

La sonochimie, une chimie sans réactifs

Les ultrasons sont des ondes mécaniques dont la gamme de fréquences, comprises entre 16 kHz et 10 MHz, se situe au-dessus de la limite d'audition de l'oreille humaine. Au quotidien, il est possible de rencontrer les ultrasons dans nombre d'applications très variées : sonars, contrôle non destructif, imagerie médicale (ex : échographies), nettoyage de surfaces (ex : bijouterie, optique), chirurgie (ex : lithotripsie), décontamination de l'eau, etc. Plus particulièrement, certaines de ces applications résultent de l'emploi d'ultrasons ayant une fréquence comprise entre 16 kHz et 1 MHz : les ultrasons de puissance. Ils permettent d'induire des modifications importantes des milieux qu'ils traversent (principalement les milieux fluides) et trouvent un intérêt tout particulier en sonochimie.

La sonochimie est une spécialité de la chimie qui vise à étudier les effets des ondes ultrasonores sur les réactions chimiques. Les effets généralement observés en sonochimie ne sont pas liés à une interaction directe entre les ondes ultrasonores et les molécules du milieu traité, mais résultent du phénomène de cavitation acoustique : la nucléation, croissance et implosion rapide de microbulles de cavitation. La propagation d'ondes ultrasonores dans un milieu fluide induit un mouvement des molécules le constituant autour de leur position d'équilibre qui permet de vaincre les forces de cohésion du liquide, et ainsi la nucléation de microbulles. Ces microbulles croissent en taille tout en se remplissant de gaz et de vapeur de liquide jusqu'à atteindre une taille critique (ou taille de résonance, $\sim 150 \mu\text{m}$ à 20 kHz) ; elles implosent alors violemment (en $\sim 1 \mu\text{s}$ à 20 kHz), concentrant localement l'énergie pour atteindre des conditions extrêmes en termes de température et pression. Ces conditions extrêmes, à l'origine de la formation d'espèces chimiquement actives (comme par exemple les radicaux HO^\bullet et H^\bullet issus de la rupture homolytique de liaisons O-H lors de la sonolyse de l'eau), peuvent être étudiées grâce au rayonnement lumineux (de l'UV au proche IR) émis lors de l'implosion : la sonoluminescence. Les spectres mesurés indiquent qu'un plasma (gaz partiellement ionisé) est formé, capable d'exciter des espèces chimiques présentes dans les bulles de cavitation, à l'interface bulle-solvant ou dans le liquide. Ainsi, on peut observer sur la *figure 1* l'émission du radical OH^\bullet lors de la sonolyse de l'eau sous argon, et dans la *figure 2* l'émission du luminol, excité en solution par les radicaux OH^\bullet .

Ce dernier exemple illustre l'interaction entre le plasma sonochimique et les espèces en solution, qui peuvent ainsi être excitées ou activées. La recombinaison des radicaux formés par sonolyse de l'eau (OH^\bullet et H^\bullet) mène à la formation de H_2 en phase gaz et de H_2O_2 en solution. Le milieu traité peut ainsi être le siège de réactions redox gouvernées par la formation contrôlée d'espèces chimiques sous ultrasons. Ainsi, la sonochimie offre la possibilité de générer des espèces réactives dans le milieu traité sans ajout de réactifs et sans dilution des solutions. En milieu hétérogène, l'implosion de bulles de cavitation à proximité de surfaces solides étendues

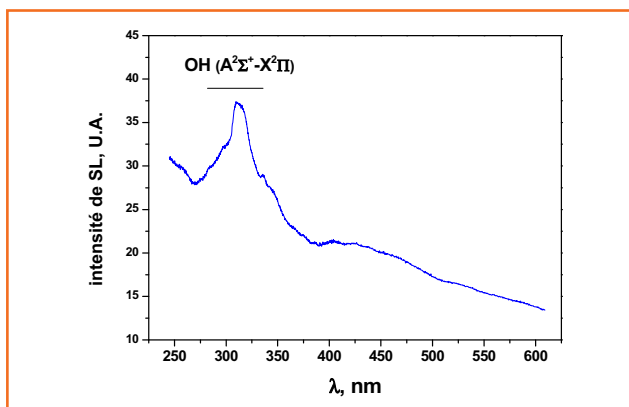


Figure 1 - Spectre de sonoluminescence (SL) de l'eau sous argon (362 kHz, 43 W, 9 °C).



Figure 2 - Photographie dans l'obscurité d'un réacteur de sonochimie contenant une solution de luminol (5-amino-2,3-dihydro-1,4-phthalazinedione) sous irradiation ultrasonore (362 kHz, 43 W, Ar, 20 °C).

devient asymétrique et génère un micro-jet de liquide qui vient frapper la surface solide avec une très grande vitesse ($> 150 \text{ m s}^{-1}$). Ces effets physiques peuvent conduire à l'érosion de surface et à la fragmentation de particules en solution. À ces effets s'ajoutent une diminution des couches de diffusion ainsi qu'une augmentation du transfert de masse.

Grâce à ces spécificités, la sonochimie est une technique particulièrement intéressante pour la synthèse de matériaux monodispersés de taille nanométrique. En effet, en fonction de la nature des précurseurs utilisés, des matériaux de forme et nature diverses peuvent être synthétisés grâce notamment aux cycles de vie très courts des bulles de cavitation. En contrôlant les conditions opératoires, il est ainsi possible de

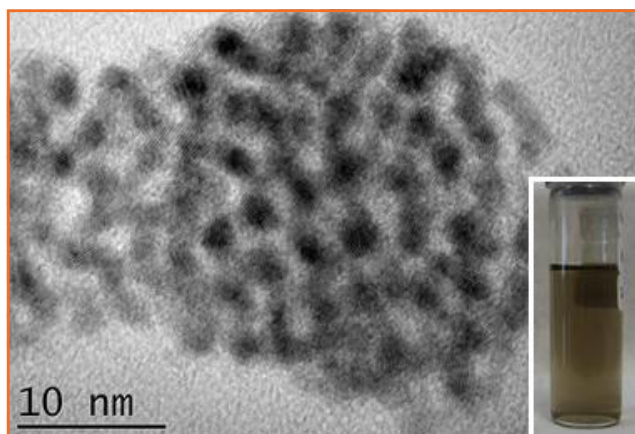


Figure 3 - Cliché de microscopie électronique à transmission de nanoparticules de platine préparées sous irradiation ultrasonore 20 kHz à 20 °C sous Ar/CO (90/10). En insert : photographie de la suspension colloïdale ainsi obtenue.

former, par exemple, des nanoparticules de métaux amorphes, sulfures, carbures, ou bien des oxydes par décomposition de composés carbonylés. De plus, grâce à la formation d'espèces radicalaires sous irradiation ultrasonore, il est possible de procéder à la synthèse de nanoparticules d'or ou de platine dans l'eau initialement pure sous atmosphère d'argon par réduction sonochimique des ions Au(III) ou Pt(II/IV) par l'hydrogène formé *in situ*. Ces réactions peuvent néanmoins être lentes et nécessitent parfois l'ajout de certains réactifs, comme le monoxyde de carbone en phase gaz, qui permettent à la fois de piéger les espèces oxydantes formées au cours du phénomène de cavitation acoustique, mais également de jouer le rôle de réducteur grâce au chauffage local autour des bulles de cavitation. Il est ainsi possible d'obtenir sans ajout d'agents stabilisants ou de tensioactifs des suspensions colloïdales stables de platine présentant des particules de 2 à 3 nm de diamètre, comme observé sur la figure 3. L'utilisation des ultrasons permet ainsi de limiter voire de s'affranchir de l'ajout de réactifs chimiques pour la synthèse de nanomatériaux. Ce processus peut également être réalisé pour le dépôt de nanoparticules finement dispersées sur des supports de natures différentes allant des oxydes métalliques jusqu'aux matériaux thermosensibles comme des polymères.

La génération *in situ* d'espèces oxydantes très réactives et peu sélectives comme les radicaux hydroxyle, qui ont un fort pouvoir oxydant ($E^{\circ}_{\text{OH}^{\bullet}/\text{H}_2\text{O}} = 2,8 \text{ V}$), permet également

de considérer la sonochimie comme une technique d'oxydation avancée pour la décontamination des effluents aqueux. Cependant, les quantités de radicaux formés au cours de la sonolyse restent généralement faibles, de l'ordre de $1 \mu\text{mol min}^{-1}$, et ne permettent de traiter que des effluents faiblement pollués (concentration en polluants de l'ordre de quelques $\mu\text{mol L}^{-1}$ à quelques mmol L^{-1}). Pour pouvoir dégrader des quantités de composés organiques plus importantes, il a été envisagé de coupler les ultrasons en présence d'oxygène avec certains catalyseurs hétérogènes possédant des propriétés d'oxydation connues, comme par exemple ceux à base de platine supporté sur TiO_2 . Dans ces conditions, le phénomène de cavitation acoustique va permettre à la fois d'améliorer de façon significative la dispersion du catalyseur au sein du milieu réactionnel, augmentant ainsi son activité catalytique, mais également de générer *in situ* des espèces actives dont HO^{\bullet} et H_2O_2 qui vont participer aux réactions d'oxydation de la matière organique. Une synergie a ainsi été observée et a conduit au développement d'un procédé sonocatalytique permettant de traiter à une température proche de l'ambiante des solutions contenant des polluants organiques comme l'acide oxalique avec des concentrations de l'ordre de $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ et des vitesses de dégradation pour l'acide oxalique de l'ordre de $13 \mu\text{mol min}^{-1}$ à $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

En conclusion, la technologie aujourd'hui disponible dans le domaine sonochimique offre de nombreuses possibilités. Le traitement de solutions en « batch » ou en « continu » est réalisable tout en employant différentes fréquences et puissances acoustiques, seules ou couplées. Le traitement ultrasonore à distance est également envisageable. Des réacteurs sonochimiques ont ainsi été développés pour la production à grande échelle tout en augmentant les facteurs de conversion et en diminuant de façon significative les temps de traitement. La sonochimie présente également l'intérêt de pouvoir être appliquée dans de nombreux domaines et notamment dans le cadre du nucléaire afin de réduire la quantité d'effluents et de déchets radioactifs générés au cours des différentes étapes de retraitement du combustible irradié.

Pour en savoir plus

- Pétrier C., Gondrexon N., Boldo P., Ultrasons et sonochimie, *Techniques de l'ingénieur*, 2008, www.techniques-ingenieur.fr/glossaire/ultrasons-et-sonochimie
- Nikitenko S.I., Plasma formation during acoustic cavitation: toward a new paradigm for sonochemistry, *Adv. Phys. Chem.*, 2014, Art. ID 173878, DOI: 10.1155/2014/173878.
- Mason T.J., Lorimer J.P., *Applied Sonochemistry, The uses of Power Ultrasound in Chemistry and Processing*, Wiley-VCH, 2002.

Cette fiche a été préparée par **Rachel Pflieger**, **Tony Chave**, **Matthieu Viot** et **Sergueï Nikitenko**, chercheurs au Laboratoire de Sonochimie dans les Fluides Complexes de l'Institut de Chimie Séparative de Marcoule, ICSM, UMR 5257 CEA/CNRS/UM2/ENSCM, Centre de Marcoule, Bât. 426, BP 17171, F-30207 Bagnols-sur-Cèze Cedex (rachel.pflieger@cea.fr ; tony.chave@cea.fr ; matthieu.viot@cea.fr ; serguei.nikitenko@cea.fr).

Les fiches « Un point sur » sont coordonnées par un comité éditorial mené par Jean-Pierre Foulon et Séverine Bléneau-Serdel (contact : bleneau@lactualitechimique.org). Elles sont regroupées et en téléchargement libre sur www.lactualitechimique.org/spip.php?rubrique11.