

---

ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI  
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

# RENDICONTI

---

ARMANDO MORPURGO

**Considerazioni sulla chimica-fisica superficiale di  
soluzioni di tensioattivi in movimento. — II.  
Concentrazioni micellari critiche: statica e cinetica**

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,  
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 41 (1966), n.3-4, p.  
189-193.*

Accademia Nazionale dei Lincei

[http://www.bdim.eu/item?id=RLINA\\_1966\\_8\\_41\\_3-4\\_189\\_0](http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1966_8_41_3-4_189_0)

L'utilizzo e la stampa di questo documento digitale è consentito liberamente per motivi di ricerca e studio. Non è consentito l'utilizzo dello stesso per motivi commerciali. Tutte le copie di questo documento devono riportare questo avvertimento.

---

*Articolo digitalizzato nel quadro del programma  
bdim (Biblioteca Digitale Italiana di Matematica)  
SIMAI & UMI*

<http://www.bdim.eu/>



**Chimica fisica.** — *Considerazioni sulla chimica-fisica superficiale di soluzioni di tensioattivi in movimento.* — II. *Concentrazioni micellari critiche: statica e cinetica.* Nota (\*) di ARMANDO MORPURGO, presentata dal Socio G. NATTA.

SUMMARY. — The concepts of critical micellar concentration, both static and kinetic, are defined, while measurements data of static and kinetic surface tension of aqueous solutions of some tensionactives are reported.

#### PREMESSA.

In altre Note sono stati definiti i concetti di tensione superficiale cinetica e cinematica di soluzioni liquide in movimento, nonché sono stati forniti i dettagli descrittivi e di operazione di un sistema di misura delle grandezze citate [1, 2, 3].

#### RISULTATI SPERIMENTALI.

Vengono qui riportati i risultati sperimentali relativi a soluzioni acquose di tre prodotti, da noi ritenuti sufficientemente rappresentativi, agli effetti delle considerazioni che seguono: Essi sono:

un tensioattivo non ionico, la cui struttura chimica corrisponde a quella di un nonilfenossipolietilenoossietanolo con 9 moli di ossido di etilene per mole di nonilfenolo, allo stato praticamente puro;

un tensioattivo anionico, soluzione acquosa di una miscela formata per il 60% da un SAS e per il 40% da un ABS;

un tensioattivo anionico, costituito prevalentemente da dodecilossidibenzenedisolfonato sodico, avente un'attività > 90% rispetto a quella del composto puro.

Le soluzioni acquose dei primi 2 prodotti cadono nel tipo I della classificazione di Fischer e Gans [4], mentre quelle dell'ultimo appartengono al tipo III. Ciò è rilevabile dalle fig. 1, 2 e 3 riportanti le curve di tensione superficiale statica assoluta a 20°C, per soluzioni in acqua demineralizzata, a diverse concentrazioni in peso, ottenute sperimentalmente con un tensiometro ad anello Fischer 51 semiautomatico ed applicando i coefficienti correttivi di Harkins e Jordan [5].

Sui detti diagrammi di figg. 1, 2 e 3 sono pure indicati i valori di concentrazione micellare critica (come valori di concentrazione al di sopra della quale la soluzione non è più a comportamento ideale [6]), determinati con

(\*) Pervenuta all'Accademia il 26 luglio 1966.

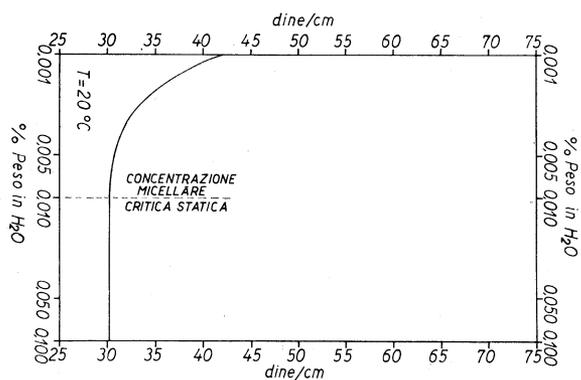


Fig. 1. - Tensione superficiale statica assoluta a  $20^\circ\text{C}$ , in funzione della concentrazione ponderale, di soluzioni acquose di un nonilfenossipolietilenoossietanolo.

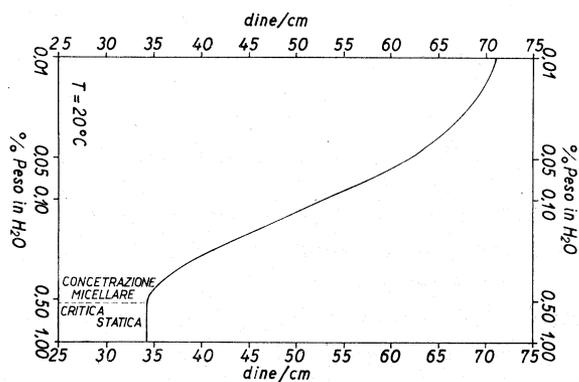


Fig. 2. - Tensione superficiale statica assoluta a  $20^\circ\text{C}$ , in funzione della concentrazione ponderale, di soluzioni acquose di una miscela 60% SAS, 40% ABS.

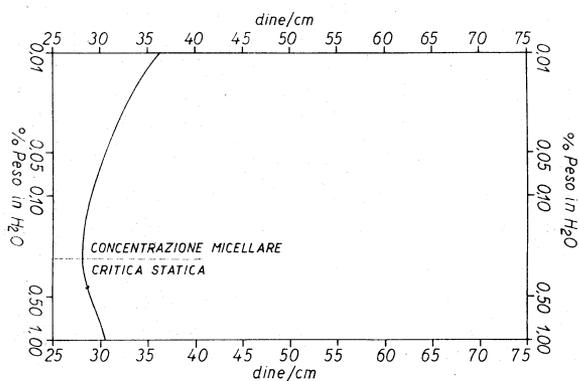


Fig. 3. - Tensione superficiale statica assoluta a  $20^\circ\text{C}$ , in funzione della concentrazione ponderale, di soluzioni acquose di dodecilossidibenzenedisolfonato sodico.

il metodo tensiometrico, e che sono stati qui chiamati di « concentrazione micellare critica statica ».

Le determinazioni di tensione superficiale sulle soluzioni liquide in movimento sono state effettuate secondo la metodologia e utilizzando l'apparecchiatura descritta in [3], usando il tubo di afflusso alla vaschetta da 8 mm senza prolungha, e con un anello di misura al Pt—Ir da 20 mm.

Nelle figg. 4, 5 e 6 sono riprodotti i diagrammi sperimentali correlanti la tensione superficiale cinetica a 20° C (non corretta) alla portata di deflusso, per diverse concentrazioni in peso degli stessi prodotti.

#### CONCENTRAZIONE MICELLARE CRITICA CINETICA.

Dall'esame dei diagrammi di figg. 4, 5 e 6 si può rilevare come per piccoli valori della concentrazione di tensioattivo nelle soluzioni si abbia un notevole aumento della tensione superficiale cinetica all'aumentare della portata di deflusso, mentre, al crescere della concentrazione, le curve si appiattiscono

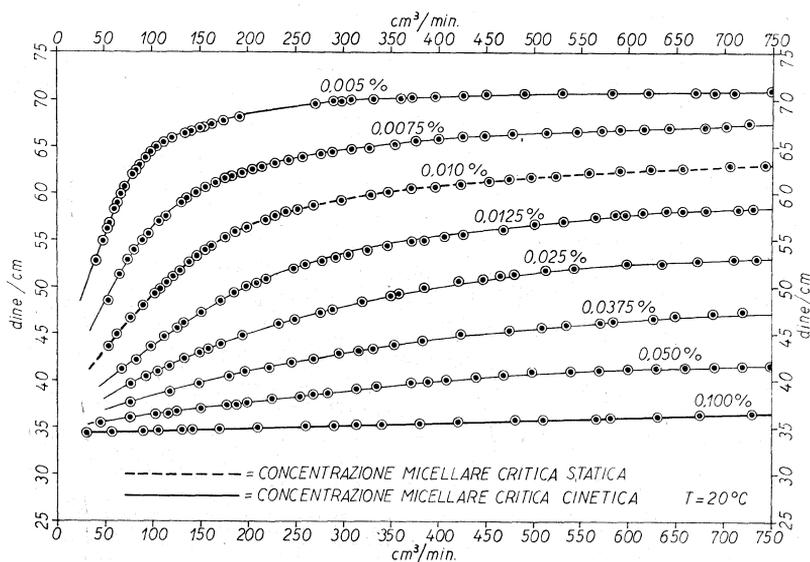


Fig. 4. — Tensione superficiale cinetica a 20° C non corretta, in funzione della portata del liquido di deflusso, per soluzioni acquose a varie concentrazioni ponderali di un nonilfenossipolietilenossietanolo.

sempre di più, finché, in corrispondenza di un certo contenuto ponderale di tensioattivo, la curva si trasforma in una retta quasi orizzontale, con minima variazione del valore della tensione superficiale cinetica all'aumentare della portata di deflusso.

La concentrazione alla quale si rileva questo mutamento di comportamento dalla normalità del fenomeno è stata da noi chiamata « concentrazione

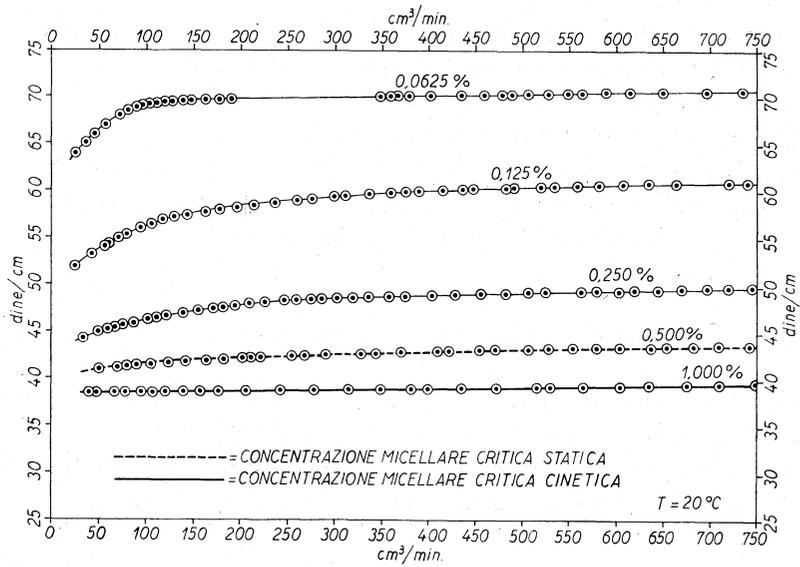


Fig. 5. - Tensione superficiale cinetica a 20° C non corretta, in funzione della portata del liquido di deflusso, per soluzioni acquose a varie concentrazioni ponderali di una miscela 60% SAS, 40% ABS.

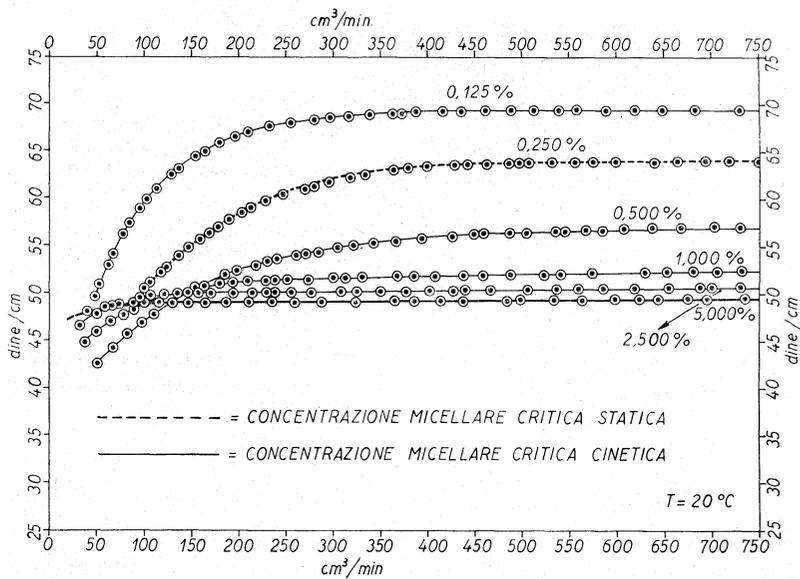


Fig. 6. - Tensione superficiale cinetica a 20° C non corretta, in funzione della portata del liquido di deflusso, per soluzioni acquose a varie concentrazioni ponderali di dodecilossidibenzenedisolfonato sodico.

micellare critica cinetica ». Il suo valore differisce in genere numericamente ed è superiore a quello della « concentrazione micellare critica statica ».

Sui diagrammi di figg. 4, 5 e 6 sono state tracciate in tratto continuo pesante le rette di comportamento cinetico delle soluzioni pari alla « concentrazione micellare critica cinetica » e in tratteggio le curve di comportamento cinetico delle soluzioni a concentrazione pari alla « concentrazione micellare critica statica ».

Come è facile da rilevarsi, queste ultime curve seguono il normale andamento di variazione della tensione superficiale cinetica con la portata di deflusso, seppure in modo più accentuato per alcune soluzioni (vedi figg. 4 e 6), che non per altre (vedi fig. 5), mentre le soluzioni a concentrazione pari alla « concentrazione micellare critica cinetica » danno luogo a comportamento differente.

Il fenomeno così evidenziato può essere giustificato mediante l'ipotesi che in condizioni dinamiche la formazione di una struttura micellare in seno a soluzioni acquose di tensioattivi sia più o meno ostacolata dal movimento del liquido, così da poter anche non aver luogo per concentrazioni pari alla « concentrazione micellare critica statica ».

La formazione di una struttura micellare in seno al liquido, in condizioni di movimento dello stesso, si originerebbe invece per valori di concentrazione superiori a quelli competenti ad una situazione statica, ed in corrispondenza di quella che è stata da noi definita « concentrazione micellare critica cinetica ».

Per valori di concentrazione superiori a quello di « concentrazione micellare critica cinetica », le curve correlanti la tensione superficiale cinetica alla portata di deflusso risultano sovrapposte e coincidenti con la retta quasi orizzontale pertinente alla « concentrazione micellare critica cinetica ».

Si fa rimarcare che sia la « concentrazione micellare critica statica », che la « concentrazione micellare critica cinetica » hanno un preciso significato fisico, con valori caratteristici per ciascuna coppia tensioattivo-solvente, in quanto, ove determinate col metodo tensiometrico, esse sono indipendenti dall'apparecchiatura di misura impiegata.

#### BIBLIOGRAFIA.

- [1] MORPURGO, questi « Rendiconti », Nota I.
- [2, 3] MORPURGO, *Sulla misura della tensione superficiale dei liquidi in movimento*, Note I-II. «La Chimica e l'Industria» (in corso di stampa).
- [4] FISCHER e GANS, « Ann. N. Y. Acad. Sci. », 46, Art. 6, 371 (1946).
- [5] HARKINS e JORDAN, « Journal of Am. Chem. Soc. », 52, 1751 (1930).
- [6] OSIPOW, *Surface Chemistry*, A.C.S. Monograph Series N° 153, Reinhold 1962.