UN VISCO-DENSIMETRO DE FLOTACION MAGNETICA

Jorge Alejo Pinzón B.

Laboratorio de Termodinámica. Departamento de Química. Universidad Nacional. Bogotá. Colombia.

SUMARIO

Tomando como referencia un viscosímetro de Ubbelohde se diseñó y construyó una celda para la medida conjunta de la viscosidad y la densidad, por el método de flotación magnética, de una solución. En esta celda se pueden generar soluciones de concentraciones diferentes mediante la dilución de una solución concentrada.

A temperatura constante de 25,00 ± 0,01°C, este visco-densímetro permite determinar la densidad de una solución con precisión hasta la cuarta cifra decimal. La incertidumbre de la viscosidad relativa, a la misma temperatura, se encontró entre ± 0,0024 y ± 0,007 para las soluciones de cloruro de potasio estudiadas.

ABSTRACT

A new modified Ubbelohde viscometer cell for the simultaneous determination of viscosity and density, by magnetic flotation techniques, was designed and built.

Dilute solutions can be obtained within the cell from concentrates samples.

At 25.00 ± 0.01°C this visco-densimeter allows solution density measurements with a precision up to the fourth decimal digit. Relative viscosity uncertainties of potassium chloride solutions studied at the same temperature vary from ± 0.0024 to ± 0.007.

INTRODUCCION

La viscosidad y la densidad de las soluciones son propiedades particularmente apropiadas para el estudio de las interacciones soluto-solvente.

Existen varios métodos para la medida experimental, de manera separada, de la viscosidad y la densidad de soluciones. La posibilidad de determinar conjuntamente estas dos propiedades, dió origen al diseño y la construcción de la celda estudiada en el presente trabajo.

Como punto de partida se eligió el viscosímetro de Ubbelohde (1), el cual fue modificado parcialmente con el objetivo de ensamblarle un densímetro operado magnéticamente.

En el diseño del densímetro se introdujeron innovaciones importantes con relación a los descritos en la literatura (2,3,4,5,6) y al construido en este laboratorio (7,8); esto es:

1.- Es posible generar soluciones de concentraciones diferentes a partir de una solución concentrada. Esto permite estudiar muchas soluciones con poca cantidad de soluto.

2.- Se empleó una fuente de corriente contínua y de voltaje variable. Ello representa las siguiente ventajas:

a) Se puede variar la intensidad de corriente en el circuito, mediante cambios de voltaje, de manera regular; hecho que es muy difícil con un conjunto de resistencias.

b) Se evitan los inconvenientes que representan el mantenimiento y la inestabilidad de baterias como fuentes de poder.

3.- En lugar de utilizar dos bobinas, una auxiliar para bajar el flotador y otra principal, se emplean dos circuitos eléctricos y una sola bobina. Esto facilita el manejo del densímetro.

FUNDAMENTO DEL METODO

La viscosidad de un líquido ηa, con relación a la de otro líquido ηb, está dada por la siguiente ecuación:

$$\frac{\eta_a}{\eta_b} = \frac{\rho_a t_a}{\rho_b t_b}$$

donde: ρ_a y ρ_b representan las densidades de los dos líquidos.
t_a y t_b son los tiempos de flujo del mismo volumen a través del mismo capilar.

El fundamento de un densímetro operado magnéticamente es muy sencillo (3,6), un flotador de vidiro que contiene un imán pequeño, ó una barra de hierro dulce, se sumerge en el líquido cuya densidad se desea conocer. La fuerza F_2 dirigida hacia arriba que mantiene al flotador en suspensión es igual a:

F_2 = Empuje - Peso del flotador.
$F_2 = g V_f d - g V_f d_f$
$F_2 = g V_f (d - d_f)$ (2)

donde: g, es el valor de la aceleración de la gravedad.
V_f y d_f, son el volumen y la densidad del flotador.
d, es la densidad del líquido.

En el fondo de la celda, donde está el líquido, se coloca un solenoide a través del cual se hace pasar una corriente eléctrica para producir un campo magnético que atrae hacia abajo al flotador. La fuerza ejercida por el campo magnético, F_1, es igual a:

$$F_1 = K\,i \qquad (3)$$

donde: K, es una constante.
i, es la intensidad de la corriente eléctrica.

Cuando la fuerza magnética es la menor posible para mantener el flotador en el fondo de la celda, las dos fuerzas se equilibran, por tanto:

$$Ki = g\,V_f\,(d - d_f) \qquad (4)$$

reagrupando y llamando $(K/g) = f$, se tiene

$$d = \frac{f}{V_f}\,i + d_f \qquad (5)$$

Esta ecuación permite calcular la densidad de un líquido, luego de la correspondiente calibración para determinar los parámetros $\frac{f}{V_f}$ y d_f característicos del desímetro. Para ello se coloca el flotador en soluciones diferentes de densidad conocida y se mide la intensidad de equilibrio para cada una de ellas.

Según la ecuación (5), los parámetros de la función lineal d vs. i corresponden a $\frac{f}{V_f}$ y d_f

DESCRIPCION Y OPERACION DEL VISCO-DENSIMETRO

El visco-densímetro, representado en la figura 1, consta de las siguientes partes:

Viscosímetro de Ubbelohde, tiene tres ramas: (A), (B) y (C); la primera de ellas fue adaptada para ensamblar el densímetro. El capilar (D), posee una longitud de 6 centímetros y un diámetro de 0,5 milímetros. Las marcas M y M' definen el volumen de líquido que fluye a través del capilar en un tiempo t.
Compartimento del flotador (E).
Flotador (F), tiene un nucleo de imán permanente.
Bobina (G), construida con alambre de cobre calibre 28 enrollado en un carrete de PVC; su resistencia es de 31,15 ohmios.
La marca (N), indica el aforo para medir la densidad de un volumen constante de líquido, aproximadamente 220 centímetros cúbicos.
Soporte de PVC (S) y tapón de caucho (T), permiten nivelar y fijar el visco-densímetro.
El viscosímetro y el flotador se construyeron en el taller de soplado de vidrio del Departamento de Química empleando vidrio Pyrex.
El circuito eléctrico se compone de dos partes independientes, (ver figura No.2).
La parte I corresponde al circuito auxiliar, cuya función es bajar el flotador; contiene:

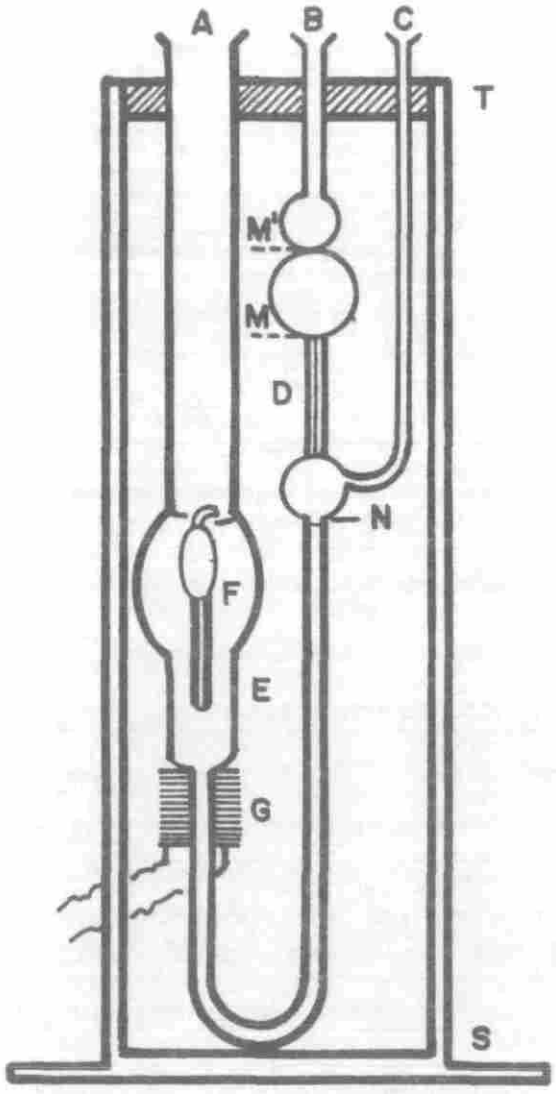

Figura No. 1. Visco-densímetro de flotación magnética.

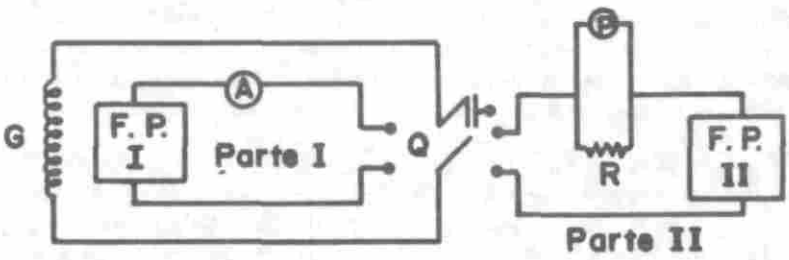

Figura No. 2. Circuito eléctrico.

Fuente de poder (F.P.-I), de voltaje variable, rango 1,25-25,0 voltios, con un regulador L.M. 317T. Fue construida en este laboratorio.
Amperímetro (A), Kyoritsu K M - 178.
La parte II, "circuito principal", tiene como objetivo determinar la intensidad de equilibrio; contiene los siguientes componentes:
Fuente de poder (F.P. - II), Hewlett - Packard de precisión modelo 6114 A, de voltaje variable, división mínima del 1 milivoltio.
Resistencia patrón (R), de 1,3028 ohmios, termostatada a 25°C, entre cuyos terminales se mide la diferencia de potencial por medio de un potenciómetro (P), Leeds & Northrup Universal 7553 - 5 tipo K-3.
El conmutador (Q), determina el circuito al cual se conecta la bobina.
El visco-densímetro se ubicó dentro de un tanque de agua (125 litros de capacidad), con temperatura regulada mediante un control M L W tipo K R 14. La temperatura de 25°C se estableció por medio de un termómetro de mercurio calibrado contra otro de la misma clase certificado por la N.B.S. La variación de la temperatura para este sistema, medida con un térmómetro Beckmann, fue de ± 0,01°C.

El funcionamiento del visco-densímetro es el siguiente:

Inicialmente se llena la celda con la solución a estudiar completando a volumen en la marca (N).
Se coloca el flotador en el compartimiento (E) y se deja alcanzar el equilibrio térmico con el baño de agua.
Para medir la viscosidad se tapa la rama (C) y se aspira por la (B) hasta cuando el el nivel de líquido sobrepasa la marca M'. Se destapa la rama (C) y se mide el tiempo necesario para que el menisco se desplace desde M' hasta M.
Para medir la densidad se baja el flotador empleando el circuito auxiliar. Se disminuye lentamente el voltaje hasta cuando el flotador sube. De esta manera se conoce el valor aproximado del voltaje necesario para mantener el flotador en el

fondo del compartimiento. Se prende el circuito principal ajustando un valor de voltaje ligeramente superior al encontrado en el paso anterior. Se baja nuevamente el flotador utilizando el circuito auxiliar. Se conecta la bobina al circuito principal y se disminuye progresivamente el voltaje hasta cuando el flotador justo deja el fondo del compartimiento; inmediatamente después se lee la caída de potencial a través de la resistencia (R). Estas lecturas se convierten en amperios empleando la ley de Ohm para tener valores de la intensidad de equilibrio.

Para generar una nueva dilución se procede así: se retira el flotador. Se añade el volumen de solvente necesario para obtener la concentración deseada. Se agita la solución resultante, (utilizando un agitador no dibujado en la figura No. 1), y se completa a volumen retirando el líquido que se encuentra por encima de la marca (N). La cantidad de solución retirada se emplea para determinar la nueva concentración.

MATERIALES Y REACTIVOS

Al agua empleada fue destilada dos veces (9), la primera vez de solución alcalina de permanganato de potasio y la segunda vez añadiendo varias gotas de ácido sulfúrico en lugar del permanganato alcalino.

El cloruro de potasio utilizado fue Merck R.A. de pureza mínima del 99,5%; antes de preparar las soluciones se secó a 110°C durante una semana.

RESULTADOS Y DISCUSION

La forma y las condiciones definitivas de funcionamiento del visco-densímetro se establecieron mediante ensayo y error.

En la tabla No. 1 se dan las densidades, los promedios del tiempo de flujo con sus correspondientes desviaciones estándar y límites de confianza, y las viscosidades relativas a la del agua para las soluciones de cloruro de postasio estudiadas.

La concentración de las soluciones se midió por medio de la titulación potenciométrica del ión Cl^- con solución de nitrato de plata.

Para el cálculo de las incertidumbres se utilizó la fórmula de propagación del error máximo. El criterio usado para dar la incertidumbre calculada fue: Si es mayor de 30, se da con una sola cifra significativa, si es menor de este valor, se conservan dos cifras significativas; es decir, la incertidumbre fluctúa entre 3 y 30, (10).

La densidad del agua se tomó igual a 0,997075 g/cm^3 (6).

Las densidades de las soluciones de KCl fueron calculadas a partir de datos publicados en la literatura (11), empleando el método de interpolación por diferencias finitas. La incertidumbre encontrada no fue mayor de $\pm$ 0,0006. g/cm^3.

TABLA No. 1

DENSIDADES, TIEMPOS DE FLUJO Y VISCOSIDADES RELATIVAS EN FUNCION DE LA CONCENTRACION PARA SOLUCIONES DE CLORURO DE POTASIO A 25°C

Concentracion (mol/L)	Densidad (g/cm^3)	Tiempo de Flujo				Viscosidad Relativa
		No. de Observaciones	Valor Promedio	Desviación Estándar	Límites de Confianza (95%)	
0	0,997075	21	708,08	1,2	± 0,57	———
0,0958 ± 0,0024	1,00160	21	704,12	8,6	± 3,9	0,999 ±0,007
0,233 ± 0,005	1,00802	27	699,23	2,3	± 0,9	0,9983 ±0,0027
0,356 ± 0,008	1,01370	25	694,76	1,6	± 0,66	0,9975 ±0,0024

TABLA No. 2

VISCOSIDADES RELATIVAS DE SOLUCIONES DE CLORURO DE POTASIO A 25°C

F (Peso fórmula por 1,000 de agua)	Viscosidad Relativa
0,1	0 ,999± 0,002
0,25	0,998 ± 0,002
0,5	0,997 ± 0,002
0,75	0,996 ± 0,002
1,0	0,995 ± 0,002

(#) Datos tomados de International Critical Tables, referencia (11)

TABLA No. 3

CALIBRACION DEL DENSIMETRO CON SOLUCIONES DE CLORURO DE POTASIO

Concentracion (mol/l)	Intensidad de Equilibrio (A)		Densidad (g/cm^3)
	Valor Promedio	Desviación Estándar	
0	0,029645	0,00006	0,997075
0,0387	0,031841	0,00008	0,99892
0,0551	0,033262	0,00018	0,99969
0,0958	0,035527	0,00008	1,00160
0,233	0,044751	0,00006	1,00802
0,356	0,054338	0,00013	1,01370

Coefiente de correlación lineal: 0,999
Pendiente: 0,674 ±0,017 (#)
intercepto: 0,9774 ±0,0016 (#)
Ecuación: (5) : d= (0,674 ± 0,017) i +(0,9774 ± 0,0016)
(#) Incertidumbres expresadas como la desviación estándar

Los límites de confianza del 95% del tiempo de flujo se estimaron utilizando la distribución de Student.

Los valores de la viscosidad relativa, encontrados mediante la ecuación (1), coinciden con los dados en International Critical Tables (11), (ver tabla No. 2); pero la incertidumbre es ligeramente mayor en las soluciones más concentradas y aproximadamente tres veces superior en la más diluida.

Estas diferencias podrían eliminarse mejorando el sistema de control de la temperatura para tener variaciones del orden de la milésima de grado centígrado, según se recomienda en la literatura (1).

En la tabla No. 3 se dan los resultados de la calibración del densímetro con soluciones de cloruro de potasio. Los datos de intensidad de equilibrio son el promedio de 35 determinaciones independientes. Las densidades se calcularon como se explicó anteriormente.

La pendiente y el intercepto con sus desviaciones estándar se encontraron utilizando el método de los mínimos cuadrados (12).

Dado que la desviación estándar de las intensidades de equilibrio es, en el peor de los casos, igual a 0,00018 amperios, la incertidumbre de la densidad calculada por medio de la ecuación No. 5 es del orden de 10^{-4} g/cm^3, por lo tanto las densidades se pueden dar con cuatro cifras decimales. Esta precisión es insuficiente para muchos propósitos.

La desviación estándar de las intensidades de equilibrio indica que la dispersión de los datos alrededor del promedio no se debe a la falta de precisión del instrumento empleado para medirla, sino a otro tipo de factores. En efecto, la intensidad se leyó con seis cifras decimales, mientras que su desviación estándar oscila entre la cuarta y la quinta decimal.

El densímetro de flotación magnética construido anteriormente en este laboratorio (7,8), permitió determinar densidades con precisión en la quinta cifra decimal, operando con un circuito eléctrico donde la intensidad se leyó con cinco decimales y en un baño de temperatura controlada a $\pm$ 0,006°C.

Millero (6), calculó densidades con precisión en la sexta cifra decimal, utilizando este tipo de densímetros en un termostato estable a $\pm$ 0,002°C y lecturas de intensidad de equilibrio con desviaciones promedio de $\pm$ 3 micro-amperios.

En estos densímetros también se controló la posición perpendicular del flotador por medio de un nivel.

De acuerdo con lo anterior, sí se reduce la variación de la temperatura del termostato, hasta el orden de la milésima de grado centígrado, y se garantiza la nivelación del flotador, es posible determinar densidades con precisión en la sexta cifra decimal por medio de este visco-densímetro operando con el mismo circuito eléctrico.

BIBLOGRAFIA

1. Ubbelohde L., Ing. Eng. Chem., Anal. Ed., 9, 85, (1937).
2. Lamb A.B. and Lee R.E., J. Am. Chem. Soc., 35, 1.666, (1913).
3. Cartan F. and Anaker E.W., J. Chem. Educ., 37,36, (1960).
4. Benjamín L., J. Phys. Chem., 70, 3.790, (1966).
5. Richard A. R., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 14,595, (1942).
6. Millero F.J., Rev. Sci. Instr. 38, 1.441, (1967).
7. Pinzón J.A. "Estudio de los volúmenes parciales molares de sales de amonio cuaternario en soluciones acuosas diluidas". Tesis de Magister Scientiae". Universidad Nacional de Colombia. Bogotá, 1981.
8. Pinzón J.A. y Blanco L.H., Rev. Colom. Quím., 12 (1), 31, (1983).
9. Bauer N. "Physical Methods of Chemistry" Weissberger A. (Ed.) Vol I Interscience Publishers. New York, 1945, pág. 72.
10. Shoemaker D.P., Garland C.W. and Steinfeld J.I., "Experiments in Physical Chemistry". 3a. Ed. Mc Graw-Hill, New York. 1974. Cap. II.
11. International Critical Tables of Numerical Data, Mc Graw-Hill, New York, 1928. Vol III, pág. 87 - Vol. V, pág. 17.
12. Bauer E.L. "Manual de Estadística para Químicos", Alhambra, Madrid, 1974., pág. 109.