

IAG365-02-2013
DETERMINACIÓN DEL VALOR DE SORCIÓN DE AZUL DE METILENO
PARA FILLERS MEDIANTE ESPECTROFOTOMETRIA VISIBLE
DETERMINAÇÃO DA SORÇÃO VALOR DO PAR AZUL DE METILENO

Álvaro Muñoz
alvaro.munoz@lasfalto.com.mx
Daniela Alcántara
Fulgencio Noh Pat
Israel Sandoval
Lasfalto S.R.L de C.V. Zapopan, Jalisco, México

Ignacio Cremades
Surfax S.A. de C.V. Zapopan, Jalisco, México

Resumen

En la industria del asfalto se realiza la prueba de azul de metileno para estimar el grado de reactividad de fillers en presencia de agua. Dicha prueba se basa en la formación de un halo color azul que es estable conforme transcurre el tiempo indicando la saturación del filler con el colorante. Sin embargo los resultados obtenidos mediante esta prueba son subjetivos y poco confiables ya que depende del criterio del analista. Como una alternativa a esta prueba se desarrolló un método analítico que fuera más confiable y objetivo que el método clásico, y debido a la presencia de un grupo cromóforo en el azul de metileno se optó por la espectrofotometría visible. Se utilizaron 4 fillers de diferente naturaleza, con morfología, mineralogía y tamaño de partícula caracterizados, como objeto de estudio. Se establecieron las condiciones para la nueva metodología y se determinó la capacidad de sorción de azul de metileno de los fillers problema mediante el método innovador y el método clásico y se compararon los resultados. El método innovador presenta una buena repetibilidad y reproducibilidad (desviación estándar relativa <3%) en su ejecución, además que se obtienen resultados más precisos y confiables que el clásico, el cual muestra una diferencia en las mediciones hasta del 66% con respecto al innovador. Con este método se pretende que los valores obtenidos sean un reflejo más cercano del comportamiento de los fillers en aplicaciones de campo.

Resumo

Na indústria do asfalto converte o teste do azul de metileno para estimar o grau de reactividade dos agentes de enchimento em presença de água. O referido ensaio baseia-se na formação de um halo azul que é estável ao longo do tempo indicando saturação de enchimento com coloração. No entanto, os resultados obtidos por este ensaio são subjetivas e não confiável, uma vez que fica ao critério do analista. Como uma alternativa a este ensaio foi desenvolvido um método analítico para ser mais fiável e objectivo do que o método clássico, e em virtude da presença de um cromóforo no azul de metileno foi escolhido espectrofotometria de visível. Foram utilizados quatro cargas de natureza diferente, morfologia, mineralogia e granulometria caracterizado como um objeto de estudo. Foram estabelecidas condições para a nova metodologia e determinou a capacidade de absorção de azul de metileno problema fillers por método inovador eo método clássico e compararam os resultados. O método inovador tem boa repetibilidade e reprodutibilidade (desvio padrão relativo <3%), em execução, e que os resultados são mais precisos e de confiança do que o clássico, que mostra a diferença nas medições de até 66% a partir da inovadora. Com este método, pretende-se que os valores obtidos são um reflexo

comportamento enchimentos mais próximo, em aplicações no campo.

INTRODUCCIÓN

La prueba de azul de metileno (AM) es utilizada en la industria del asfalto para estimar el grado de reactividad en presencia de agua de fillers (malla 200), contenidos en los materiales pétreos para mezclas asfálticas. Esta prueba se basa en cuantificar la capacidad de sorción del filler midiendo la cantidad de AM necesario para cubrir su superficie total (interna y externa). El azul de metileno en polvo se comporta como un colorante catiónico al mezclarse con agua y es identificado con la fórmula empírica $C_{16}H_{18}N_3SCl$. La técnica de la prueba se basa en 2 principios:

- 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 de cada filler depende de su naturaleza, aunque dicha capacidad aumenta en función de la superficie específica y la carga de éstos. Esta prueba 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 y efectividad, la prueba con papel filtro. En México, esta técnica está establecida por la Recomendación AMAAC 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; así mismo se pesa una conocida masa de filler, se agita y se suspende en un vaso de precipitados. Se adiciona la solución de AM gota por gota y 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 semi-cuantitativa 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 alta incertidumbre, ya que la interpretación de dichos resultados depende del criterio del analista. Debido a la poca confiabilidad de los resultados obtenidos mediante esta prueba y que el azul de metileno presenta un grupo cromóforo (grupo funcional capaz de absorber la luz visible) por dar un tono azul, se ha propuesto determinar la capacidad de sorción de AM para fillers mediante espectrofotometría visible, demostrando la objetividad, la confiabilidad y la exactitud de dicho método. Este estudio tiene la finalidad de proponer un método analítico innovador y sencillo para la utilización en la industria del asfalto.

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Longitud de onda

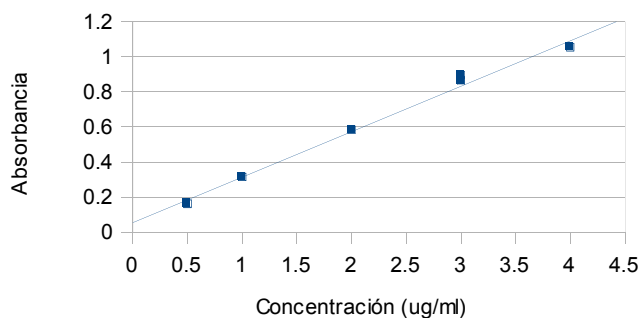
De acuerdo a Bergmann y O'Konski (1963), la mayor absorbancia del azul de metileno en forma monomérica se alcanza a una longitud de onda de 664 nm.

Linealidad del método

Se preparó una solución estándar 100 mg/L de AM grado reactivo (82,8% base húmeda) y se realizaron

diluciones hasta tener un rango de concentraciones cuya absorbancias a 664 nm fueran mayor a 0.1 y menor a 1. En la Figura 1 se puede observar la curva de calibración realizada con las concentraciones utilizadas (0,5, 1, 2, 3, 4 y 5 $\mu\text{g/ml}$). Se obtuvo un coeficiente de determinación de 0.992. Todas las soluciones de azul de metileno se almacenaron en contenedores de polipropileno como lo sugieren Bergmann y O'Konski (1963) para evitar adsorción del colorante en el vidrio.

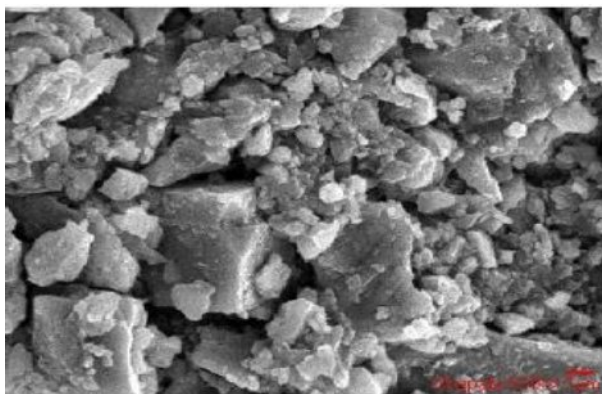
Figura 1. Curva de calibración de azul de metileno



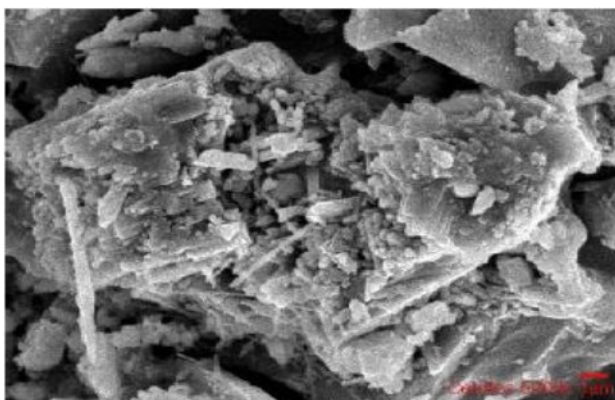
Fillers

Se seleccionaron fillers de 4 diferentes bancos: Chapala, San Martín, Cerritos y CU, los cuales han sido caracterizados previamente, con respecto a su mineralogía, su morfología por microscopía electrónica de barrido y su distribución de tamaño de partícula, expresado en percentil 50:

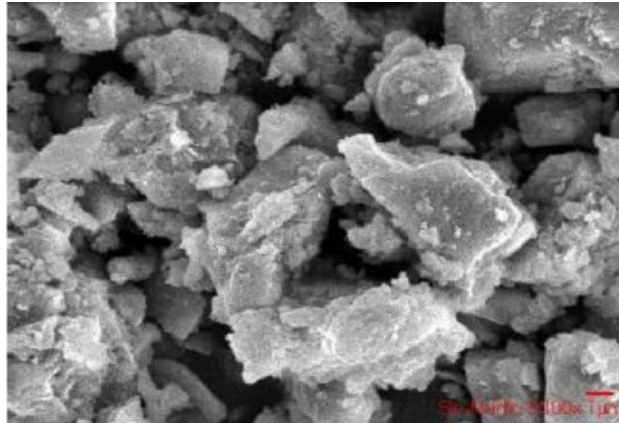
Fotografía 1. Filler: Banco Chapala. Mineralogía: Basalto. Percentil 50: 17,88 μm



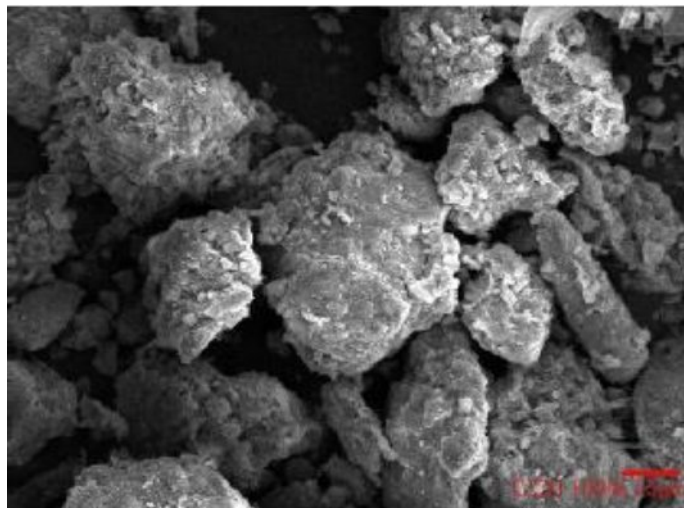
Fotografía 2. Filler: Banco San Martín. Mineralogía: Mixto. Percentil 50: 29,00 μm



Fotografía 3. Filler: Banco Cerritos. Mineralogía: Tezontle. Percentil 50: 47,33 μm



Fotografía 4. Filler: Banco CU. Mineralogía: Arcilla. Percentil 50: 40,22 μm



Sorción de azul de metileno por el filler

Una vez realizada la curva de calibración, se prosiguió a desarrollar un método para determinar la capacidad de sorción de AM de los fillers. A. Gürses et al (2005) estudiaron las cinéticas de adsorción de azul de metileno en presencia de un filler, en su caso arcilla, y determinaron que el equilibrio de sorción se alcanza aproximadamente a los 60 minutos de agregar el filler en una solución de AM a concentración inicial de 100 mg/L. Por lo que con la información previa se establecieron las condiciones del método y se realizó la metodología de la siguiente manera: Se prepara 1 L de solución de AM a una concentración de 100 mg/L y se almacena en un envase de polipropileno. Se toman 100 ml de solución y se vierten en un vaso de precipitados; se comienza la agitación de la solución a una velocidad entre 400 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. Se lee la muestra en un espectrofotómetro visible modelo 722 a una longitud de onda de 664 nm. Todas las muestras tomadas se realizaron por duplicado.

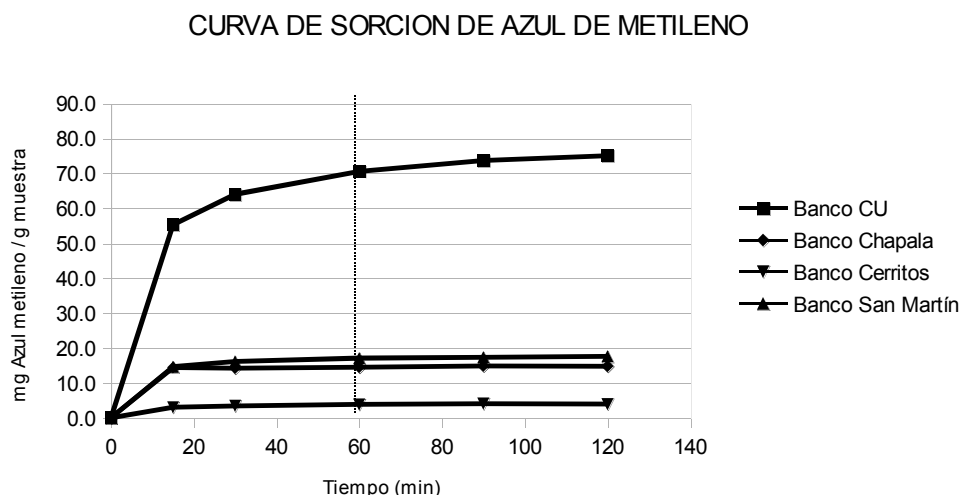
Repetibilidad y reproducibilidad

Una vez establecido las condiciones del método se prosiguió a validar el método por medio de su reproducibilidad y repetibilidad. Para eso se realizó la prueba de azul de metileno con el método innovador para los 4 fillers con las condiciones previamente mencionadas, los cuales fueron realizados por 2 analistas distintos. 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.

RESULTADOS

Los resultados, como se muestran en la Figura 2, muestran que la sorción de azul de metileno para fillers arcillosos (Banco CU) alcanza un equilibrio a los 60 min, mientras que los fillers no arcillosos (Banco Cerritos y Chapala) lo alcanzan a los 30 minutos. En el caso del Banco San Martín, que no es un filler de una mineralogía definida, logra el equilibrio al mismo tiempo que los fillers no arcillosos.

**Figura 2. Absorción de AM con respecto al tiempo:
A (Banco CU), B (Banco San Martín), C (Banco Chapala) y D (Banco Cerritos)**



Así mismo, como se muestra en la Tabla 1, 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 1. Comparación de resultados entre 2 analistas distintos para la prueba de azul de metileno mediante espectrofotometría 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	17.9	1.7	17.7	1.0	1.3
Banco Cerritos	3.8	2.3	3.7	2.0	2.0

DISCUSIÓN

Este estudio se realizó con la finalidad de encontrar un método que brindara resultados más exactos, precisos y confiables, el cual pudiese ser una alternativa al método utilizado actualmente con papel filtro, especificado en la Recomendación AMAAC 05/2008, basada en la norma M-MMP-4-04-014/09 de la Secretaría de Comunicaciones y Transportes, debido a que los resultados de dicho método son subjetivos y no siempre son reflejo de lo que sucede en campo al realizar mezclas asfálticas. Se realizó una comparación de resultados entre los fillers antes mencionados, así como de fillers de otros bancos utilizando tanto el método espectrofotométrico y el del papel filtro, como se observa en la Tabla 2.

Tabla 2. 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
Banco GAT	>94.55	34	>64.04
Banco GAR	>94.55	32	>66.16

Puede observarse que sólo en el caso del filler correspondiente al Banco CU los resultados de ambos métodos son iguales, sin embargo para los demás fillers los resultados obtenidos por el método clásico difieren con respecto al innovador hasta mayor a un 66%, mostrando que el método espectrofotométrico es más confiable y exacto que el método del papel filtro. Esta diferencia tan grande en el caso de los Bancos GAT y GAR puede explicarse debido a que en el método innovador se utiliza una solución de azul de metileno muy diluido, garantizando la presencia de monómeros y dímeros del colorante que son sorbidos por un filler que tiene una superficie específica extensa y poros relativamente pequeños hasta lograr su saturación interna y superficial. Sin embargo en el método clásico se utiliza una solución muy concentrada de azul de metileno favoreciendo la aglomeración o

formación de complejos entre las moléculas del colorante que son sorbidos por el mismo filler y que pueden formar multicapas alrededor de éste, incluso superando su capacidad de sorción. El método analítico innovador permite calcular la concentración de azul de metileno remanente en la solución después de haber transcurrido un determinado tiempo y se compara con la concentración inicial, previa a la incorporación del filler. Por diferencia de concentraciones se calcula la cantidad, en miligramos, de AM adsorbido por cada gramo de filler y se obtiene su capacidad de sorción. En cambio en el método del papel filtro se debe esperar que se forme un halo de color azul y que sea estable conforme transcurre el tiempo al aplicar una gota de la solución de AM en el papel filtro y su interpretación puede ser subjetiva, ya que depende del criterio del analista.

CONCLUSIONES

Se desarrolló un nuevo método analítico para determinar la capacidad de sorción de azul de metileno en fillers utilizados para mezclas asfálticas, basado en el principio de espectrofotometría visible, estableciendo las siguientes condiciones: 100 ml de una solución de azul de metileno, 0,1 g de filler, 1 hora de agitación, dilución y centrifugación de muestras y lectura a una longitud de onda de 664 nm. La determinación de la capacidad de absorción de azul de metileno mediante espectrofotometría visible garantiza ser un método eficaz y necesario para determinar la reactividad de los fillers utilizados en mezclas asfálticas en presencia de agua, debido a su sencillez, rapidez y confiabilidad. Este método pretende ser una alternativa al método del papel filtro debido a que en la industria del asfalto es una necesidad tener valores más exactos que sean reflejo de lo que sucede en aplicaciones de campo.

REFERENCIAS

Turkoz M. and Tosun H. 2011. The use of methylene blue test for predicting swell parameters of natural clay soils. Scientific Research and Essays. Vol 6, p. 1780-1792

Solaimanian M., Harvey J., Tahmoressi M., and Tandon V. 2003. Test methods to predict moisture sensitivity of hot-mix asphalt pavements. Moisture Sensitivity of Asphalt Pavements - A National Seminar, p. 77-110. Transportation Research Board. San Diego, California.

Chiappone A., Marelllo S., Scavia C. and Setti M. 2004. Clay mineral characterization through the methylene blue test: comparison with other experimental techniques and applications of the method. Canadian Geotechnical Journal. Vol. 41, Number 6, p. 1168-1178

Bergmann, K. and O'Konski, C. T. 1963. A spectroscopic study of methylene blue monomer, dimer, and complexes with montmorillonite. J. Phys. Chem. 67, 2169-2177.

Secretaría de Comunicaciones y Transporte, 2009. M-MMP-4-04-014/09. Azul de metileno de materiales pétreos para mezclas asfálticas.

A. Gürses, Ç. Dogar, M. Yalçın. 2005. The adsorption kinetics of the cationic dye, methylene blue, onto clay. Ataturk University. Erzurum, Turkey.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo prestado para la realización de este estudio a:

Dr. Jorge Alarcón Ibarra e Ing. Mario Francisco Álvarez Loya, por facilitarnos los materiales y realizar los estudios morfológico y granulométrico de los fillers.

Dr. Pedro Limón Covarrubias por la asesoría brindada.