

Les secrets des mousses

Une interview de **Claude Treiner**

PAR MARIELLE VERGÈS

Médiateur scientifique au département de physique du Palais de la découverte



Visuel non disponible sur la version internet, mais disponible sur l'édition papier

Claude Treiner

Directeur de recherche au CNRS, université Pierre-et-Marie-Curie.

Propriétés physico-chimiques des liquides ioniques et des interfaces chargées. Transport et thermodynamique.

Ancien président du groupe Formulation de la Société française de chimie.

On connaît les trois états de la matière : gaz, liquide, solide. D'autres états sont possibles à la température ambiante à condition d'utiliser un type de composé chimique particulier : les tensioactifs. Alors, quoi de commun entre une émulsion qui permet de faire cohabiter de l'eau et de l'huile, un gel que l'on peut obtenir avec 99 % d'eau et 1 % d'agent tensioactif, une mousse liquide ? La présence de composés tensioactifs. Si gaz, liquide et solide sont des états permanents de la matière, ce n'est pas le cas des émulsions, des gels ou des mousses. Les émulsions sont stables entre une minute et trois ans (ceux qui se sont essayés à fabriquer une mayonnaise comprendront), un gel peut être stabilisé pendant quelques minutes ou quelques mois, une mousse de quelques secondes à quelques jours. Ce sont les mousses qui font l'objet du présent entretien.

Qu'elles soient au chocolat ou savonneuses, les mousses évoquent la légèreté. D'où vient cette légèreté ?

Claude Treiner Une mousse est un gaz dispersé dans un liquide ou un solide. Il y a très peu de matière solide ou liquide dans une mousse et beaucoup de gaz, c'est ce qui lui confère une faible densité. Les mousses savonneuses par exemple sont constituées de bulles de savon : des bulles d'air reliées entre elles par des films d'eau savonneuse. (fig. 1). Les gaz utilisés pour fabriquer une mousse peuvent être de l'air ou du gaz carbonique. Ils sont parfois formés *in situ* par fermentation (levure) ou à l'aide d'un « porogène », une substance qui engendre des pores en se vaporisant sous l'effet d'une augmentation de température.

Il y a donc deux grands types de mousses : les mousses liquides et les mousses solides...

C. T. La mousse à raser ou la mousse de shampoing sont des mousses liquides : un liquide, de l'eau, s'écoule autour des bulles de gaz. De même pour la mousse au chocolat et autres mousses alimentaires mais, dans ce cas, le liquide est beaucoup plus visqueux. À l'extrême, on trouve les mousses solides comme

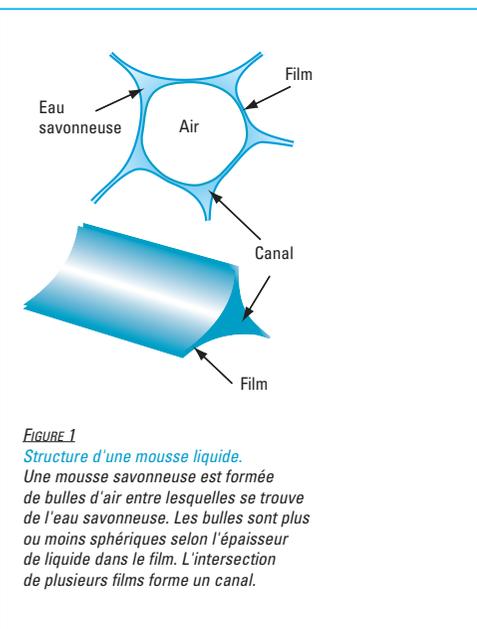


FIGURE 1

Structure d'une mousse liquide. Une mousse savonneuse est formée de bulles d'air entre lesquelles se trouve de l'eau savonneuse. Les bulles sont plus ou moins sphériques selon l'épaisseur de liquide dans le film. L'intersection de plusieurs films forme un canal.

les mousses de polyuréthane que l'on utilise pour fabriquer des sièges ou des revêtements, ou encore les mousses métalliques utilisées dans l'industrie automobile afin de diminuer le poids des véhicules.

Comment faire pour obtenir une mousse liquide ?

C. T. Plusieurs méthodes sont possibles pour disperser un gaz dans un liquide : on peut insuffler le gaz dans le liquide, le fabriquer *in situ* ou battre le liquide en présence du gaz (œuf en neige), ou encore mélanger un gaz et un liquide en leur faisant traverser un matériau poreux. Dans tous les cas, on ne peut obtenir de mousse dans un liquide pur. En effet, la formation de la mousse et sa durée de vie reposent entièrement sur la présence de certains composés en très faible quantité dont les principaux sont dits tensioactifs ; ces der-



FIGURE 2
Représentation schématique d'une molécule de tensioactif. On distingue une extrémité polaire qui est susceptible de se lier à l'eau (hydrophile) et une autre extrémité apolaire qui est en revanche hydrophobe. Ces deux extrémités constituent respectivement la « tête » et la « queue » de la molécule. La queue est le plus souvent une chaîne hydrocarbonée.

niers peuvent être naturels ou synthétiques. Ils sont naturellement présents dans le vin de Champagne (entre autres), la bière, le lait, les œufs... ou au contraire mélangés préalablement au liquide dans un but précis. Mais, dans le cas des mousses solides, d'autres composés peuvent être indispensables comme stabilisants ou catalyseurs.

Quel est le rôle des composés tensioactifs ?

C. T. Ils sont essentiels à la formation et à la stabilisation des films de liquide formés entre les bulles de gaz. Une mousse est constituée de bulles de gaz en contact avec un liquide : on parle plutôt d'interface liquide/gaz. La formation de la mousse augmente nécessairement l'interface liquide/gaz, autrement dit la surface du liquide. Or cette dernière ne peut s'étendre indéfiniment, de même qu'un ressort ne peut être étiré indéfiniment. Cela est dû à l'existence de forces électrostatiques qui s'exercent entre les molécules du liquide et qui lui confère une tension superficielle ou tension de surface. Plus cette dernière est élevée, plus il est difficile d'étendre la surface du liquide. La tension superficielle de l'eau pure est de l'ordre de 72 milliNewton par mètre (mN/m). Si l'on ajoute un agent susceptible de diminuer la tension superficielle, la surface de l'eau peut s'étirer et ainsi « accueilli » des bulles : la mousse pourra se former. À titre d'exemple, l'ajout d'un composé tensioactif

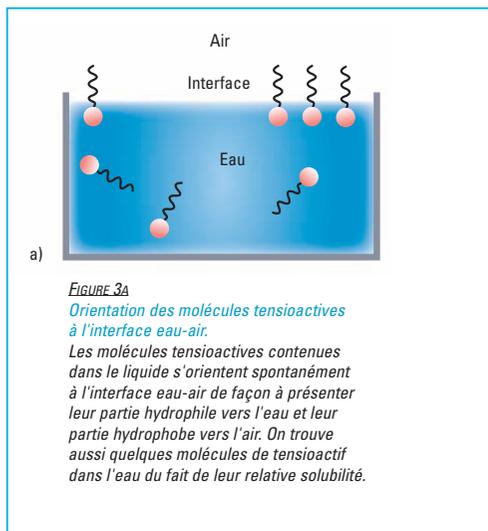


FIGURE 3a
Orientation des molécules tensioactives à l'interface eau-air. Les molécules tensioactives contenues dans le liquide s'orientent spontanément à l'interface eau-air de façon à présenter leur partie hydrophile vers l'eau et leur partie hydrophobe vers l'air. On trouve aussi quelques molécules de tensioactif dans l'eau du fait de leur relative solubilité.

dans l'eau fait chuter la tension superficielle à 40 voire 30 mN/m.

Les tensioactifs des lessives permettent de laver les salissures mais il n'y a pas de lien direct entre l'efficacité de lavage et le pouvoir moussant. Le rassoul, terre argileuse utilisée au Maghreb pour laver les cheveux, est un excellent nettoyeur qui ne mousse pas. Ce qui n'empêche pas d'apprécier la mousse d'un shampoing uniquement parce qu'elle est agréable !

Comment se fait-il que les molécules tensioactives ajoutées au liquide se concentrent à l'interface liquide/gaz ?

C. T. C'est une question de structure et d'interactions. Les composés tensioactifs sont des molécules que l'on peut assimiler à de petits bâtonnets avec une extrémité polaire, susceptible d'avoir une interaction avec des molécules d'un liquide polaire tel que l'eau, et une partie apolaire (le plus souvent une chaîne hydrocarbonée) ayant une faible interaction avec les molécules polaires. La première partie est dite hydrophile, la seconde, hydrophobe (fig. 2). Plongées dans l'eau, ces

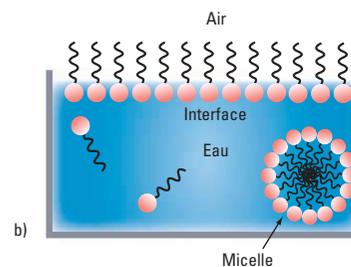


FIGURE 3b
Saturation de l'eau par un tensioactif. Lorsque l'interface air/eau est saturée par les molécules tensioactives, celles qui ont été dissoutes dans l'eau se regroupent pour former des agrégats comportant de 30 à 100 monomères : les micelles. Ce sont elles qui solubilisent dans leur corps huileux (hydrocarboné) les salissures et forment donc la base du processus de nettoyage (du linge par exemple).

molécules s'orientent spontanément à l'interface entre air et eau, la partie polaire étant tournée vers l'eau (solvant ; fig. 3a). Le phénomène d'adsorption aux interfaces liquide/air est une propriété fondamentale des composés tensioactifs. Si l'on augmente la quantité de tensioactif, les molécules saturent l'interface eau/air en formant une monocouche de quelques nanomètres d'épaisseur. À l'interface, l'eau est donc remplacée par des molécules tensioactives. En conséquence, les interactions électrostatiques responsables de la tension superficielle changent : la tension superficielle chute et le pouvoir moussant devient maximal (fig. 3b et 3c). Il est remarquable qu'une couche d'épaisseur aussi fine suffit à modifier de manière aussi sensible les propriétés de l'interface. La formation des couches monomoléculaires, qui dépend des propriétés d'adsorption des composés tensioactifs aux interfaces liquides/gaz, est primordiale pour la formation d'une mousse. De telles couches ne pourraient se former s'il n'y avait pas d'affinité entre une des extrémités de la molécule tensioactive et l'eau. On ne peut donc former de mousse dans un solvant autre qu'un solvant polaire tel que l'eau.

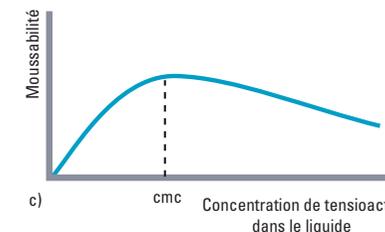


FIGURE 3c
Maximum de moussabilité. Le maximum de moussabilité est atteint pour une concentration critique de tensioactif dite « concentration micellaire critique » (cmc). C'est la concentration à partir de laquelle les molécules tensioactives restées immergées du fait de leur solubilité dans l'eau, se regroupent en amas structurés (micelles) afin de minimiser le contact des chaînes apolaires avec les molécules d'eau environnantes.

Existe-t-il des différences entre les tensioactifs naturels et les tensioactifs synthétiques ?

C. T. Les structures chimiques des composés tensioactifs naturels sont plus complexes que celles de la plupart de leurs homologues synthétiques. Les premières sont par exemple des phospholipides ou des protéines, les secondes sont dénommées de manière générique (et improprement) des savons. Ce sont essentiellement des dérivés de l'industrie du pétrole. Mais tous les tensioactifs possèdent des parties hydrophiles et des parties hydrophobes. Ces dernières étant généralement constituées d'une ou de plusieurs chaînes hydrocarbonées. Les tensioactifs naturels sont le plus souvent moins solubles dans l'eau que les composés synthétiques. C'est pourquoi la concentration à partir de laquelle les micelles se forment dans le liquide est plus faible que celle des tensioactifs synthétiques (10^{-6} mol/L contre 10^{-3} mol/L). Ces composés peuvent être ioniques ou non ioniques. Les premiers ont une tête polaire chargée électriquement (positivement ou négativement), tandis que les autres ont une tête polaire comportant une

fonction organique : éther, ester, amine par exemple. Dans les deux cas, les molécules d'eau interagissent avec les têtes polaires par des liaisons dites hydrogène. On estime généralement que les composés ioniques sont plus efficaces que les non ioniques. Par ailleurs, dans le cas des tensioactifs ioniques, la position de la partie hydrophile par rapport à la chaîne hydrocarbonée influe également sur l'efficacité du moussage.

Quelques exemples de tensioactifs : dodécylbenzène sulfonate de sodium pour les poudres à laver, oléate de potassium dans les savons, dodécylthérsulfate dans les shampoings, les protéines du blanc d'œuf.

Les tensioactifs jouent donc un rôle primordial dans la formation des mousses. Qu'en est-il de la durée de vie des mousses ?

C. T. Il faut séparer les notions de formation des mousses et celles de leur stabilité. Une mousse peut se former facilement (cela se mesure par la quantité de mousse formée) et disparaître en quelques instants. La durée de vie d'une mousse peut être très variable : de quelques minutes à quelques heures ou bien jusqu'à quelques jours selon le mode de fabrication et les additifs utilisés (formulation). Ainsi l'ajout d'un composé cotensioactif comme le 1-dodécanol en très faible quantité (un pour mille de la quantité de tensioactif utilisé) permet d'augmenter la durée de vie d'une mousse de quelques minutes à plus de 10 heures. Ici, on considère que ce composé bien moins soluble dans l'eau que le tensioactif lui-même se place spontanément et entièrement à l'interface air/eau, où il joue le rôle d'un tensioactif agissant de manière significative sur la diminution de la tension superficielle. Un additif peut également contribuer à la stabilité de la mousse en augmentant la viscosité de l'interface.

Tout se joue à l'interface liquide/gaz, là où les quantités de matière en jeu sont très faibles. Il n'est donc pas étonnant que quelques modifications de concentrations ou

quelques impuretés puissent modifier la formation et la stabilité d'une mousse. C'est cette sensibilité aux faibles perturbations dans les propriétés des interfaces qui complique considérablement leur étude.

Les mousses de bière illustrent bien cette complexité engendrée par la diversité et la synergie des ingrédients « moussants ». Certaines présentent une mousse fine et humide, alors que d'autres ont une mousse « sèche » constituée de « grosses » bulles de gaz (quelques millimètres de diamètre).

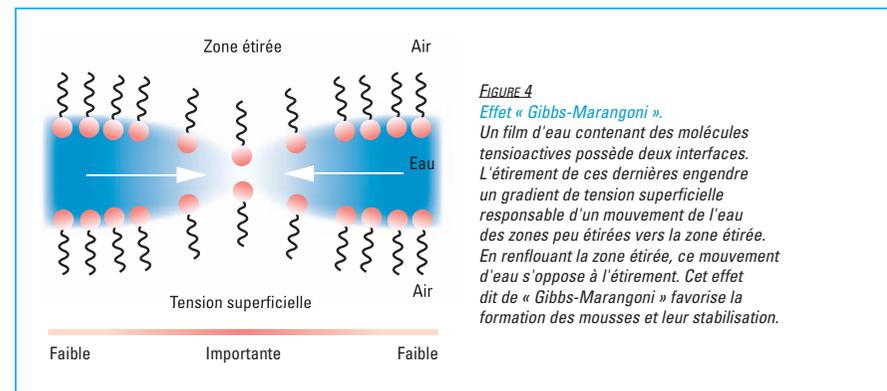
Mais alors comment les industriels font-ils pour garantir au consommateur le même aspect de leurs produits ?

C. T. C'est là tout le problème de la « formulation » industrielle et du « génie des procédés ». On connaît les principes généraux intervenant dans les mousses, mais il n'existe pas de modèles qui permettent de prédire les caractéristiques de la mousse à partir des ingrédients de départ. Les « formulations » des mousses sont le résultat de nombreux essais et une fois obtenu le résultat escompté, il est tentant de ne pas en modifier la recette !

Lorsqu'un des ingrédients de la formule ne peut plus être utilisé en raison de la découverte de sa toxicité par exemple, on est alors obligé de changer partiellement la formulation. Cela s'est produit avec les mousses de polyuréthane qui, jusqu'à une période récente, étaient fabriquées essentiellement avec des chlorofluorocarbures, nocifs pour la couche d'ozone. Ils ont dû être remplacés par des composés moins nocifs appartenant pourtant à la même famille chimique mais dans lesquels des atomes de fluor étaient remplacés par des atomes d'hydrogène.

Quels sont les mécanismes qui concourent à la stabilisation d'une mousse ?

C. T. Ils sont variés et liés à la dynamique des mousses. Le rôle des tensioactifs mais aussi d'autres substances est là encore déterminant.



En diminuant la tension superficielle, le tensioactif favorise la formation de bulles dans le liquide. Mais il préside aussi à l'accumulation des bulles. A peine formées, les bulles montent généralement à la surface du liquide et s'entassent les unes sur les autres. Au cours de ce processus, les films liquides qui se forment entre les bulles sont sujets à de forts étirements. Il est indispensable qu'ils résistent à la rupture sinon l'accumulation des bulles, autrement dit la mousse, ne se formera pas. Lors du rapprochement de deux bulles, le film liquide qui les sépare s'amincit en même temps que les interfaces liquide/gaz s'étirent. L'étirement des interfaces entraîne une diminution de la concentration de tensioactif aux interfaces. Il en résulte une augmentation de la tension superficielle dans la zone étirée et du même coup une différence de tension superficielle par rapport aux zones voisines. Ce « gradient » de tension superficielle est à l'origine d'une force dirigée des zones de basse tension vers les zones de haute tension. Ce phénomène est bien connu de ceux qui font encore la vaisselle à la main. Lorsque l'on verse une goutte de produit vaisselle (tensioactif) dans de l'eau où flottent des gouttes d'huile, une force dirigée de la zone de faible tension (là où se trouve le tensioactif) vers la zone de haute tension déplace les gouttes d'huile. Dans le cas de la mousse, la force due au gradient de tension superficielle entraîne le

liquide des zones épaisses du film vers les zones plus minces (fig. 4). Cet effet appelé effet de « Gibbs-Marangoni » s'oppose donc à l'étirement des films entre les bulles. Il a tendance à « stopper » l'étirement en conférant aux films étirés une certaine élasticité qui favorise la formation et la stabilisation de la mousse. Lorsque ce mécanisme n'existe pas, il n'y a pas de mousse. C'est le cas des eaux gazeuses où les bulles de CO₂ se cassent dès qu'elles arrivent à la surface de l'eau.

Une fois formée, la mousse évolue et finit par disparaître. Plusieurs phénomènes sont en jeu. Il y a notamment le drainage et la diffusion gazeuse entre les bulles, des phénomènes qu'il est nécessaire d'entraver si l'on souhaite stabiliser la mousse.

L'évolution des mousses de bière est une belle illustration de ces deux phénomènes. Certaines mousses dites « sèches » sont initialement humides mais évoluent rapidement sous l'effet du drainage qui provoque leur assèchement et le tassement des bulles. Le drainage est le résultat de la gravité qui a tendance à tirer vers le bas le liquide contenu dans les films. Le drainage est plus rapide lorsque les bulles de gaz sont grosses car elles sont plus facilement déformables. Elles perdent leur sphéricité et deviennent polyédriques. En revanche, les petites bulles de gaz des mousses de bière « humides » restent plus longtemps sphériques, et cela leur permet

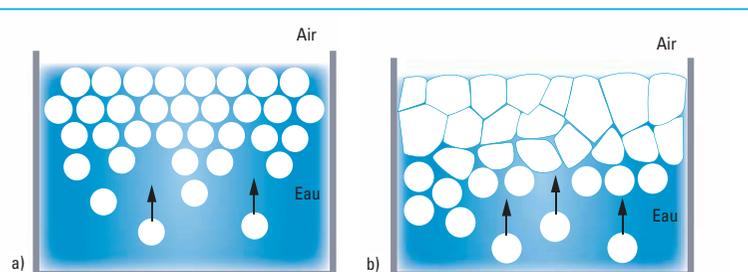


FIGURE 5
Évolution d'une mousse.

Une mousse humide est constituée de petites bulles de gaz entourées par des films de liquides épais (figure 5a). Par suite du drainage et de la diffusion gazeuse, les films « s'assèchent » et les grosses bulles grossissent au détriment des plus petites (b).

de retenir plus longtemps le liquide de la mousse (fig. 5a et 5b).

La diffusion gazeuse entre les bulles concourt à précipiter les mousses vers leur destin fatal. Elle intervient principalement lorsque le drainage s'affaiblit. La diffusion est liée aux différences de pression entre les bulles. La pression dans les petites bulles est plus élevée que dans les grosses (loi de Laplace). De ce fait, les petites disparaissent en perdant leur gaz au profit des grandes : le nombre de bulles diminue et leur taille moyenne augmente. L'effet du drainage s'accroît alors : les films deviennent de plus en plus minces et les bulles finissent par éclater.

On peut donc améliorer la stabilisation d'une mousse en limitant le drainage ou en bloquant le passage du gaz d'une bulle à l'autre. Pour diminuer le drainage, on augmente la viscosité du liquide et la viscosité de l'interface en ajoutant des protéines au liquide par exemple. C'est le cas de bon nombre de mousses alimentaires qui contiennent des protéines telles que l'albumine ou la gélatine ou bien encore le carboxy-méthyl-cellulose qui est une substance synthétique.

Quant à la perméabilité au gaz, elle peut être diminuée en ajoutant des ingrédients qui permettent aux tensioactifs de s'organiser en bicouche plutôt qu'en monocouche.

Et parfois, on ne recherche pas à stabiliser une mousse...

C. T. Si l'on fabrique des peintures à l'eau ou de la pâte à papier par exemple, le moussage est un handicap. De même pour les lessives. Une lessive doit mousser pour satisfaire le consommateur, mais si la mousse devient trop abondante dans la machine à laver, il y a un risque de débordement. Et puis la mousse ne doit pas persister longtemps sinon elle finit avec l'eau de lavage dans les cours d'eau, polluant et dénaturant le paysage. C'est la raison pour laquelle certains alkylsulfonates de sodium furent interdits dans les lessives à partir de 1965. Ils étaient responsables d'amas de mousses stables à la surface des rivières.

Pour contrôler la formation des mousses ou leur destruction (démoussage), on a recours à des agents antimousse qui agissent sur la formation et la durée de vie de la mousse. Depuis une cinquantaine d'années, on utilise l'alcool cétylique dans les bains de textiles, mais la compréhension des mécanismes en jeu n'est que partielle. Les antimousses sont constitués de particules hydrophobes dispersées dans une huile ou dans des polymères siliconés. C'est le cas des silicones. Leur rôle consiste à faire des « trous » (s'intercaler) dans les films liquides de la mousse. Pour cela, ils sont aidés

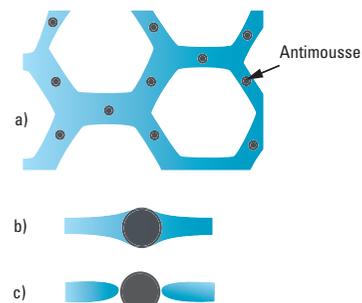


FIGURE 6

Effet des antimousses.

Les composés antimousses disséminés dans le liquide de la mousse (a) abrègent la durée de vie des films. En raison du drainage, l'épaisseur de ces derniers diminue jusqu'à devenir égale à la dimension des antimousses (b). Ces derniers provoquent le démouillage (c).

par le phénomène de drainage qui amincit les films jusqu'à ce que l'épaisseur du film devienne aussi petite que celle des particules hydrophobes. Se produit alors le phénomène de démouillage (fig. 6). Tout ingrédient favorisant le démouillage déstabilise une mousse liquide.

Les mousses font partie de notre quotidien, mis à part les industries alimentaires et cosmétiques, quels sont les autres secteurs intéressés par les mousses ?

C. T. Les mousses sont exploitées dans de nombreux domaines : dans l'industrie pétrolière, pour la flottaison des minerais (procédé de séparation de minerais en milieu aqueux à l'aide de bulles de gaz adsorbées par l'intermédiaire de tensioactifs sur les particules solides) ou encore pour l'extinction des feux de pétrole en utilisant des tensioactifs fluorés. La texture des mousses est intéressante ainsi que leurs propriétés d'écoulement (propriétés

rhéologiques) qui combinent celles d'un fluide et d'un solide avec une densité beaucoup plus faible. Ce dernier point est très intéressant lorsque l'on veut nettoyer ou décontaminer des conduites comme par exemple celles des centrales nucléaires. L'usage de mousse permet de réduire la quantité de liquide servant au nettoyage. En effet, le volume de liquide dans une mousse liquide est très faible devant le volume total de mousse. Les quantités de liquide salées par le nettoyage seraient plus importantes si l'on injectait l'eau liquide dans les conduites. Par ailleurs, à quantités égales, les tensioactifs qui participent au nettoyage des parois en réagissant chimiquement avec les produits à enlever sont plus efficaces lorsqu'ils sont dispersés dans une mousse plutôt que dans un liquide.

Conclusion

On utilise aussi les mousses dans d'autres secteurs : en pharmacie, en génie civil mais aussi dans l'industrie automobile où le potentiel des mousses solides est énorme. On estime qu'elles peuvent remplacer 20 % de la structure d'une voiture ! Le potentiel d'applications des mousses dépend de la connaissance qu'on en a. Depuis une dizaine d'années, avec l'engouement des chercheurs pour la matière molle, de nombreuses recherches ont permis d'améliorer notablement notre compréhension des mécanismes de base de la formation des mousses et de leur stabilisation. Dans ce cadre, la station spatiale internationale offrira bientôt un lieu privilégié pour étudier les mousses liquides en microgravité. Cependant, au vu de la complexité des phénomènes se produisant dans la vie d'une mousse, les connaissances acquises sont rarement suffisantes. Physiciens, chimistes, ingénieurs et industriels doivent faire preuve d'ingéniosité pour assurer la réussite de leur recettes !