



ORGANO OFICIAL

DE LA

ASOCIACION

ESTUDIANTES DE Q. Y FARMACIA

AÑO V

MONTEVIDEO, DICIEMBRE DE 1933
(URUGUAY)

N.º 4

Girola



La viscosidad y sus aplicaciones farmacológicas

(Estudio teórico-experimental, efectuados por los alumnos del Curso de 1933, bajo la dirección del Prof. Agregado y Jefe de Laboratorio, Químico Farmacéutico B. Renom Ylla.)

Justificación del presente ensayo

El curso recientemente clausurado, es el primero en que los Profs. Agregados, han ostentado además los cargos de Jefes de Laboratorios respectivos, cuyas funciones no habían sido articuladas, pese a los encomiables esfuerzos realizados por las autoridades, en el sentido de elaborar una reglamentación perfecta.

Considerando que el verdadero Profesor, no es el funcionario simplemente autómatas de las disposiciones vigentes, sino más bien el órgano vivo de la enseñanza, creímos de nuestro deber, aprovechar la libertad que nos ofrecía, por este año, la ausencia de una reglamentación formal, para ensayar una de las múltiples facetas involucradas en la orientación que tuvimos el honor de sustentar, al evacuar la consulta que a este respecto fué dirigida al personal docente por el H. Consejo de la Facultad, orientación de la que viene a ser el presente estudio apenas un ligero escaqueo.

Tuvimos que ajustarnos en primer término al factor tiempo, para lo cual, forzoso fué, concretarnos al horario de clase preestablecido para el desarrollo normal del curso, dado que los estudiantes eran solicitados casi permanentemente por las asignaturas que integran el plan de estudios; destinamos para ello, las últimas clases del año escolar, después de haber

recorrido el contenido de la parte del programa a nuestro cargo y eligiendo el tema precisamente dentro de los conocimientos que el estudiante debe adquirir para ser aprobado oficialmente.

Se trataba además de subordinar la labor a la concurrencia armónica, del mayor número de factores posibles, como resumen de los progresos efectuados en el desarrollo del curso, enfocando resueltamente algún problema de aplicación profesional, compatible con el carácter de la asignatura, sin descuidar el cultivo de la parte teórica, que tan necesaria es para la disciplina del espíritu.

Era de la mayor importancia, tratar de despertar la norma del criterio científico, efectuando el estudio de las mismas determinaciones experimentales en distintos productos, para discutirlos, deduciendo más tarde las respectivas conclusiones.

Quisimos, finalmente, llamar la atención del estudiante, en una disciplina generalmente descuidada, y que sin embargo aparece cada vez más útil y necesaria, entre las que constituyen, la raigambre de toda personalidad técnico-científica; nos referimos a la adecuada utilización de la bibliografía; de aquí el interés de las citas que figuran en el presente estudio.

Son tantos, en efecto, los temas que el Profesor debe abordar al cumplir con las exigencias del programa, sobre todo en el ciclo de estudios profesionales, que se ve

en la perentoria necesidad de presentar el resumen de cada uno y aconsejar el uso de textos, generalmente obras de conjunto, en los que el estudiante recibe la sensación de que la ciencia ha llegado al período de su completa eclosión, perdiéndose así el saludable estímulo cerebral que se recoge en la lectura de las fuentes primeras de información, vale decir, monografías originales, anales, tesis, revistas, etc.

¡Cuántas ideas o investigaciones permanecen inéditas, debido a que el futuro autor desconoce los documentos bibliográficos más indispensables! o, por el contrario, publica trabajos o sigue técnicas, que ya están invalidadas por la experiencia de personalidades, cuya labor figura a lo mejor en los anaqueles de la biblioteca que está consultando, pero que ignora el método apropiado que haría fructífera su consulta.

Resultaría de gran oportunidad, que alguna oficina técnica de la Facultad, o entre los cursos de perfeccionamiento profesional que periódicamente se dictan en la misma, cumpliendo con la misión de fomento de la investigación científica, se ocuparan de esta especie de propedéutica del trabajo personal, verdadera introducción al taylorismo en la ciencia.

Hemos de anotar que la falta de preparadores de clase, nos obligó a dedicar un tiempo precioso a la preparación adecuada del material de experiencia, pero damos por bien empleadas las molestias que ello significó, como justa reciprocidad al interés demostrado por los estudiantes inscriptos, los que no solamente nos acompañaron durante el tiempo que fué necesario, sino que cumplieron en su totalidad con la exigencia voluntaria de presentar un informe detallado del trabajo realizado, que nos ha permitido formar juicio del aprovechamiento obtenido.

Generalidades. — Todo medio físicamente homogéneo, puede presentarse al estado gaseoso, líquido o sólido y adoptar

sucesivamente cualquiera de dichas modalidades, según la intensidad de las fuerzas moleculares de cohesión. Estas fuerzas de atracción entre las moléculas de un mismo cuerpo, explican, la resistencia que oponen, cuando se las quiere separar de sus vecinas y precisamente esta **resistencia, roce, o frotamiento interno**, es el que, desde la época de Newton, se denomina "Viscosidad".

Siendo una propiedad molecular, podrá aplicarse a cualquiera de los estados de agregación de la materia, lo que efectivamente han revelado las determinaciones experimentales, acusando valores muy pequeños para los gases, algo más considerables en los líquidos y extraordinariamente elevados en las dispersiones coloidales y en los sólidos.

Definición y expresión del Coeficiente de Viscosidad. — Nosotros la estudiaremos aplicada solamente al caso de los líquidos y definiremos el "Coeficiente o Índice de Viscosidad" como la fuerza necesaria para que la unidad de superficie del líquido, o sea un centímetro cuadrado, se desplace, con la velocidad de un centímetro por segundo, sobre una superficie igual, adyacente, paralela e inmóvil del mismo líquido, situada a un centímetro de distancia.

Expresando en unidades del sistema C. G. S. los distintos factores que intervienen en la anterior definición, se tiene el valor en unidades absolutas denominadas "Poises", es decir, dinas por centímetro cuadrado.

El coeficiente de viscosidad se representa generalmente por la letra "eta" del alfabeto griego; nosotros, por comodidad tipográfica, la representaremos mediante la letra **n** de nuestro alfabeto.

Métodos de medida. — Para medir el coeficiente de viscosidad de los líquidos se han ideado multitud de dispositivos, los que en definitiva pueden agruparse en los tres métodos siguientes:

1) Pasaje lento y uniforme del líquido por un tubo capilar; fenómeno regido por la ley de Poiseuille. Dispositivos de F. Vlès, Ostwald, Hess, Rothlin, Scarpa, Hol Ker, Engler, Ixómetro de Barbey, etc.

2) Desplazamiento lento y uniforme de un pequeño sólido esférico (bolita de vidrio, aluminio, porcelana, acero), en el líquido estudiado; fenómeno regido por la ley de Stokes. Dispositivos de G. Baume y E. Erckmann, Aubert y Laroche; Baille Heury, Frydender, Fischer, etc.

3) Desplazamientos lentos, medidos por un hilo o par de torsión, de dos cilindros concéntricos accionados uno mecánicamente y el otro por intermedio del líquido viscoso. Dispositivos de Lecomte de Noüy, Couette, Garrett, Stormer, Piotrouski, Michaël, Garduer, Heukeroth, etc.

Ley de Poiseuille. — Fué un problema de fisiología el que llevó a este autor al establecimiento de la ley que lleva su nombre. En su primer memoria publicada en 1835, estudia las causas del movimiento de la sangre en los vasos capilares; posteriormente, en 1842, publicó las conclusiones generales de sus clásicas experiencias, cuyo estudio minucioso ha sido recopilado conjuntamente con las teorías relativas a la viscosidad por M. Brillouin en su célebre obra "Leçons sur la viscosité des liquides et des gaz", 1907.

Por el teorema de Torricelli sabemos que la velocidad con que sale un líquido a través de un orificio de pequeño diámetro, practicado en la pared del vaso que lo contiene, es igual a la que adquiriría un móvil al caer libremente desde el nivel de la superficie libre del líquido hasta el plano horizontal que pasa por el centro del orificio. Esta velocidad disminuye de una manera extraordinaria cuando la salida se efectúa por un tubo largo y horizontal del mismo diámetro que el orificio; la causa de esta disminución, no proviene del rozamiento del líquido con las paredes del tubo de conducción, puesto que se obtienen los mismos valores ope-

rando con tubos de igual diámetro pero de distintas sustancias, en tanto que los valores difieren al operar con líquidos diferentes; en igualdad de las otras condiciones.

Se explican estos hechos, admitiendo que una débil capa de líquido, queda adherida a la superficie interna del tubo, formando una capa inmóvil, efectuándose el movimiento en el interior de este canal de paredes líquidas.

Se ejerce, pues, un frotamiento entre las moléculas que se mueven y las que forman la capa inmóvil, frotamiento que será tanto mayor, en igualdad de las otras condiciones, cuanto mayor sea la resistencia interna o viscosidad del líquido, de tal manera que podrá medirse ésta por la mayor o menor disminución de la velocidad de salida del líquido.

Operando Poiseuille con un aparato en el que hacía variar a voluntad, la longitud de los tubos capilares L , el diámetro de los mismos D , la presión soportada por el líquido P , la temperatura t , y midiendo el volumen V , de líquido salido en el tiempo T , encontró la fórmula siguiente, en la que K es una constante específica del líquido:

$$V = K \frac{P D^4 T t}{L} \quad (1)$$

Esta fórmula involucra la llamada ley de Poiseuille, cuya traducción puede enunciarse sin dificultad, relativa a la salida de los líquidos por los tubos capilares.

Investigaciones de orden matemático. — Posteriormente a los trabajos experimentales de Poiseuille, se han iniciado investigaciones de orden matemático, para deducir por el razonamiento la fórmula teórica de la viscosidad y por consiguiente los términos correctivos a introducir a la fórmula de Poiseuille.

Son clásicos los trabajos de Wiedemann, que lo llevaron a las conclusiones siguientes: La constante K de la ley de Poiseuille está vinculada a la viscosidad o coeficiente

de frotamiento interno, mediante la expresión

$$K = \frac{\tau}{128 n} \quad (2)$$

siendo $\tau = 3.1416$ y n el coeficiente definido por la ley de Newton: "el frotamiento de dos capas flúidas contiguas es proporcional al área de las superficies fro-

tantes y a la variación de velocidad $\frac{dv}{dx}$

cuando se pasa de la capa de abscisa x con velocidad v , a la capa vecina de abscisa $x + dx$ con velocidad $v + dv$; el coeficiente de proporcionalidad es una constante característica del líquido dado, es por definición la viscosidad del líquido".

La fórmula completa, sustituyendo la presión P por la columna de líquido estudiada, de altura h y de densidad d , siendo g la intensidad de la gravedad y expresando el radio del tubo en lugar del diámetro, vendrá dada a temperatura constante por la expresión:

$$n = \frac{\tau h d g r^4 t}{8 V L} \quad (3)$$

De esta fórmula deduciremos las siguientes leyes:

- 1.º El coeficiente de viscosidad de un líquido a temperatura constante es directamente proporcional a la presión, o sea al producto de la densidad por la altura.
- 2.º Es directamente proporcional a la cuarta potencia del radio del tubo.
- 3.º Es directamente proporcional al tiempo que tarda en salir un volumen determinado de líquido.
- 4.º Es inversamente proporcional a la longitud del tubo capilar.
- 5.º Es inversamente proporcional al volumen recogido en la unidad de tiempo.

Las condiciones matemáticas de la demostración imponen operar con una presión definida, un tubo rígido, rectilíneo y

horizontal; asimismo hay que tener en cuenta algunos términos correctivos para compensar las pérdidas de fuerza viva a la entrada del tubo cuando la velocidad de salida es grande y la viscosidad pequeña (Hagenbach); para tener en cuenta la energía absorbida en la formación de los torbellinos (Osborne Reynolds), dándose al efecto fórmulas más o menos complicadas. En la práctica, es preferible regular las dimensiones del tubo capilar y la altura de carga de tal manera que las causas de error precedentemente indicadas, sean despreciables; Reynolds, ha demostrado que la influencia de los torbellinos se hace sentir en el tubo, hasta una distancia igual a 120 veces el diámetro; para que prime un régimen viscoso es necesario, según el mismo autor, que se cumpla la siguiente condición:

$$\frac{r v d}{n} < 700$$

en donde r representa el radio, v la velocidad de salida, d la densidad y n la viscosidad.

Dispositivo de F. Vlès. — El Prof. de la Facultad de Estrasburgo, F. Vlès, ha ideado un dispositivo, que permite determinar la viscosidad absoluta de los líquidos con gran precisión (error máximo del 1%), toda vez que las dimensiones del aparato, así como los detalles de su construcción, han sido calculados respetando todas las exigencias de la ley de Poiseuille, es decir, que las medidas se efectúan obedeciendo a un régimen capilar. (Archives de Phys. Biol. 1924. N.º 4, pág. 239).

Se compone (fig. 1), de un tubo capilar horizontal $a a'$ de 25 cent. de longitud, cuyas extremidades penetran en los depósitos B y C. El primero comunica mediante un tubo vertical D, de 25 cent. de longitud, con un frasco de Mariotte tapado al esmeril de unos 200 c. c., en cuyo interior existe un tubo lateral unido a un aparato que regula la presión; este tubo

termina en su parte inferior por un orificio plano y horizontal *e* que se encuentra en la parte cilíndrica del frasco. El otro depósito *C* está atravesado verticalmente por un tubo de salida *F*, de 15 cent. de longitud, cuyo orificio superior plano y horizontal *G* está situado a 15 cent. por encima de la extremidad del tubo capilar; el orificio inferior sale al exterior. En los depósitos *B* y *C*, existen orificios adecua-

la temperatura de todo el sistema a régimen uniforme.

Se cumplen en tal dispositivo las leyes teóricas de Poiseuille:

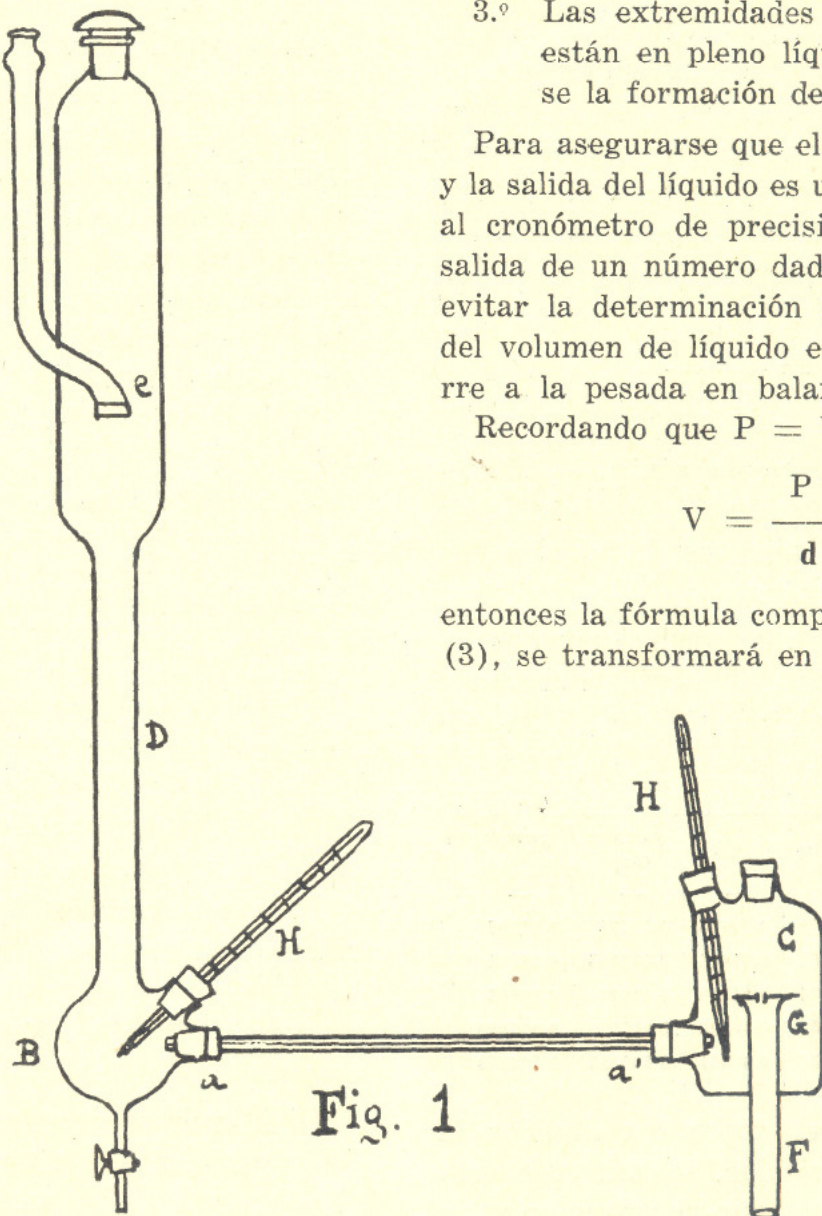
- 1.º El tubo capilar es horizontal.
- 2.º La altura de carga es constante durante las medidas y está dada por la distancia vertical de los niveles *E G*, cuyo valor *h* se determina mediante un catetómetro.
- 3.º Las extremidades del tubo capilar están en pleno líquido, eliminándose la formación de meniscos.

Para asegurarse que el régimen térmico y la salida del líquido es uniforme, se mide al cronómetro de precisión el tiempo de salida de un número dado de gotas. Para evitar la determinación siempre inexacta del volumen de líquido escurrido se recurre a la pesada en balanza de precisión.

Recordando que $P = V D$, tendremos:

$$V = \frac{P}{d}$$

entonces la fórmula completa de Poiseuille (3), se transformará en esta otra:



dos para adaptar los termómetros *H*. Todas las uniones se efectúan mediante tapones de goma. El aparato está colocado en un termóstato de aire, provisto de pies metálicos para asegurar la perfecta horizontalidad y regulado eléctricamente por medio de un reostato; un ventilador permite la renovación del aire, manteniéndose

$$n = \frac{\tau}{8} \left[\frac{h d^2 g r^4 t}{P L} \right]$$

Para un mismo tubo

$$\frac{\tau g r^4}{8 L} = C,$$

cuyo valor se determina una vez para

siempre, lo que nos da la siguiente fórmula de aplicación:

$$n = C \frac{h d^2 t}{P}$$

La densidad d , se mide al picnómetro; el radio r , al microscopio mediante el micrómetro ocular, o se hace el calibrado del tubo capilar mediante el índice de mercurio, es decir, haciendo correr una gota de mercurio a lo largo del tubo, dicha gota debe ocupar la misma longitud en las distintas posiciones si el calibrado es correcto, en cuyo caso se llena completamente el tubo de mercurio y se pesa el contenido; sabiendo que dicho peso es igual a $\pi r^2 l d$, se tiene para

$$r^2 = \frac{P}{\pi l d}$$

Influencia de la temperatura. — El coeficiente de viscosidad varía en función de la temperatura disminuyendo aquel a medida que esta aumenta.

El agua presenta las variaciones que indicamos en la tabla siguiente, extractada de la obra de Dunstan y Thole, "The viscosity of liquids".

Temperat. centig.	Poiseuille	Sprung	Slotte	Thorpe y Rodger	Bingham y White
0°	0.01776	0.01778	0.01808	0.01778	0.01797
10°	0.01309	0.01301	0.01314	0.013025	0.01301
20°	0.01008	0.01003	0.01008	0.01015	0.01006
30°	0.00803	0.00802	0.00803	0.007975	0.007998
40°	0.00653	0.00657	0.00657	0.006535	0.006563

Como no siguen todos los líquidos la misma ley de variación, se han propuesto algunos coeficientes que permiten calcular la viscosidad de un líquido a una temperatura t , conociendo la correspondiente a otra t' .

De cualquier manera la determinación debe hacerse a temperatura rigurosamente constante y conocida, utilizando termómetros de aire para las temperaturas ordinarias; por circulación de vapor cuando

debe operarse a temperaturas superiores a la ambiente y con mezclas eutécticas en constante agitación para temperaturas inferiores a la de la atmósfera. Algunos autores, como A. Wroczynski y Ph. Guye, han conseguido temperaturas muy constantes utilizando la ebullición a la presión ordinaria del anhídrido sulfuroso líquido o también criohidratos preparados por congelación de soluciones salinas diversas (Journ. Chim. Physi. 1910-8-189).

Dispositivo de W. Ostwald. — La determinación del coeficiente absoluto de viscosidad, es como acabamos de ver, una operación delicada, porque comprende varias medidas susceptibles de fácil error; existen sin embargo dispositivos, como el de Ostwald, que permiten efectuar la operación con relativa facilidad, sin sacrificar la exactitud.

Está basado en la fórmula completa de Poiseuille (3), admitiendo que para un mismo aparato los factores siguientes son constantes:

$$\frac{r h g r^4}{8 L} = K$$

Entonces para un líquido dado tendremos la expresión:

$$n = K \frac{t d}{V}$$

Para un segundo líquido, utilizando el mismo aparato se tendrá:

$$n' = K \frac{t' d'}{V'}$$

Dividiendo ordenadamente las dos igualdades podremos escribir:

$$\frac{n}{n'} = \frac{t d v'}{t' d' v}$$

De donde:

$$n = n' \frac{t d v'}{t' d' v}$$

Si efectuamos las determinaciones operando con el mismo volumen $V' = V$, y

hacemos una de las operaciones con un líquido tipo, por ejemplo el agua, cuya viscosidad absoluta n' y densidad d' y tiempo de salida en segundos t' se conoce, tendremos

$$\frac{n'}{d' t'} = K,$$

denominado constante del aparato y por lo tanto,

$$n = K d t$$

cuya interpretación nos dice que la viscosidad absoluta n de un líquido, estará dada por el producto de la constante del aparato, determinada una vez para siempre a una temperatura dada, por la densidad del líquido a dicha temperatura y por el tiempo de salida medido en segundos, también a la misma temperatura.

El viscosímetro, está formado (fig. 2), por un tubo en U, una de cuyas ramas contiene un tubo capilar A C, de unos 10 cent. de longitud con un ensanchamiento y dos índices C B, situados en la parte superior e inferior del mismo. La segunda rama, constituida por un tubo más ancho, comprende un depósito D. Todo el aparato es de vidrio.

El líquido, cuyo volumen se mide con una pipeta controlada, se introduce por el cuello E y aspirado por la otra rama, asciende hasta algo más arriba del índice C; el líquido desciende luego por la acción de la gravedad y se anota el tiempo que tarda en pasar el nivel superior desde el índice C al B.

El aparato debe estar completamente limpio y perfectamente seco al iniciar cualquier determinación; debe utilizarse un termostato que asegure una temperatura fija y constante controlada por un termómetro. La figura indica el dispositivo con termostato a circulación de vapor de éter, condensable en el refrigerante F.

Otros viscosímetros, fundados en la ley de Poiseuille. — Se diferencian entre sí por algunos detalles de construcción, que los hacen aplicables a casos especiales, co-

mo el de Hess, para la sangre; el de Barbey, adoptado por la industria francesa; el de Engler, de empleo corriente en Alemania; el de Redwood y Saybolt, usado en Inglaterra y América del Norte, etc. Mediante fórmulas empíricas puede pasarse de los valores obtenidos en un aparato a los obtenidos en otro. Véase "Algunas

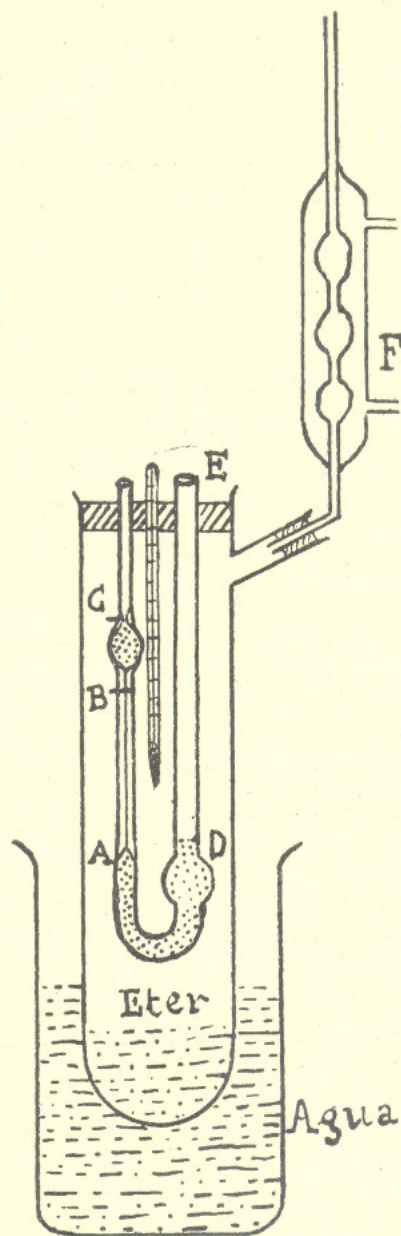


Fig. 2

constantes físicas de un preparado medicinal", por el Prof. de la Asignatura, Dr. Matías González, en la Revista "Ph", N.º 3, 1933.

Ley de G. Stokes. — Este autor estudió en 1850, valiéndose del análisis matemático, cuál sería la resistencia opuesta por

un medio de viscosidad n , al movimiento de una esfera de radio r , con velocidad v , hallando un valor igual a $6 \tau n r v$, confirmado posteriormente por la experimentación.

Consideremos, pues, una esfera que se mueve en el seno de un fluido en equilibrio; la resistencia del último frenará el movimiento, con tanta mayor intensidad cuanto mayor sea la velocidad de la esfera, y como la máxima que puede alcanzar en movimiento uniforme es la que le imprima la fuerza de la gravedad P , que tiene como expresión

$$P = \frac{4}{3} \tau r^3 (D - d) g,$$

siendo D la densidad de la esfera y d la del fluido, llegará un momento en que equilibradas las dos fuerzas, la caída se efectuará con velocidad constante. Se verificará entonces la ecuación

$$6 \tau n r v = \frac{4}{3} \tau r^3 (D - d) g$$

de donde

$$n = \frac{4/3 \tau r^3 (D - d) g}{6 \tau r v}$$

dividiendo por τr los dos términos de la fracción, tendremos:

$$n = \frac{4/3 r^2 (D - d) g}{6 v} = \frac{4 r^2 (D - d) g}{18 v} = \frac{2}{9} g r^2 \frac{D - d}{v}$$

y finalmente para una misma esfera de radio conocido

$$n = K \frac{D - d}{v}$$

Es decir, que el coeficiente de viscosidad de un fluido de densidad d , es inversamente proporcional a la velocidad de caída en régimen uniforme, de una esfera de radio y densidad conocidos, o que el coeficiente es directamente proporcional al tiempo de caída, valores que pueden ser determinados con suficiente precisión.

Todos los aparatos fundados en la precedente ley de Stokes deben satisfacer las siguientes exigencias: temperatura constante; esferas perfectas construidas con sustancias cuya densidad se conozca; ve-

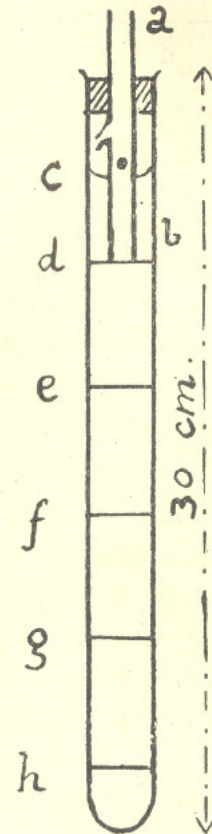


Fig. 3

locidad de caída uniforme al iniciarse las lecturas. De los muchos modelos en uso, describiremos el de Baille.

Viscosímetro de Baille. — Se compone sencillamente (fig. 3), de un tubo de vidrio, bien calibrado, de unos 2 a 3 cent. de diámetro interior y de 25 a 30 cent. de longitud. La parte superior está cerrada por un tapón de goma atravesado por un tubo de vidrio a C, de 6 a 7 cent. de longitud y de 3 a 5 mm. de diámetro interior. A lo largo del tubo existen varios índices, d, e, f, g, h , separados entre sí por distancias iguales de 5 cent.

Se llena el tubo con el líquido a examinar hasta c , y se hace coincidir la ex-

tremidad inferior del tubo a C, con el índice d.

Asegurado el equilibrio térmico del sistema, se introduce por a, una esferita de acero, vidrio, aluminio, porcelana, etc., según la naturaleza del líquido, y se acciona el cronómetro cuando coincide el pasaje de la bolita por el índice d, anotando sucesivamente los tiempos de pasaje por los índices e, f, g, h, que deben ser iguales. Como sabemos, el tiempo de caída está vinculado directamente al coeficiente de viscosidad.

Cuando hay que operar con líquidos coloreados, existen dispositivos eléctricos (Fischer), en donde la esferita al terminar su recorrido cierra el circuito y se enciende una lamparita.

Viscosímetro Lecompte de Noüy. -- El principio de este aparato y de todos los modelos comprendidos en el tercer método, tiene sus antecedentes en los estudios

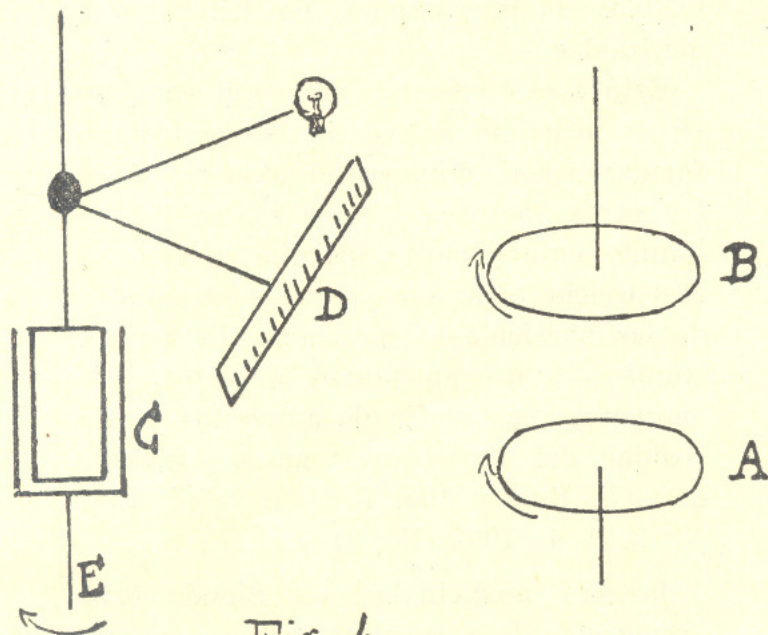


Fig. 4

clásicos de O. E. Areger, Maxwell, Coulomb, Kundt, Warburg, etc.

Consiste esencialmente en colocar en el seno del fluido cuya viscosidad se quiere determinar, un disco horizontal pulimentado (fig. 4), que puede girar alrededor de un eje vertical.

Suspendiendo mediante un hilo de torsión un segundo disco B, análogo al ante-

rior, de modo que queden paralelos entre sí, se observa que al mover el primero, adquiere también el superior un movimiento de rotación, cuyo ángulo, para una velocidad dada del disco inferior, depende de la viscosidad del medio y del par de torsión del hilo suspendido. Si se conoce la velocidad de rotación, la superficie de los discos, la distancia, el ángulo de rotación del disco superior y las características del hilo de suspensión, se puede calcular la viscosidad del medio.

Lecompte de Noüy ha ideado un viscosímetro que está constituido por dos cilindros concéntricos (fig. 4), C, separados por un espacio muy pequeño, un milímetro. El cilindro exterior gira con una velocidad constante, 12 vueltas por minuto, accionado mediante un mecanismo apropiado. El cilindro interior está suspendido por un hilo de galvanómetro, provisto de un espejito que permite medir el ángulo de rotación mediante la reflexión de un rayo luminoso sobre una escala gravada en vidrio D.

Este ángulo de rotación es sensiblemente proporcional al coeficiente de viscosidad del líquido interpuesto entre los dos cilindros.

Este modelo, permite medidas de gran precisión, con la ventaja de exigir muy poco líquido y de dar una medida en cierto modo continua de la viscosidad, puesto que la menor variación se traduce instantáneamente por una variación del ángulo de rotación.

El coeficiente de viscosidad y su importancia físico-química. -- Proporciona valores que son distintos para cada sustancia pura, lo que revela la íntima conexión existente entre el coeficiente de viscosidad y la constitución química de los cuerpos; suministra, por consiguiente, una constante físico-química de gran interés, especialmente en el terreno de la Química del Carbono, en donde pequeñas diferencias en la estructura molecular son acusadas por dicha constante.

Se ha podido constatar que en muchas series orgánicas se cumple la siguiente ley: "el logaritmo del coeficiente de viscosidad es función lineal del peso molecular, exceptuándose la serie de los ácidos grasos".

Durante mucho tiempo se ha creído que no existía ninguna relación simple entre la viscosidad de una mezcla de líquidos y la de sus constituyentes, pero si se expresan los resultados no por la viscosidad, sino por su inversa denominada fluidez, se obtienen gráficas que son sensiblemente rectas, lo que demuestra que en las mezclas de líquidos puros, indiferentes desde el punto de vista químico, las fludeces son aditivas.

Hay en cambio muchas mezclas (agua y alcohol), (agua y ácido acético), etc., que dan gráficas en forma de curvas, lo que se interpreta como asociaciones moleculares; consúltese (P. Job. "Les methodes physiques appliquees a la chimie"; A. Butaric. "Sur quelques consequences physico chimiques des mesures de viscosité". *Revue. Ge. des Sciences*, 1914-25, 425-427).

Las relaciones entre la viscosidad y el estado coloidal, las concentraciones de las soluciones, la conductibilidad de los electrolitos, etc., han sido expuestas en el interesante trabajo del Dr. Matías González, citado en otro lugar.

Para el estudio de la viscosidad en las emulsiones, se consultará el trabajo de M. Baucelin, "Compt. Rendues", 1911, t. 152, 1382-84, en el que se verá una aplicación para la determinación de la constante N de Avogadro.

Existen evidentes relaciones entre la viscosidad del suero sanguíneo y los estados fisio-patológicos, cuya significación ha sido estudiada por numerosos autores, entre otros: E. H. Fishberg, "Jour. biol. chemi." 1930, 85-465.

Son innumerables las aplicaciones de la viscosidad a la industria y a la Bromatología, siendo la determinación de dicha

constante el motivo de variados métodos analíticos.

Farmacología y Viscosidad. — Presenta la farmacología en general un ancho campo de aplicación a la viscosidad, la que aparece como factor preponderante en muchos preparados galénicos, ya sea interviniendo en la técnica de la preparación como en lo concerniente a la técnica de aplicación, así como a la de la conservación, serían ejemplos: Pomadas, Supositorios, Ovulos, Extractos flúidos, Jabones, Glicerolados, Seroterapia artificial, etc.

De entre todas las formas galénicas, merecen destacarse, desde este punto de vista, las tres siguientes: Emulsiones, Jarabes medicinales y Petrolatos.

Emulsiones. — Constituyen, como es sabido, sistemas de dispersión, cuya fase dispersada de naturaleza líquida está formada por partículas de tamaño superior a la décima de micra; por consiguiente, visibles al microscopio, no filtrables ni dializables.

Esta fase dispersada es la que constituye el principio activo de las emulsiones farmacéuticas, cuya estabilidad crece, entre otros factores, con la viscosidad del líquido emulsionante, porque ofrece una resistencia mayor a los desplazamientos de las partículas dispersadas. De aquí el empleo de un gran número de sustancias emulsivas, con el fin de aumentar la viscosidad del dispersante; gomas, jabones, etc. (B. Renom Illa. *Revista "Ph"*, 1929, N.º 2, 3, 4; 1932, N.º 3).

Jarabes medicinales. — Siendo estos preparados de naturaleza viscosa, se comprende la importancia que presentará la determinación en ellos del referido factor físico.

La experiencia ha confirmado ampliamente tal sugerencia, siendo de destacar los trabajos de Canals y Baumelon "Sur la viscosité des sirops pharmaceutiques". *Jour. Phar. et chimie*, 1932, XV, 7, 345-348.

El primer factor que debe tenerse en cuenta al determinar la viscosidad de los

jarabes es, como sabemos, la temperatura; veamos su importancia para el jarabe simple oficial:

Temperatura centígr.	Viscosidad en poises
12.5	2.180
15	1.950
20	1.340
25	0.980
30	0.710
35	0.530
40	0.410
45	0.330

Otro factor de interés es la concentración en sacarosa, observándose, por los datos que a continuación transcribimos, que la viscosidad es relativamente pequeña para medianas concentraciones, en tanto que adquiere bruscamente valores elevados para concentraciones superiores.

Concentr. en gr. de sacar. por 100 c.c.	Viscosidad a 15°
0	0.013
8,8	0.018
22	0.026
44	0.066
66	0.22
79	0.71
88	1.90

La determinación sistemática de la viscosidad efectuada en los jarabes medicinales, ha revelado, como vemos a continuación, que cada jarabe tiene su viscosidad propia, lo que permite no sólo identificarlos, sino además formar juicio de su buena o mala preparación.

Jarabe simple	1.96
Tolú	1.86
Morfina	1.65
Digital	1.46
Codeína	1.32
Cloral	1.28
Yodotánico	1.12
Yodotánico fosfatado ..	1.43
Eter	0.19
Goma al 10 gr. 100	24.0
Cort. naranjas amargas	4.1
Bromuro de potasio ...	2.98

La viscosidad de un jarabe medicinal se modifica de una manera ostensible cuando se le agrega otras sustancias. Parecería que las de gran viscosidad como la glicerina, goma, etc., deberían aumentar intensamente aquel factor; sin embargo, la experiencia no lo confirma.

Por el contrario, el agua, que tiene poca viscosidad, modifica mucho la del jarabe simple, tal como vimos al estudiar las relaciones entre aquel factor físico y la concentración de la sacarosa. En cambio el alcohol, de viscosidad próxima a la del agua, apenas modifica la del jarabe simple, conforme revelan las siguientes experiencias:

Un jarabe simple que a 25° presentaba una viscosidad de 0.924 poises, descendió a 0.445 por el agregado de 2 % de agua, lo que representa una disminución del 51 %; agregando la misma proporción de alcohol a 95°, en las mismas condiciones, descendió sólo en 38 %. Con un alcohol más diluido, 60°, la disminución es de 58 %.

Petrolatos. — Se viene aplicando esta denominación a toda una serie de preparados farmacéuticos, introducidos desde hace algunos años, en terapéutica, por el Prof. inglés Sir Arbuthnot Lane.

Se obtienen a partir de las últimas porciones de la destilación fraccionada de los petróleos, por lo que vienen a ser, aceites minerales pesados, convenientemente refinados, con el objeto de eliminar el olor y sabor característicos del petróleo: resultan al final líquidos incoloros, inodoros e insípidos, dotados de una gran viscosidad, propiedad a la que deben su principal aplicación terapéutica, que es la de actuar como lubricante intestinal en todos los casos que se desee restablecer el ritmo normal de las evacuaciones, especialmente cuando aparecen demasiado enérgicos o irritantes, los purgantes de la farmacoterapia clásica.

No se absorben, ni digieren, sino que su acción es simplemente mecánica, pasando inalterados a través de los intestinos, en donde suavizan el contenido lubri-

ficando las paredes, siendo preferidos a los catárticos porque no presentan el inconveniente de formar hábito.

Se les conoce además con los nombres de parafina líquida, vaselina líquida, aceite de parafina y aceite de vaselina, lo que provoca cierta confusión, puesto que, figurando en el Codex un producto clasificado con el nombre de vaselina líquida, existe la creencia de que todos los petrolatos están constituidos por aquella sustancia e individualizados con algún nombre de fantasía, Amerol, Nujol, Blandine, Viscol, Lubrol, etc.

De acuerdo con este criterio, todos los petrolatos deberían presentar las propiedades asignadas por el Codex al aceite de vaselina o vaselina líquida, (pág. 763, edic. 1920), de las cuales destacaremos tres, por ser las más importantes: "El aceite de vaselina es un líquido de consistencia oleaginosa, obtenido a partir del petróleo del Cáucaso". "Destila entre $+335^{\circ}$ y $+440^{\circ}$ ". "Su densidad es de 0.875 aproximadamente".

De acuerdo con el primero de los caracteres que anteceden, tendríamos que rechazar todo producto que no fuera de origen ruso, mientras que la casi totalidad de los petrolatos que se consumen, aceptados como buenos por el cuerpo médico nacional, son de origen genuinamente americano. Es que aquella exigencia del Codex está vinculada a la suposición de que todos los petróleos americanos están constituidos exclusivamente por hidrocarburos de la serie metánica, en tanto que, los últimos estudios, han revelado lo contrario; pues está probado que, en algunas localidades de la América del Norte, existen también petróleos a base de hidrocarburos cicloforménicos como aquellos del Cáucaso. Estos hidrocarburos, denominados indistintamente ciclanos o nafteños, son isómeros de los hidrocarburos eténicos, por consiguiente, de fórmula general $C^n H^{2n}$, pero se diferencian de ellos por ser de esqueleto cíclico, porque no absorben halógenos y son insensibles a los

reactivos enérgicos, ácido sulfúrico puro, ácido nítrico concentrado, etc.

La indicación de los puntos de ebullición, tal como figura en el Codex, no presenta tampoco gran interés práctico, puesto que, al efectuar la determinación se observa el fenómeno denominado "Cracking", o sea transformación de los petróleos pesados en livianos, por sobrecalentamiento, con la consiguiente modificación de los caracteres físicos, así como de la constitución química del destilado, dando por simplificación molecular hidrocarburos no saturados. Esta alteración termolítica, se presenta frecuentemente en la industria, de aquí el interés que tiene su investigación para evidenciar las refinaciones defectuosas, reveladas por el ensayo físico, propuesto por el Prof. Woog, de la Universidad de Estrasburgo, y que consiste simplemente en depositar sobre la superficie de un recipiente con agua destilada bien limpia, una gotita del petrolato, la que debe adoptar un aspecto "lenticular", es decir, no debe extenderse, de acuerdo con la teoría de Langmuir, o de la afinidad por el agua de las valencias secundarias (R. Renom, Lecciones de Física Farmacéutica, Rev. "Ph" 1929, Nos. 3 y 4). Dado que la luz, mismo a baja temperatura, es susceptible de provocar fenómenos del mismo orden, que se acentúan con el tiempo, la reacción anterior descubriría también las alteraciones de origen fotolítico.

El valor de la densidad, indicado por el Codex, en forma un tanto imprecisa (0.875 envión), ha sido dilucidado por el estudio comparativo, efectuado por el farmacéutico P. Bruére (Bulletin Assoc. Docteurs en Phar. 1927. N.º 2), en diferentes muestras de petrolatos, especialmente refinados para usos terapéuticos, llegando a la conclusión de que 0.875 es el valor mínimo, siendo el máximo 0.885, tomados a la temperatura de $+15^{\circ}$ C.

El factor verdaderamente importante, del cual depende el poder lubricante de un aceite mineral, no figura en cambio

en el Codex; nos referimos a la "untuosidad", conjunto complejo y combinado de propiedades físico-químicas, de las cuales la más preponderante es la viscosidad (C. V. Boys. Rev. Gen. des Sciences, 1918-29-273; P. Woog. Contribution a l'étude du graissage. Onctuosité et influences moléculaires. 1926).

Según las investigaciones ya citadas de P. Bruère, los límites de viscosidad que ofrecerían mayores garantías, estarían comprendidos entre los siguientes valores: de 0.3 a 0.6 poises a $+35^{\circ}$ C., o de 140.7 a 69.8 en unidades Barbey o 4.87 a 9.56 en unidades Engler. Se da preferencia a la determinación combinada de la densidad y viscosidad absoluta en poises, porque la práctica ha revelado que dos líquidos con el mismo grado Barbey o Engler, pero de diferente densidad, presentan distinto coeficiente absoluto de viscosidad.

Después del estudio crítico que terminamos de formular, llegaríamos a la conclusión de que los petrolatos no son productos oficiales, es decir, inscriptos en el Codex, nuestra farmacopea oficial, sino magistrales; en cambio, un aceite de vaselina oficial puede considerarse como verdadero petrolato si cumple con las características que hemos asignado a todo petrolato propiamente dicho, que serían las siguientes:

1.º Que esté constituido a base de hidrocarburos saturados de cadena cíclica, ciclanos o naftenos, insensibles a la acción del ácido sulfúrico o nítrico concentrados.

2.º Que esté perfectamente rectificado, vale decir, exento de productos termo o fotolíticos, revelados por la reacción química del bromo o por la reacción física de Woog.

3.º La densidad a $+15^{\circ}$ C. debe oscilar entre 0.875 y 0.885.

4.º El coeficiente absoluto de viscosidad, tomado a temperatura próxima a la del cuerpo humano, por ejemplo $+35^{\circ}$ C.,

debe estar comprendido entre 0.3 y 0.6 poises.

Estudio experimental efectuado en clase. — Nos habíamos propuesto investigar si los petrolatos que se expenden en nuestras farmacias, concuerdan con las exigencias indicadas anteriormente, para lo cual adquirimos en distintos establecimientos los siguientes preparados, elegidos al azar:

Petrolato A, de un Laboratorio americano de reconocida seriedad.

Petrolato B, de otro acreditado Laboratorio americano.

Petrolato C, de un Instituto farmacológico nacional.

Petrolato D, de otra empresa farmacéutica nacional.

Petrolato E, vaselina líquida corriente.

Se efectuaron en cada muestra las mismas determinaciones, utilizando iguales métodos e idénticos aparatos, con el detalle de las operaciones y resultados, consignados a continuación:

1.º Tratando el petrolato con la mitad de su volumen de ácido sulfúrico puro, y emulsionado por enérgica agitación, se separó después de un reposo de varias horas:

Petrolato A, parte ácida completamente incolora.

Petrolato B, parte ácida ligeramente amarillenta.

Petrolato C, parte ácida amarilla.

Petrolato D, parte ácida amarilla.

Petrolato E, parte ácida amarilla.

2.º Absorción del bromo y reacción física de Woog, negativas en todos los petrolatos.

3.º **Densidad a $+15^{\circ}$ C.** — Se utilizó el método del frasco de volumen constante, mediante un picnómetro, modelo Woodd, constituido por un frasco de vidrio de unos 25 c. c. de capacidad, con dobles paredes, de cuyo espacio intermedio se ha extraído el aire, para que el líquido per-

manezca insensible a las variaciones térmicas. Está provisto de un tapón de vidrio que ajusta perfectamente a esmeril, taladrado en toda su longitud por un tubo capilar, cuyo orificio terminal es el índice de envase, evitándose así el error de menisco. Antes de cada operación se limpió cuidadosamente el picnómetro, con mezcla sulfocrómica, seguido de repetidos lavados con agua destilada, hasta desaparición de la reacción ácida y subsiguiente desecamiento de líquido a temperatura conocida, se adaptaba el tapón, se esperaba a que saliera por el tubo capilar el exceso de líquido, se secaban bien las paredes, aplicándose finalmente un segundo tapón esmerilado, para evitar las pérdidas por evaporación, durante las pesadas, las que se efectuaron en una balanza de precisión tipo Sartorius, empleando el método de Mendelejeff a tara constante.

Peso a 19° C. de un volumen de agua destilada igual al volumen del picnómetro.

Tara = Picnómetro vacío + 28.3604 grs.

Tara = Pic. + agua dest. + 3.4330 grs.

Peso del agua = 28.3604 — 3.4330 = 24.9274 grs.

Petrolato A, a 15° C.

Tara = Picn. + Petrolato + 6.1268 grs. a 19° C.

Peso del Petrolato = 28.3604 — 6.1268 = 22.2336 grs.

Densidad del agua a + 19°C. = 0.998422.

Densidad del Petr. A, a + 4° C. =

$$\frac{22.2336}{24.9274} \times 0.998422 = 0.890.$$

El coeficiente de corrección, generalmente admitido, para los aceites minerales, correspondiente a las variaciones medias de temperatura, es de 0.00062 por grado; luego, la fórmula que nos permitirá calcular la densidad a + 15° C., conociendo la correspondiente a + 4° C., será:

$$d^{15} = d^4 - 0.00062 (15 - 4) = d^4 - 0.00682.$$

Densidad del Petrolato A, a + 15° C. = 0.890 — 0.00682 = 0.883.

Petrolato B, a 15° C.

Tara = Picn. + Petrolato + 6.3020 grs. a 19° C.

Peso del Petrolato = 28.3604 — 6.3020 = 22.0584 grs.

D. + 4° C. =

$$\frac{22.0584}{24.9274} \times 0.998422 = 0.883.$$

D. + 15° C. = 0.883 — 0.00682 = 0.876.

Petrolato C, a 15° C.

Tara = Picn. + Petrolato + 6.1940 grs. a 19° C.

Peso del Petrolato = 28.3604 — 6.1940 = 22.1664 grs.

D. + 4° C. =

$$\frac{22.1664}{24.9274} \times 0.998422 = 0.887$$

D. + 15° C. = 0.887 — 0.00682 = 0.880.

Petrolato D, a 15° C.

Tara = Picn. + Petrolato + 6.2812 grs. a 19° C.

Peso del Petrolato = 28.3604 — 6.2812 = 22.0792 grs.

D. + 4° C. =

$$\frac{22.0792}{24.9274} \times 0.998422 = 0.884.$$

D. + 15° C. = 0.884 — 0.00682 = 0.877.

Petrolato E, a 15° C.

Tara = Picn. + Petrolato + 6.2530 grs. a 19° C.

Peso del Petrolato = 28.3604 — 6.2530 = 22.1074 grs.

D. + 4° C. =

$$\frac{22.1074}{24.9274} \times 0.998422 = 0.885.$$

D. + 15° C = 0.885 — 0.00682 = 0.878.

4.° Viscosidad absoluta a + 35° C. — Se utilizó un viscosímetro modelo Ostwald,

con termostato de vapores de éter, que dió una temperatura constante de 35° C.; el dispositivo está indicado en la fig 2. Antes de cada operación se limpió el viscosímetro, siguiendo la misma técnica mencionada para la limpieza del picnómetro, terminando por el pasaje de una corriente de aire, desecado a través de ácido sulfúrico puro, aspirado por una trompa de agua. Se tomaron toda clase de precauciones para evitar los peligros que acarrear los vapores de éter; el tapón que obtura el termostato es de buen corcho, cuidadosamente perforado, cerrando los posibles escapes, con varias capas superpuestas de una pasta hecha con agua, goma arábiga y portland, terminadas por otras de parafina. El éter se calentaba con un baño de agua a temperatura adecuada, de la que se preparaba anticipadamente alguna cantidad para que durante las operaciones no hubiese necesidad de encender ningún mechero.

Determinación de la constante del aparato. — Se tomó un volumen de 5 c. c. de agua destilada, mediante una pipeta de doble trazo, el que se pasó al viscosímetro; se calentó el éter y cuando el aparato se encontró a un régimen térmico constante, se midió al cronómetro de precisión el tiempo que tardó el líquido para pasar por los índices, dando 26 segundos, concordantes en seis experiencias.

Sabiendo por la Agenda que la viscosidad absoluta del agua a + 35° C. es de 0.007361 poises, y la densidad 0.99417, tendremos:

$$K = \frac{0.007361}{0.99417 \times 26} = 0.00028$$

Viscosidad del Petrolato A.

Operando en las mismas condiciones, pero con el Petrolato A, dió 52 minutos 11 segundos = 3131 segundos.

$$D \ 35^\circ \text{ C.} = D \ 15 - 0.00682 (35 - 15) = D \ 15 - 0.0124 = 0.883 - 0.0124 = 0.870.$$

$$N \ 35^\circ = K D t = 0.00028 \times 0.870 \times 3131 = 0.7 \text{ poises.}$$

Viscosidad del Petrolato B.

Operando en las mismas condiciones, pero con el Petrolato B, dió 51 minutos 52 segundos = 3112 segundos.

$$D \ 35^\circ \text{ C.} = 0.876 - 0.0124 = 0.863.$$

$$N \ 35^\circ = K D t = 0.00028 \times 0.863 \times 3112 = 0.7 \text{ poises.}$$

Viscosidad del Petrolato C.

Operando en las mismas condiciones, pero con el Petrolato C, dió 38 minutos = 2280 segundos.

$$D \ 35^\circ \text{ C.} = 0.880 - 0.0124 = 0.867.$$

$$N \ 35^\circ = K D t = 0.00028 \times 0.867 \times 2280 = 0.5 \text{ poises.}$$

Viscosidad del Petrolato D.

Operando en las mismas condiciones, pero con el Petrolato D, dió 37 minutos 20 segundos = 2240 segundos.

$$D \ 35^\circ \text{ C.} = 0.877 - 0.0124 = 0.864.$$

$$N \ 35^\circ = K D t = 0.00028 \times 0.864 \times 2240 = 0.5 \text{ poises.}$$

Viscosidad del Petrolato E.

Operando en las mismas condiciones, pero con el Petrolato E, dió 38 minutos 10 segundos = 2290 segundos.

$$D \ 35^\circ \text{ C.} = 0.878 - 0.0124 = 0.865.$$

$$N \ 35^\circ = K D t = 0.00028 \times 0.865 \times 2290 = 0.5 \text{ poises.}$$

CONCLUSIONES:

Si resumimos en un cuadro estadístico los resultados experimentales obtenidos de los Petrolatos ensayados, comparativamente con los asignados a un tipo standard, tendremos:

Petrolato	Acido Sulfúrico Puro	Agua Bromo R. Woog	Densidad a + 15.° C.	Viscosidad en poises
Standard	R. negativa	R. negativa	0.875 a 0.885	0.3 a 0.6
A	" "	" "	0.883	0.7
B	" posit. déb.	" "	0.876	0.7
C	" positiva	" "	0.880	0.5
D	" "	" "	0.877	0.5
E	" "	" "	0.878	0.5

De los datos que anteceden, deduciremos las conclusiones siguientes:

- 1.º El Petrolato A, encuadra perfectamente dentro de la categoría standard, destacándose por su gran densidad y por su elevada viscosidad, cualidad que contribuye a mejorarlo.
- 2.º El Petrolato B, sería irreprochable, sin la débil proporción de impurezas que contiene.
- 3.º Los Petrolatos C, D, E, evidenciarían una purificación defectuosa, por lo que deben excluirse de la categoría de Petrolatos, para figurar en la de simples Vaselinas líquidas, a la que sabemos corresponde efectivamente la muestra E.

Sin embargo, con estos tipos de Vaselina líquida, podrían prepararse Petrolatos tipo Standard, sometiéndolos por ejemplo a la acción en frío, del ácido sulfúrico y bicromato de potasio, acompañada de frecuente agitación. Se decantaría el líquido ácido y repetiría la operación varias ve-

ces hasta que quedara inalterado. Después del último tratamiento se lavaría con una solución caliente y concentrada de carbonato de sodio o potasio. Se decantaría nuevamente y agregaría carbonato de sodio puro y seco para deshidratar el producto, el que se filtraría finalmente sobre papel.

Si se deseara aumentar la viscosidad, podría recurrirse a una proporción conveniente de Vaselina sólida oficial sin parafinas.

El presente estudio ha sido realizado en los Laboratorios de Física Farmacéutica y de Físico-Química, de la Facultad de Química y Farmacia de Montevideo, habiendo colaborado los señores estudiantes Albisu Carmen, Antúnez Maciel Agapito, Berro Emilio A., Conti Omar, Debellis Emilio R., Fajardo Clara M., Galli José A., Higgs Hilda, Ythurralde Nestor U., Machado Eulogio R., Olives Francisco H., Peyramale María E., Poitewin María E., Rodríguez López Elida, Salisbury Juana R., Santini Renée, Tapié Hipólito.