

# Determinación del valor de sorción de azul de metileno para fillers mediante la técnica de espectrofotometría visible.

## Determination of sorption of methylene blue through visible spectrophotometry.

### INFORMACIÓN DEL ARTÍCULO

Historial del  
artículo:

Recibido  
11-04-2016  
Aceptado  
21-06-2016  
Publicado  
20-11-2016

Palabras Clave:  
Sorción  
Azul de metileno  
Espectrofotometría  
UV/VIS

Article history:

Received  
11-04-2016  
Accepted  
21-06-2016  
Available  
20-11-2016

Keywords:  
Sorption  
Methylene blue  
Visible  
spectrophotometry

Alvaro Muñoz<sup>1</sup>, Rey Adame<sup>1</sup>, Pedro Limón<sup>1</sup>, Israel Sandoval<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Lasfalto S. de R. L. Grupo Surfax, Zapopan, Jalisco, México  
alvaro.munoz@lasfalto.com.mx, teléfono: +52 33 3684 7304 ext 134

### Resumen

La durabilidad y flexibilidad de una mezcla asfáltica en caliente se ve afectada en gran medida por la calidad del polvo mineral que pasa la malla n° 200 (filler) y que participa de entre un 3 % y 12 % con respecto al peso de la mezcla, uno de los parámetros que afecta tales factores es la calidad del material. Por ello, en este artículo, se tiene como objetivo proponer una metodología alternativa a la existente en México para medir la capacidad de sorción de un filler mediante la técnica de espectrofotometría visible. Además, se hace un análisis a polvos minerales de diferente calidad y características en las que se demuestra una mejor repetibilidad y mejor precisión con respecto al método tradicional. Por lo que es factible implementar la metodología aquí propuesta en la normativa y practica mexicana.

### Abstract

The durability and flexibility of a hot mix is largely affected by the quality of the mineral powder that pass the 200 mesh (filler), and take part from 3 to 12% based on the weight of the mixture. One of the parameters affecting such factors is the quality of the material. Therefore, this article aims to propose an alternative methodology in Mexico for measuring sorption capacity of a filler by visible spectrophotometry. In addition, an analysis is made in mineral powders of different quality and features in a better repeatability and demonstrated better accuracy compared with the traditional method. So, it is feasible to implement the proposed methodology proposed here in the Mexican legislation and practice

## 1. Introducción.

Actualmente en México el uso de materiales que cumplan con los parámetros y especificaciones requeridas en la fabricación de mezclas asfálticas ha ido tomando mayor importancia. El uso de equipos y técnicas que evalúen de una manera más eficiente y precisa los materiales de construcción de carreteras ha sido el objetivo de los profesionales, organismos gubernamentales y de las empresas constructoras dedicadas a este rubro. En cuanto al uso específico y calidad de los agregados pétreos como principales componentes existe actualmente la norma de la Secretaría de Comunicaciones y Transportes (SCT), además de las recomendaciones del protocolo AMAAC (Asociación Mexicana del Asfalto A. C.), sin embargo, el material que pasa la malla No. 200 conocido como polvo mineral (filler), presenta métodos de prueba inconsistentes y susceptibles a confusiones y errores que podrían ser trascendentales en el que un material apruebe o no el parámetro de azul de metileno requerido por la SCT y la AMAAC o más grave aún, que su desempeño en campo no sea el adecuado. El polvo mineral aporta a la mezcla asfáltica propiedades como: viscosidad, impermeabilidad, flexibilidad y resistencia (propiedades adquiridas en conjunto con el asfalto, mástico). Dentro de la metodología de diseño de mezclas asfálticas en México, el material que pasa la malla número 200 (75  $\mu\text{m}$ ) puede llegar a ocupar desde un 2 % hasta un 12 % en peso de la mezcla, es por eso que el contar con filler de buena calidad que aporte características benéficas en el desempeño es trascendental. Gracias a estudios se ha determinado que altos valores de azul de metileno para un tipo de agregado a usarse en una mezcla asfáltica resultan en una mezcla con alta susceptibilidad al efecto del agua, además mezclas con altas deformaciones y bajas energías de fractura.

Actualmente, uno de los métodos más utilizados en la industria para caracterizar el polvo mineral es la prueba de azul de metileno (AM) la cual se utiliza para estimar el grado de reactividad en presencia de agua del filler, esta prueba se basa en cuantificar la capacidad de sorción del filler midiendo la cantidad de azul de metileno necesario para cubrir su superficie total (interna y externa). Químicamente, el azul de metileno, identificado con la fórmula empírica  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{SCl}$ , es un polvo que al mezclarse con agua se comporta como un colorante catiónico, por lo tanto, esta técnica de azul de metileno está basada en dos principios fundamentales:

- El fenómeno de intercambio iónico entre los cationes intercambiables de los fillers y los cationes del AM dispersos en el medio acuoso.
- La adsorción y absorción física de las moléculas de AM en la superficie externa e interna del filler.

La capacidad de sorción está definida por la naturaleza de la matriz rocosa del agregado del cual proviene el filler, aunque dicha capacidad aumenta en función de la superficie específica y de la carga eléctrica superficial del material. Entonces, la prueba de azul de metileno se relaciona con la capacidad del filler de sorber agua y aumentar su volumen.

Basados en este principio se han desarrollado distintas técnicas de prueba usando AM, siendo la más utilizada por su simplicidad, la prueba con papel filtro. En México, esta técnica está establecida por la Recomendación AMAAC RA-05/2008, basada en la norma M-MMP-4-04-014/09 de la Secretaría de Comunicaciones y Transportes. Dicha técnica consiste en disolver AM en agua destilada con concentración conocida y colocar dicha solución en una bureta de 50mL; así mismo se pesa una masa conocida de filler, se agita y se suspende en agua en un vaso de precipitados. Se adiciona la solución de AM gota por gota, posteriormente, después de cada gota se remueve una gota de la suspensión y se coloca en el papel filtro. La prueba continúa hasta la formación de un halo color azul claro alrededor de la gota, reportando como miligramos de AM por cada gramo de filler. Este método indica una evaluación semicuantitativa de la reactividad de los fillers; así como indicaciones cualitativas del tipo de mineral contenido en dichos fillers. Sin embargo, esta metodología muestra resultados subjetivos, poco precisos y con una alta incertidumbre, ya que la determinación del punto final depende del criterio del analista, por lo que podría resultar difícil llegar a un acuerdo en valores cercanos a los límites especificados y por lo tanto podría resultar trascendental en el que un polvo mineral apruebe o no.

Debido a la alta subjetividad que presenta la prueba de azul de metileno, en este trabajo se propone una metodología alternativa para determinar la capacidad de sorción de AM para fillers mediante espectrofotometría visible, mediante el cual se pretende demostrar la objetividad, repetitividad y reproducibilidad de dicho método y de esta forma colaborar para el control de calidad y construcción de los pavimentos flexibles.

## 2. Objetivos.

Proponer una metodología alternativa para determinar la capacidad de sorción de AM para fillers mediante espectrofotometría visible y demostrar su repetitividad, reproducibilidad y precisión.



en una solución de AM a una concentración inicial de 100 mg/l. Es así, que mediante esta información se establecieron las condiciones de prueba y se tuvo un proceso del método desarrollado de la siguiente manera: se prepara 1 litro de solución de AM a una concentración de 100 mg/l el cual se almacena dentro de un envase de polipropileno, se toman 100 ml de solución y se vierten en un vaso de precipitados, después se procede a la agitación de la solución a una velocidad de entre 400 rpm y 500 rpm. Inmediatamente se añaden 0.1 g de filler y se empieza a contabilizar el tiempo de sorción. Se toman 300 µl de muestra de la suspensión cada 15 minutos en un tubo y se adicionan 10 ml de agua destilada. Se centrifuga durante 4 minutos a 4000 rpm para separar el filler. Se lee la muestra en un espectrofotómetro UV/visible a una longitud de onda de 664 nm. Todas las muestras tomadas se realizaron por triplicado. La mayor absorbancia del azul de metileno en forma monomérica se alcanza a una longitud de onda de 664 nm. [1]

En lo que respecta a la repetibilidad y reproducibilidad, una vez que se establecieron las condiciones y procedimiento de la prueba se procedió a validar el método. Para este objetivo se realizó la prueba de azul de metileno con el método propuesto en este trabajo con el que se analizaron los 4 polvos minerales disponibles en las que además se tuvo la participación de dos técnicos laboratoristas con el objeto de tener un análisis y comparación de resultados más completo.

Se realizó un análisis de los resultados de cada analista y se determinó la desviación estándar de dichas mediciones. Así mismo, se compararon los resultados entre ambos analistas.

#### 4. Resultados

Para el estudio de los resultados obtenidos para cada tipo de filler se comparó la prueba de azul de metileno con el uso de papel filtro (método convencional), contra la de espectrofotometría visible (método propuesto), con el objeto de detectar posibles diferencias entre ambos métodos, además de comprobar la repetibilidad y reproducibilidad del método por espectrofotometría.

En la figura 4 se observa que la sorción del azul de metileno para filler de naturaleza arcillosa alcanza el equilibrio a los 60 minutos, mientras que para materiales que pasan la malla n° 200 no arcillosos se alcanza su equilibrio en apenas 30 minutos, tiempo en el que inmediatamente después se puede llevar a cabo la lectura de espectrofotometría. Sin embargo, podremos definir como un tiempo máximo de saturación de filler de 60 minutos, tiempo para el cual las arcillas ya han sido saturadas (caso más extremo), además de que el uso de arcillas en la industria del asfalto y la pavimentación es

limitado.

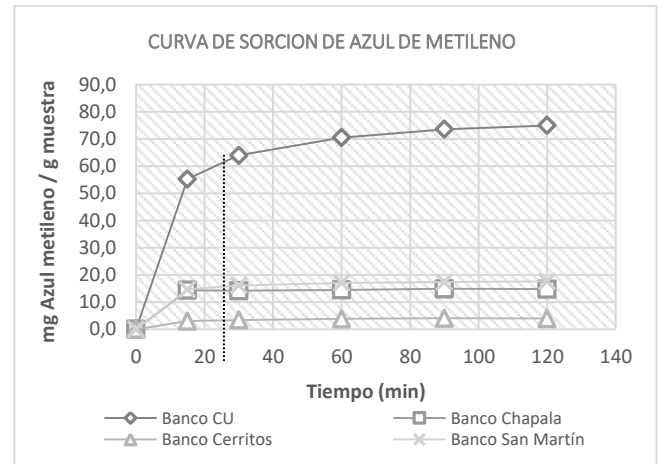


Figura 4.- Absorción de AM con respecto al tiempo: A) Banco CU, B) Banco San Martín, C) Banco Chapala y D) Banco Cerritos.

Por otra parte, En la tabla 2 se presenta un análisis entre dos laboratoristas en el ensayo clásico de azul de metileno en el que se observa que en 2 de los 4 bancos analizados se presentan diferencias entre la determinación del valor resultante del ensayo. Además, para este caso, el tener resultados por duplicado puede no ser significativo debido a la subjetividad de la prueba por lo que solo se realizó una prueba por cada azul de metileno y analista.

Tabla 2.- Comparación de resultados entre 2 analistas para la prueba de azul de metileno mediante el método clásico.

Filler	mg AM / filler Método clásico Analista A	mg AM / filler Método clásico Analista B	DER entre analistas
Banco CU	72	74	1.41
Banco Chapala	17	17	0.00
Banco San Martín	20	20	0.00
Banco Cerritos	4	2	1.41

Para el caso de la repetibilidad y reproducibilidad en el ensayo de espectrofotometría se presentaron excelentes resultados en el que se demuestra la validez del ensayo, además se muestra la poca variación entre los resultados obtenidos por laboratoristas diferentes.

Tabla 3.- Comparación de resultados entre 2 analistas para la prueba de azul de metileno mediante espectrofotometría UV/ visible.

Filler	mg AM / filler Analista A	DER Analista A	mg AM / filler Analista B	DER Analista B	DER entre analistas
Banco CU	70.42	0.34	70.67	1.22	0.76
Banco Chapala	15.07	2.12	15.10	1.27	1.43
Banco San Martín	17.88	1.65	17.67	0.99	1.30
Banco Cerritos	3.79	2.30	3.73	1.99	2.03

Así mismo, como se muestra en la tabla 4, se observa una desviación relativa estándar menor al 3% tanto en las mediciones de cada analista como entre ambos analistas, demostrando que el método es repetible y reproducible.

Tabla 4.- Comparación de resultados de la prueba de azul de metileno para diversos fillers obtenidos mediante el método innovador y el clásico.

Filler	mg AM / filler Método innovador	mg AM / filler Método clásico	Diferencia (%)
Banco CU	70.55	72	2.06
Banco Chapala	15.09	17	12.69
Banco San Martín	17.78	20	12.52
Banco Cerritos	3.76	4	6.38

En el primer filler, como se observa en la tabla 3, los resultados de ambos métodos presentan valores de azul de metileno similares. Para las demás muestras que presentan diferencia entre el método innovador, por espectrofotometría, y el método de azul de metileno tradicional de hasta un 12 % demostrando así que el método de espectrofotometría presenta menor variación y mayor exactitud que el método desarrollado con papel filtro. Una de las principales razones por las que el método innovador es mucho más exacto es porque se utiliza una solución de azul de metileno muy diluida lo cual garantiza una superficie específica extensa, la presencia de monómeros y dímeros del colorante que son sorbidos por el mismo filler el cual presenta una superficie específica extensa y poros relativamente pequeños hasta lograr su saturación externa y superficial. Por otra parte, para el método clásico se utiliza una solución con alta concentración de azul de metileno la cual promueve la aglomeración o formación de complejos entre las moléculas del colorante que son sorbidos por el filler lo que puede favorecer la formación de capas alrededor de este, incluso cuando se supera su capacidad de sorción. El método analítico innovador nos permite calcular la concentración de azul de metileno

remanente en la solución después de haber transcurrido un determinado tiempo comparándose con la concentración inicial previa a la incorporación del filler, la cual se calcula por diferencia de concentraciones en miligramos de azul de metileno adsorbido por cada gramo de filler y se obtiene su capacidad de sorción. Para el método del papel filtro es necesario encontrar la formación de un halo de color azul y que este sea estable conforme transcurre el tiempo de prueba al aplicar una gota de la solución de AM en el papel filtro por lo que además su interpretación es subjetiva y depende del criterio particular del analista.

## 5. Conclusiones

La infraestructura carretera es el motor del desarrollo socio-económico de las naciones, por lo tanto, es fundamental contar con pavimentos que permitan una circulación segura, rápida, cómoda y que generen costos de operación bajos.

Necesitamos métodos más sencillos y confiables que garanticen una adecuada selección de los materiales empleados en la construcción.

Es por eso que se desarrolló un nuevo método analítico con el objetivo de determinar la sorción de azul de metileno para el polvo que pasa la malla n° 200 utilizado en las mezclas asfálticas y que se basa principalmente en la espectrofotometría visible, proceso en el que se establecieron como condiciones de prueba:

- 100 ml de solución de azul de metileno
- 0.1 g de filler
- 1 hora de agitación y 4 minutos centrifugación de muestras y,
- 664 nm lectura de longitud de onda

Este método demostró ser eficaz para determinar la reactividad de los fillers utilizados en mezclas asfálticas en presencia de agua, es por eso que se presenta como un método alternativo que ayuda a la correcta caracterización del polvo mineral y a la restricción en el uso de materiales de mala calidad. Además, resulta ser un procedimiento sencillo por lo que se presenta como una alternativa al método tradicional del papel filtro y así garantizar la medición de características de una manera más precisa. De esta forma se garantiza el uso de polvos minerales de buena calidad y de la detección de materiales inapropiados para la construcción de carreteras por lo que además se concluye que es un procedimiento y metodología validada para tales fines.

## 6. Bibliografía.

- [1] Bergmann, K., & O'Konski, C. T. (1963). A spectroscopic study of methylene blue monomer, dimer, and complexes with montmorillonite. *J. Phys. Chem.*, 67(10), 2169–2177.
- [2] Chiappone, A., Marelo, S., Scavia, C., & Setti, M. (2004). Clay mineral characterization through the methylene blue test: comparison with other experimental techniques and applications of the method. *Canadian Geotechnical Journal.*, 41(6), 1168-1178.
- [3] Gürses, A., Doğarc, Ç., Yalçına, M., Açıkyıldıza, M., Bayraka, R., & Karacab, S. (2006). The adsorption kinetics of the cationic dye, methylene blue, onto clay. *Journal of Hazardous Materials*, 131(1-3), 217-228.
- [4] Sandoval, N., Alvarez, L., & Alarcon, I. (2011). Estudio del efecto del tipo de filler en las propiedades reológicas del

"mástico". VII séptimo Congreso Mexicano del asfalto.

- [5] Secretaría de Comunicaciones y Transporte. (2009). M-MMP-4-04-014/09. Azul de metileno de materiales pétreos para mezclas asfálticas.
- [6] Solaimanian, M., Harvey, J., Tahmoressi, M., & Tandon, V. (2003). Test methods to predict moisture sensitivity of hot-mix asphalt pavements. *Moisture Sensitivity of Asphalt Pavements* (págs. 77-110.). San Diego California: Transportation Research Board.
- [7] Turkoz, M., & Tosun, H. (2011). The use of methylene blue test for predicting swell parameters of natural clay soils. *Scientific Research and Essays*, 6, 1780-1792.
- [8] Ultraviolet-visible spectroscopy. (02 de Abril de 2016). Obtenido de Wikipedia: [https://en.wikipedia.org/wiki/Ultraviolet%E2%80%93visible\\_spectroscopy](https://en.wikipedia.org/wiki/Ultraviolet%E2%80%93visible_spectroscopy)