

Influence de la formulation sur les mousses

Jean-Louis Salager* professeur, José Maria Andérez* professeur, Ana Forgiarini* professeur assistant

Summary : *Influence of formulation on foams*

The main steps of the life of a foam are described : formation, ripening and ageing. The rules for selecting the surfactants and the additives, as well as the conditions for foaming (temperature effect) are described and deduced from the physico-chemical phenomena involved during the life cycle of a foam.

The adsorption kinetics of the surfactants and the additives as well as the cohesion of the molecular assemblies of the surfactants at the water/air surface are the major phenomena which explain the behaviour of a foam.

Mots clés : *Formulation, physico-chimie, mousse, moussabilité, stabilité.*

Key-words : *Formulation, physical chemistry, foam, foaminess, stability.*

Un quart de siècle s'est écoulé depuis la publication du livre de J. J. Bikerman, qui a longtemps fait figure de texte de référence en matière de mousse, et on peut dire que pas mal de choses ont changé. On utilise de plus en plus les mousses dans des domaines les plus divers, certains de grande importance industrielle comme la flottation de minerais, l'alimentaire ou le pétrole. On les utilise souvent pour leur texture et leur propriétés rhéologiques qui combinent celles d'un fluide et d'un solide, avec une densité extrêmement faible, et un coût souvent avantageux par rapport à d'autres alternatives.

On ne traitera pas ici des propriétés des mousses, mais plutôt de ce qu'il faut faire en pratique (c'est-à-dire au moment de formuler la solution moussante) pour fabriquer une mousse qui soit, par exemple, abondante et relativement stable.

On va essayer, dans cet article, de mettre en évidence un état de l'art semi-empirique, qui correspond, en fait, en un savoir-faire pratique, fondé sur des raisonnements simples, voire simplistes par rapport au niveau de certaines recherches. Ces raisonnements permettent toutefois d'analyser la situation physico-chimique, et d'orienter le formateur dans les expériences qu'il doit réaliser pour valider sa démarche.

On appelle formulation physico-chimique non seulement le choix des différents ingrédients, à savoir la nature des agents moussants et des additifs, mais aussi leur proportions ou concentrations respectives, ainsi que la température (et éventuellement la pression) qui sont susceptibles d'affecter la physico-chimie du système. On s'intéresse particulièrement à la moussabilité de la solution, c'est-à-dire à la quan-

tité de mousse produite, et à la stabilité de celle-ci, c'est-à-dire sa persistance dans le temps.

Les trois étapes dans la vie d'une mousse et phénomènes associés

Il est relativement facile de différencier les trois étapes de la vie d'une mousse, mais ces étapes recouvrent de très nombreux mécanismes physiques et phénomènes physico-chimiques.

On va donc commencer par examiner brièvement les phénomènes mis en jeu dans les trois étapes, que l'on définit comme : (i) la **formation de la mousse** (de quelques secondes à quelques minutes), (ii) le **mûrissement de la mousse** depuis la mousse humide à la mousse sèche dont l'épaisseur de film est encore grande par rapport à l'échelle colloïdale (de quelques minutes à quelques heures), (iii) la **persistance des mousses** sèches dont la stabilité des films dépend d'interactions colloïdales (plusieurs heures voire plusieurs jours le cas échéant).

Formation de la mousse

Il existe deux méthodes pour former les mousses. Dans la première, un gaz préalablement dissous dans un liquide est libéré par un changement physique, en général une baisse de pression ou une augmentation de température. Dans la deuxième, un appareillage mécanique permet d'introduire des bulles de gaz au sein du liquide, en général par barbotage ou agitation violente.

Adsorption de tensioactif à la surface gaz-liquide. Tensioactivité

Les bulles formées représentent une augmentation de l'aire superficielle gaz-liquide. La nouvelle surface créée par le barbotage ou l'agitation est donc disponible pour que l'adsorption d'un tensioactif présent dans le liquide se produise.

Exposé présenté aux Journées du groupe Formulation de la SFC (Montpellier, 28-29 octobre 1998). Les résumés de toutes les conférences peuvent être consultés sur le serveur de la SFC (<http://www.sfc.fr>), au groupe Formulation.

* Laboratoire FIRP, Escuela de Ingeniería Química, Universidad de Los Andes, Mérida 5101, Venezuela.
Tél. : +58 (74) 40.29.54. Fax : +58 (74) 40 29 57.
E-mail : firp@ula.ve
Serveur : <http://www.ing.ula.ve/~firp/default.htm>.

Un tensioactif est une substance dont la molécule possède un groupe hydrophile et un groupe hydrophobe ou lipophile (le dodécylbenzène sulfonate de sodium des poudres à laver le linge ou l'oléate de potassium des savons, ou encore le lauryl sulfate de sodium des shampooings).

Une des propriétés fondamentales des tensioactifs est leur forte tendance à s'adsorber aux surfaces ou aux interfaces.

Une fois adsorbées à la surface, ces molécules tensioactives produisent un abaissement notable de la tension superficielle qui peut passer de 72 mN/m pour la surface air-eau à 30 mN/m pour une solution diluée de tensioactif, et même parfois beaucoup moins comme dans le cas des tensioactifs perfluorés.

En ce qui concerne les interfaces eau-huile, certains produits peuvent abaisser leur tension à des valeurs extrêmement faibles de l'ordre de 0,001 mN/m.

Plus la tension est basse, plus il est facile de créer de l'aire superficielle ou interfaciale.

Séparation du gaz par gravité. Accumulation de bulles

Néanmoins, la formation du système dispersé n'est pas la seule raison d'être de la présence de tensioactif. Dès que les bulles se forment, elles se séparent du fait de leur grande différence de densité avec la phase liquide.

Ces bulles s'entassent les unes sur les autres et, dans ce processus, des films se forment entre les bulles. Ces films sont soumis à des efforts mécaniques d'étirement et il est indispensable qu'ils ne se cassent pas, puisque la mousse se forme à partir de l'accumulation de bulles.

Effet Gibbs-Marangoni

C'est ici que le tensioactif joue un rôle déterminant dans ce que l'on connaît comme l'effet Gibbs-Marangoni. Quand un film épais se forme entre deux bulles, et que ces bulles se rapprochent, souvent en s'aplatissant, le film est soumis à un effort d'étirement souvent complexe, dans lequel **l'aire superficielle gas-liquide augmente rapidement**. La concentration de tensioactif adsorbé (appelée adsorption Γ en molécules par unité de surface) tend alors à diminuer dans la zone étirée où le film est plus mince que dans les zones voisines. En conséquence, la tension superficielle augmente d'après la relation qui permet de calculer l'élasticité de Gibbs e.

$$\varepsilon = 2 \frac{d\gamma}{d\ln A} = -2 \frac{d\gamma}{d\ln \Gamma}$$

où γ est la tension, A, l'aire superficielle et Γ l'adsorption. Le coefficient 2 traduit le fait qu'un film comprend deux surfaces gas-liquide.

Comme l'indique la *figure 1*, on a donc une différence de tension entre la zone étirée du film (tension plus élevée, épaisseur plus faible) et les zones adjacentes (non étirées, tension plus faible). Ceci produit un phénomène appelé instabilité de Marangoni, que l'on peut observer dans sa cuisine en ajoutant une goutte de détergent liquide dans un évier plein d'eau, à la surface de laquelle flottent des gouttes d'huile. Le gradient de tension produit une force dirigée depuis la zone où se trouve l'excès de tensioactif, c'est-à-

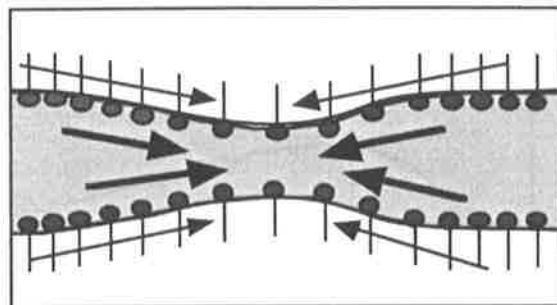


Figure 1 - Effet Gibbs-Marangoni.

dire où la tension est basse, vers la zone de haute tension, qui déplace les gouttes d'huile.

Dans le cas du film étiré entre la surface libre et une bulle, ou entre deux bulles, le mouvement superficiel se produit depuis la zone avoisinante vers la zone étirée ; si le film est suffisamment mince, ce mouvement superficiel entraîne le liquide vers la partie amincie du film, ce qui restaure son épaisseur originale, ou tout au moins empêche que l'étirement ne se poursuive. On assiste donc à un mécanisme (appelé de Gibbs-Marangoni) qui confère une certaine élasticité à un film étiré entre deux bulles.

Le mécanisme de Gibbs-Marangoni est donc le phénomène sur lequel repose l'existence même de la mousse. En ce qui concerne la notion d'abondance de mousse ou plus exactement le pouvoir moussant d'une solution, il est quantifié par la moussabilité, mesurée comme le volume de mousse formée dans des circonstances données.

Maximum de moussabilité à la concentration micellaire critique

Le gradient d'adsorption entre la zone amincie et la zone voisine et, par voie de conséquence, le gradient de tension correspondant dépendent de l'équilibre entre la surface et la phase liquide qui s'exprime par la relation caractéristique de l'isotherme de Gibbs reliant à l'équilibre, l'adsorption Γ à la tension γ et à la concentration de tensioactif en phase liquide C.

$$\frac{d\gamma}{d\ln C} = -RT\Gamma$$

A faible concentration de tensioactif, la tension superficielle est proche de celle de l'eau pure, et il ne produit donc pas de gradient de tension appréciable par étirement du film. Ceci est en accord avec les mesures expérimentales qui indiquent que la moussabilité augmente à mesure que la concentration de tensioactif s'accroît jusqu'à la *concentration micellaire critique* (CMC), et qu'ensuite elle tend à s'inverser comme l'indique la *figure 2*.

Effets cinétiques

La concentration à laquelle l'inversion de tendance se produit dépend de paramètres cinétiques. En effet, certains tensioactifs s'adsorbent plus ou moins vite, et certaines micelles se désagrègent plus ou moins facilement.

Quand on a affaire à des mélanges de tensioactifs, c'est-à-dire dans la plupart des cas pratiques, la situation est encore plus compliquée, car il y a des tensioactifs qui diffusent

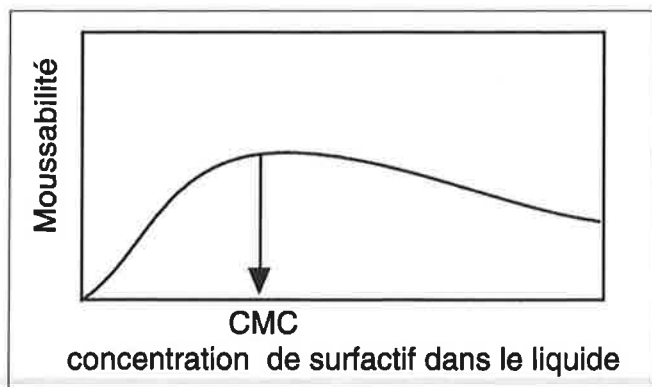


Figure 2 - Variation typique de la moussabilité avec la concentration du tensioactif en phase liquide.

plus rapidement que d'autres et qui littéralement vont « se précipiter » à la surface des bulles dès qu'elles se forment. Ces tensioactifs peuvent ensuite être déplacés et remplacés par d'autres « plus lents » mais ayant une plus forte tendance à s'adsorber, l'échange se produisant quand la mousse est déjà formée. Il est évident que la moussabilité va dépendre des premiers tensioactifs, alors que les tensioactifs « retardataires » agiront sur la stabilité de la mousse formée. Comme l'action de chacun d'eux dépend aussi de sa concentration dans le liquide et de sa proportion dans les micelles susceptibles de se désagréger, il n'est pas étonnant que le maximum de moussabilité ne se produise plus nécessairement à la CMC du premier tensioactif.

Mûrissement de la mousse

Une fois la mousse formée, elle subit une dégradation plus ou moins lente, à une échelle de temps de quelques minutes à quelques heures, au cours desquelles entrent en jeu différents mécanismes : (i) la ségrégation et le drainage gravitationnel, (ii) la succion capillaire, et (iii) la diffusion gazeuse interbulle.

Ségrégation des bulles et drainage gravitationnel du liquide

Il se produit durant les premiers instants une **ségrégation gravitationnelle des bulles** du fait que la poussée d'Archimède est plus forte sur les grosses bulles que sur les petites (figure 3, à gauche). Le réarrangement relatif des bulles ne peut se faire facilement que tant que la mousse contient une proportion volumique de liquide au moins de l'ordre de 15-20 %. Il se produit donc surtout dans les premiers instants.

Le **drainage gravitationnel du liquide** vers le bas se produit durant toute la vie de la mousse, mais il est évidemment plus important dans la mousse humide (figure 3, à droite).

Succion capillaire

La proportion de liquide présent dans la mousse diminue rapidement à cause du drainage du liquide vers le bas, tout d'abord par simple action de la gravité sur le liquide qui se trouve entre les bulles, puis par des phénomènes plus com-

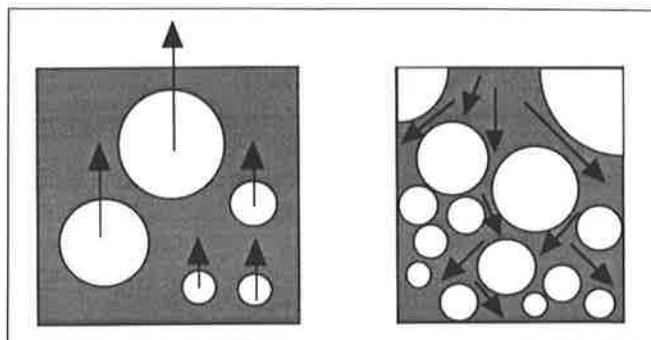


Figure 3 - Ségrégation des bulles et drainage du liquide dans une mousse humide.

plexes quand les bulles perdent leur forme sphérique pour devenir polyédriques.

A ce moment là, le contenu de liquide n'excède pas 10 %, et il continue à diminuer car la différence de courbure entre les bords de Plateau (figure 4) et la partie plane des films produit, d'après la loi de Laplace, un gradient de pression. Celui-ci est la force motrice qui déplace le liquide du centre des films vers les bords de Plateau, grâce à un mécanisme appelé succion capillaire. Ce liquide est ensuite drainé par gravité vers la partie inférieure de la mousse dans les bords de Plateau.

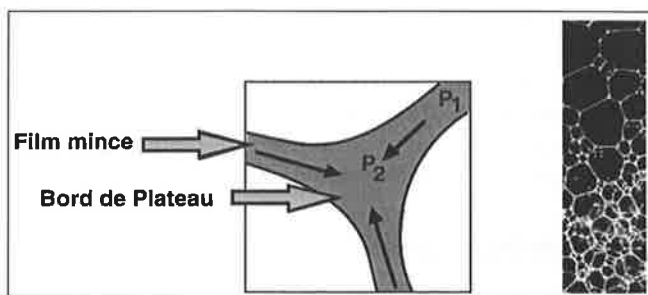


Figure 4 - Succion capillaire du liquide du centre du film vers le bord de Plateau.

La mousse peut alors commencer à se dégrader par rupture des films relativement minces (quelques micromètres ou moins d'épaisseur), en particulier si les conditions favorables à l'effet Gibbs-Marangoni ne sont pas satisfaites, ou s'il n'existe pas de mécanisme de stabilisation des perturbations du film interbulle. Toutefois, la rupture des films ne se produit pas nécessairement durant cette deuxième étape, et la mousse peut persister et continuer à évoluer lentement.

Diffusion gazeuse interbulle

Quand les bulles sont polyédriques, les films interbulles se comportent comme des films plans de faible épaisseur, mais à cause de la loi de Laplace, la pression est plus forte dans les petites bulles que dans les grandes. En conséquence, il existe en général un gradient de pression de part et d'autre d'un film, qui induit une diffusion gazeuse à travers ce film (figure 5).

Ce phénomène, appelé mûrissement d'Ostwald, fait que les petites bulles se dégonflent lentement dans les grandes, et disparaissent. C'est ce phénomène qui domine l'évolution des mousses à l'échelle de temps intermédiaire (quelques minutes à quelques heures). En d'autres termes, le nombre de bulles diminue et les bulles deviennent donc de plus en plus

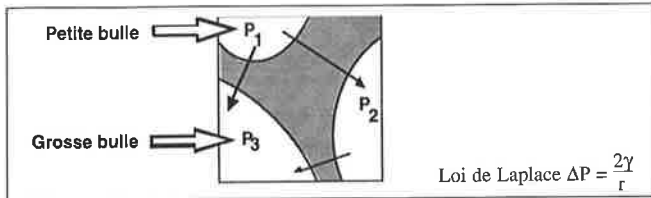


Figure 5 - Diffusion gazeuse interbulle.

grandes, sans qu'il soit nécessaire que les films se rompent (ce qui peut d'ailleurs se produire en même temps). La figure 6 indique l'évolution typique d'une mousse par mûrissement d'Ostwald.

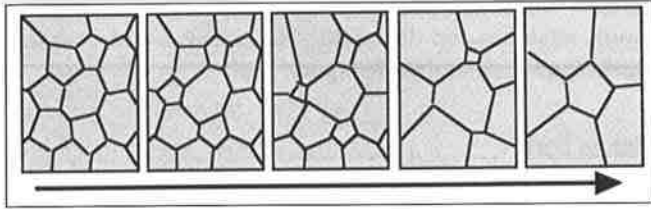


Figure 6 - Aspect de l'évolution d'une mousse par diffusion gazeuse interbulle.

Ce phénomène est souvent important dans la pratique. Il peut toutefois être inhibé par la présence d'une couche adsorbée insoluble comme celle que forment les protéines dans le blanc d'œuf monté en neige dans la préparation d'une meringue. Dans ce cas, la diminution du diamètre d'une bulle (qui se dégonfle dans ses voisines plus grandes) produit une augmentation d'adsorption (puisque les molécules adsorbées sont pratiquement insolubles et que la valeur de l'élasticité ϵ est très élevée). Par voie de conséquence, il se produit une réduction de tension suffisante pour compenser le différentiel de pression dû à la loi de Laplace.

Un autre moyen de bloquer la diffusion interbulle est de recouvrir toute la surface de minuscules particules solides (insolubles dans le liquide), par exemple les globules de graisse de lait dans la crème fouettée dite Chantilly, ou les particules d'asphaltènes dans les pétroles bruts moussants.

Mousse persistante à films minces

A mesure que le film s'amincit, la vitesse de drainage diminue, typiquement de façon proportionnelle au cube de l'épaisseur du film, et inversement proportionnelle à la viscosité du liquide et à l'aire du film (Prud'homme et Khan, Ivanov). Le drainage peut donc devenir très lent si le liquide contient des agents viscosants et si les bulles polyédriques sont de grande dimension. Cet effet hydrodynamique n'est toutefois pas le seul, ni nécessairement le plus important.

En effet, si l'épaisseur des films interbulles arrive à diminuer bien en-dessous du dixième de micromètre, typiquement vers 200 Å, on observe alors de nouveaux phénomènes qui correspondent aux interactions « colloïdales » (c'est-à-dire à très faible distance) entre les surfaces.

Deux effets s'opposent :

- d'une part, les forces intermoléculaires attractives de van der Waals tendent à attirer les bulles voisines, et donc à produire le drainage du film. Ces forces agissent à très faible distance, pratiquement au contact.

- d'autre part, il existe diverses forces qui produisent un effet répulsif et qui s'opposent au rapprochement des bulles

et donc au drainage du film. Elles sont dues à la présence d'une couche adsorbée de tensioactif sur chacune des surfaces de part et d'autre du film mince.

Suivant les écoles, on les réfère comme forces répulsives ou comme pression de disjonction. La célèbre théorie DLVO traite de l'effet du bilan de ces forces sur la stabilité des particules colloïdales, et les concepts qu'elle présente sont qualitativement applicables aux films minces interbulles (Ivanov, Exerowa et Kruglyakov).

Répulsions (phénomènes statiques)

Le premier type de phénomène statique correspond à divers types de répulsion entre les surfaces (figure 7). Celle qui agit à plus grande distance est la répulsion électrique due au chevauchement des couches diffuses des doubles couches électriques produites par l'adsorption de tensioactifs ioniques (Rosen).

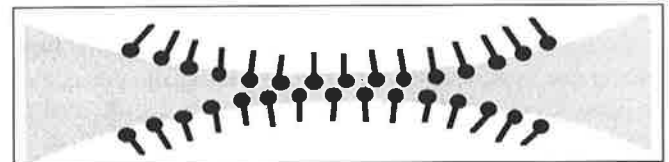


Figure 7 - Répulsion produite par l'interaction entre les couches de tensioactif adsorbées de part et d'autre du film mince.

Cette répulsion agit à d'autant plus grande distance que la longueur de Debye est grande ; la présence d'électrolyte, en particulier polyvalent, tend à réduire la longueur de Debye et donc à réduire la distance à laquelle la répulsion électrostatique devient suffisante pour éviter le rapprochement des surfaces. Par conséquent, la présence d'électrolyte tend éventuellement à accélérer le drainage du film interbulle.

Il existe d'autres types de répulsions, en particulier la répulsion stérique entre les chaînes polyéther des tensioactifs non ioniques ou entre les parties hydrophiles de polymères adsorbés. Les deux types de répulsions peuvent se produire simultanément avec des polyélectrolytes, lesquels jouent aussi un rôle viscosant dans le liquide.

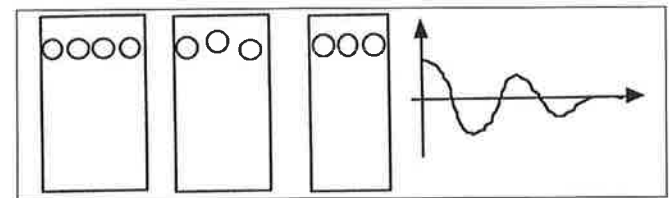


Figure 8 - Oscillation de la force entre deux surfaces qui se rapprochent quand le film liquide contient des objets colloïdaux solides.

En présence de micelles ou d'autres objets colloïdaux dans le liquide, l'amincissement du film survient non pas de façon continue mais par étapes (Ivanov). Chaque étape lente se produit quand l'épaisseur du film correspond exactement à un multiple du diamètre des objets. Entre chaque étape lente, apparaît une étape rapide durant laquelle l'épaisseur du film varie beaucoup plus vite. Ce curieux phénomène illustré dans la figure 8 est dû à la caractéristique oscillante de la force d'interaction entre les surfaces qui se rapprochent, qui passent de répulsive à attractive, puis de nouveau à répulsive, quand leur distance passe d'un multiple du diamètre des objets au multiple immédiatement inférieur.

Phénomènes dynamiques de surface

Il existe aussi des phénomènes qui ne se produisent que lorsqu'il y a un déplacement tangentiel du liquide par rapport à la surface ; c'est le cas du drainage d'un film mince dans lequel la plupart du liquide peut être considéré comme suffisamment voisin de la surface pour interagir avec les molécules qui s'y trouvent adsorbées. Dans ce cas, un déplacement du liquide affecte les molécules adsorbées et *vice versa*.

La présence d'une double couche électrique (Rosen) produit un des phénomènes électrocinétiques, appelé parfois électro-viscosité, dans lequel le déplacement du liquide entraîne les contre-ions qui se trouvent dans la couche diffuse sans affecter les ions adsorbés du tensioactif (de signe contraire). Ceci provoque une délocalisation de charge qui induit un potentiel, appelé potentiel de flux, lequel exerce une force de rappel sur les ions déplacés et, par voie de conséquence, sur les molécules de liquide associées à ces ions (Levich).

Comme corollaire, le liquide ne se déplace pas aussi facilement que le prévoient les lois de l'hydrodynamique, et tout se passe comme s'il était beaucoup plus visqueux, d'où la dénomination électro-viscosité (figure 9).

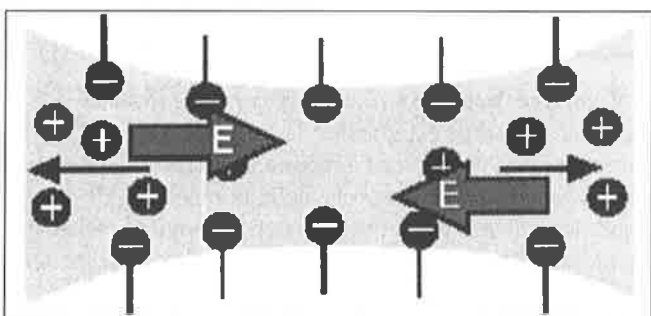


Figure 9 - Potentiel de flux et électro-viscosité.

Les substances adsorbées à la surface présentent parfois des interactions latérales avec leur voisines, en même temps que des interactions avec les molécules du liquide. De ce fait, quand le mouvement du fluide tend à entraîner une molécule adsorbée et donc à produire une force tangentielle à la surface, cette force se transmet à la molécule voisine et ainsi de suite, de la même façon que les efforts se transmettent en trois dimensions à l'intérieur d'un fluide grâce à la viscosité (figure 10).

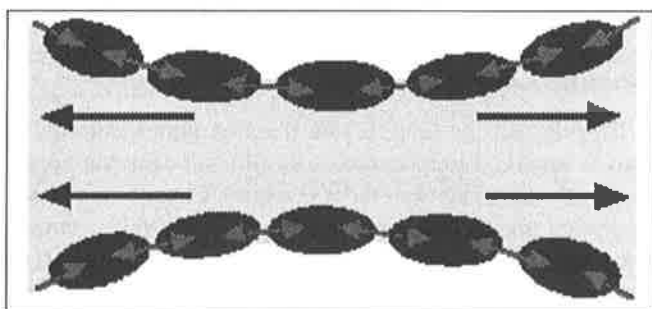


Figure 10 - Effet de la viscosité superficielle.

Les interactions latérales freinent ce déplacement à la surface, ainsi que le mouvement du liquide du film associé aux molécules adsorbées. Ce phénomène peut s'interpréter à partir du concept de viscosité superficielle qui rend compte de

la façon dont le déplacement d'une molécule adsorbée à la surface induit le déplacement des molécules voisines.

Rôle de la formulation (tensioactifs et additifs)

Tensioactifs et additifs

Le tensioactif assume le rôle principal dans la formation et persistance de la mousse. Dans cette optique, on garde alors le terme additif pour toutes les autres substances, qu'elles soient des cotensioactifs, des polymères plus ou moins adsorbés, ou des solides finement divisés, ou des électrolytes dissous dans le liquide.

État de l'art

On peut conclure de la section précédente qu'il ne peut y avoir de mousse sans la présence de tensioactifs et/ou d'additifs, car ce sont ces substances qui interviennent dans les nombreux phénomènes et mécanismes répertoriés. On pourrait donc penser que le rôle de formulateur consiste simplement à sélectionner telle ou telle substance pour obtenir tel ou tel effet, et qu'il n'y a plus de mystère ni de recette confidentielle jalousement gardée de père en fils.

La réalité est toute différente, même cent ans après les travaux sur la capillarité et les films de savons réalisés par des spécialistes aussi éminents que Laplace, Plateau, Gibbs, Rayleigh, van der Waals, Borh pour ne citer que les principaux.

La leçon que l'on peut tirer de l'état de l'art actuel en matière de mousse est plutôt qu'il est extrêmement difficile, voire impossible, de savoir lequel, des nombreux phénomènes concomitants possibles, est responsable du fait que tel système produise plus ou moins de mousse que tel autre, ou qu'une mousse soit plus stable qu'une autre.

Néanmoins, on peut souligner quelques tendances en matière de formulation.

Efficacité et effectivité

Il convient tout d'abord de bien différencier deux propriétés d'une solution moussante que l'on n'a pas encore définies, à savoir son efficacité et son effectivité.

On a vu que la moussabilité passe typiquement par un maximum quand on trace ses variations en fonction de la concentration du tensioactif (figure 2). On a aussi indiqué que la valeur maximale de la moussabilité est atteinte à une concentration souvent proche de la CMC, pour laquelle le tensioactif est le plus efficace en tant qu'agent moussant.

L'**efficacité** est donc la concentration à laquelle le maximum de moussabilité est atteinte, et elle correspond, dans la plupart des cas, avec les exceptions vues précédemment, à la CMC et varie donc comme celle-ci ; et l'on sait que l'on peut la réduire ou l'augmenter à volonté en fonction des contraintes de coût, de toxicité ou d'autres considérations (Rosen).

Par contre, l'**effectivité** mesure l'importance de l'effet produit, c'est-à-dire la quantité de mousse, et elle varie avec

la concentration et le type de tensioactif. La *figure 11* indique la variation de la tension et celle de la moussabilité en fonction de la concentration de tensioactif pour deux systèmes catalogués A et B.

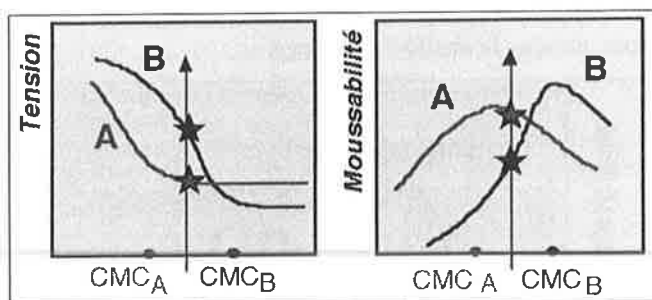


Figure 11 - Variation de la tension superficielle et de la moussabilité en fonction de la concentration de tensioactif pour deux tensioactifs A et B.

Les courbes de tension indiquent que le tensioactif A possède une CMC plus basse, mais que l'abaissement de tension qu'il produit à sa CMC est moindre que celui correspondant au tensioactif B à sa CMC respective. Comme c'est souvent le cas indiqué sur le graphique de droite de la *figure 11*, la moussabilité maximale (à la CMC) de B est supérieure à celle de A. Il est donc clair que A est plus efficace, alors que B est plus effectif, et que c'est donc ce dernier qui est le meilleur agent moussant. Reste à savoir toutefois si on est prêt à augmenter la concentration jusqu'à la valeur correspondante à la CMC de B pour concrétiser cet avantage.

Si maintenant on se place à la concentration indiquée par la flèche verticale pour réaliser une expérience de moussage, on est tenté de conclure le contraire, à savoir que c'est A qui est le meilleur moussant, puisque c'est celui qui produit le plus de mousse à cette concentration. On entrevoit facilement les risques de mauvaise interprétation des résultats expérimentaux, si on ne comprend pas bien les subtilités de la phénoménologie.

La première partie a été consacrée à examiner le rôle que jouent les tensioactifs dans chacun des effets qui peuvent intervenir dans la vie d'une mousse, et comment ces effets influencent les propriétés de cette mousse. Maintenant, on va avancer un peu dans le sens de la prévision de la phénoménologie.

On doit d'abord choisir une propriété à maximaliser, et puisque l'efficacité est plutôt facile à optimiser de par sa relation avec la CMC, on va choisir la moussabilité.

Caractéristiques et effets recherchés

– En ce qui concerne la première étape de formation, durant laquelle on veut produire le maximum de mousse, on recherchera à satisfaire les conditions suivantes (qui d'ailleurs ne sont pas indépendantes) :

1. Abaissement de la tension superficielle pour faciliter la déformation et la rupture mécanique des bulles. On recherchera donc un bon tensioactif, qui soit bien soluble dans l'eau, de façon à être disponible près de la surface au moment où celle-ci se forme.

2. Augmentation du gradient de tension afin de favoriser l'effet stabilisateur de Gibbs-Marangoni au moment où les bulles s'amoncellent pour former la mousse. De nouveau,

il faudra un bon tensioactif dont la tension minimale (à la CMC) soit la plus basse possible. Il sera aussi bon d'utiliser un produit de CMC relativement basse de façon à atteindre le minimum de tension à une concentration la plus faible possible (bonne efficacité et moindre coût).

3. Augmentation de l'adsorption, c'est-à-dire du nombre de molécules adsorbées par unité de surface, qui est en général relié à la cohésion des molécules et à la force motrice hydrophobe qui pousse les molécules à s'adsorber. On cherchera à obtenir une forte cohésion (et éventuellement une interaction attractive) sans tomber dans des problèmes d'insolubilité. On remarquera, qu'il y a toutefois une limite, car une cohésion trop forte peut être néfaste à la résistance de la couche adsorbée (qui devient cassante au lieu de rester élastique).

– En ce qui concerne les deuxième et troisième étapes de la vie de la mousse, on essaiera d'améliorer la stabilité, d'une part en contrôlant le mûrissement d'Ostwald, et, d'autre part, en inhibant ou en retardant les mécanismes de drainage des films liquides.

4. Compactation extrême de la couche adsorbée en surface pour produire une barrière physique à la diffusion gazeuse. Ceci peut impliquer divers blocages d'ordre mécanique comme le dépôt de solides finement divisés, de polymères naturels ou synthétiques, ou de cristaux liquides, ou la gélification partielle ou totale du liquide (diminution considérable du coefficient de diffusion du gaz)

5. Blocage du mûrissement d'Ostwald grâce à l'adsorption de substances qui produisent une forte valeur de l'élasticité ϵ , qui permet de compenser le gradient de pression de Laplace, comme c'est le cas des protéines dénaturées.

6. Augmentation de la viscosité du liquide, dans le but de réduire la vitesse de drainage hydrodynamique des films relativement épais, c'est-à-dire assez tôt dans la vie de la mousse. Cette condition peut être satisfaite de façon simultanée à la condition [4] si on utilise des polymères à la fois hydrosolubles et tensioactifs, ce qui est tout à fait possible. On notera toutefois que plus le liquide est visqueux, plus il sera difficile de former la mousse par agitation mécanique.

7. Augmentation des répulsions entre les surfaces de part et d'autre d'un film mince. On peut faire appel à des effets électrostatiques, stériques, entropiques ou osmotiques, ou la combinaison de plusieurs d'entre eux. On tiendra particulièrement compte des effets qui se produisent à distance relativement grande.

8. Retard du drainage des films minces par un phénomène dynamique mettant en jeu la couche de liquide voisine de l'interface comme l'électroviscosité ou la viscosité superficielle.

9. Stabilisation ou inhibition des causes susceptibles de rompre prématurément un film épais ou mince. Celles-ci peuvent être de nature physique comme la présence d'une petite particule hydrophobe dans le film aqueux ou d'un fragment de substance (solide ou liquide) susceptible de s'étendre à la surface gaz-liquide, ou de nature physico-chimique, comme la présence de substance tensioactive dans la phase gazeuse (alcool, éther) qui réduit considérablement l'élasticité de Gibbs.

C'est l'ensemble de ces effets qu'il convient de gérer au mieux par la formulation.

Mise en œuvre du génie de la formulation

On va d'abord considérer l'effet des tensioactifs (au sens strict du terme) et leur choix ; ensuite, on abordera le cas des additifs, c'est-à-dire des substances que l'on ajoute en petite quantité et qui modifient considérablement le comportement du système.

Choix des tensioactifs

Tensioactifs ioniques ou non ioniques

On obtient un très bon moussage avec des tensioactifs anioniques tels que le dodécylsulfate de sodium ou les savons d'acides gras.

On peut dire que de façon générale les anioniques hydrophiles à chaîne alkyle linéaire, sont de meilleurs moussants que les tensioactifs non ioniques. Ceci est attribué au fait qu'ils sont bien solubles dans l'eau et migrent rapidement à la surface, pour former une couche relativement cohérente (de par la combinaison des interactions répulsives entre les têtes polaires et la cohésion lipophile entre les chaînes).

On pourrait penser que la présence de charge et la répulsion entre les groupes polaires qui s'ensuit, tend à éloigner les molécules adsorbées et donc à réduire l'adsorption, par rapport au cas d'un tensioactif non ionique non chargé. En fait ce n'est, en général, pas le cas car la longue chaîne polyéther des tensioactifs non ioniques forme souvent une pelote et occupe plus de place à l'interface qu'un groupe carboxylate ou sulfate.

D'autre part, les tensioactifs ioniques produisent une double couche électrique qui est susceptible de produire une répulsion électrostatique et des effets électrocinétiques. Les interactions entre les chaînes lipophiles linéaires du côté gaz semblent aussi être favorables à l'augmentation de la viscosité superficielle.

Taille et structure des groupes hydrophile et lipophile

En ce qui concerne l'effet de la structure des groupes hydrophile et lipophile, on constate que plus ces groupes sont gros, plus les interactions entre molécules adsorbées sur des sites voisins sont importantes, ce qui améliore la cohésion, et est donc un facteur favorable. Par contre, plus ces groupes sont gros, plus ils occupent de place à l'interface, et donc moindre est l'adsorption.

Il faut donc rechercher un **compromis entre une meilleure cohésion latérale et une meilleure adsorption**.

Compromis entre le groupe hydrophile et le groupe lipophile

Dans le cas des tensioactifs non ioniques, par exemple pour les alcools éthoxylés, si le nombre de groupes oxyde d'éthylène (NOE) est trop faible, le tensioactif n'est pas assez soluble dans l'eau, alors que s'il est trop grand, le groupe hydrophile est trop volumineux, et il occupe trop de place à la surface et l'adsorption en est pénalisée.

Il y a donc un compromis à trouver dans chaque cas. Par exemple, la *figure 12* indique qu'avec le n-dodécanol éthoxylé (chaîne lipophile C_{12}), on atteint la moussabilité maximale avec 7 groupes oxyde d'éthylène. Par contre, avec le n-octadécanol (C_{18}) il faut 14 groupes oxyde d'éthylène pour produire le meilleur moussage.

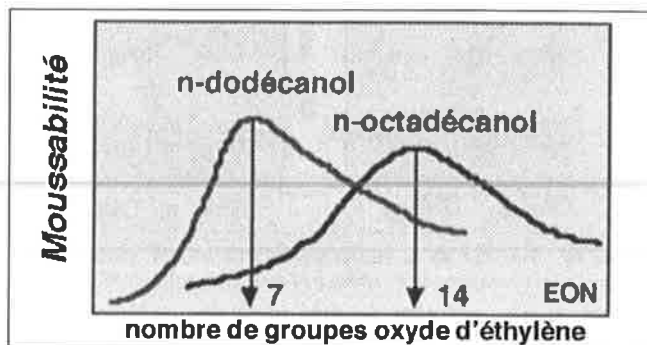


Figure 12 - Moussabilité comparée des alcools éthoxylés (à la CMC) en fonction de la longueur de chaîne lipophile et du degré d'éthoxylation NOE.

On remarquera que dans les deux cas, les tensioactifs les plus moussants sont nettement hydrophiles, bien qu'ils ne possèdent pas exactement la même hydrophilie si on mesure celle-ci par le nombre HLB.

Longueur de chaîne optimale des savons d'acides gras naturels

Si on prend par exemple le cas des savons alcalins (sels d'acides gras linéaires), qui possèdent tous le même groupe hydrophile, on constate que le stéarate (groupe lipophile C_{18} saturé) est trop insoluble dans l'eau et n'est donc pas disponible en quantité suffisante quand la surface air-eau se forme. Par contre, le groupe laurate (C_{12} linéaire) qui donne une excellente mousse, est trop détersif, trop agressif pour la peau.

On peut améliorer la solubilité en passant du groupe lipophile stéarate (C_{18} saturé) au groupe oléate (C_{18} insaturé). Toutefois, la double liaison introduit une augmentation de l'espace requis par la chaîne lipophile à l'interface, ce qui réduit l'adsorption.

Le meilleur compromis pratique (et économique) semble être une chaîne de type suif qui comprend typiquement 40 % de C_{16} saturé, 20 % de C_{18} saturé et 40 % de C_{18} mono-insaturé.

Ramification du groupe lipophile

On sait que dans les alkylbenzène sulfonates, la position du groupe hydrophile (benzène sulfonate) le long de la chaîne alkyle linéaire affecte considérablement les propriétés (*figure 13*).

Plus le groupe hydrophile est près du centre de la chaîne alkyle, plus le tensioactif est soluble dans l'eau et plus sa CMC est élevée. Mais, on constate aussi que plus le groupe hydrophile est près du centre de la chaîne alkyle, plus la tension superficielle est basse et plus le tensioactif est hydrophobe, ce qui semble paradoxal vis-à-vis de la propriété antérieure.

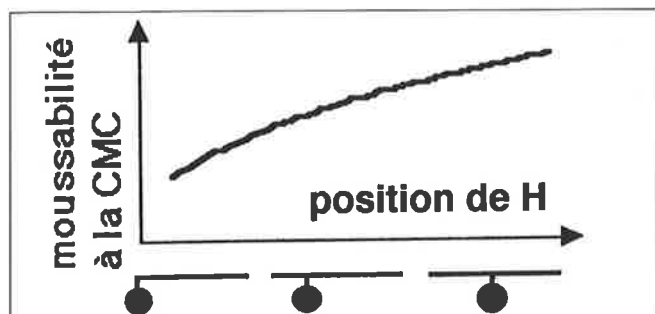


Figure 13 - Moussabilité (à la CMC) d'un alkylbenzène sulfonate en fonction de l'isomérisie.

On est donc en présence de divers effets, manifestement opposés. La diminution de tension et l'augmentation de l'interaction entre chaînes lipophiles favorise la moussabilité, par contre l'augmentation de la CMC et la diminution de la cohésion produisent l'effet contraire. L'expérience montre que ce sont les forces cohésives qui dominent et que le meilleur agent moussant est l'alkylbenzène sulfonate le plus ramifié (qui possède deux chaînes identiques).

Une autre façon d'altérer le branchement est de placer les atomes de carbones du groupe alkyle en deux chaînes ayant des points d'attache différents sur le benzène. Si on compare le n-dodécylbenzène sulfonate et le n-décyl para-éthyl benzène sulfonate, on constate que cette fois et contrairement au cas précédent, c'est le tensioactif le moins ramifié (n-dodécylbenzène sulfonate) qui est le meilleur moussant.

Il semble que la raison en soit que le n-décyl p-éthyl benzène sulfonate occupe une aire superficielle nettement plus grande que son isomère monoalkylé, car le groupe benzène provoque une orientation différente par rapport à l'interface.

Ceci montre qu'il est souvent très difficile de prédire avec sûreté l'issue de telles compétitions.

Type et dimension du contre-ion

Le type du contre-ion des tensioactifs ioniques a aussi son importance. Par exemple, on sait depuis très longtemps que les savons de potassium produisent plus de mousse que les savons de sodium et *a fortiori* d'ammonium. Il semble que ceci soit lié à la solubilité dans l'eau qui augmente avec l'alcalinité du cation.

On constate aussi que la moussabilité est liée à la dimension du contre ion. Par exemple, le dodécyl sulfate d'ammonium est un meilleur moussant que le dodécyl sulfate de tétrabutyl ammonium, car le cation associé à ce dernier occupe plus de place à l'interface et résulte donc en une moindre adsorption et une moindre cohésion.

Additifs

Ces produits sont employés pour rechercher une synergie de propriétés. C'est le cas, en particulier, quand on veut à la fois obtenir beaucoup de mousse et une mousse stable.

Supermoussants. Dodécanol avec dodécyl sulfate

Le cas le plus connu et utilisé est celui des **supermoussants** qui coexistent parfois naturellement avec le tensioactif principal, ou sont ajoutés volontairement.

Par exemple, le n-dodécyl alcool qui est une impureté du dodécyl sulfate de sodium. On constate qu'une solution à 0,1 % de dodécyl sulfate très pur produit une mousse qui disparaît au bout d'une heure, et que l'addition de 0,0001 % de dodécanol (soit un millième de la quantité de tensioactif principal) prolonge la persistance de la mousse au-delà de 10 h.

On peut expliquer ce phénomène par plusieurs effets. Premièrement, le dodécanol est une substance beaucoup moins hydrophile que le dodécyl sulfate et, de ce fait, plus tensioactive, c'est-à-dire qui s'adsorbe plus facilement. La proportion de dodécanol dans la couche superficielle est donc certainement bien supérieure à sa proportion au sein du liquide. Il y a donc une ségrégation superficielle qui fait qu'il y a beaucoup plus d'impureté à l'interface que dans le liquide.

Le dodécanol possède la même chaîne alkyl linéaire que le dodécyl sulfate, ce qui produit une excellente cohésion du côté du groupe lipophile. Par contre, le groupe hydrophile du dodécanol est un groupe hydroxyle (-OH) qui ne possède pas de charge et peut donc se placer « entre » les groupes sulfates sans être repoussé. L'alternance de groupes sulfates et hydroxyles permet donc d'augmenter l'adsorption et donc la cohésion. Ceci permet aussi de réduire la valeur de la tension superficielle. Certains auteurs mentionnent aussi que la meilleure cohésion résulte en une plus grande viscosité superficielle et rend plus difficile le transfert gazeux à travers les films. Tous ces effets convergent pour améliorer la moussabilité et la stabilité de façon très appréciable.

On remarquera que l'on peut prendre en compte ces phénomènes pour créer de meilleures molécules. Par exemple, le tensioactif le plus utilisé comme agent moussant performant dans les shampoings est aujourd'hui le lauryl éther [2] sulfate, qui n'est autre que du dodécyl sulfate auquel on a incorporé deux groupes oxyde d'éthylène pour réduire quelque peu son caractère ionique et augmenter l'adsorption.

Supermoussants. Acide gras et savon

On est en présence d'une situation tout à fait semblable avec les savons, qui sont les sels alcalins d'acides gras typiquement en C_{16} - C_{18} . Ces sels s'obtiennent en faisant réagir un acide gras et une base, et on a donc en fait un équilibre entre le sel dissocié en concentration $[Ac^-]$ et l'acide non dissocié en concentration $[AcH]$. En général, la constante de dissociation dans l'eau est de l'ordre de 10^{-6} .

$$K_a = 10^{-6} = \frac{[Ac^-][H^+]}{[AcH]}$$

On peut donc calculer qu'à pH 8, on a 100 fois plus de savon que d'acide, c'est-à-dire qu'essentiellement tout l'acide dans la phase aqueuse est neutralisé.

On doit, toutefois, noter que l'acide non dissocié est beaucoup plus hydrophobe que le savon, et qu'il va donc s'adsorber de façon préférentielle à l'interface comme le faisait le dodécanol dans l'exemple précédent. On peut donc s'attendre à ce qu'il y ait beaucoup plus qu'un centième d'acide non dissocié dans le mélange (savon + acide non dissocié) ad-

sorbé à l'interface. L'acide, n'ayant pas de charge, peut se placer entre les molécules de savon, et comme dans le cas précédent il peut améliorer l'adsorption et la cohésion.

L'équation de dissociation indique que la proportion d'acide libre dans la phase aqueuse diminue quand le pH augmente. Comme cet acide libre en phase aqueuse est en équilibre avec l'acide libre adsorbé, on s'attend à ce que la quantité d'acide non dissocié à l'interface diminue aussi quand le pH augmente. L'expérience montre, en effet, que quand le pH augmente, la moussabilité passe par un maximum. A pH inférieur à ce pH optimal en matière de moussabilité, le mélange savon + acide non dissocié n'est pas assez hydrophile (il n'y a pas assez de savon), et à pH supérieur il n'y a pas assez d'acide non dissocié à l'interface pour améliorer l'adsorption.

On notera que la constante de dissociation est essentiellement la même pour tous les acides gras de longue chaîne et on doit donc s'attendre à ce que le pH optimal soit indépendant de l'acide, ce qui est le cas pour les acides purs, bien que la valeur optimale de la moussabilité dépende de la chaîne de l'acide.

Dans certaines formulations, on ajoute une petite quantité d'huile aux savons, ce qui peut sembler paradoxal puisque on constate souvent que l'huile a un effet antimoussant. Dans ce cas, la présence d'huile peut introduire un équilibre de partage liquide-liquide de l'acide non dissocié qui rentre en compétition avec l'équilibre de dissociation en phase aqueuse. Comme conséquence, la constante de dissociation apparente peut être considérablement modifiée, ce qui altère le mélange acide-savon à l'interface et donc le pH optimal. Dans la pratique, un peu d'huile peut diminuer le pH auquel on obtient la moussabilité maximale, ce qui peut être avantageux pour obtenir un produit moins irritant.

Supermoussants. Alkanolamines

Les alkanolamides de type lauryl-myristyl mono-éthanol amide, lauryl-myristyl isopropanol amide ou mieux encore la lauryl-myristyl di-éthanol amide (plus soluble dans l'eau) illustrées sur la figure 14 sont des additifs supermoussants que l'on incorpore à des systèmes tensioactifs anioniques possédant une chaîne alkyle similaire (C₁₂-C₁₄).



Figure 14 - Supermoussant de type alkyl (en général R = C₁₂-C₁₄) mono- et di-éthanol amide.

Comme dans les cas précédents, ces molécules non ioniques se placent entre les molécules chargées de tensioactif anionique, et on obtient une augmentation de l'adsorption, ainsi qu'une bonne cohésion du fait de la similitude des groupes lipophiles. Ceci se traduit aussi par une augmentation de la viscosité superficielle.

Ces additifs sont moins hydrosolubles que le tensioactif principal et ils réduisent donc la CMC. D'autre part, leur caractère non ionique permet de travailler avec une eau dure contenant même des ions divalents. Ils possèdent toutefois un inconvénient majeur, qui est leur instabilité chimique à pH acide.

Supermoussants. Oxydes d'alkylamines

Les oxydes d'alkylamines grasses en C₁₂-C₁₄, qui sont aussi utilisés comme supermoussants sont eux stables en milieu acide jusqu'à pH 3. Bien qu'étant des substances non ioniques d'après leur formule, il semble que ces substances agissent en fait sous forme protonnée comme un tensioactif cationique de type alkyl diméthyl hydroxy ammonium (figure 15). Il existe en effet un équilibre entre la forme non ionique et la forme cationique, mais la forme cationique disparaît pour se combiner avec les tensioactifs anioniques, et l'équilibre est déplacé, même à pH élevé.

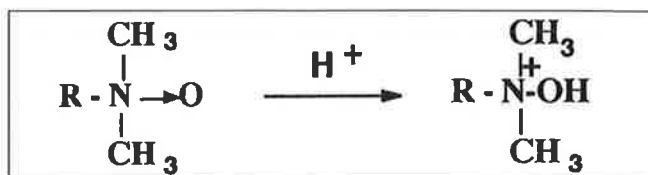


Figure 15 - Supermoussant de type oxyde d'alkyl (en général R = C₁₂-C₁₄) amine qui se protonne pour produire un surfactif cationique.

Chaque molécule de cationique se combine à une molécule d'anionique pour former un complexe « catanionique » essentiellement non ionique et possédant deux chaînes alkyles, et donc beaucoup moins hydrophile que les substances originales. Comme conséquence, il se produit une très forte cohésion qui favorise la moussabilité par divers effets.

Mélanges anioniques-cationiques supermoussants

Certains produits moussants commerciaux contiennent une faible proportion (5-10 % du surfactif total) de tensioactif cationique quaternaire de type alkyl triméthyl ammonium, combiné avec un alkyl sulfate de même chaîne, en général C₁₂-C₁₄ pour maintenir une bonne solubilité dans l'eau.

La couche de tensioactif adsorbé présente donc une alternance de charges positives et négatives qui lui confère une exceptionnelle cohésion, puisque les charges produisent cette fois une attraction au lieu de la répulsion habituelle (figure 16). D'autre part, le caractère partiellement non ionique abaisse la solubilité et la CMC, et augmente la tensioactivité.

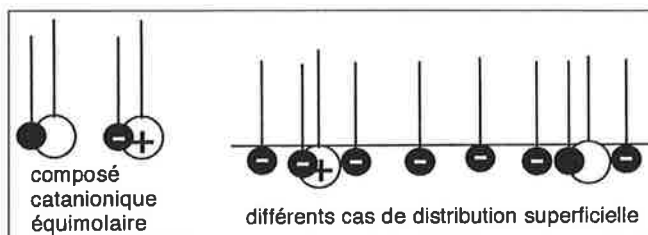


Figure 16 - Composé cationique supposé et distribution de l'adsorption à la surface gaz-eau.

Il faut, toutefois, savoir qu'au-delà des proportions indiquées on rencontre des problèmes de précipitation sous forme de cristaux liquides.

Tensioactifs amphotères comme additifs ou moussants principaux

Le comportement des mélanges anioniques-cationiques, mentionné au paragraphe précédent, peut s'obtenir au moyen de composés amphotères.

Les tensioactifs amphotères sont souvent utilisés comme additifs supermoussants dans des mélanges. C'est le cas des alkyl bétaïnes qui possèdent un groupe ammonium quaternaire, et un groupe acide carboxylique qui est partiellement dissocié sous forme anionique à pH neutre ou alcalin, et n'est pas dissocié à pH acide. En conséquence, ces substances se comportent suivant le pH comme des cationiques ou des mélanges anioniques-cationiques. Elles produisent donc un effet similaire aux cationiques, mais elles ont l'avantage d'être très peu irritantes.

Certains amphotères s'utilisent comme agents moussants principaux comme le dérivé amphotère-non ionique indiqué sur la figure 17 dont le groupe hydrophile est à la fois non ionique et amphotère. Ces produits sont très doux et s'utilisent dans les shampooings pour bébés.

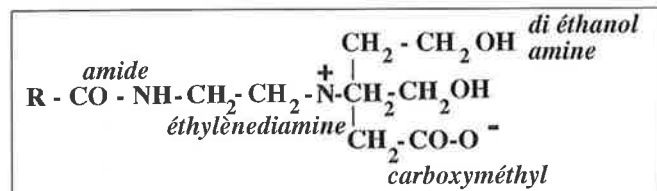


Figure 17 - Tensioactif amphotère doux utilisé dans les shampooings pour bébés.

Électrolytes

L'effet des électrolytes est complexe (figure 18). En présence d'agents moussants anioniques conventionnels, les groupes hydrophiles de ces molécules adsorbées se repoussent et leur cohésion n'est donc pas ce que l'on pourrait souhaiter. Si on ajoute des électrolytes, on produit un effet d'écran qui tend à réduire ses répulsions et l'adsorption tend à augmenter.

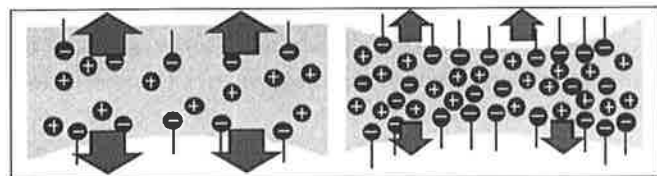


Figure 18 - Effets de l'augmentation de la concentration d'électrolyte.

D'autre part, on sait que la CMC tend à diminuer avec l'addition d'électrolyte du fait de la moindre dissociation du tensioactif anionique (en particulier s'il s'agit d'électrolytes polyvalents).

Du point de vue expérimental, on constate, en effet, qu'une faible concentration d'électrolyte tend à améliorer la moussabilité. Par exemple, on sait que les alkyl sulfates de courte chaîne (C_{10}) moussent mieux dans l'eau dure que dans l'eau douce.

Toutefois, un excès d'électrolytes, *a fortiori* polyvalents, peut engendrer des effets contraires. D'un côté, la cohésion peut augmenter au point que la viscosité superficielle devient excessive avec pour conséquence le fait que le film

de tensioactif adsorbé devient cassant au lieu de rester élastique, ce qui réduit la moussabilité. D'autre part, l'excès d'ions provoque une compression de la double couche électrique qui réduit ou élimine la répulsion électrostatique susceptible de stabiliser les films minces dans la troisième étape (mousse sèche).

Polymères - effet viscosifiant

Les polymères solubles dans un liquide augmentent sa viscosité, et éventuellement lui confèrent des propriétés non newtoniennes, ce qui ralentit tous les phénomènes hydrodynamiques de drainage des films épais ou minces. Comme il est très facile d'augmenter la viscosité avec quelques parties par million de polymère hydrosoluble de type polysaccharide ou autre, cette méthode est très utilisée.

D'ailleurs, beaucoup de mousses alimentaires utilisent des polymères stabilisateurs de ce style : protéines diverses comme l'albumine ou la gélatine, substances synthétiques comme la carboxy-méthyl-cellulose, etc. Ces polymères ne produisent pas seulement un effet viscosifiant du liquide du film ; ils participent souvent à un des mécanismes interfaciaux.

Polymères - effet tensioactif

Certains polymères possèdent une structure macromoléculaire qui comporte des groupes hydrophiles et des groupes lipophiles ; à ce titre, ils peuvent être considérés comme des macrotensioactifs à condition qu'il existe un certain séquençage des groupes. C'est le cas de polymères de type « bloc » polyoxyde d'éthylène - polyoxyde de propylène (figure 19). Ces polymères possèdent un segment lipophile (polyoxyde de propylène - 50 à 100 groupes) et un segment hydrophile (polyoxyde d'éthylène - 50 à 100 groupes) à chaque extrémité ou *vice versa*.

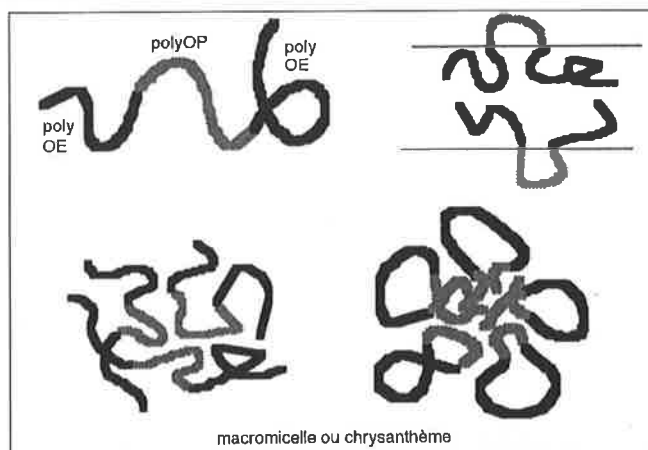


Figure 19 - Polymères de type « bloc » et les structures qu'ils produisent.

Ces macromolécules peuvent s'adsorber à la surface gaz-liquide et peuvent provoquer des effets de répulsion stérique considérables à distance suffisante (par exemple 500 Å) pour stabiliser les films. D'autre part, ces polymères s'associent en solution et produisent des structures micellaires qui sont susceptibles de gélifier le liquide, parfois en association avec un tensioactif, ce qui contribue considérablement à augmenter la moussabilité et surtout la stabilité de

la mousse. C'est le cas de certaines protéines comme la gélatine qui s'associe à un tensioactif pour stabiliser la mousse de la guimauve.

D'autres protéines ne sont pas nécessairement tensioactives, mais elles peuvent « précipiter » à la surface et prendre une forme presque solide après dénaturation. La stabilisation est alors due à une barrière solide située à la surface des bulles.

Il existe un autre type de polymères, les polymères greffés qui comportent une chaîne de nature lipophile sur laquelle sont greffés des groupes hydrophiles. Ces polymères sont susceptibles de s'adsorber à la surface et ils sont souvent de bons agents dispersants de solides, comme par exemple la lignine, qui est l'un des constituants du bois.

Ces polymères tendent à augmenter considérablement la viscosité superficielle et à recouvrir la surface d'une couche extrêmement rigide. Leur effet protecteur est donc souvent de type mécanique et il se rapproche de la stabilisation des mousses par de fines particules solides.

Polymère d'association - cristaux liquides et microémulsions

La plupart des tensioactifs engendrent des structures associatives de type cristal liquide lorsque la concentration est suffisante. Certains forment des systèmes lamellaires ou hexagonaux à relativement faible concentration.

Plus les molécules sont linéaires et similaires (moins il y a de doubles liaisons et de ramifications), plus il est facile de produire des cristaux liquides.

On peut souvent produire des mousses très stables en fouettant des solutions concentrées de savons palmitique ou stéarique. Il suffit d'ailleurs de ne pas prendre de précaution particulière après avoir généré une mousse abondante avec une solution à 10 ou 15 % de savon, pour constater que l'on conserve la structure de mousse même après l'évaporation (presque) complète de l'eau libre. Les films sont alors composés de cristaux liquides de type multicouche (figure 20). C'est ainsi que l'on utilise ce type de mousse pour décorer les arbres de Noël avec une « neige » légère du meilleur aspect.

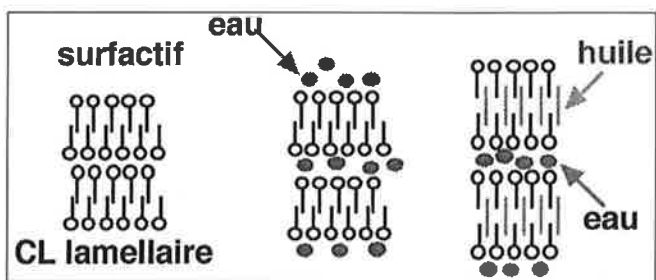


Figure 20 - Cristaux liquides.

Dans certaines conditions (tensioactifs à deux chaînes, ou associations), on peut obtenir des bicouches qui peuvent s'empiler pour former des cristaux lamellaires.

Des expériences très délicates ont montré que certains films pouvaient s'amincir sans se rompre jusqu'à se réduire à deux couches de tensioactif pratiquement sans eau entre elles (Exerowa et Kruglyakov). Ceci confirme que la rupture d'une mousse n'est pas un phénomène inéluctable.

Effet de la température

La température agit sur pratiquement toutes les interactions moléculaires et on s'attend donc à ce qu'elle modifie tous les phénomènes et mécanismes énoncés auparavant. En général, une augmentation de température tend à réduire l'adsorption, ce qui est défavorable pour former et stabiliser une mousse. Pour contrecarrer l'effet d'une augmentation de température, il faudra donc compenser la diminution d'adsorption par un autre effet qui augmente la cohésion entre les molécules adsorbées.

Parmi les tensioactifs anioniques, les meilleurs moussants à 20 °C sont ceux qui possèdent une chaîne allyle en C₁₂-C₁₄ ; par contre à 40 et 90 °C, ce sont ceux qui ont un groupe lipophile respectivement en C₁₆ et C₁₈. On remarque donc que la perte d'adsorption est compensée en augmentant la tendance à s'adsorber (produit plus hydrophobe) et en améliorant la cohésion grâce à un groupe lipophile plus long.

On ne peut toutefois continuer à allonger la longueur de la chaîne alkyle sans rencontrer des problèmes de solubilité. Il faut donc jouer sur les effets que l'on a discutés antérieurement, comme l'utilisation d'un groupe lipophile ramifié, qui tend à accroître la cohésion latérale sans trop pénaliser la solubilité. L'expérience montre qu'un anionique ramifié en C₂₀ est un meilleur moussant à 40 °C que l'anionique linéaire de la même famille en C₁₂ à 20 °C. Ceci indique que le gain de cohésion latérale, dû à l'augmentation du groupe lipophile de C₁₂ à C₂₀, domine la réduction de l'adsorption provoquée par l'augmentation de température et la ramification de la chaîne alkyle, sans être trop pénalisé en ce qui concerne la solubilité.

Avec les non ioniques polyéthoxylés, l'augmentation de température réduit rapidement l'hydrophilie du tensioactif par désolvatation du groupe polyéther. Cet effet peut être favorable au début, car il tend à abaisser la CMC et à rendre le produit plus hydrophobe, ce qui accroît l'adsorption ; toutefois, la diminution de la solubilité du tensioactif peut provoquer le point de trouble et jouer alors un rôle antimoussant. D'autre part, l'augmentation de la température s'accompagne toujours d'une réduction de l'adsorption, qui, pour les tensioactifs non ioniques, n'est déjà pas très bonne à température ambiante.

Changements globaux de formulation

On a vu tout au long des discussions antérieures que certains effets étaient très spécifiques des conditions particulières ou du tensioactif considéré, alors que d'autres sont plus généraux comme, par exemple, l'effet de la température qui engendre diverses modifications à la fois.

On peut donc penser qu'il est possible de changer la formulation non pas en modifiant la nature des substances sélectionnées, tensioactifs et additifs, mais en modifiant l'environnement physico-chimique dans lequel on les utilise.

On ne reviendra pas sur l'effet de la température, mais on rappellera que dans de nombreux cas, une variation de pH provoque des changements notables des propriétés des tensioactifs et des additifs utilisés. Dans le cas des acides gras et des désinfectants de type amine, c'est le pH qui détermine

l'hydrophilie du produit et par voie de conséquence les propriétés moussantes.

Finalement, on peut augmenter l'action des tensioactifs et additifs moussants en contrecarrant les différents phénomènes et mécanismes qui inhibent la formation de mousse ou qui facilitent leur rupture. Dans cet ordre d'idées, on peut réduire au maximum l'évaporation de l'eau qui accélère considérablement la rupture des films près de la surface libre, le cas échéant en ajoutant une couche superficielle de tensioactif insoluble, ou des solides finement divisés ne déclenchant pas d'effet antimoussant. D'autre part, on évitera la présence de substances tensioactives en phase gaz comme des alcools ou des éthers de faible poids moléculaire, car ils réduisent considérablement l'élasticité de Gibbs. Et bien entendu, on s'attachera à contrôler les effets antimoussants conventionnels liés à la présence de particules hydrophobes ou de substances susceptibles de s'étendre à la surface gazeuse.

Conclusions

Il n'y a pas de doute que l'état de l'art concernant les mousses a notablement avancé depuis une dizaine d'années, mais il est aussi évident que l'on est encore loin d'une science exacte où tout peut s'interpréter et se prédire à souhait.

Après ce que l'on a vu, il semble tout à fait raisonnable de conclure qu'une bonne compréhension des phénomènes et des mécanismes, susceptibles de se produire dans la vie d'une mousse, est indispensable et déterminante pour mettre en œuvre ce que l'on appelle de plus en plus génie de la formulation des mousses.

Étant donné qu'il existe un très grand nombre de degrés de liberté, les connaissances établies ne sont pas toujours suffisantes, et le formulateur doit aussi faire preuve d'ingéniosité et d'astuce pour combiner les effets et trouver la solution optimale à chaque problème, et terminer par la corroborer expérimentalement.

Il est certain, en conclusion, que la recherche doit faire des progrès pour que la formulation des mousses passe de l'art de l'ingénieur à la science.

Remerciements

Les auteurs remercient le CDCHT-ULA, de l'université des Andes, pour le soutien apporté aux travaux de recherches du Laboratoire FIRP sur les phénomènes interfaciaux, en particulier sur les mousses.

Quelques références générales sur les mousses

- Bikerman J.J., *Foams*, Springer-Verlag, New York, États-Unis, 1973.
- Wilson A.J. (ed.), *Foams- Physics, chemistry and structure*, Springer-Verlag, Berlin, Allemagne, 1989.
- Garret P.R. (ed.), *Defoaming-Theory and industrial applications*, M. Dekker, New York, États-Unis, 1993.
- Schramm L.L. (ed.), *Foams, Fundamentals and applications in the petroleum industry*, ACS Symp. Serie. 242, American Chemical Society, Washington, DC, États-Unis, 1994.
- Prud'homme R.K., Khan S.A., *Foams-Theory, measurements and applications*, M. Dekker, New York, États-Unis, 1996.
- Ezerowa D., Kruglyakov P.M., *Foams*, Elsevier, Amsterdam, Pays-Bas, 1998.

Textes choisis contenant des chapitres ou sections d'intérêt en ce qui concerne les mousses

- Levich V.G., *Physico-chemical hydrodynamics*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, États-Unis, 1962.
- Schick M.J. (ed.), *Nonionic surfactants*, M. Dekker, New York, États-Unis, 1966.
- Chilingarian G.V., Voratur P., *Drilling and drilling fluids*, Elsevier, Amsterdam, Pays-Bas, 1981.
- Rieger M. (ed.), *Surfactants in cosmetics*, Dekker M., New York, États-Unis, 1985.
- Dickinson E.(ed.), *Food emulsions and foams*, Royal Society of Chemistry, London, Grande-Bretagne, 1987.
- Schick M.J. (ed.), *Nonionic surfactants - Physical chemistry*, M. Dekker, New York, États-Unis, 1987.
- Rosen M., *Surfactants and interfacial phenomena*, J. Wiley and Sons, New York, États-Unis, 1988.
- Ivanov I.B. (ed.), *Thin liquid Films : Fundamentals and applications*, M. Dekker, New York, États-Unis, 1988.
- Edwards D.A., Brenner H., Wasan D.T., *Interfacial transport processes and rheology*, Butterworths, Stoneham, MA, États-Unis, 1991.
- Laughlin R.G., *The aqueous phase behavior of surfactants*, Academic Press, London, Grande-Bretagne, 1994.

SANOFI CHIMIE

78-84, avenue Raspail - 94255 GENTILLY Cédex
Tél. : 01 41 24 70 00 - Fax : 01 41 24 76 06