

Mousses

Formation, formulation et propriétés

par Jean-Louis SALAGER

*Ingénieur de l'École nationale supérieure des industries chimiques (ENSIC) de Nancy
Professeur à l'université des Andes, Mérida, Venezuela*

et Lionel CHOPLIN

*Ingénieur de l'Institut national des sciences appliquées (INSA) de Toulouse
Professeur à l'École nationale supérieure des industries chimiques (ENSIC)
de l'Institut national polytechnique de Lorraine (INPL), Nancy*

1.	Caractéristiques des mousses	J 2 200 - 2
1.1	Importance industrielle.....	— 2
1.2	Description d'une mousse.....	— 2
1.3	Émulsion gaz dans liquide	— 3
2.	Étapes dans la vie d'une mousse et phénomènes associés	— 3
2.1	Conditions générales d'obtention d'une mousse	— 3
2.2	Formation d'une mousse : premiers instants critiques	— 3
2.3	Évolution de la mousse après sa formation : drainage, grossissement, mûrissement ou vieillissement, rupture	— 4
2.4	Amincissement et rupture des films minces	— 5
3.	Méthodes d'étude des mousses	— 6
3.1	Méthode de Ross-Miles	— 6
3.2	Méthode de Bikerman	— 6
3.3	Méthode mixte	— 6
4.	Effet de la formulation sur les propriétés des mousses	— 7
4.1	État de l'art. Efficacité et effectivité	— 7
4.2	Importance de la CMC	— 7
4.3	Choix des surfactifs. Groupes ioniques et non ioniques. Longueur de chaîne hydrophobe	— 8
4.4	Additifs	— 9
4.5	Modification du milieu.....	— 10
5.	Rhéologie des mousses	— 11
5.1	Propriétés essentielles des mousses.....	— 11
5.2	Caractérisation rhéologique visqueuse des mousses	— 11
5.3	Caractérisation rhéologique élastique des mousses	— 13
6.	Conclusion.....	— 13
	Pour en savoir plus	Doc. J 2 200

Les mousses sont des systèmes familiers, présents dans la vie quotidienne, mais de comportement remarquablement complexe, ce qui leur confère, suivant les cas, des propriétés ambiguës ou paradoxales : utile ou indésirable, éphémère ou persistante, structurée ou désordonnée, fluide ou rigide. Une mousse se définit de façon générale comme une **dispersion de gaz dans une phase condensée** qui est souvent une phase aqueuse, mais qui peut être une

phase organique ou métallique, éventuellement solidifiée. Du fait de leur fort contenu en gaz, les mousses ont une **très faible densité**, ce qui ne les empêche pas d'être parfois remarquablement rigides (mousse chantilly, mousse à raser), voire complètement solides (mousses métalliques, polystyrène expansé), et, le cas échéant, compressibles et même élastiques. D'autre part, on trouve des mousses aqueuses très rigides, mais toutefois susceptibles de se déplacer facilement dans une conduite ou contre une paroi et de se comporter comme des fluides selon la contrainte appliquée.

Cet article décrit les caractéristiques des **mousses aqueuses stabilisées par des surfactifs**, les phénomènes physiques et physico-chimiques mis en jeu tout au long de leur vie, l'effet de la formulation et de la préparation sur leur persistance et leur comportement rhéologique, ainsi que les principales méthodes d'étude. Il complète les textes classiques qui s'intéressent surtout aux propriétés physiques des mousses et de l'étude du point de vue mécanique et hydrodynamique des films minces qu'elles contiennent [1] [2] [3] [4] [5] [6] [7] [8].

1. Caractéristiques des mousses

1.1 Importance industrielle

On trouve des mousses dans de nombreux produits et dans de très diverses circonstances [9] [10]. Elles sont souvent désirables comme **véhicule de conditionnement** dans l'agroalimentaire, l'hygiène et la santé, les produits nettoyants, les matériaux isolants (thermique, électrique ou acoustique). On les utilise dans des **applications très spécialisées** qui exigent des propriétés uniques comme la teinture des textiles, la décontamination (nucléaire ou autre), les boues de forage, les fluides extincteurs. Dans d'autres cas, les mousses sont **parfois indésirables**, en particulier dans des procédés industriels comme la fabrication du papier, les fermentations, la distillation fractionnée et la plupart des opérations de mélange de produits.

Il est donc important du point de vue pratique de savoir quand elles sont susceptibles d'exister et pourquoi, comment les former ou ne pas les former, et comment les stabiliser ou les casser.

1.2 Description d'une mousse

Décrire simplement les mousses du point de vue géométrique n'est pas aisé, car leur structure est très variable dans le temps et dans l'espace [8]. Elle évolue sous l'action de la gravité, des forces capillaires et du déplacement relatif des fluides qui la composent, lesquels dépendent de variables physiques comme la proportion de gaz et de liquide, leur différence de densité, la taille des bulles, la viscosité du liquide, la température et la pression, et des variables physico-chimiques ou interfaciales comme l'adsorption de surfactifs, la tension superficielle, la rhéologie interfaciale, le comportement des films minces qui séparent les bulles, etc.

Dans le domaine des mousses, on distingue d'un côté, les **mousses dites humides**, qui contiennent une fraction volumique de liquide élevée (typiquement 5 % jusqu'à 30 % et même plus) et que l'on peut considérer comme des dispersions de gaz dans un liquide pour lesquelles les bulles sont essentiellement sphériques, et de l'autre côté, les **mousses dites sèches**, qui contiennent très peu de liquide (2 % ou moins) et dont les bulles séparées par des films minces sont des polyèdres. Celles-ci se comportent plus ou

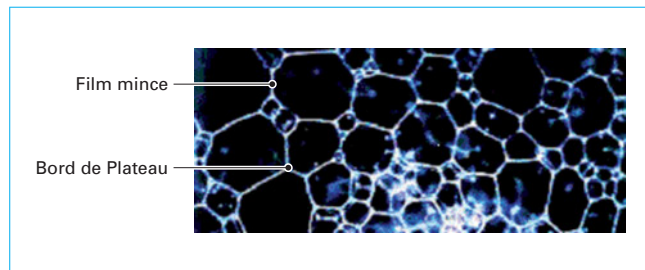


Figure 1 – Structure d'une mousse sèche

moins comme des solides, suivant la taille des bulles et les propriétés des films qui les séparent.

La fraction volumique de gaz dans le liquide est souvent appelée **foisonnement**, et parfois **qualité** de la mousse. En revanche, on se réfère à l'**humidité de la mousse** pour indiquer la proportion de liquide.

La figure 1 indique les différentes parties d'une mousse : les **bulles** de gaz séparées par des **films** liquides. Les films, qui sont pratiquement des pellicules à faces parallèles dans le cas des mousses sèches, se rejoignent à 120° pour former les **bords de Plateau** (du nom du physicien belge Joseph Plateau qui a décrit la structure des mousses à la fin du XIX^e siècle). Les bords de Plateau forment des **canaux** ou filets liquides de section approximativement triangulaire, qui s'unissent en des nœuds, lesquels forment des angles tétraédriques de $109,5^\circ$. Ces canaux interconnectés dessinent dans la mousse un réseau au sein duquel peut s'écouler le liquide suivant les gradients de pression auquel il est soumis, selon un processus appelé **drainage**. La forme des bulles polyédriques n'est toujours pas connue aujourd'hui. Si, du point de vue physique, on peut dire qu'il s'agit de la géométrie qui minimise l'aire interfaciale, on ne sait pas encore résoudre le problème mathématique concernant des bulles identiques en trois dimensions. La distribution initiale de taille des bulles suit souvent une loi normale ou logarithmique normale comme pour beaucoup de procédés comminutifs aléatoires, et on notera que la cause en est encore inconnue, bien que cela ait été remarqué il y a plus d'un siècle. Lorsque la mousse vieillit, les bulles ont spontanément tendance à coalescer ou à échanger du gaz entre elles. De ce fait, la distribution de taille peut évoluer considérablement dans le temps.

1.3 Émulsion gaz dans liquide

Les mousses étant des systèmes dispersés, comme les émulsions, on pourrait penser qu'elles ont des propriétés semblables et qu'elles obéissent essentiellement aux mêmes lois, ce qui serait particulièrement avantageux. Malheureusement, ce n'est en général pas le cas, et les mousses sont des émulsions « gaz dans liquide » qui possèdent des caractéristiques bien particulières.

Tout d'abord, c'est un abaissement de tension superficielle qui permet au gaz de se fragmenter sous forme de bulles, alors que c'est la tension interfaciale qui joue ce rôle dans le cas d'une émulsion. Or, la tension superficielle en présence de surfactif est de l'ordre de 25 à 30 mN/m, alors que la tension interfaciale est souvent de 50 à 100 fois plus faible. D'autre part, dans le cas des émulsions, la viscosité des deux phases est souvent du même ordre de grandeur, et pour les émulsions « huile dans eau », la viscosité de la phase dispersée est souvent supérieure à celle de la phase continue, situation qui facilite la fragmentation. Dans le cas des mousses, c'est la phase la moins visqueuse qui est la phase dispersée, ce qui exige un surcroît d'énergie et des dispositifs de cisaillement axisymétrique pour former de très petites bulles. On peut donc dire, de façon générale, qu'il est beaucoup plus facile de produire de petites gouttes que de petites bulles.

La deuxième différence importante réside dans le fait que, dans le cas d'une émulsion liquide-liquide, les densités des deux phases sont voisines et donc la poussée d'Archimède qui produit la sédimentation (ou le crémage) est relativement faible, et ce d'autant plus que les gouttes sont petites. Dans le cas d'une mousse, la différence de densité entre les phases est considérable et son effet sur la poussée d'Archimède peut être multiplié par le fait que les bulles sont aussi beaucoup plus grandes que les gouttes. En conséquence, la séparation de phase se produit beaucoup plus rapidement dans une mousse que dans une émulsion, avec une échelle de temps souvent 1 000 fois plus courte. D'après la loi de Stokes, seule une très forte viscosité de la phase continue peut empêcher une séparation de phase quasi instantanée des bulles.

Si les mousses présentent des analogies avec les émulsions de très haut contenu en phase dispersée, il se trouve qu'elles sont justement toutes deux relativement peu connues ou tout du moins difficiles à appréhender et à manipuler à cause des fortes interactions entre les éléments de phase dispersée et de leur comportement rhéologique complexe.

On peut donc dire qu'au tout début de sa formation, la mousse ressemble à une émulsion relativement fluide, puis qu'à mesure que la quantité de bulles augmente, la mousse se comporte comme une émulsion contenant de plus en plus de phase interne, et présente donc un comportement de plus en plus « solide ». Cette situation est rendue encore plus complexe par le fait que, comme on le verra au paragraphe 2, le drainage du liquide vers le bas et le déplacement concomitant des bulles vers le haut tendent à produire une variation considérable de l'humidité dans la direction verticale, et donc de la stabilité des bulles et des propriétés rhéologiques de la mousse.

De plus, la viscosité du liquide peut, le cas échéant, altérer la situation. On remarquera toutefois qu'il n'est pas du tout nécessaire que le liquide se gélifie (grâce à un polymère par exemple) pour que la mousse se comporte macroscopiquement comme un solide. Finalement, il est bien connu qu'une mousse, même d'aspect solide, peut glisser le long d'une paroi grâce à la formation d'un film liquide pariétal *lubrifiant* où se concentre le cisaillement, ce qui permet à la mousse d'acquiescer une capacité de déplacement le long d'une frontière solide.

Ces complications ne sont pas nécessairement des difficultés du point de vue des applications et peuvent se convertir en atouts au moment de mettre en œuvre des procédés industriels ou de satisfaire un cahier des charges.

2. Étapes dans la vie d'une mousse et phénomènes associés

2.1 Conditions générales d'obtention d'une mousse

Pour former une mousse, il faut tout d'abord **mélanger intimement un gaz et un liquide** ; il faut aussi un **troisième composant**, car les liquides purs ne moussent pas, étant donné que les bulles formées tendent à se casser dès qu'elles arrivent au contact d'autres bulles ou à la surface libre du liquide.

La présence d'une substance susceptible de stabiliser les films durant les premiers instants de la vie de la mousse est indispensable pour permettre aux bulles de s'accumuler pour former la dispersion gaz-liquide. Ces substances sont en général des **surfactifs** (encore appelés souvent tensioactifs). Dans cet article, nous nous en tiendrons à ces agents moussants, bien qu'il soit connu que des agrégats moléculaires, des polymères ou des nanoparticules solides, peuvent jouer un rôle similaire, en particulier pour les mousses non aqueuses.

2.2 Formation d'une mousse : premiers instants critiques

2.2.1 Génération des bulles

Pour qu'une mousse se forme, il faut incorporer un gaz sous forme dispersée dans un liquide approprié. On peut produire la désorption d'un gaz dissous en augmentant la température ou en diminuant la pression (ouverture d'une bouteille de champagne, détente d'une mousse à raser sous pression), ou en soumettant un liquide à une sollicitation mécanique, comme lorsque l'on sert un verre de bière, ou mieux par agitation ultrasonique, laquelle produit de toutes petites bulles de gaz dissous. On peut aussi incorporer du gaz par entraînement mécanique dans le liquide, soit par bullage à travers un orifice ou une membrane, soit par barbotage, soit par fouettage ou brassage et entraînement de gaz au sein du liquide.

La formation de bulle et sa dimension dépendent du rapport des forces mécaniques et capillaires.

En tout état de cause, et compte tenu des conditions de tension, il est très difficile dans la pratique de produire des bulles de taille inférieure à 50 μm par agitation et, à moins d'utiliser des dispositifs spéciaux (avec de très fortes pertes de charge), les bulles obtenues ont typiquement des tailles de 100 μm ou plus.

2.2.2 Adsorption de surfactif

La formation des bulles génère une augmentation de l'aire superficielle gaz-liquide qui déclenche l'adsorption des molécules de surfactif. La vitesse d'adsorption dépend de la concentration du surfactif dans le liquide et de son transport vers l'interface, et on peut dire en général qu'elle est liée à la nature et à la concentration du surfactif, ainsi qu'à la viscosité de la phase liquide. Pour un surfactif de faible masse molaire comme le dodécyl sulfate de sodium en phase aqueuse, l'adsorption est très rapide et on peut dire qu'en une fraction de seconde (quelques dixièmes de seconde), elle est proche de sa valeur d'équilibre. Par contre, pour d'autres systèmes, l'adsorption peut durer plusieurs minutes ou plus, et tout se passe comme s'il n'y avait pas de surfactif adsorbé au moment où les bulles s'accumulent les unes sur les autres ; de ce fait, celles-ci se rompent et la mousse ne se forme pas. En présence d'un mélange de surfactifs, ce sont souvent les espèces de plus faible masse molaire qui s'adsorbent les premières et qui garantissent la formation de la mousse.

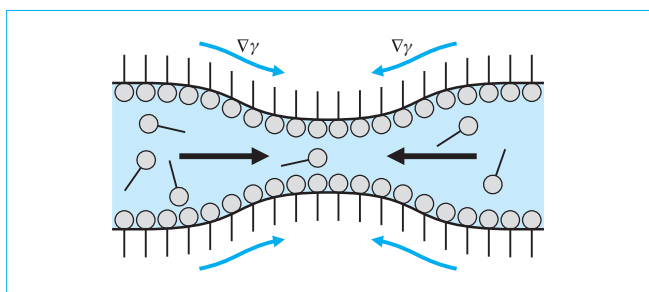


Figure 2 – Effet Gibbs-Marangoni : le gradient de tension restaure le film étiré

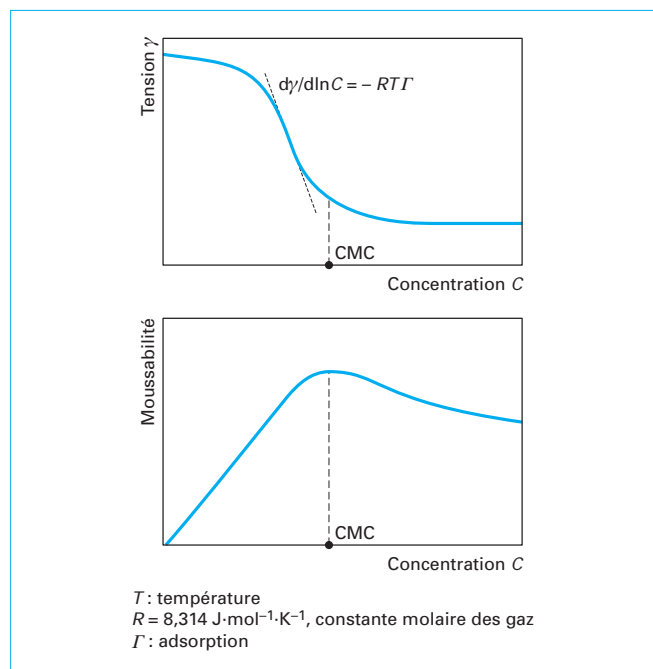


Figure 3 – Variations typiques de la tension superficielle et de la moussabilité en fonction de la concentration de surfactif

2.2.3 Séparation par gravité

Les bulles formées se déplacent rapidement sous l'effet de la poussée d'Archimède et s'accumulent à la surface libre du liquide. Les bulles perdent leur sphéricité et les films de liquide qui se forment entre la surface libre et les bulles, ainsi qu'entre les bulles elles-mêmes, doivent résister à l'étirement produit par les contraintes mécaniques pour que la mousse puisse survivre. On parle alors d'élasticité de ces films due à l'effet Gibbs-Marangoni.

2.2.4 Effet Gibbs-Marangoni

Il s'agit en réalité de deux effets complémentaires. L'effet Gibbs est lié au changement de la tension avec l'adsorption superficielle du surfactif à l'équilibre. Du fait de l'étirement du film quand deux bulles se rapprochent, la surface se dilate rapidement et l'adsorption diminue, ce qui produit une augmentation de la tension superficielle à l'équilibre. L'équilibre n'étant pas atteint instantanément, le paramètre dominant est en fait la tension dynamique qui varie

aussi dans le même sens. On a donc un gradient de tension superficielle ($\nabla\gamma$) entre la zone étirée du film (plus faible adsorption, plus forte tension) et la zone adjacente, ce qui produit un déplacement des molécules de la couche de surfactif adsorbée vers la zone étirée du film, lequel entraîne le liquide sous-jacent par effet Marangoni vers la zone étirée (figure 2). En conséquence, l'aminçissement s'arrête et il se produit éventuellement une « cicatrisation ». Ce mécanisme est souvent décrit comme un phénomène d'élasticité du film, qui, s'il est suffisant, permet d'empêcher le drainage des films et garantit la survie de la mousse durant les premiers instants. Il est donc indispensable à la formation de la mousse.

2.2.5 Maximum de moussabilité à la concentration micellaire critique

L'efficacité de l'effet Gibbs-Marangoni repose sur une variation suffisante de la tension entre la zone étirée du film et la zone adjacente. Si on examine la courbe de tension en fonction de la concentration en surfactif au sein du liquide (figure 3), en se rappelant que l'adsorption (Γ) est proportionnelle à la pente de la courbe en échelle semi-logarithmique, on constate qu'à très basse concentration, la variation de la tension en fonction de l'adsorption est très faible, insuffisante pour produire un gradient susceptible de ramener du liquide dans la zone étirée. Par contre, si la concentration en surfactif est supérieure à la **concentration micellaire critique (CMC)**, la tension à l'équilibre est constante et on n'aura donc pas de gradient significatif. Si on considère l'effet Marangoni basé sur la tension dynamique, les micelles présentes dans le film à très faible distance de l'interface agissent comme un réservoir de surfactif qui alimente l'adsorption dans la zone étirée par un déplacement bien plus court et donc plus rapide que le mouvement superficiel. En conséquence, l'adsorption est très rapide et la valeur d'équilibre de la tension est atteinte avant que le liquide ne soit ramené dans la zone étirée. On peut donc dire que, au-dessus de la CMC, l'effet Gibbs-Marangoni devient moins efficace et la quantité de mousse produite dans des conditions données, appelée parfois **moussabilité**, tend à diminuer avec l'augmentation de la concentration en surfactif. Ce n'est pas étonnant puisque la moussabilité est théoriquement maximale lorsque le gradient de tension est maximal, ce qui, pour la tension à l'équilibre, se produit un peu en dessous de la CMC. La diminution de moussabilité au-delà de la CMC est toutefois très lente et cet effet doit être considéré comme plutôt théorique que pratique, en particulier si on utilise des mélanges de surfactifs, car d'autres phénomènes cinétiques peuvent entrer en jeu. On constate dans la pratique que la moussabilité est souvent maximale à concentration un peu supérieure à la CMC et qu'elle reste pratiquement constante sur un ordre de grandeur de concentration. En tout état de cause, il n'est pas nécessaire d'augmenter la concentration en surfactif très au-delà de la CMC pour assurer une bonne moussabilité.

2.3 Évolution de la mousse après sa formation : drainage, grossissement, mûrissement ou vieillissement, rupture

2.3.1 Ségrégation gravitationnelle des bulles et du liquide

Une fois la mousse formée, on observe des mouvements et des réarrangements des bulles, durant quelques secondes, dus à l'effet de la gravité. Du fait que la poussée d'Archimède est d'autant plus forte que les bulles sont grandes, on assiste à une **ségrégation gravitationnelle** des bulles selon leur dimension, les plus grandes tendant à aller vers le haut. Après quelques instants, les déplacements macroscopiques des bulles s'arrêtent et le phénomène dominant est alors le **drainage** du liquide vers le bas dans le

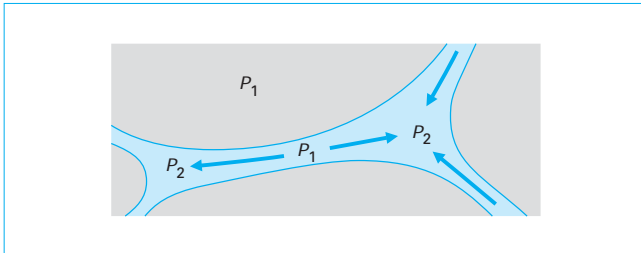


Figure 4 - Drainage par succion capillaire

réseau de canaux qui unissent les bords de Plateau. Ce drainage réduit la proportion de liquide dans la partie supérieure de la mousse qui devient de plus en plus sèche avec des films minces souvent résistants. Le drainage gravitationnel du liquide dans le réseau de canaux est alors contrôlé par le déplacement du liquide des films vers les bords de Plateau suivant le phénomène appelé drainage, ou **succion capillaire**.

2.3.2 Succion capillaire

La succion capillaire, illustrée sur la figure 4, est due à la concavité de la surface dans les bords de Plateau, qui, d'après la loi de Laplace, résulte en un déficit de pression (P_2) par rapport à celle qui prévaut au sein du liquide dans les films adjacents (P_1). Le liquide va donc avoir tendance à migrer vers les bords de Plateau et les canaux où il est alors soumis au drainage gravitationnel.

2.3.3 Diffusion gazeuse entre les bulles

Du fait de la loi de Laplace, la pression dans les petites bulles (P_2) est supérieure à la pression dans les grandes bulles (P_1), ce qui engendre la diffusion du gaz à travers les films liquides. Ce mécanisme, illustré sur la figure 5, similaire au **mûrissement d'Ostwald** pour les émulsions et appelé également **grossissement** (*coarsening*), fait que les petites bulles tendent à disparaître au profit des grandes. Il est d'autant plus important que le gaz est soluble dans le liquide, que la taille des bulles est faible, que les films sont minces et que la couche de surfactif adsorbé est perméable.

2.3.4 Ségrégation structurelle

Du fait du drainage gravitationnel, la mousse devient de plus en plus sèche dans sa partie supérieure, alors qu'elle devient plus humide dans la partie inférieure grâce à la « douche » de liquide descendant. On observe donc rapidement une variation de structure entre la partie supérieure où se trouve une mousse sèche composée de grandes bulles polyédriques et de films minces et la partie inférieure où la mousse est humide avec des petites bulles plus ou moins sphériques et des films épais. De ce fait, c'est dans la partie supérieure de la mousse que les films sont les premiers à se rompre et on peut dire que, sauf exception, la mousse se casse par le haut, et ce d'autant plus que la surface libre est soumise à des phénomènes d'évaporation.

2.4 Amincissement et rupture des films minces

Le drainage des films sous l'influence de la succion capillaire est contrecarré par divers effets en raison de la présence de surfactif adsorbé aux interfaces.

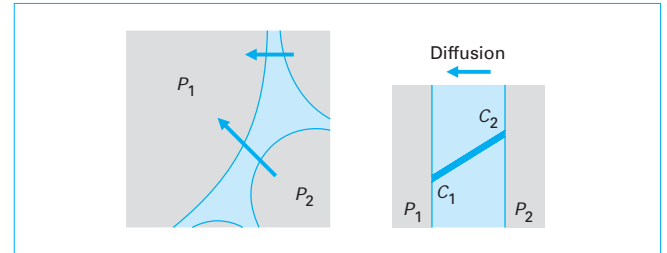


Figure 5 - Mûrissement d'Ostwald par diffusion gazeuse

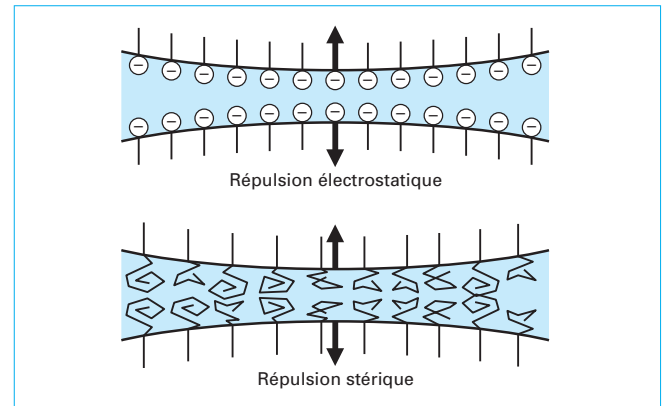


Figure 6 - Mécanismes de répulsion entre les couches adsorbées

2.4.1 Phénomènes statiques : répulsions

Quand le film s'amincit sous l'effet du drainage, les interfaces se rapprochent et les couches adsorbées peuvent interagir de façon répulsive. C'est en particulier le cas si la surface est chargée grâce à l'adsorption de surfactif ionique. La **répulsion électrostatique** qui en résulte tend à retarder le rapprochement des interfaces et donc le drainage du film (figure 6). D'autre part, l'adsorption de surfactifs de masse molaire élevée ou de polymères amphiphiles est susceptible de produire une **répulsion stérique** qui a le même effet retardateur et inhibiteur (stabilisation des mousses alimentaires par des protéines ou des surfactifs polyéthoxylés).

2.4.2 Phénomènes dynamiques : écoulement visqueux ou électrovisqueux, viscosité interfaciale

Le drainage du film est d'autant plus lent que son épaisseur est mince et que la viscosité du liquide est élevée. En outre, le mouvement du liquide est susceptible d'entraîner des contre-ions associés avec des molécules de surfactifs ioniques, ce qui produit une délocalisation de charge, un potentiel électrocinétique et finalement une force de rappel sur les contre-ions et le liquide, dont l'effet retardateur est appelé **électroviscosité**, car tout se passe comme si le liquide était beaucoup plus visqueux. La présence de molécules adsorbées présentant de fortes interactions latérales entre elles produit une forte **viscosité interfaciale** qui tend aussi à ralentir, voire bloquer le déplacement du liquide, en particulier si la couche adsorbée est épaisse.

2.4.3 Rupture du film et coalescence des bulles

En dessous d'une certaine épaisseur critique, le film n'est plus stable face aux perturbations et un trou est susceptible de se

former. Du fait de la forte courbure aux alentours du trou, la pression de Laplace le rend très instable et la coalescence entre les bulles est immédiate. L'épaisseur critique du film dépend considérablement de la formulation et d'autres conditions reliées aux propriétés physiques du système. On peut donc avoir des films stables de quelques nanomètres et des films instables de plusieurs dizaines de micromètres. Quand ce critère d'épaisseur critique s'applique, ce sont les films les plus minces, donc ceux de la mousse la plus sèche, qui se cassent les premiers, et la rupture de la mousse se produit dans la partie supérieure. Dans certains cas, les films sont fragiles et la rupture de l'un d'entre eux produit une onde de choc capable de se propager dans la mousse et de rompre les autres films indépendamment de leur épaisseur. On appelle ce phénomène une **avalanche** et, quand il se produit, pratiquement toute la mousse se casse instantanément et ne subsiste alors qu'un résidu de mousse très humide dans la partie inférieure.

3. Méthodes d'étude des mousses

À la lecture des paragraphes précédents, on constate que de très nombreux phénomènes sont mis en jeu et sont souvent en compétition lors de la formation et du mûrissement d'une mousse. Certaines méthodes sont destinées à étudier l'un de ces phénomènes, en particulier les méthodes qui analysent le comportement d'un film mince isolé, et il n'est pas toujours possible d'en extraire des informations fiables sur le comportement correspondant de la mousse. On se limite dans ce qui suit aux méthodes d'étude globale de la mousse qui permettent d'estimer d'une part l'abondance de mousse produite, ou moussabilité, et d'autre part sa persistance, ou stabilité.

3.1 Méthode de Ross-Miles

Le **test de Ross-Miles** est une expérience dont les conditions sont fixées par la norme ASTM D1173. Il consiste à verser une quantité de liquide (200 mL) depuis une certaine hauteur (90 cm) dans un cylindre gradué contenant déjà du liquide (50 mL). La hauteur de la colonne de mousse formée est une mesure de la moussabilité de la solution à la température de l'expérience. C'est une méthode dite statique, très simple à mettre en œuvre, et utile pour effectuer des comparaisons quantitatives entre solutions moussantes, même si les conditions ne sont pas exactement celles de la norme. Elle n'est toutefois pas bien adaptée aux solutions peu moussantes. Après avoir versé la solution, on peut suivre la variation de la hauteur de mousse dans la colonne en fonction du temps et prendre, comme estimation de la stabilité de la mousse, le temps pour qu'une fraction ou la totalité de la mousse disparaisse (figure 7).

Cette méthode présente toutefois un inconvénient : la hauteur de mousse reste souvent constante durant une période assez longue avant de commencer à décroître. Durant ce délai, la mousse vieillit, le plus souvent par drainage du liquide, et subit une ségrégation structurelle de bas en haut, mais ne se casse pas. On peut donc se demander s'il faut prendre l'origine des temps au moment où la mousse se forme ou au moment où elle commence à se casser. Cette ambiguïté est levée dans la méthode mixte décrite au paragraphe 3.3.

3.2 Méthode de Bikerman

La **méthode de Bikerman** consiste à générer une mousse dans une colonne contenant une certaine quantité de solution (par

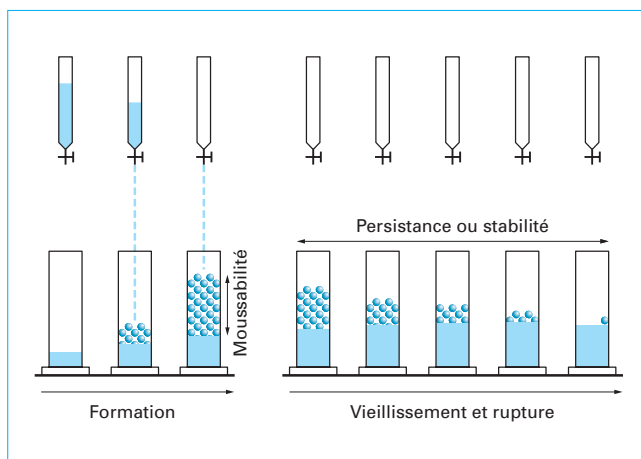


Figure 7 – Méthode de Ross-Miles

exemple 20 mL) par injection d'un débit constant de gaz à travers un fritté ou tout autre dispositif produisant de petites bulles de taille définie. La mousse formée s'accumule dans la colonne et son volume augmente en fonction du temps. La partie supérieure de la mousse tend à s'élever dans la colonne en même temps qu'elle vieillit, en particulier par drainage gravitationnel du liquide [1].

Après un certain temps, la mousse de la partie supérieure est suffisamment vieille pour commencer à se casser, et cette tendance augmente avec le temps. La colonne de mousse est alors soumise à deux effets opposés : la formation de mousse dans la partie inférieure qui se produit à vitesse constante et la rupture de la mousse dans la partie supérieure à vitesse croissante. Quand la vitesse de rupture devient égale à la vitesse de formation, la hauteur de mousse devient constante et on atteint un équilibre dynamique.

La hauteur de la colonne de mousse en fonction du temps (figure 8) atteint alors un plateau, avec parfois certaines oscillations, dont la valeur donne une information qui combine moussabilité et stabilité. La pente de la région initiale de la courbe est proportionnelle au débit de gaz injecté, ce qui permet d'adapter cette méthode dynamique à des cas très variés de moussabilité, tout en maintenant la hauteur de la colonne d'expérimentation dans des limites raisonnables.

3.3 Méthode mixte

La méthode mixte se base sur une caractéristique de la colonne de mousse en équilibre dynamique dans la méthode de Bikerman : l'équilibre dynamique entre formation en bas de la colonne et coalescence en haut. Si on arrête l'injection de gaz, la mousse ne se forme plus en bas de la colonne, mais continue à se casser en haut. En conséquence, la hauteur de mousse commence à décroître immédiatement et on peut donc estimer la stabilité en fonction de la variation du volume de mousse à partir du moment où on arrête l'injection [11].

On a montré que, pour les mousses relativement instables, on pouvait trouver une représentation générale au moyen d'un graphique semi-logarithmique de la hauteur relative H/H_0 en fonction d'un temps adimensionnel $t/t_{1/2}$, où $t_{1/2}$ est le temps requis pour que la hauteur H de la mousse devienne égale à la moitié de la hauteur initiale H_0 (figure 9). Cette représentation permet de comparer plusieurs systèmes et de les caractériser à l'aide des deux paramètres H_0 (moussabilité) et $t_{1/2}$ (persistance ou stabilité).

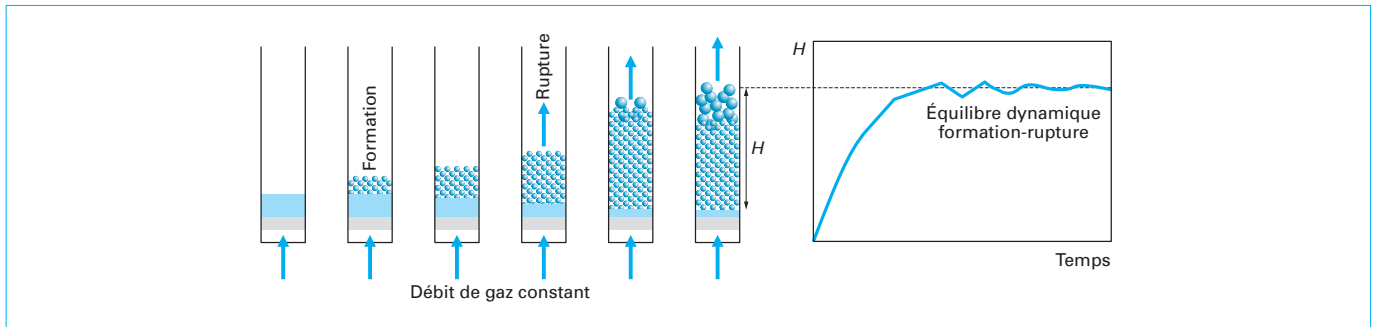


Figure 8 - Méthode dynamique de Bikerman

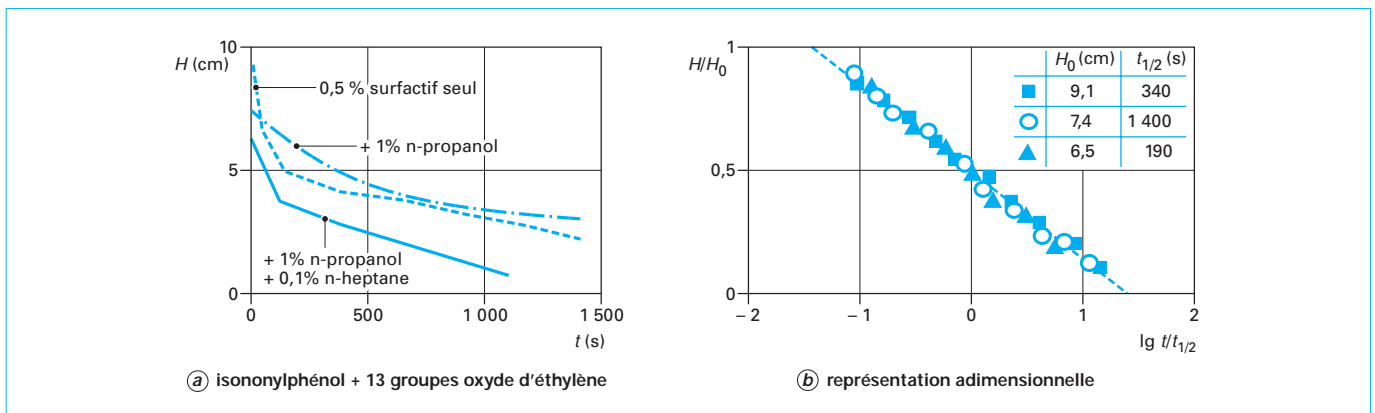


Figure 9 - Variation de la hauteur d'une colonne de mousse en fonction du temps

4. Effet de la formulation sur les propriétés des mousses

4.1 État de l'art. Efficacité et effectivité

On a vu dans les sections précédentes que les phénomènes stabilisateurs des mousses sont liés à la présence du **surfactif**. On pourrait donc penser que le travail du formulateur consisterait simplement à sélectionner le ou les bons ingrédients et qu'il n'y a pas de difficulté majeure, ni de raison d'être de recette confidentielle jalousement gardée. La réalité est tout autre, même cent ans après les travaux réalisés par Laplace, Plateau, Gibbs, Rayleigh, Van der Waals et de nombreux autres scientifiques moins connus, sur la capillarité et les films de savons.

En fait, l'état des connaissances actuelles indique qu'il est extrêmement difficile, voire impossible, de savoir exactement lequel des nombreux phénomènes possibles est responsable du fait qu'un système produise plus ou moins de mousse qu'un autre.

Il existe toutefois quelques règles générales qui peuvent guider le formulateur dans son choix concernant la nature et la concentration du ou des surfactifs et autres substances que l'on qualifiera d'additifs. On a vu que la présence de **micelles** tendait à réduire la moussabilité ; on peut donc dire que l'**efficacité maximale d'un surfactif** est directement liée à sa CMC, laquelle peut varier considérablement avec sa structure moléculaire et aussi avec les additifs présents dans la solution (électrolytes, alcools, etc.) [12].

En ce qui concerne la quantité maximale de mousse produite, qui n'est autre que la moussabilité à la CMC, elle est une mesure de l'**effectivité du surfactif**. Celle-ci est en général directement associée à la capacité du surfactif non seulement à réduire la tension, mais aussi à la réduire rapidement, étant donné que c'est la tension dynamique qui garantit l'élasticité nécessaire aux premiers instants de la vie d'une mousse. D'autre part, d'un point de vue pratique, il ne suffit pas de former une mousse abondante, il faut aussi qu'elle persiste un minimum de temps, et donc qu'elle possède une certaine stabilité. Cela est lié aux phénomènes mis en jeu lors du mûrissement de la mousse, qui dépendent essentiellement de la présence de surfactif adsorbé et en particulier d'une forte cohésion intermoléculaire dans la couche interfaciale pour garantir une répulsion effective, un drainage lent et une barrière à la diffusion entre les bulles.

Dans ce qui suit, on examinera les différents choix possibles de surfactifs et d'additifs en fonction des propriétés susceptibles de favoriser l'élasticité nécessaire aux premiers instants et la cohésion moléculaire souhaitable pour que la mousse persiste [13]. On notera que souvent un changement structurel ou de formulation est susceptible de produire deux effets antagonistes et qu'il faut alors trouver le bon compromis.

4.2 Importance de la CMC

On a vu que la CMC était la concentration de surfactif à employer si on voulait maximiser la moussabilité. En fait, il s'agit de la CMC une fois les bulles formées, au moment où les films sont susceptibles de s'étirer, c'est-à-dire après qu'une bonne partie

du surfactif est adsorbée. Il faut en réalité prévoir la diminution de concentration de surfactif due à l'adsorption à la surface des bulles que l'on peut estimer à partir de l'aire interfaciale et du fait que chaque molécule de surfactif occupe entre 50 et 100 Å². De ce fait, on utilise plutôt une concentration de l'ordre de 5 à 10 fois la CMC. Cet excès de micelles ne réduit pratiquement pas la moussabilité et constitue une réserve de surfactifs dans le voisinage de l'interface, capable de libérer des molécules susceptibles de s'adsorber rapidement et donc d'abaisser la tension dynamique dans des délais très brefs. Sans cela, le transport vers l'interface serait trop lent et la tension dynamique resterait élevée trop longtemps par rapport à l'échelle de temps de formation de la mousse, qui est parfois, rappelons-le, de l'ordre d'une fraction de seconde (quelques dixièmes de seconde).

En tout état de cause, la CMC est un critère important, car directement lié au coût de l'application ; en effet, d'une part la CMC varie de plusieurs ordres de grandeur d'une famille de surfactifs à une autre, et d'autre part, pour un même surfactif, elle peut être considérablement altérée par des additifs en faible concentration.

De plus, la **stabilité des micelles** joue un rôle particulièrement important : moins elles sont stables, plus le surfactif est susceptible d'être libéré rapidement pour s'adsorber et abaisser la tension superficielle lors de la formation de la mousse. On augmente donc la moussabilité en ajoutant des additifs qui réduisent la stabilité des micelles, comme par exemple les polyéthylène-glycols dans des solutions de surfactifs anioniques. On note toutefois que ces additifs tendent à réduire la cohésion de la couche adsorbée et donc à réduire la stabilité de la mousse. En outre, si on augmente la cohésion, par exemple en augmentant la longueur de la chaîne hydrophobe du surfactif ou en ajoutant une faible proportion de surfactif cationique à une solution de surfactif anionique, on diminue la moussabilité, mais on augmente la stabilité. Il faut donc parfois trouver un compromis (voir encadré 1).

4.3 Choix des surfactifs.

Groupes ioniques et non ioniques. Longueur de chaîne hydrophobe

On constate que les surfactifs ioniques, en particulier ceux qui possèdent une chaîne hydrophobe linéaire comme le dodécylsulfate, sont de bons agents moussants. Cela peut paraître surprenant à première vue, car la charge présente dans leur groupe polaire les maintient à une certaine distance et ne permet donc pas une cohésion maximale de la couche adsorbée. Par conséquent, on s'attendrait à ce que les surfactifs non ioniques soient de meilleurs moussants. C'est éventuellement le cas de ceux qui possèdent des groupes polaires condensés comme certains alkylpolyglucosides (APG), mais cela ne l'est pas pour les surfactifs fortement polyéthoxylés, car la chaîne polyoxyde d'éthylène tend à former un genre de « pelote » hydratée, qui augmente l'aire interfaciale occupée par molécule, produit des répulsions latérales et réduit considérablement la cohésion intermoléculaire. On notera aussi que les alkylpolyglucosides ont en général une chaîne hydrophobe linéaire qui favorise une bonne cohésion, ce qui n'est pas nécessairement le cas des alcools et surtout des phénols polyéthoxylés.

C'est de nouveau grâce à une astuce que l'on prépare les meilleurs agents moussants rencontrés dans les shampoings : les alkyl-éther-sulfates, qui se synthétisent en éthoxylant légèrement le dodécanol (à deux groupes oxyde d'éthylène en moyenne) avant de le sulfater. Comme l'éthoxylation produit un mélange d'oligomères ayant de 0 à 4 groupes oxyde d'éthylène entre la partie hydrophobe et le groupe chargé, ce dernier se trouve, selon les oligomères, à des distances très variables de l'interface (0 à 12 Å), ce qui permet un arrangement compact des différentes espèces, ce qui élimine virtuellement la répulsion électrostatique latérale et augmente la cohésion intermoléculaire (figure 10).

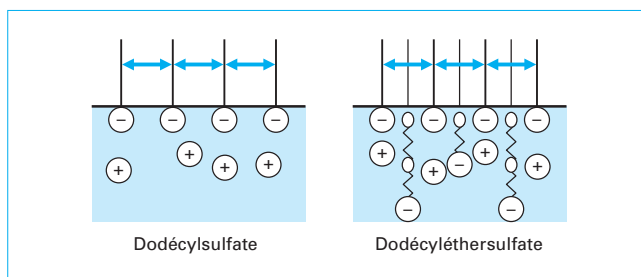


Figure 10 – Adsorption de dodécylsulfate et dodécyléthersulfate

Encadré 1 – Compromis entre moussabilité et stabilité

En présence de deux effets contraires, on choisira un compromis ou on cherchera à maximiser l'un d'entre eux et à compenser l'effet de l'autre au moyen d'un troisième effet. Par exemple, l'utilisation de surfactifs de chaîne hydrophobe relativement courte ou ramifiée augmente la vitesse d'adsorption et en conséquence la tension s'abaisse très rapidement, ce qui est favorable à une forte moussabilité. Toutefois, ces surfactifs ne possèdent pas une bonne cohésion intermoléculaire et donc ne sont pas appropriés pour stabiliser la mousse. Outre la recherche d'un compromis, on peut mélanger des surfactifs à chaîne courte, à adsorption rapide, avec des surfactifs de masse molaire plus élevée, voire des polymères, qui s'adsorbent lentement, donc pas dans la première étape de formation de la mousse, mais après quelques minutes, en déplaçant les premiers arrivés. Si on formule le mélange correctement, on peut ainsi cumuler une forte moussabilité et une bonne stabilité à long terme.

Sur les surfactifs non ioniques, le lecteur est invité à consulter *Tensioactifs non ioniques. Mise en œuvre industrielle* [J 2 265] et *Tensioactifs non ioniques. Propriétés : tableaux comparatifs* [J 2 266].

Les surfactifs ioniques sont de plus susceptibles de favoriser la répulsion électrostatique qui joue un rôle important pour stabiliser les films minces, et sont donc particulièrement efficaces pour produire des mousses stables ; toutefois, cette caractéristique favorable se perd en présence d'électrolytes qui tendent à comprimer la double couche électrique.

En ce qui concerne la longueur de la chaîne hydrophobe, son augmentation favorise la cohésion et augmente l'élasticité, ce qui augmente la stabilité, mais, par contre, elle tend aussi à diminuer la solubilité dans l'eau. On trouve en général un compromis entre les deux effets autour de 12 à 14 atomes de carbone pour des chaînes linéaires à température ambiante, et au voisinage de 16 à 18 atomes pour des chaînes possédant des doubles liaisons (cis) ou des ramifications, et pour des températures élevées quand la cohésion intermoléculaire est intrinsèquement moins forte.

Dans le cas des alcools linéaires éthoxylés, on constate que le maximum de moussabilité dépend non seulement de la longueur de la chaîne hydrophobe, mais aussi de la taille du groupe polaire. Si le groupe polyoxyde d'éthylène est trop court, la solubilité dans l'eau est faible et les micelles sont trop stables, et s'il est trop long, il produit trop de répulsion latérale par effet stérique. Il y a donc un optimum dans chaque cas ; l'expérience montre qu'on obtient un maximum de moussabilité pour l'oligomère heptaéthoxylé du dodécanol et pour l'oligomère tétradéca-éthoxylé de l'octadécanol [13].

Encadré 2 – Surfactifs peu moussants

Dans les traitements du papier et des textiles, on doit souvent utiliser des agents mouillants dans des bains où des bandes ou des fibres entrent et sortent à très grande vitesse, ce qui est susceptible de produire des mousses inopportunes. Tout comme dans le cas des lave-linge, on désire que la solution relativement concentrée de surfactif moussant le moins possible et on est amené à chercher des structures qui cumulent les caractéristiques permettant de réduire l'abondance et la persistance de la mousse éventuellement formée, tout en gardant des propriétés tensioactives et mouillantes appropriées.

On prendra donc des surfactifs de faible masse molaire, très solubles en concentration supérieure à la CMC, qui diffusent très rapidement à la surface depuis le film pour inhiber l'effet Gibbs-Marangoni. Au lieu d'une longue chaîne hydrophobe linéaire, on prendra des chaînes plus courtes, ramifiées, avec par exemple un groupe hydrophile placé au centre de la chaîne plutôt qu'à son extrémité.

Pour réduire la cohésion de la couche adsorbée, on prendra des molécules capables d'occuper une forte aire superficielle, dont les groupes polaires forment un réseau incohérent, et qui, de plus, possèdent plusieurs chaînes hydrophobes, de préférence ramifiées ou « tordues » (doubles liaisons cis), comme par exemple le trioléate de sorbitan polyéthoxylé contenant 20 groupes oxyde d'éthylène répartis sur les quatre groupes hydroxyles du cycle, produit vendu sous le nom de polysorbate 85. On peut aussi utiliser des surfactifs géminés, dont les deux groupes polaires, de préférence différents, sont maintenus à une certaine distance par un bras d'espacement hydrophobe qui reste « collé » à la surface. Dans cet ordre d'idée, on a aussi les polymères blocs, contenant des groupes de type polyoxyde d'éthylène aux deux extrémités et une chaîne polyoxyde de propylène ou de butylène au centre.

Le type de contre-ion des surfactifs ioniques joue aussi un rôle significatif. Les savons de potassium sont de meilleurs moussants que les savons de sodium et *a fortiori* d'ammonium, parce que la solubilité augmente avec l'alcalinité de la base correspondante. D'autre part, on constate que, dans la série des dodécylsulfates d'alkyl ammonium, la moussabilité diminue dans l'ordre suivant :

NH_4^+ , $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$, $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4^+$, $\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4^+$, etc., car plus le contre-ion est volumineux, plus la molécule occupe de l'espace à l'interface, ce qui diminue le compactage et la cohésion.

Dans certaines applications, comme les détergents pour machine ou l'industrie du papier, on désire formuler des systèmes contenant des agents tensioactifs peu moussants ; il suffit alors de choisir, d'après les critères précédents, des surfactifs présentant de faibles performances du point de vue de l'élasticité et de la cohésion interfaciale (voir encadré 2).

On notera que les surfactifs cationiques ne sont pas utilisés comme agents moussants primaires, non pas à cause d'une faible moussabilité intrinsèque, mais parce qu'ils ont tendance à s'adsorber sur les surfaces par leur groupe polaire et donc à les « hydrophobiser ». Cette situation produit le démouillage de la paroi des récipients contenant une mousse qui n'adhère pas et a tendance à se rompre. Par contre, ils sont utilisés comme additifs supermoussants (§ 4.4).

4.4 Additifs

On peut favoriser les phénomènes susceptibles d'accroître la moussabilité et la persistance des mousses au moyen d'additifs qui tendent, même à très faible concentration, à augmenter les performances du surfactif, la plupart du temps en se combinant avec lui dans la couche adsorbée.

4.4.1 Supermoussants non ioniques

Le cas le plus connu est celui du dodécanol, agent supermoussant non ionique que l'on trouve comme impureté dans le dodécyl sulfate de sodium (SDS). Celui-ci améliore considérablement la moussabilité et surtout la stabilité des mousses, même en très faible proportion (moins de 1% par rapport au SDS). Les figures 11a et 11b illustrent la raison d'être de son effet supermoussant. La figure 11a indique que dans une monocouche adsorbée saturée de SDS, il existe une certaine distance entre les molécules de surfactifs à cause de la répulsion électrostatique entre les têtes polaires. Sur la figure 11b, des molécules de dodécanol, lequel peut être considéré comme un cosurfactif non ionique très lipophile, ont pu s'insérer entre les molécules de SDS, puisqu'elles ne sont pas repoussées par les têtes polaires chargées. Cela accroît la cohésion, en particulier par l'introduction de chaînes hydrophobes supplémentaires linéaires et de même longueur que celles du SDS. On notera que la proportion de dodécanol dans la couche adsorbée est de l'ordre de 50 %, alors qu'au sein du liquide, elle est beaucoup plus faible. Cela est dû au fait que le dodécanol est beaucoup plus hydrophobe que le SDS et possède donc une plus forte tendance à s'adsorber de façon préférentielle.

On peut obtenir un effet similaire avec divers cosurfactifs non ioniques comme les monoéthanol amides de chaîne linéaire en C12 à C14, ou les isopropanol amides, ou encore les diéthanol amides qui sont plus hydrosolubles. Ces additifs ne sont toutefois pas stables à pH acide et doivent donc s'utiliser à pH alcalin.

On retrouve cet effet avec les savons (sels alcalins des acides gras), pour lesquels on constate que la moussabilité passe par un maximum à un certain pH qui augmente avec la longueur de chaîne de l'acide, par exemple 7 pour l'acide laurique, 9 pour l'acide myrsitique, 11 pour l'acide palmitique. Dans une solution alcaline d'acide gras, une certaine proportion d'acide non dissocié (espèce lipophile non ionique) reste en équilibre avec le savon, qui est un surfactif anionique. À un pH égal au pKa de l'acide (qui est

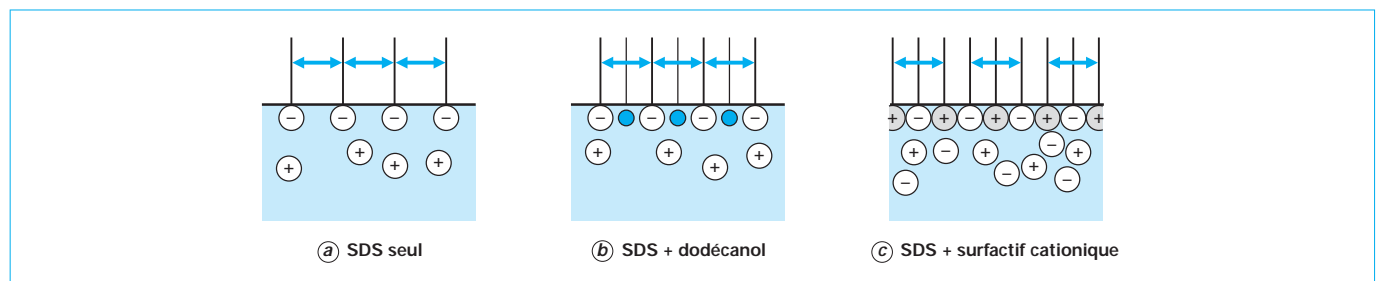


Figure 11 – Adsorption de dodécylsulfate seul et avec des additifs supermoussants

de l'ordre de 5 à 6 pour les acides de plus de 10 atomes de carbone), le liquide contient la même concentration des deux espèces ; à un $\text{pH} = \text{pKa} + 1$, il contient dix fois plus de savon, à $\text{pH} = \text{pKa} + 2$, cent fois plus, etc. Toutefois, la proportion de savon anionique et d'acide non dissocié à l'interface est totalement différente, du fait que l'acide non dissocié est beaucoup plus hydrophobe que le savon. Il faut donc atteindre un pH très alcalin par rapport au pKa pour qu'il y ait une forte proportion de savon anionique à l'interface afin de garantir une mousse abondante. L'acide non dissocié devient alors un cosurfactif non chargé, qui se place entre les molécules de savon et augmente la cohésion comme le fait le dodécanol vis-à-vis du dodécylsulfate. Il y a un pH optimum, car si le pH est trop bas, il n'y a pas assez de savon anionique pour assurer un effet tensioactif nécessaire au moussage (l'acide non dissocié n'est pas un bon moussant, entre autres choses parce qu'il n'est pas soluble dans l'eau), et au contraire si le pH est trop élevé, il n'y a plus assez d'acide non dissocié dans la solution pour s'adsorber en quantité suffisante entre les molécules de savon pour accroître la cohésion.

Étant donné que l'hydrophobie de l'acide, c'est-à-dire sa tendance à s'adsorber, dépend de sa longueur de chaîne, le pH auquel on observe le maximum de moussabilité varie avec l'acide.

4.4.2 Supermoussants cationiques

Les additifs supermoussants non ioniques se placent entre les molécules chargées du surfactif ionique du fait qu'elles ne sont pas repoussées. On a vu que le résultat est une augmentation des interactions et du compactage de la couche qui accroît la moussabilité. On peut néanmoins imaginer une façon encore plus efficace de compacter la couche adsorbée, qui consiste à introduire entre les molécules de surfactif anionique des molécules chargées positivement, c'est-à-dire des cationiques.

Avec le dodécylsulfate, on pourra utiliser le dodécyl triméthyl ammonium, qui possède une chaîne linéaire de même longueur et qui va permettre une alternance de charges dans la couche adsorbée comme l'illustre la figure 11c. Cela va donc procurer une cohésion exceptionnelle, voire trop forte, qui peut générer une couche adsorbée trop rigide.

C'est aussi le cas de l'oxyde de N,N,diméthyl dodécylamine et des autres oxydes d'alkylamines grasses, qui s'ionisent spontanément par capture d'un proton en milieu aqueux pour produire des hydroxydes alkyl ammonium, qui sont des cationiques.

4.4.3 Polymères

Au sein du liquide, la présence de polymères augmente la viscosité, ce qui tend à ralentir le drainage des films et à augmenter la stabilité, mais pas nécessairement à produire plus de mousse.

Les polymères amphiphiles, qui s'adsorbent à l'interface, tendent à augmenter la viscosité interfaciale et donc la stabilité. C'est le cas des protéines et de certains dérivés de la lignine.

Lorsque les polymères sont mis en présence de surfactifs, diverses interactions peuvent se produire, comme une réticulation des polymères à l'interface ou au sein du liquide qui est favorable à la formation de mousse stable, ou au contraire une désorption du surfactif à cause d'une interaction plus favorable avec le polymère au sein du liquide, qui tend plutôt à réduire la moussabilité et la stabilité [7] [12].

4.5 Modification du milieu

Hormis la nature des surfactifs et additifs, la formulation peut varier en modifiant les conditions physico-chimiques telles que la salinité, le pH ou la température.

4.5.1 Effet des électrolytes

La présence d'électrolytes peut affecter divers phénomènes. Si la mousse est stabilisée par des surfactifs anioniques, comme le dodécylsulfate, le compactage de la couche adsorbée n'est pas maximal à cause de la répulsion électrostatique entre groupes polaires voisins. Si on ajoute un peu d'électrolyte, l'augmentation de la population de contre-ions près de la surface tend à produire un effet d'écran entre les têtes chargées et donc à améliorer quelque peu la cohésion. Avec des ions divalents (Ca^{++} , Mg^{++}), que l'on trouve dans de l'eau dure, l'effet est le même, mais la raison différente. À faible concentration, ils augmentent la moussabilité, car chaque ion est susceptible de s'associer avec deux molécules anioniques et donc de les rapprocher et d'augmenter la cohésion interfaciale et l'élasticité. Par contre, une trop forte concentration d'ions divalents aboutit à des films plutôt rigides, qui auront tendance à se casser sous étirement. En présence d'un excès d'ions divalents et d'acides gras, les savons forment des « grumeaux » insolubles, qui agissent comme des particules anti-moussantes dans les formules détergentes [14].

En ce qui concerne la persistance des mousses, l'addition d'électrolytes tend à comprimer la double couche électrique et donc à réduire la répulsion électrostatique susceptible de stabiliser les films minces des mousses sèches. Cet effet déstabilisant est surtout sensible pour les mousses contenant des surfactifs ioniques et s'accroît en présence d'ions divalents.

Finalement, on rappelle que les électrolytes sont susceptibles d'altérer la CMC, particulièrement celle des surfactifs ioniques, et parfois de générer la formation de précipités.

En conclusion, il convient d'utiliser les électrolytes de façon prudente et à bon escient, et il faut se garder de généraliser les résultats obtenus dans certains cas spécifiques.

4.5.2 Effet du pH

Un changement de pH est susceptible de provoquer des changements considérables dans les propriétés des surfactifs et additifs utilisés. C'est le cas des acides et amines organiques, pour lesquels c'est le pH qui détermine leur degré d'hydrophilie et donc leurs propriétés moussantes. Les variations de pH sont aussi associées, dans la plupart des cas, à un changement de concentration d'électrolyte et on peut s'attendre parfois à des effets opposés. Par exemple, une augmentation du pH d'une solution de savon produit, au début, une augmentation de la moussabilité, parce que la concentration de l'espèce ionisée augmente ; puis, quand le pH devient trop élevé, l'espèce non ionisée, qui agit comme supermoussant en s'intercalant entre les molécules chargées, disparaît et la moussabilité diminue. D'autre part, les ions alcalins peuvent produire un écran entre les têtes polaires et les rapprocher pour augmenter la moussabilité, ou bien leur effet principal peut être de réduire la répulsion électrostatique des films minces et donc de déstabiliser la mousse.

On note que l'importance relative d'un modificateur de pH, comme agent ionisant et comme électrolyte, dépend de sa nature, et qu'il n'est pas du tout équivalent d'utiliser de la soude caustique, de l'ammoniaque ou de l'éthanol amine.

4.5.3 Effet de la température

Une augmentation de température est en général associée à divers effets qui accroissent le désordre moléculaire et entraînent une adsorption superficielle et une cohésion latérale moindres. Ces effets peuvent donc contrecarrer une excessive cohésion et la formation de films trop rigides et trop peu élastiques. De ce fait, un excellent agent moussant à 25 °C, possédant une chaîne linéaire dodécyle, ne le sera plus à 60 °C, température à laquelle l'emploi d'une chaîne hydrophobe plus longue comme une chaîne hexadécyle, et même stéarique ou oléique près du point d'ébullition [12], est recommandé.

La solubilité des surfactifs ioniques dans l'eau augmente avec la température, alors qu'elle diminue avec les non ioniques, particulièrement les polyéthoxylés. Ces derniers ne sont plus solubles au-delà de leur point de trouble et ils se séparent sous forme de petites gouttelettes « grasses » susceptibles d'agir comme antimoussants [14].

4.5.4 Effet de la formulation généralisée sur le moussage des émulsions

Du fait que de nombreuses formules antimoussantes et démoussantes contiennent des gouttes d'huile [14] [15], on peut être amené à penser que les émulsions ne moussent pas. Ce n'est pas du tout le cas général, en particulier pour les émulsions alimentaires que l'on a examinées par ailleurs (voir *Formulation des microémulsions par la méthode du HLD* [J 2 157] et *Formulation des émulsions par la méthode du HLD* [J 2 158]), influencent aussi la moussabilité et la stabilité des mousses suivant les effets décrits dans les paragraphes précédents. Bien qu'il n'y ait pas beaucoup d'études sur le sujet, il semble que l'on puisse associer de façon générale une bonne stabilité des mousses préparés avec la phase aqueuse des émulsions ou avec l'émulsion complète, à une valeur négative du HLD [16]. Par contre, les mousses se cassent très vite quand on s'approche de la formulation optimale ($HLD = 0$) et on n'obtient pas de mousse pour des valeurs positives du HLD. Il semble donc que la stabilité des mousses puisse être assimilée à la stabilité d'une pseudo-émulsion de gaz dans l'eau, ce qui est après tout logique puisque les deux cas de dispersion présentent un film aqueux stable entre deux fragments de matière apolaire, dont la nature importe peu puisqu'il n'y a pas de surfactif.

5. Rhéologie des mousses

5.1 Propriétés essentielles des mousses

Sous l'application d'une contrainte faible, la mousse se comporte comme un solide. On lui attribue un module élastique G , lequel est fonction de la taille des bulles et de l'humidité. Par exemple, pour une mousse détergente, ce module est de l'ordre de 10 Pa, alors qu'il est de $8 \cdot 10^{10}$ Pa pour l'acier. La valeur du module élastique pour la mousse détergente est faible, car il s'agit d'une propriété de surface due à la tension superficielle.

Si on applique des contraintes suffisamment grandes, des changements topologiques se produisent, qui ne sont plus immédiatement réversibles. La mousse devient progressivement plastique. Au-delà d'un seuil de contrainte τ_y , la mousse se comporte comme un liquide, elle « coule » (figure 12a). Ce seuil de contrainte est également fonction de la taille des bulles et de l'humidité de la mousse. Pour les mousses sèches, le seuil de contrainte est du même ordre de grandeur que le module élastique. Pour les mousses humides, il est beaucoup plus faible (figure 12b).

Ce comportement viscoplastique (de fluide à seuil) peut être décrit par le **modèle de Bingham** :

$$\begin{aligned} \tau &\leq \tau_y : \eta \rightarrow \infty \\ \tau &\geq \tau_y : \tau = \tau_y + \eta_p \dot{\gamma} \end{aligned}$$

avec η (Pa · s) viscosité,
 τ (Pa) contrainte de cisaillement,
 $\dot{\gamma}$ (s^{-1}) vitesse de cisaillement,
 η_p (Pa · s) viscosité plastique.

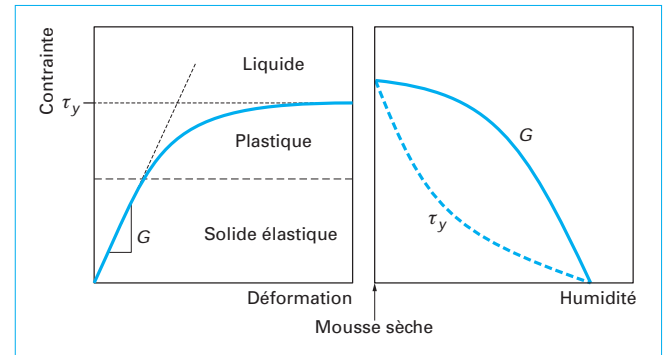


Figure 12 - Propriétés essentielles des mousses

Souvent, les rhéologues préfèrent utiliser la notion de viscosité effective (non newtonienne) η_{eff} , qui s'exprime de deux façons équivalentes, l'une en fonction de la contrainte (figure 13a), l'autre en fonction de la vitesse de cisaillement (figure 13b) :

$$\begin{aligned} \eta_{\text{eff}} &= \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = \frac{\tau_y}{\dot{\gamma}} + \eta_p \\ \eta_{\text{eff}} &= \eta_p \frac{\tau}{\tau - \tau_y} \end{aligned}$$

La figure 13 représente ces deux équations en coordonnées logarithmiques.

En réalité, le modèle de Bingham ne tient pas compte du phénomène de grossissement (vieillessement ou mûrissement) généralement émaillé de réarrangements en cascade, qui a tendance à faire disparaître le seuil de contrainte ou, à tout le moins, faire en sorte qu'il ne subsiste qu'un seuil de contrainte apparent.

5.2 Caractérisation rhéologique visqueuse des mousses

La caractérisation rhéologique des mousses est loin d'être triviale, principalement en raison de leur stabilité temporelle relativement limitée. Il convient en fait de restreindre cette caractérisation à la période qui suit immédiatement la formation de la mousse, période au cours de laquelle les changements ne sont pas trop significatifs.

Une alternative consiste à utiliser des émulsions « huile dans eau » très concentrées, d'ailleurs appelées mousses biliquides [17]. En effet, l'huile ne diffusant que très faiblement dans l'eau, ces émulsions très concentrées sont particulièrement stables.

Des différences subsistent cependant, comme la dissipation visqueuse, absente dans les bulles, la compressibilité, absente dans le cas des émulsions, et également la taille des objets dispersés, inférieure dans le cas des émulsions. De plus, la caractérisation rhéologique est compliquée par des phénomènes de glissement au contact des parois solides des appareils de mesure. Enfin, la plupart des mousses possèdent des bulles dont la taille est souvent supérieure au millimètre ; en conséquence, les géométries conventionnelles, telles que les géométries cône-plan, plan-plan et cylindres concentriques, pour lesquelles les entrefers sont de l'ordre de 1 à 2 mm, ne sont pas vraiment appropriées. En revanche, l'utilisation de tubes cylindriques ayant un diamètre intérieur supérieur ou égal à 10 mm est recommandée.

Compte tenu de ce qui vient d'être évoqué et des phénomènes de grossissement (ayant tendance à réduire le seuil de contrainte apparent) qui génèrent des évolutions temporelles et spatiales, un temps de résidence relativement court dans les tubes cylindriques est requis.

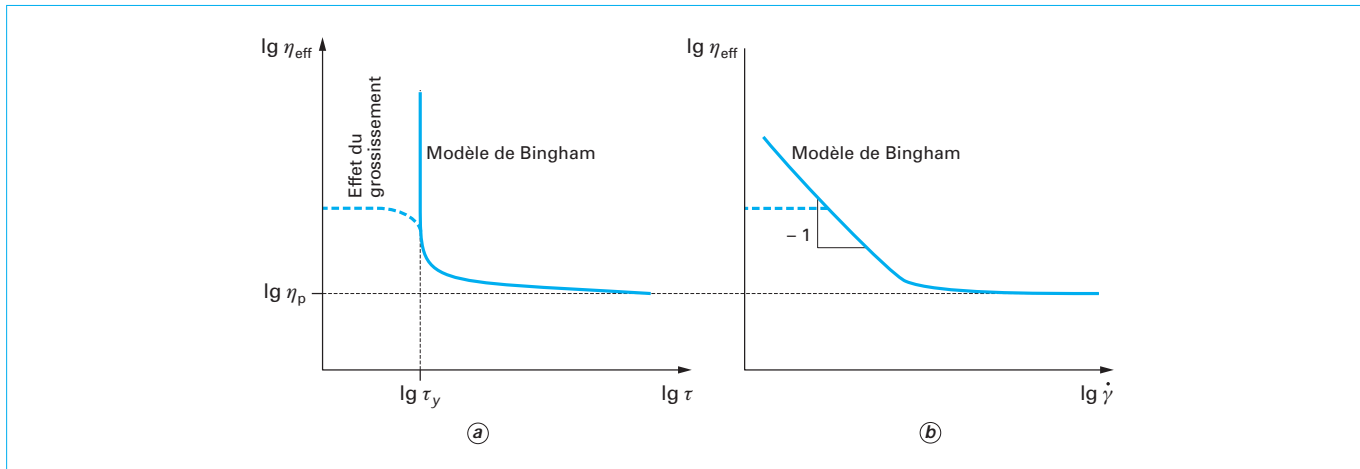


Figure 13 – Représentation schématique de la viscosité effective des mousses selon le modèle viscoplastique de Bingham

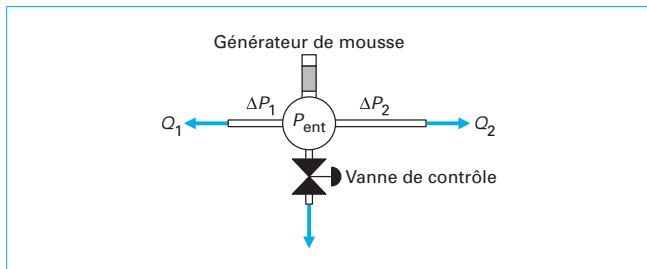


Figure 14 – Dispositif de mesure du comportement visqueux de mousses

Le système suivant (figure 14) s'avère particulièrement intéressant. Il consiste en un système de génération de mousse, en aval duquel on installe un distributeur, muni d'une vanne qui permet de contrôler la pression d'entrée dans deux tubes de diamètres D_1 et D_2 différents, mais de même rapport longueur/diamètre (L/D). La vanne de contrôle permet de faire varier le débit dans les tubes, sans faire varier le débit dans le générateur de mousse.

Ainsi, dans les deux tubes, pendant une expérience, la taille des bulles générées reste essentiellement constante, tout comme la fraction volumique de gaz. De plus, dans chacun des deux tubes, la contrainte à la paroi est constante et donnée par :

$$\tau_{\text{paroi}} = (P_{\text{ent}} - P_{\text{atm}}) \frac{D_j}{4L_i}$$

Il est alors possible de déterminer la vitesse de glissement à la paroi V_s (m/s), à partir de l'équation :

$$\frac{8Q_i}{\pi D_j^3 \cdot \tau_{\text{paroi}}} = 2 \frac{\beta}{D_i} + C$$

avec $\beta = V_s / \tau_{\text{paroi}}$ coefficient apparent de glissement,

C constante pour une contrainte de paroi donnée.

Un **rhéogramme corrigé (correction de Mooney)** peut ainsi être reconstruit, dans lequel le débit volumique est diminué de la contribution due au glissement, selon l'équation classique de Weissenberg-Rabinowitsch [18].

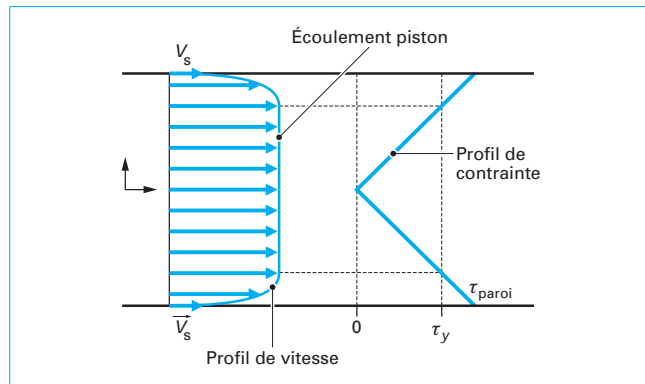


Figure 15 – Profils de vitesse et de contrainte pour un fluide de Bingham dans un tube circulaire

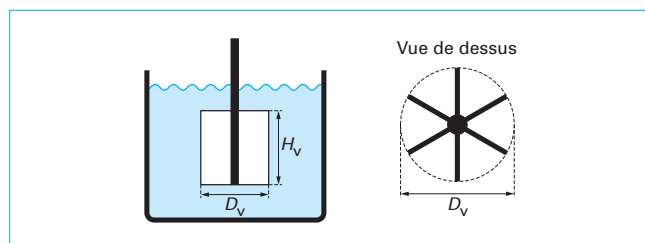


Figure 16 – Scissomètre à six pales

Les profils de vitesse et de contrainte pour l'écoulement en régime permanent d'un fluide de Bingham dans un tube circulaire, en présence de glissement à la paroi sont représentés sur la figure 15.

Le seuil de contrainte τ_y peut, quant à lui, être déterminé à l'aide d'un **scissomètre (Vane device)**, associé à un rhéomètre à contrainte imposée. La mousse fraîchement préparée est introduite dans un récipient cylindrique, dans lequel plonge le scissomètre, comme représenté sur la figure 16. Le diamètre du scissomètre est environ la moitié du diamètre du récipient.

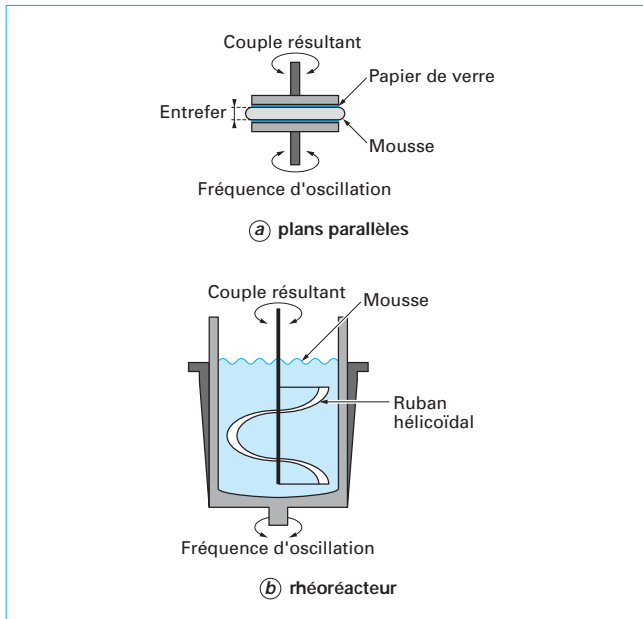


Figure 17 – Dispositifs pour la spectrométrie mécanique des mousses

Le couple appliqué est progressivement augmenté jusqu'à ce que le scissomètre se mette en rotation. La valeur correspondante du couple T_m permet de déterminer la contrainte seuil selon :

$$\tau_y = \frac{2T_m}{\pi D^3} \left(\frac{H_v}{D_v} + \frac{1}{3} \right)$$

5.3 Caractérisation rhéologique élastique des mousses

Le module élastique G , autre propriété essentielle des mousses, requiert l'utilisation de la **spectrométrie mécanique** avec l'aide d'une géométrie de plans parallèles, sur la surface desquels il convient de coller du papier de verre afin d'éliminer les éventuels effets de glissement (figure 17a). Bien entendu, une mousse fraîchement préparée et un entrefer suffisamment important par rapport à la taille moyenne des bulles sont nécessaires. Dans ce genre de géométrie, les entrefers ne dépassent que rarement 2 mm, ce qui limite considérablement les possibilités de caractérisation des mousses. Une alternative originale consiste à utiliser un outil de mélange de proximité (type ruban hélicoïdal par exemple) plongeant dans un récipient cylindrique, le tout installé sur un spectromètre mécanique (concept de rhéoréacteur), comme l'illustre la figure 17b. L'utilisation d'une **méthode analytique basée sur une analogie Couette** permet d'extraire les informations rhéologiques pertinentes, comme les modules élastique (G') et de perte (G''), dans le domaine de viscoélasticité linéaire préalablement déterminé grâce à un balayage en déformation [19]. Dans ce dernier dispositif, il n'y a aucune limitation concernant la taille des bulles.

La mousse est soumise à une augmentation progressive (balayage) de déformation de cisaillement oscillatoire et à partir du couple résultant, on extrait le module élastique (G'), en phase avec la déformation imposée et le module de perte ou visqueux (G''), en quadrature de phase avec cette même déformation. D'une façon générale, le module élastique est largement supérieur au module visqueux, par conséquent, il est raisonnable de considérer que $G' \approx G$.

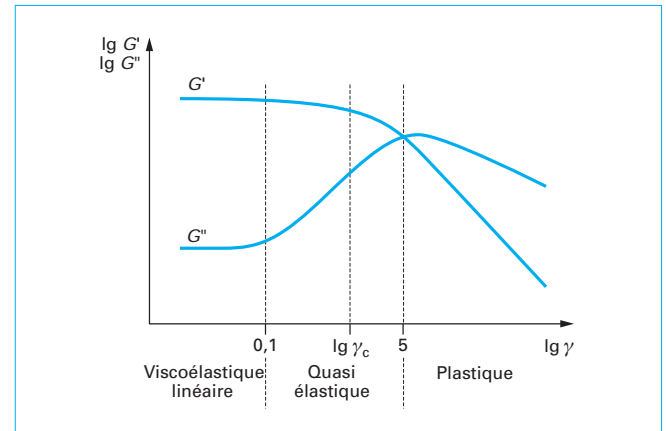


Figure 18 – Réponse mécanique type pour une mousse lors d'un balayage en déformation (cisaillement oscillatoire)

La réponse mécanique type lors d'un balayage de déformation (γ) à faible fréquence est représentée de façon schématisée sur la figure 18. On distingue trois zones :

- $\gamma < 0,1\%$: **domaine viscoélastique linéaire**, où les modules sont constants. G' est largement supérieur à G'' , lequel exprime la dissipation visqueuse dans les films séparant les gouttes ;
- $0,1\% < \gamma < 5\%$: **domaine quasi élastique**, G' est constant et G'' croît. Cette augmentation est le signe de rupture mécanique et de quelques réarrangements topologiques ;
- $\gamma > 5\%$: **domaine plastique** où les deux modules décroissent.

La déformation critique γ_c , à laquelle le module élastique cesse d'être indépendant de la déformation, peut être utilisée pour évaluer la contrainte seuil selon :

$$\tau_y \cong G'_{\gamma \leq \gamma_c} \cdot \gamma_c$$

L'ensemble des résultats expérimentaux disponibles dans la littérature montre que :

$$G' \approx G \approx 0,5 \frac{\sigma}{R_{32}}$$

avec σ (N/m) tension superficielle,
 R_{32} (m) rayon de Sauter des bulles.

Nota : le diamètre de Sauter est défini comme le rapport du troisième au second moment de la distribution de tailles des bulles.

Ce résultat est d'ailleurs en accord avec les modèles bi- et tridimensionnels de **mousses cellulaires** [20].

6. Conclusion

Sans prétendre à l'exhaustivité, cet article illustre la variété et la complexité des phénomènes mis en jeu durant la vie d'une mousse. Le grand nombre de degrés de liberté augure à la fois des difficultés pour comprendre et prévoir le comportement des mousses, mais aussi des possibilités de solution à des problèmes alambiqués et même paradoxaux. Si les connaissances établies

peuvent être relativement organisées sous une approche phénoménologique générale, comme nous avons tenté de le montrer ici, le formulateur doit faire preuve d'ingéniosité pour trouver la solution optimale dans chaque cas ou pour innover face à un nouveau défi.

En tout état de cause, et parce qu'il est souvent très difficile de juger de l'importance relative des divers phénomènes susceptibles de jouer un rôle, il conviendra toujours de prévoir une vérification expérimentale en soutien à tout raisonnement et toute déduction, même les moins téméraires.

Il est indéniable que ce n'est pas tant du côté fondamental comme du côté du savoir-faire que la recherche doit faire des progrès considérables, en particulier en ce qui a trait à la **rhéologie interfaciale**, que nous avons délibérément choisi de ne pas déve-

lopper ici, pour que la formulation des mousses ne soit plus seulement un art, mais devienne une discipline scientifique suffisamment maîtrisée.

Un certain nombre de thèses soutenues en France [21] [22] [23] [24] [25] [26] [27] ces dernières années permettent d'appréhender les tendances de recherche actuelle sur les mousses.

Les auteurs remercient le programme de coopération post-graduée (PCP) qui leur a permis de réaliser de nombreux échanges de doctorants et d'enseignants-chercheurs entre leurs laboratoires de recherche dans le cadre de la coopération scientifique franco-vénézuélienne.

Mousses

Formation, formulation et propriétés

par Jean-Louis SALAGER

*Ingénieur de l'École nationale supérieure des industries chimiques (ENSIC) de Nancy
Professeur à l'université des Andes, Mérida, Venezuela*

et Lionel CHOPLIN

*Ingénieur de l'Institut national des sciences appliquées (INSA) de Toulouse
Professeur à l'École nationale supérieure des industries chimiques (ENSIC)
de l'Institut national polytechnique de Lorraine (INPL), Nancy*

Bibliographie

Références

- [1] BIKERMAN (J.J.). – *Foams*. Springer Verlag, Berlin (1973).
- [2] AKERS (R.J.). – *Foams*. Academic Press London (1976).
- [3] IVANOV (I.B.) (éd.). – *Thin Liquid Films*. Marcel Dekker, New York (1988).
- [4] WILSON (A.) (éd.). – *Foams : Physics, Chemistry and Structure*. Springer Verlag, Berlin (1989).
- [5] PRUD'HOMME (R.K.) et KHAN (S.A.) (éds.). – *Foams*. Marcel Dekker, New York (1996).
- [6] PUGH (R.J.). – *Foaming, foam films, antifoaming and defoaming*. Advances in Colloid & Interface Science, 64, 67-142 (1996).
- [7] EXEROWA (D.) et KRUGLYAKOV (P.M.). – *Foams and Foam Films*. Elsevier, Amsterdam (1998).
- [8] WEAIRE (D.) et HUTZLER (S.). – *The Physics of Foams*. Clarendon Press, Oxford (1999).
- [9] LAGERGE (S.) (éd.). – *Les Mousses : Mousse et Démoussage*. Cahiers de Formulation, 9, EDP Sciences, Paris (2002).
- [10] VIGNES-ADLER (M.), WEAIRE (D.) et MILLER (R.) (éds.). – *Eurofoam 2004*. Special issue of Colloids and Surfaces A, vol. 263, Elsevier, Amsterdam (2005).
- [11] IGLESIAS (E.), ANDÉREZ (J.M.), FORGIARINI (A.) et SALAGER (J.L.). – *A new method to estimate foam stability*. Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects, 98, 167-174 (1995).
- [12] ROSEN (M.J.). – *Surfactants and interfacial phenomena*. 3^e éd., Wiley Hoboken, Chapter 7 (2004).
- [13] SALAGER (J.L.), ANDÉREZ (J.M.) et FORGIARINI (A.). – *Les mousses – Influence de la formulation physico-chimique*. Actualité Chimique, avril 1999, 10-21 (1999).
- [14] GARRET (P.R.) (éd.). – *Defoaming : Theory and Industrial Applications*. Marcel Dekker, New York (1993).
- [15] DENKOV (N.D.), COOPER (P.) et MARTIN (J.Y.). – *Mechanism of action of mixed solid-liquid antifoams. 1. Dynamic of foam film rupture*. Langmuir, 15, 85148529 (1999).
- [16] LACHAISE (J.), BREUL (T.), GRACIAA (A.), MARION (G.), MONSALVE (A.) et SALAGER (J.L.). – *Foaming Properties of surfactant-oil-water systems in the neighbourhood of optimum formulation*. J. Dispersion Sci. Technology, 11(5), 443-453 (1990).
- [17] PRINCEN (H.M.) et KISS (A.D.). – *Rheology of Foams and Highly Concentrated Emulsions, III : Static Shear Modulus*. J. Colloid Interface Sci, 112, 427-437 (1986).
- [18] MACOSKO (C.W.). – *Rheology : Principles, Measurements and Applications*. VCH Publishers, New York (1994).
- [19] CHAVEZ-MONTES (B.E.), CHOPLIN (L.) et SCHAER (E.). – *Rheological Characterization of Wet Food Foams*. J. Texture Studies, 38, 236-252 (2007).
- [20] LARSON (R.G.). – *The Structure and Rheology of Complex Fluids*. Oxford University Press, New York (1999).
- [21] DOUFARE (A.). – *Contribution à la mise au point d'une méthodologie nouvelle pour la mesure de la stabilité des mousses liquides*. Thèse, université de Pau et des Pays de l'Adour (1987).
- [22] BREUL (T.). – *Étude de l'influence des variables de formulation sur les propriétés moussantes des systèmes liquides polyphasés*. Thèse, université Paul-Sabatier, Toulouse, et université des Andes, Mérida, Venezuela (1992).
- [23] BENABDELJALIL (K.). – *Contribution à l'étude du transfert gazeux interbulles à l'intérieur de mousses soumises au drainage gravitationnel de leurs films liquides*. Thèse, université de Pau et des Pays de l'Adour (1996).
- [24] BOISSONNET (G.). – *Étude de l'écoulement d'une mousse aqueuse de décontamination : mécanismes de drainage et comportement hydrodynamique*. Thèse, université de Montpellier-II (1998).
- [25] DURAND (D.). – *Contribution théorique et expérimentale à l'étude du drainage d'une mousse aqueuse*. Thèse, université de Paris-XI (2002).
- [26] SAFOUANE (M.). – *Drainage des mousses aqueuses : Rôle de la rhéologie du fluide moussant*. Thèse, université de Paris-XI (2003).
- [27] DAME (C.). – *Étude des relations entre la stabilité des mousses de décontamination nucléaire et leurs propriétés physico-chimiques*. Thèse, université Paul-Césanne, université d'Aix-Marseille-III (2006).

Dans les Techniques de l'Ingénieur

- SALAGER (J.-L.), ANTÓN (R.), ANDÉREZ (J.M.) et AUBRY (J.M.). – *Formulation des microémulsions par la méthode du HLD*. [J 2 157], Formulation (2001).
- SALAGER (J.-L.), ANTÓN (R.) et AUBRY (J.-M.). – *Formulation des émulsions par la méthode du HLD*. [J 2 158], Formulation (2006).
- BERGERON (V.). – *Antimousses et agents démoussants. Mécanismes d'action*. [J 2 205], Formulation (2003).
- BERGERON (V.). – *Antimousses et agents démoussants. Mise en œuvre industrielle*. [J 2 206], Formulation (2003).
- BOGNOLO (G.). – *Tensioactifs non ioniques. Mise en œuvre industrielle*. [J 2 265], Formulation (2004).
- BOGNOLO (G.). – *Tensioactifs non ioniques. Propriétés : tableaux comparatifs*. [J 2 266], Formulation (2004).

Normalisation

ASTM D 1173 1953 Standard Test Method for Foaming Properties of Surface – Active Agents