una estabilidad Marshall considerablemente superior a las mezclas bituminosas tradicionales. El mayor porcentaje de betún combinado con las cenizas de fondo de biomasa proporciona un mastic de mayor calidad, capaz de mantener las partículas del árido grueso unidas y evitar la fracturación de la mezcla bituminosa. Este hecho quedó corroborado con el ensayo de pérdida de partículas con y sin inmersión.
- El estudio económico de la ejecución en carretera de las mezclas bituminosas evaluadas, mostró como las mezclas que incorporaban cenizas de fondo de biomasa poseían un coste económico levemente superior a las mezclas bituminosas tradicionales. No obstante, y según los resultados reflejados, puede afirmarse que se crea con las cenizas de fondo de biomasa una mezcla bituminosa de mayor calidad y con más durabilidad en el tiempo.

Cabe destacar que la utilización de un residuo como materia prima para nuevos productos produce importantes ventajas ambientales que deben tenerse en cuenta para el desarrollo de una nueva economía circular. Entre estas ventajas, puede afirmarse que la utilización de un residuo evita la extracción de nuevas materias primas; por otra parte, se proporciona una solución para un residuo que se produce en enormes cantidades y que se espera que aumente en los años venideros; y, además, se evita la deposición en vertedero del residuo disminuyendo el impacto ambiental.

En consecuencia, y según las conclusiones parciales detalladas con anterioridad derivadas del análisis de los resultados de los ensayos de la metodología, puede afirmarse que la utilización de las cenizas de fondo de biomasa procedentes de la combustión de la cáscara de almendra y del alpeorujo como árido o filler en mezclas bituminosas es aceptable. Además, las mezclas bituminosas que las incorporan desarrollan unas mayores resistencias mecánicas, en comparación con las mezclas tradicionales, debido a su mayor absorción de betún. Obteniendo unas mezclas bituminosas de calidad, sostenibles y con similares propiedades físicas.

7. Conclusions

The tests carried out in this Thesis, and according to the methodology detailed above, have provided a series of results that have led to partial conclusions that allow the final objective of this research to be verified. These conclusions are detailed below:

- Biomass bottom ash is a mainly inorganic material, as it has a low percentage of loss through calcination. The main chemical elements in the ash are potassium, calcium, silicon, magnesium and phosphorus. These elements are common in biomass bottom ashes from the combustion of plant residues. The presence of chlorine and sulphur should also be noted, as these elements are critical and must be observed during the process.
- Biomass bottom ash has a high percentage of amorphous material, however, the crystalline phase is higher. The main chemical compounds detected in the analysis of the crystalline phase are silicates, potassium carbonate, sylvite and arcanite. These compounds are mainly responsible for the cementitious characteristics corroborated by different authors, and do not present expansivity problems that could be detrimental to the final product.
- The leachate test according to Spanish-European regulations showed that potential polluting chemical elements such as chlorine and

sulphur did not present a concentration higher than the limits set by the detailed regulations. Consequently, and due to the fact that the percentage of heavy metals in the biomass bottom ashes is very low, it can be stated that the use of biomass ashes for bituminous mixtures is acceptable according to chemical criteria, without producing environmental pollution.

- The study of the surface of the biomass bottom ashes with the scanning electron microscope qualitatively showed the high specific surface area of the ashes. Furthermore, the grading of the biomass bottom ash after processing showed its suitability for use as a filler in bituminous mixtures due to its small particle size.
- The bulk density of biomass bottom ash particles is similar to that of other commercial fillers, and it can be incorporated immediately into bituminous mixtures without the need for volumetric corrections. In turn, the reduced bulk density in Kerosene corroborates the high specific surface area of biomass bottom ash, capable of absorbing a higher percentage of bitumen. It should be noted that the plasticity of biomass bottom ashes is null, probably due to their cementitious characteristics evaluated by different authors. Consequently, it can be stated that the ashes do not contain clayey particles that could cause subsequent expansivity problems.
- The processing of biomass bottom ash to obtain a marketable filler produces carbon dioxide equivalent emissions of about 40 % less than a limestone filler and about 70 % and 80 % less than the processing of lime and cement respectively. Similarly, the other environmental impacts assessed by the SimaPro software are in all cases lower for the processing of biomass bottom ash, so it can be stated that its processing has a lower environmental impact.
- Biomass bottom ashes showed acceptable compatibility with cationic bitumen emulsions at both slow and fast breaking times. This could be verified in coating or adhesion tests on bituminous mixtures with biomass bottom ash and bitumen emulsion C60B5B5 REC and C60BF3 MBA.
- Cold in-place recycling with bitumen emulsion and biomass bottom ash is able to absorb a higher percentage of bitumen due to the higher specific surface area of the biomass bottom ash. However, this higher bitumen absorption does not lead to plastic deformations, but

increases the strength of the bituminous mix while maintaining similar physical properties to traditional mixes. Furthermore, this higher percentage of bitumen, as corroborated by different authors, is capable of providing a longer working life for the bituminous mix.

- Discontinuous grading bituminous mixtures with bitumen emulsion that incorporated biomass bottom ash as a filler showed higher bitumen absorption without producing binder drainage than mixtures with limestone or ophite filler. This higher percentage of bitumen did not produce plastic deformation, as reflected in the Marshall test, with the bituminous mix with biomass bottom ash having considerably higher Marshall stability than traditional bituminous mixes. The higher percentage of bitumen combined with the biomass bottom ash provides a higher quality mastic, capable of holding the coarse aggregate particles together and preventing fracturing of the bituminous mix. This was corroborated by the particle loss test with and without immersion.
- The economic study of the road execution of the bituminous mixes evaluated showed that the mixes incorporating biomass bottom ash had a slightly higher economic cost than traditional bituminous mixes. Nevertheless, and according to the results shown, it can be affirmed that biomass bottom ash creates a higher quality bituminous mix with greater durability over time.

It should be noted that the use of a waste as a raw material for new products produces important environmental advantages that should be taken into account for the development of a new circular economy. Among these advantages, it can be stated that the use of a waste avoids the extraction of new raw materials; on the other hand, it provides a solution for a waste that is produced in huge quantities and is expected to increase in the coming years; and furthermore, it avoids the landfilling of the waste, decreasing the environmental impact.

Consequently, and according to the partial conclusions detailed above derived from the analysis of the results of the methodology tests, it can be stated that the use of biomass bottom ash from the combustion of almond shells and alpeorujo as an aggregate or filler in bituminous mixtures is acceptable. Moreover, bituminous mixes incorporating them develop higher mechanical strengths, compared to traditional mixes, due to their

Conclusions

higher bitumen absorption. This results in high quality, sustainable bituminous mixes with similar physical properties.

8. Líneas futuras de investigación

El desarrollo de la metodología de la presente Tesis, y el análisis de los resultados de los ensayos, conlleva la creación de nuevas hipótesis de trabajo, o lo que es lo mismo, nuevas líneas de investigación. Por ello, a continuación, se detallan algunas de las posibles líneas de investigación futura.

- Análisis ambiental de las mezclas bituminosas con cenizas de fondo de biomasa, en todo su ciclo de vida, en comparación con las mezclas bituminosas tradicionales.
- Estudio de la durabilidad, a través de ensayos de envejecimiento acelerado, de las mezclas bituminosas conformadas con cenizas de fondo de biomasa.
- Análisis del módulo de elasticidad de las mezclas bituminosas con cenizas de fondo de biomasa.
- Determinación de la resistencia a fatiga de las mezclas bituminosas conformadas con cenizas de fondo de biomasa.
- Desarrollo de mezclas bituminosas en caliente para tráfico elevados con cenizas de fondo de biomasa como filler.
- Estudio de las propiedades de las cenizas de fondo de biomasa como fertilizante agrícola.

- Caracterización química y física de las cenizas de fondo de biomasa procedentes de diversas industrias.
- Desarrollo de un sistema logístico eficiente para la valorización de las cenizas de fondo de biomasa.
- Estudio de la incorporación de las cenizas de fondo de biomasa en pavimentos de hormigón.
- Comparación de las propiedades mecánicas de las mezclas bituminosas conformadas con diferentes cenizas de fondo de biomasa.
- Evaluación de los lixiviados y la contaminación ambiental de las cenizas de fondo de biomasa más peligrosas, como las procedentes de residuos sólidos urbanos.
- Utilización de las cenizas de fondo de biomasa como activador alcalino para el desarrollo de geopolímeros.
- Realización de tramos de prueba con mezclas bituminosas que incorporan cenizas de fondo de biomasa, y evaluación de la variación de sus propiedades con el tiempo.

8. Future lines of research

The development of the methodology of this Thesis, and the analysis of the results of the tests, leads to the creation of new working hypotheses, or in other words, new lines of research. For this reason, some of the possible lines of future research are detailed below.

- Environmental analysis of bituminous mixes with biomass bottom ash, over their entire life cycle, compared to traditional bituminous mixes.
- Study of the durability, through accelerated ageing tests, of bituminous mixtures made with biomass bottom ash.
- Analysis of the modulus of elasticity of bituminous mixtures with biomass bottom ash.
- Determination of the fatigue strength of bituminous mixtures made with biomass bottom ash.
- Development of hot mix asphalt for high traffic with biomass bottom ash as filler.
- Study of the properties of biomass bottom ash as an agricultural fertiliser.
- Chemical and physical characterisation of biomass bottom ashes from various industries.

- Development of an efficient logistics system for the valorisation of biomass bottom ashes.
- Study of the incorporation of biomass bottom ash in concrete pavements.
- Comparison of the mechanical properties of bituminous mixtures conformed using different biomass bottom ashes.
- Assessment of leachate and environmental contamination of the most hazardous biomass bottom ashes, such as those from municipal solid waste.
- Use of biomass bottom ash as an alkaline activator for geopolymer development.
- Performance of road test sections with bituminous mixes incorporating biomass bottom ashes, and evaluation of the variation of their properties over time.

