Qu'est-ce que la sonochimie?

Ronan Behling, Nahla Araji et Grégory Chatel

Résumé

La sonochimie, basée sur l'énergie acoustique et le phénomène de cavitation, met en œuvre les effets physiques et chimiques des ultrasons en milieux liquides. Depuis une trentaine d'années, les chimistes ont démontré que les ultrasons représentaient plus qu'un simple outil d'agitation. En fait, de nombreux travaux ont montré que la sonochimie permet d'une part l'amélioration des conditions de réactions chimiques en termes de sélectivité, rendement, quantité de catalyseur utilisé ou temps de réaction, mais également d'apporter de nouvelles solutions dans le domaine de la chimie. Après quelques rappels théoriques sur les ondes sonores et le phénomène de cavitation, ainsi qu'une parenthèse historique, cet article détaille les facteurs affectant les effets sonochimiques, l'équipement utilisé, ainsi que les paramètres sonochimiques à déterminer expérimentalement.

Mots-clés

Sonochimie, ultrasons, méthode d'activation non conventionnelle, cavitation acoustique, ondes sonores.

Abstract

What is sonochemistry?

Sonochemistry, based on the acoustic energy and the cavitation phenomenon, applies physical and chemical effects of ultrasound in liquid media. Since a few decades, chemists have demonstrated that ultrasound represents more than a simple stirring tool. In fact, numerous works have shown that sonochemistry allows not only to improve reaction conditions in terms of selectivity, yield, catalyst loading or reaction time, but also to bring along novel solutions to the chemistry field. After a few theoretical reminders about sound waves and the cavitation phenomenon, as well as a historical overview, this article details the factors that affect sonochemical effects, the equipment used and the sonochemical parameters to be experimentally determined.

Keywords

Sonochemistry, ultrasound, unconventional method of activation, acoustic cavitation, sound waves.



Figure 1 - La chauve-souris (ici un oreillard de Townsend) perçoit son environnement et se guide grâce aux ultrasons qu'elle émet.

e terme « sonochimie » est utilisé pour décrire les processus chimiques et physiques qui se produisent en solution grâce à l'énergie apportée par les ultrasons, notés généralement « US » ou représentés schématiquement par quatre parenthèses «)))) ». Les effets des ultrasons sont liés directement au phénomène de cavitation qui correspond à la formation, à la croissance et à l'implosion de microbulles de gaz dans un liquide. La brusque implosion de ces bulles de gaz de quelques micromètres de diamètre est accompagnée d'effets locaux très intenses, mécaniques et chimiques, à la base de l'ensemble des applications de la sonochimie.

Que sont les ultrasons?

Dans le monde animal, de nombreuses espèces comme les chiens, les cétacés et les chauves-souris peuvent entendre les ultrasons. Les chauves-souris sont même capables d'émettre des ultrasons dans une gamme de fréquences de 30 à 80 kHz, afin de percevoir leur environnement et se guider par écholocalisation (figure 1).

Autre exemple: une grenouille chinoise mesurant 40 mm appelée *Amolops tormotus* est la seule espèce non mammifère connue capable d'émettre et de percevoir des ultrasons de plus de 100 kHz! Elle vit près des sources d'eau chaude de Huangshan, en Chine, bien loin de l'Angleterre où le physiologiste Francis Galton a découvert en 1883 les ultrasons, inaudibles à l'oreille humaine (voir plus loin « Histoire de la sonochimie »).

Le spectre sonore est généralement divisé en quatre domaines définis en fonction de la fréquence de l'onde acoustique émise : les infrasons, les sons audibles, les ultrasons et les hypersons (*figure 2*).

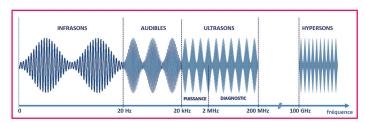


Figure 2 - Domaines du son en fonction de la fréquence.

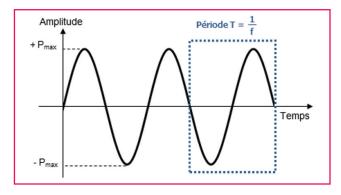


Figure 3 - Représentation de l'onde plane sinusoïdale du son.

Les ultrasons sont des ondes mécaniques et élastiques qui possèdent toutes les propriétés générales des ondes sonores se propageant au travers de milieux fluides, solides, gazeux ou liquides (déformation du milieu). Ainsi, les deux principaux paramètres caractérisant une onde ultrasonore sont sa fréquence f comprise entre 20 kHz et 200 MHz (où son inverse, la période T) et son amplitude P (figure 3).

Les applications des ultrasons sont nombreuses dans différents secteurs comme :

- en médecine : échographie par ultrasons focalisés (voir encadré 1) ;
- en laboratoire : nettoyage ou désinfection du matériel à l'aide de bacs à ultrasons ;
- dans l'industrie des plastiques et des métaux : coupe ou soudage des thermoplastiques, soudage des métaux non ferreux :

- dans l'industrie alimentaire : découpe de fromages, de pâtes, de viandes, de poissons et de gâteaux à très haute vitesse;
- en télémétrie : mesure de distances grâce aux sonars.

Le présent dossier concernera uniquement les applications des ultrasons en chimie, regroupées sous le terme « sonochimie ».

Du phénomène de cavitation à la sonochimie

Dans un milieu liquide, l'action des ultrasons repose essentiellement sur le phénomène de cavitation. La cavitation est définie comme une perturbation du milieu liquide continu sous l'effet de contraintes excessives, accompagnée par la formation, l'expansion et finalement l'implosion violente de bulles créées par cette perturbation. La cavitation décrit l'oscillation non linéaire d'une bulle de gaz et/ou de vapeur dans un liquide (*figure 4*). La variation de pression responsable de la croissance de la bulle peut être provoquée par un champ acoustique de forte puissance; on parle dans ce cas de cavitation acoustique, phénomène à l'origine des transformations chimiques observées (sonochimie) [1].

En s'effondrant sur elles-mêmes en moins d'une microseconde (implosion), ces microbulles de cavitation induisent localement, au sein de la bulle, des températures d'environ 5 000 K et des pressions proches de 1 000 bars, des vitesses de réchauffement et de refroidissement supérieures à $10^{10} \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ (encadré 2), des chocs divergents au voisinage immédiat, ainsi que des jets liquides violents à proximité des parois solides avoisinant la bulle, d'une vitesse de l'ordre de $100 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ (figure 5) [2].

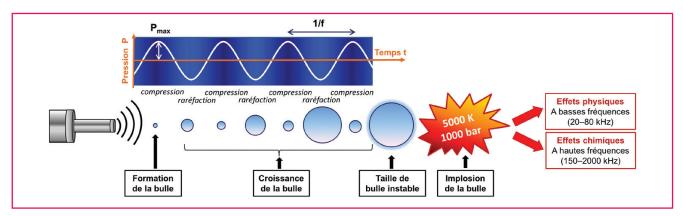


Figure 4 - Représentation schématique du phénomène de cavitation.



Encadré 1

Ultrasons de puissance vs. ultrasons de diagnostic

Comme indiqué dans la *figure 2*, le domaine des ultrasons est divisé en deux gammes de fréquences distinctes : à des fréquences inférieures à 2 MHz, l'énergie acoustique produite est plus importante, induisant de la cavitation et une modification du milieu dans lequel les ultrasons se propagent (ultrasons de puissance). Les fréquences ultrasonres comprises entre 2 et 200 MHz ne provoquent pas la cavitation du milieu : cette gamme de fréquences est particulièrement utilisée en imagerie médicale (ultrasons de diagnostic).



Encadré 2

Incroyables effets sonochimiques!

À titre de comparaison approximative, l'implosion des bulles de cavitation conduit à des effets incroyables comme des températures égales à celles de la surface du Soleil, des pressions identiques à celles du fond de l'océan, une durée de vie de l'ordre de celle de la foudre, et une vitesse de refroidissement d'un million de fois plus rapide qu'une barre de fer chauffée à rouge plongée dans l'eau!

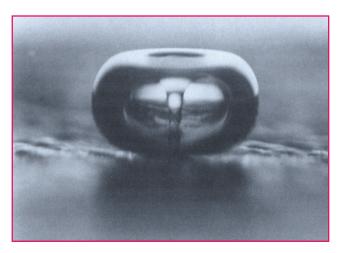


Figure 5 - Photographie du jet de liquide formé pendant l'implosion d'une bulle de cavitation. Dans cet exemple, le diamètre de la bulle est d'environ 2 mm.

Image issue de Coleman A.J. et al., Ultrason. Med. Biol., 1987, 13, p. 69, reproduite avec l'autorisation d'Elsevier[©].

Les conséquences de ces variations brutales sur le milieu soumis aux ultrasons sont mises en évidence par l'élévation de température du milieu liquide et la formation de radicaux libres entraînant des modifications chimiques de ce dernier.

Des effets des ultrasons à la théorie

Les interactions entre les bulles de gaz et les ondes ultrasonores dépendent de l'amplitude de la variation de pression. À basse amplitude, des bulles de gaz varient de façon linéaire avec les variations de pression. Pour chaque variation de pression, une fréquence de résonance correspond au maximum de la vibration de la bulle. Cette cavitation stable ne conduit généralement pas à des phénomènes sonochimiques.

Cependant, à plus grande amplitude de variation de pression, la réponse de la bulle de gaz peut devenir non linéaire. En effet, la croissance de bulles au cours de la phase d'expansion conduit alors à une augmentation du volume gazeux qui est supérieure à la diminution se produisant au cours de l'étape de compression, et les forces de tension superficielle à l'interface gaz-liquide ne peuvent contrarier les forces de cisaillement lors de la contraction de la bulle. Ainsi, la bulle se contracte à une vitesse très élevée sur un petit volume en un collapsus brutal, à l'origine de températures et de pressions extrêmes au moment de l'implosion de la cavité. Elle subit également des distorsions asymétriques et des jets de liquides sont projetés à l'intérieur de la bulle, formant de nouvelles microbulles dans le liquide. Les températures élevées générées peuvent provoquer la dissociation des vapeurs de solvants ou d'autres molécules gazeuses en radicaux (comme H° et HO° via la sonolyse de l'eau) ainsi que l'émission de lumière (sonoluminescence). Cette cavitation transitoire est à la base des effets physico-chimiques utilisés en sonochimie [1, 3].

D'un point de vue fondamental, quatre théories pourraient expliquer les effets sonochimiques : 1) la théorie du « point chaud » ou du « hot-spot » ; 2) la théorie « électrique » ; 3) la théorie « supercritique » ; et 4) la théorie « de décharge de plasma ».

Celle du « point chaud » est, en l'état des connaissances actuelles, la plus largement acceptée dans l'explication des procédés sonochimiques [4]. Selon cette théorie, chaque bulle formée, de quelques micromètres de diamètre, agit comme un microréacteur qui produit différentes espèces

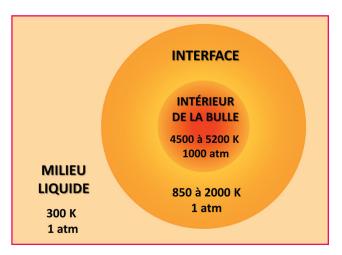


Figure 6 - Sites des réactions chimiques en milieu aqueux soumis à la cavitation acoustique selon la théorie du « hot-spot ».

réactives et de la chaleur lors de son implosion (chauffage adiabatique). Le profil de température montre qu'il existe trois zones associées à une bulle de cavitation selon cette théorie : l'intérieur de la bulle en phase gazeuse, l'interface entre les phases gazeuse et liquide, et le milieu liquide (figure 6) [4]. Les conditions physico-chimiques dans chacune de ces régions sont très différentes et il est important de déterminer où se produit la réaction afin d'appréhender le mécanisme d'activation.

Cependant, le modèle du « point chaud » ne permet pas d'expliquer tous les phénomènes observés en sonochimie, par exemple *via* la spectroscopie de sonoluminescence (voir l'article sur l'activation par cavitation acoustique p. 23) [5]. Ainsi, beaucoup d'inconnues restent à être expliquées et promettent encore de belles découvertes dans ce domaine de recherche, tant au niveau fondamental qu'au niveau appliqué.

Histoire de la sonochimie

L'histoire de la sonochimie est relativement récente, et pour mieux comprendre, il faut remonter à la découverte des ultrasons. En 1794, le biologiste italien Lazzaro Spallanzani (1729-1799) démontre que les chauves-souris se déplacent grâce aux ultrasons en leur bandant les yeux : leurs yeux étaient en fait leurs oreilles ! Mais les ultrasons ont été réellement découverts en 1883 par le physiologiste anglais Francis Galton (1822-1911), inventeur du « sifflet à chien » qui émettait des sons auxquels les chiens réagissaient mais que les humains n'entendaient pas : ce domaine du son correspondait aux ultrasons !

La découverte de la piézoélectricité par les physiciens français Jacques Curie (1855-1941) et Pierre Curie (1859-1906) permit de produire des ultrasons dans l'eau à partir de matériaux piézoélectriques associés à de puissants générateurs électriques (*encadré 3* p. 14) [6].

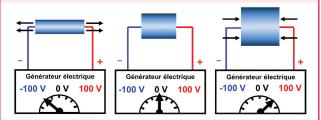
Après la tragédie du Titanic en 1912, Paul Langevin (1872-1946) proposa d'utiliser les ultrasons pour détecter les icebergs. En 1917, il développe l'hydrophone, ancêtre du sonar, utilisant les vibrations ultrasonores pour détecter les sous-marins par écholocalisation. Ce fut la première application industrialisée des ultrasons, lors de la Seconde Guerre mondiale.

Le phénomène de cavitation fut observé pour la première fois par Sir John Isaac Thornycroft (1843-1928) et Sydney Walker Barnaby (1855-1925) sur l'hélice de leur sous-marin

Encadré 3

L'effet piézoélectrique

La piézoélectricité est la propriété que possèdent certains corps à se polariser électriquement sous l'action d'une contrainte mécanique et réciproquement de se déformer lorsqu'un champ électrique leur est appliqué. Les deux effets sont indissociables.



En imposant une différence de potentiel (ddp) entre les deux faces d'un disque d'un matériau piézoélectrique (exemple : lamelle de quartz), il se dilate ou se contracte avec un effet inverse si la ddp entre les deux faces est inversée. Si on applique une ddp variable dans le temps, une succession de phases de contractions et de dilatations s'enchaîne en suivant les variations de ddp. Cette vibration est à l'origine de la production des ultrasons.

qui comportait des impacts et s'érodait en très peu de temps. Ils rapportèrent « des vibrations inhabituelles de leur hélice en raison de grosses bulles générées par le mouvement des pales » ainsi que « l'implosion de ces bulles sous la pression de l'eau. » Lord Rayleigh (1842-1919) expliqua l'érosion des hélices des bateaux par la formation et la croissance de bulles gazeuses suite à la dépression causée par l'effet Bernouilli, suivi par une violente implosion. Il détermina le premier modèle mathématique décrivant le phénomène de cavitation dans un fluide incompressible.

L'histoire de la sonochimie démarra réellement en 1927 lorsque Alfred Lee Loomis (1887-1975), Robert Williams Wood (1868-1955) et Theodore William Richards (1868-1928) rapportèrent les premiers effets chimiques et biologiques des ultrasons, montrant que la cavitation pourrait représenter un outil utile en chimie. L'une des premières applications était l'utilisation des ultrasons pour dégrader des polymères biologiques. L'utilisation des ultrasons fut développée industriellement dans les années 1950 pour des applications de nettoyage des instruments médicaux, des textiles, dans l'industrie lourde et l'industrie alimentaire.

Cependant, il faudra attendre jusque dans les années 1980 et la commercialisation de générateurs d'ultrasons fiables et accessibles pour que les chercheurs démontrent que les ondes ultrasonores offrent des possibilités indéniables en chimie. En 1980, Ernest Arthur Neppiras introduit le terme « sonochimie » dans une revue concernant la cavitation. À partir de ce moment, les recherches dans le secteur de la sonochimie ont augmenté de façon exponentielle. Timothy J. Mason a particulièrement promu l'utilisation des ultrasons dans différents domaines de la chimie, à travers des aspects très fondamentaux tout comme de nouvelles applications innovantes et cofonda en 1991 la société savante européenne sur la sonochimie, l'European Society of Sonochemistry, et un nouveau journal publié chez Elsevier dédié aux travaux impliguant la sonochimie, Ultrasonics Sonochemistry (au facteur d'impact de 4,56 d'après Thomsons Reuters Journal Citation Report 2016). En 1998, Jean-Louis Luche, également considéré comme l'un des pionniers de la sonochimie moderne, décrit les « vrais » et « faux » effets de la sonochimie (voir l'article sur la sonochimie organique p. 27 ainsi que le parcours de Jean-Louis Luche p. 21) [7].

Quels facteurs peuvent affecter la cavitation ?

La cavitation acoustique dans le milieu liquide dépend d'un grand nombre de paramètres sonochimiques (fréquence, puissance, géométrie du réacteur...) et de conditions expérimentales (pression, température, solvants, gaz dissous...) qui affectent directement les effets sonochimiques obtenus, et donc les résultats expérimentaux observés sous ultrasons.

Fréquence ultrasonore

Seule la fréquence ultrasonore détermine la durée de vie des bulles lors de la cavitation transitoire. Le rayon maximal de ces bulles diminue proportionnellement avec la fréquence de l'onde ultrasonore. Le rayon maximal auquel les bulles perdent leur stabilité correspond au rayon de résonance, atteint lorsque leur fréquence d'oscillation libre (fréquence dite de Minnaert) est plus élevée que celle imposée par le champ acoustique [8].

Puissance acoustique

La puissance acoustique est l'énergie dissipée dans le milieu dans un temps d'irradiation ultrasonore donné. Elle est directement liée à la puissance électrique imposée par le générateur (fixé ou réglable selon l'équipement utilisé). Une puissance acoustique minimale est nécessaire pour observer le phénomène de cavitation, connue sous le nom de seuil de Blake : elle est déterminée à partir de la pression hydrostatique du milieu et du rayon du noyau de cavitation [9]. La puissance acoustique dépend également de l'impédance acoustique du milieu (résistance du milieu au passage de l'onde ultrasonore), qui augmente lorsque le milieu entre en cavitation.

Pression hydrostatique

Plus la pression augmente dans le réacteur sonochimique (aussi appelé sonoréacteur), moins la cavitation est favorable, mais plus l'énergie libérée par l'implosion de la bulle et les effets sonochimiques associés sont importants [10]. Henglein et Gutiérrez ont observé que la nature du gaz utilisé sous ultrasons (à une fréquence de 1 MHz) n'avait pas d'influence sur les effets sonochimiques, mais ils ont démontré que le rendement chimique de l'oxydation du iodure de potassium KI et l'intensité de sonoluminescence diminuaient avec l'augmentation de la pression externe (de 0,7 à 3 bars) [11].

Solvants et milieux réactionnels

La plupart des applications sonochimiques sont réalisées dans l'eau. Toutefois, des solvants organiques peuvent être utilisés sous ultrasons en chimie organique ou pour la préparation de matériaux. La principale limitation à l'utilisation de solvants organiques en sonochimie est généralement liée à leur importante tension de vapeur, responsable de la diminution de l'intensité de la cavitation. Plus les forces de cohésion agissant dans un liquide sont importantes (la viscosité et la tension de surface par exemple), plus le phénomène de cavitation est difficile à atteindre [12]. De plus, la viscosité du milieu est également en étroite relation avec l'amortissement de l'onde ultrasonore.

Température du milieu

La température du milieu irradié peut jouer un double rôle lorsque celui-ci est soumis aux ultrasons. D'une part, l'augmentation de la température diminue toutes les interactions (forces de van der Waals, liaisons hydrogène, attractions dipolaires, etc.) et améliore les phénomènes de diffusion, mais d'autre part, la cavitation est plus facilement atteinte à de faibles températures à puissance acoustique constante [13]. Dans une gamme raisonnable de température (jusqu'à 80 °C), l'augmentation de la température du milieu reste intéressante pour augmenter les rendements de réactions chimiques ou de synthèses de matériaux.

Gaz dissous dans le milieu

Des bulles de gaz dissous dans un fluide peuvent favoriser la cavitation car elles améliorent la phase de germination. Pour cette raison, un gaz est souvent introduit en solution jusqu'à saturation, par un bullage continu, pour augmenter de façon significative les effets de la cavitation. Classiquement des gaz monoatomiques comme l'hélium, l'argon et le néon sont utilisés [2].

Géométrie du sonoréacteur

La géométrie du réacteur et la hauteur de solvant peuvent également influer directement sur les effets sonochimiques produits, selon l'atténuation des ondes ultrasonores dans le liquide et leurs réflexions sur les parois du réacteur [14-15].

Basses fréquences vs. hautes fréquences : entre effets physiques et chimiques

À l'heure actuelle, bien que l'ensemble des mécanismes ne soit pas totalement élucidé, il est couramment admis que, dans l'eau, les fréquences dites basses (comprises entre 20 et 80 kHz) permettent l'obtention de bulles de cavitation transitoire relativement peu nombreuses mais de dimensions élevées, conduisant à des effets physiques prédominants (ondes de chocs, microjets, microconvection, etc.) sur les effets chimiques. À l'inverse, les hautes fréquences ultrasonores (150 à 2000 kHz) sont à l'origine de nombreuses bulles de cavitation transitoire de plus faibles diamètres, favorisant la production de radicaux hydroxyles, et donc les réactions d'oxydation radicalaire des solutés organiques hydrophiles. À haute fréquence, les bulles possèdent un temps d'expansion (durant le cycle de raréfaction de pression) et de collapsus (durant le cycle de compression) plus faible qu'à basse fréquence. Il est schématiquement possible de distinguer deux grandes familles d'applications des ultrasons, basées soit sur les actions sonophysiques, soit sur les actions sonochimiques (figure 4 p. 12) [16].

Plusieurs études ont concerné l'étude des effets physiques et chimiques en fonction de la fréquence ultrasonore. Par exemple, Pandit et coll. ont montré que l'activité sonochimique globale dans un réacteur triple fréquence (30 kHz, 30 kHz, 125 kHz) était supérieure par rapport aux réacteurs mono- et bi-fréquence à des niveaux de puissance de dissipation équivalents [17]. Ashokkumar et coll. ont rapporté que même si l'utilisation combinée de basses et hautes fréquences (20 kHz et 355 kHz) diminuait l'efficacité sonochimique dans l'eau, elle permettait une amélioration de cette

efficacité en présence de solutés solubles dans l'eau comme le propanol et l'oxyde de polyéthylène [18]. Wayment et Casadonte ont quant à eux décrit la conception d'un réacteur à fréquence unique variable dans la gamme 20-500 kHz, fonctionnant à puissance acoustique constante [19]. Ils ont rapporté l'oxydation maximale de l'iodure de potassium dans l'eau pour une fréquence de 300 kHz. De la même manière, Beckett et Hua ont déterminé que la fréquence la plus efficace dans l'étude de la décomposition du 1,4-dioxane était de 358 kHz [20]. Merouani et coll. ont observé la diminution du taux de dégradation d'un colorant diazoïque avec l'augmentation croissante de la fréquence dans la gamme de 585 à 1 140 kHz [21].

En réalité, nous pourrions définir presque autant de tendances qu'il y a d'études rapportées dans la littérature, en particulier parce que les équipements utilisés et les applications développées sont différents d'un laboratoire à un autre. En outre, aucune corrélation claire concernant les fréquences n'a été établie pour le moment, excepté le fait que les effets physiques sont favorisés à basses fréquences, alors que les effets chimiques le sont à hautes fréquences.

Équipement et réacteurs sonochimiques

Les ultrasons sont produits par un dispositif appelé transducteur, basé sur les propriétés des matériaux piézoé-lectriques qui permettent de convertir l'énergie électrique en énergie mécanique (*encadré 4* p. 16). Cette vibration mécanique est ensuite transmise dans le milieu liquide sous forme d'onde acoustique.

Les transducteurs piézoélectriques utilisent l'effet piézoélectrique inverse de monocristaux naturels ou synthétiques (comme le quartz) ou de céramiques en titanate de baryum (BaTiO3), en métaniobate de plomb (PbNb2O6) ou en titanozirconate de plomb (PZT, formule chimique du type Pb(ZrxTi1-x)O3). Ces matériaux sont facilement usinables sous la forme de disques, plaques ou anneaux sur les faces desquels sont fixées deux électrodes métalliques. Ainsi, lorsqu'une tension électrique est appliquée à ces électrodes, le matériau se dilate ou se comprime selon l'orientation de la tension par rapport à la polarisation de la céramique, avec des vibrations maximales selon la fréquence (fréquence de résonance).

Pour émettre une onde ultrasonore, une tension électrique est donc appliquée au transducteur avec une fréquence égale à sa fréquence de résonance. Un générateur électrique est utilisé pour transformer la tension du secteur (220 V-50/60 Hz) en une tension alternative à la fréquence de résonance du système (par exemple 1 000 V-20 kHz). Les rendements de conversion de l'énergie électrique fournie au générateur en énergie acoustique transmise au milieu sont actuellement de l'ordre de 20 à 40 % pour les ultrasons de basses fréquences et de 60 à 80 % pour les ultrasons de hautes fréquences.

À l'échelle du laboratoire, plusieurs équipements peuvent être utilisés comme les bacs à ultrasons, les sondes, les réacteurs « cup-horn », les réacteurs « sifflets », ou encore les transducteurs adaptés à des procédés continus ou semicontinus (voir aussi l'interview de Pascal Tierce p. 50).

Bacs à ultrasons (ou bains à ultrasons)

Cet équipement est le moins coûteux et le plus largement utilisé dans les laboratoires de recherche pour émettre

Encadré 4

Et les transducteurs magnétostrictifs ? [22]

Les transducteurs piézoélectriques sont les plus largement utilisés pour les applications sonochimiques. Cependant, d'autres types d'émissions des ultrasons sont possibles, par exemple à partir de transducteurs magnétostrictifs (matériaux ferromagnétiques placés sous un champ magnétique alternatif) ou de transducteurs électrostrictifs (céramique qui se dilate et se contracte dans un champ électrique alternatif).

Transducteurs piézoélectriques	Transducteurs magnétostrictifs
⇒ relativement peu coûteux	⇒ plus coûteux que les transducteurs piézoélectriques pour des puissances similaires
⇒ peu encombrants et légers	⇒ plus lourds et volumineux que les transducteurs piézoélectriques
⇒ endommagement à des températures supérieures à 150 °C	⇒ fonctionnement à des températures supérieures à 250 °C avec des précautions particulières
⇒ vieillissement du matériel (réduction de l'énergie apportée sur le long terme pour des utilisations à températures élevées ou sur des temps longs)	⇒ pas de vieillissement observable au cours du temps
⇒ peuvent être endommagés par des impacts importants	⇒ extrêmement résistants aux dommages mécaniques
⇒ endommagement en cas de fonctionnement « à sec »	⇒ pas d'endommagement en cas de fonctionnement « à sec »
⇒ peuvent être endommagés par des impacts importants	

Les transducteurs piézoélectriques sont utilisés pour des procédés mettant en jeu de faibles volumes (échelle du laboratoire). Lorsque les volumes réactionnels et les durées d'irradiation sont plus importants, les transducteurs magnétostrictifs semblent constituer la meilleure option en termes de robustesse.

des ultrasons, essentiellement pour créer ou casser des émulsions, dissoudre des composés, dégazer des éluants, nettoyer de la verrerie, etc. (figure 7). Ce type d'appareil produit des ultrasons de fréquences comprises entre 20 et 60 kHz (basses fréquences) avec de faibles intensités acoustiques (généralement 1 à 5 W·cm⁻²) afin de ne pas



Figure 7 - Bac à ultrasons basse fréquence (ici 50 kHz) largement répandu dans les laboratoires.

endommager le bac *via* la cavitation. Les sources de vibrations sont généralement placées au fond du bac ou plus rarement sur les côtés (ou les deux). Un liquide, généralement de l'eau, est utilisé pour transmettre l'énergie acoustique au contenant utilisé, immergé dans le bac (irradiation indirecte, voir *encadré 5*). Les principaux inconvénients de cet équipement sont le caractère non homogène de l'irradiation dans le bac et la difficulté à contrôler la température du liquide. Le bac à ultrasons a donc une utilisation limitée en termes de reproductibilité des expériences [13].

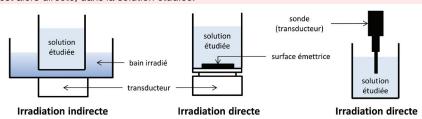
Sondes ultrasonores

Le terme « sonde ultrasonore » est souvent défini, par abus de langage, comme un système complet d'irradiation. En réalité, la sonde est la partie finale de ce système composé d'un générateur, d'un transducteur, d'une sonde amplificatrice ou d'une contre-masse, et d'une sonde ultrasonore ou d'un embout détachable (figure 8). Ces systèmes produisent des ultrasons à basses fréquences de puissance cent fois plus importante que celle délivrée par les bacs à ultrasons, directement dans la solution étudiée (irradiation directe, voir encadré 5). La forme de la sonde immergée et la géométrie du réacteur peuvent avoir des effets considérables sur les résultats obtenus pendant la sonication [23].

Encadré 5

Irradiation directe ou indirecte?

Le contenant de la réaction chimique étudiée (ballon, erlenmeyer...) est généralement immergé dans le liquide irradié par ultrasons ; on qualifie ce mode d'irradiation d'indirect. C'est le cas des bains à ultrasons couramment utilisés dans les laboratoires. Cependant, ce bain irradié peut également être utilisé comme contenant de la réaction ; on parle alors d'irradiation directe. C'est le cas par exemple des réacteurs dits « cup-horn ». Des sondes en titane ou alliage de titane peuvent également être utilisées comme guide d'ondes. Dans le cas d'une irradiation à 20 kHz, la sonde de titane est généralement de 12,7 cm de longueur (demi-longueur d'onde) ou un multiple de ce nombre. L'irradiation ultrasonore est alors directe, dans la solution étudiée.



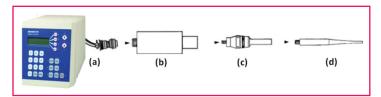


Figure 8 - Système d'irradiation direct composé d'un générateur électrique (a), d'un transducteur (b), d'une sonde amplificatrice ou d'une contre-masse (c) et d'une sonde ultrasonore ou un embout immergés dans la solution (d).

Réacteurs « cup-horn »

Ces réacteurs permettent une irradiation directe et intense du milieu (*figure* 9 et *encadré* 5) à basses ou hautes fréquences. Ce type de matériel, accessible chez plusieurs fournisseurs, est comparable à un bain à ultrasons de haute intensité (en moyenne cinquante fois plus intense). Cependant, la distribution du champ ultrasonore est beaucoup plus uniforme puisque le réacteur possède une géométrie étudiée et sur mesure.



Figure 9 - Réacteur en inox de type « cup-horn » de fréquence 550 kHz équipé d'une double enveloppe permettant de réguler la température du milieu par circulation d'un liquide thermostaté.

Réacteurs « sifflets »

Beaucoup moins répandu, ce type de réacteur est un dispositif de pompe d'homogénéisation, forçant le passage du mélange réactionnel à travers un sifflet constitué de lames vibrantes (figure 10). Ce système d'irradiation est avantageux pour les systèmes biphasiques liquide/liquide car il permet une émulsification efficace. Par contre, son utilisation est limitée pour des systèmes liquide/solide à cause de la faible largeur du sifflet, non adaptée à la taille des particules solides. De plus, les propriétés physico-chimiques des réactifs doivent être contrôlées pour éviter le vieillissement rapide du sifflet dû à l'action simultanée de la corrosion et de la cavitation.

Transducteurs adaptés à des procédés continus ou semi-continus

Il existe d'autres types de transducteurs qui, comme dans l'exemple du réacteur « sifflet », permettent un passage continu du fluide dans une zone irradiante. Ces dispositifs sont parfois qualifiés de réacteurs ouverts en opposition aux bacs, aux sondes et aux réacteurs « cup-horn » qui sont

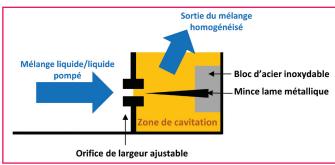


Figure 10 - Schéma de principe du réacteur « sifflet ».

habituellement utilisés en boucle fermée (mode « batch »). Par exemple, le transducteur à plaques parallèles permet une irradiation à flux continu par deux plaques vibrantes parallèles alors que le tube vibrant permet une irradiation radiale du fluide circulant dans une enceinte (Sonitube[®] de Synetude SAS, Vibra-bar[®] d'UltrasonicPower Corporation, 22 kHz Lab Pipe de Sinaptec, etc.) [24].

Les principaux travaux en sonochimie sont rapportés à l'échelle du laboratoire. Le passage à l'échelle semi-industrielle, voire industrielle, reste encore difficile à mettre en œuvre. Mason affirme que « la future contribution de la sonochimie à la chimie verte dépendra de la possibilité de développer à grande échelle les excellents résultats obtenus au laboratoire pour une utilisation industrielle » [24]. En effet, l'utilisation des ultrasons à l'échelle industrielle reste pour le moment réservée au soudage et au nettoyage de pièces industrielles, dans le décolletage par exemple.

Cependant, depuis l'exemple du réacteur ultrasonore industriel en boucle fermée utilisé en Roumanie pour l'extraction et la préparation de teintures à partir de diverses plantes sauvages (figure 11), diminuant de 28 jours à 10 heures



Figure 11 - Extracteur ultrasonore 1 000 L de l'entreprise Plafar, Roumanie.

Photo issue de [24], reproduite avec l'autorisation d'Elsevier[©].

l'extraction, quelques exemples récents en flux continu ont été développés pour l'extraction sonochimique, pour la production et le dépôt simultané de nanoparticules sur des tissus, pour la cristallisation ultrasonore, etc. [24]. D'autres exemples d'utilisation des ultrasons à l'échelle industrielle pourraient être encore cités ici, mais les applications restent limitées à cette échelle, en particulier pour la catalyse et la chimie organique.

Au niveau technologique, l'optimisation des transducteurs et des réacteurs représente un enjeu de taille pour le développement à l'échelle industrielle d'applications mettant en œuvre les ultrasons et qui fonctionnent à l'échelle du laboratoire (voir aussi l'interview de Pascal Tierce p. 50).

Paramètres à déterminer sous ultrasons : la rigueur expérimentale... de rigueur !

De nombreux paramètres peuvent modifier les effets des ultrasons sur une réaction chimique, sur la préparation d'un matériau ou dans un autre procédé. Il est également parfois difficile de reproduire une expérience décrite dans la littérature, principalement parce que l'équipement est très différent d'un groupe de recherche à l'autre. De plus, certaines publications ne décrivent pas spécifiquement les caractéristiques du système sonochimique étudié. Imaginons pour comparaison, dans le cas de la chimie organique, que les données expérimentales nécessaires pour reproduire une réaction ne soient pas clairement indiquées (solvant, température de réaction, mode d'agitation, temps de réaction, etc.), nous aurions peu de chances de reproduire les résultats obtenus. Il doit donc en être de même lorsque les ultrasons sont utilisés: conditions expérimentales (température, pression, temps d'irradiation...) et paramètres sonochimiques (fréquence, puissance acoustique, dimensions et géométrie du réacteur...) doivent être clairement reportés! Le protocole de TP proposé page 45 indiquera comment estimer ces principaux paramètres.

Fréquence ultrasonore

Généralement indiquée par le constructeur, il est facile de trouver la fréquence de l'équipement utilisé (en kHz), notamment pour indiquer quels effets des basses ou des hautes fréquences sont préférentiellement utilisés.

Puissance électrique totale

Un wattmètre peut être branché en amont du générateur pour mesurer la puissance consommée par le système (en kWh).

Puissance acoustique

La puissance acoustique (P_{acous} , exprimée en W ou en W·L⁻¹ si on parle de puissance acoustique volumique) peut être estimée dans le milieu irradié par calorimétrie, en mesurant l'élévation initiale de la température du liquide en fonction du temps d'irradiation. On déduit ensuite la puissance acoustique à partir de la masse (m) et de la capacité calorifique massique (c_n) du liquide utilisé, *via* l'équation 1 :

$$P_{acous} = m \times c_p \times (dT/dt)_{t0}$$
 (1)

Rendement de conversion E_{acous/élec}

Le rapport de la puissance acoustique sur la puissance électrique donne le rendement de conversion de l'énergie électrique consommée en puissance acoustique (en %). De façon générale, ce rendement est de l'ordre de 20 à 40 % pour les ultrasons de basses fréquences et de 60 à 80 % pour les ultrasons de hautes fréquences.

Intensité ultrasonore

L'intensité ultrasonore (I_{US}, exprimée en W·cm⁻²) est estimée en calculant le rapport de la puissance acoustique (P_{acous}, en W) sur la surface de la sonde émettrice (S_{sonde}, en cm²), comme indiqué dans l'équation 2 :

$$I_{US} = P_{acous}/S_{sonde}$$
 (2)

Production de radicaux

La méthode la plus conventionnelle pour caractériser la production de radicaux libres HO* obtenus dans l'eau sous irradiation ultrasonore est la dosimétrie par l'iodure de potassium KI [25]. En effet, la cavitation transitoire conduit à la décomposition de la vapeur d'eau en radicaux H* et HO* (réaction 1). Les ions iodures sont alors oxydés par les radicaux HO* produits, transférés en phase liquide (réaction 2):

$$H_2O \xrightarrow{))))} + HO^{\bullet} + H^{\bullet}$$
 (réaction 1)
2 $HO^{\bullet} + 3 I^{-} \longrightarrow 2 HO^{-} + I_3^{-}$ (réaction 2)

L'avantage de cette méthode est que la concentration en l₃ peut facilement être suivie par UV-visible [25].

D'autres méthodes sont également utilisées pour quantifier les radicaux produits sous ultrasons comme les dosimétries de nitrite, de nitrate [15] ou encore de téréphtalates [26]. Ces mesures permettent de déterminer la vitesse de formation d'un anion (par exemple de $\mathrm{NO_2}^-$, exprimée en $\mathrm{mol\cdot s^{-1}}$) et de calculer l'efficacité sonochimique SE (pour « sonochemical efficiency ») déterminée par les équations suivantes :

$$SE_{elec} = \frac{n_{ion}}{E_{elec}} = \frac{v_{ion}}{P_{elec}} \tag{3}$$

Encadré 6

Détermination mécanique de la zone « active » dans un sonoréacteur [25]

Afin de déterminer la zone « active » dans un réacteur ou dans un bac à ultrasons, il est possible de plonger verticalement dans le liquide irradié une feuille d'aluminium. Les effets physiques dus à l'implosion des bulles de cavitation conduisent à de véritables impacts sur la feuille d'aluminium. On peut ainsi repérer les zones où les ultrasons sont les plus efficaces.





Les quatre images ci-dessus montrent le résultat du test de la feuille d'aluminium dans différentes conditions après 5 min d'irradiation ultrasonore dans un bac à ultrasons : (A) 35 kHz, 100 % d'amplitude ; (B) 35 kHz, 50 % d'amplitude ; (C) 130 kHz, 100 % d'amplitude ; (D) 130 kHz, 50 % d'amplitude. On peut remarquer que les impacts sont plus importants à basses fréquences (effets physiques des ultrasons) et à plus forte amplitude.

$$SE_{acous} = \frac{n_{ion}}{E_{acous}} = \frac{v_{ion}}{P_{acous}}$$
 (4)

avec n_{ion} , le nombre de mole de l'ion considéré (I_3 -, NO_2 -, NO_3 -, etc., en mol) ; E_{elec} l'énergie électrique (en J) ; P_{elec} la puissance électrique (en W) ; v_{ion} , la vitesse de formation de l'ion considéré (en mol·s⁻¹) ; E_{acous} l'énergie acoustique (en J) et P_{acous} la puissance acoustique (en W).

Les efficacités sonochimiques donnent accès à la puissance globale du système en prenant en compte à la fois les pertes de puissance et la formation de radicaux. Une autre méthode, très précise, est le piégeage de spin des radicaux formés sous ultrasons et le suivi par résonance paramagnétique électronique (RPE) [27]. Cette méthode bien qu'efficace nécessite un équipement pas toujours disponible dans les laboratoires.

Sonoluminescence

Dans les conditions extrêmes créées par l'effondrement de la bulle, des phénomènes physiques ont lieu dont l'une des conséquences est l'émission de photons. Ce phénomène, appelé la sonoluminescence, est intiment lié à la cavitation, mais son origine physique reste encore mal compris aujourd'hui et plusieurs recherches au niveau fondamental sont actuellement en cours (voir l'article sur l'activation par cavitation acoustique p. 23).

En résumé, il est très important de déterminer au maximum les paramètres sonochimiques afin de mieux appréhender les mécanismes mis en jeu et de permettre une plus grande reproductibilité des expériences. Certains utilisateurs d'ultrasons ont longtemps imaginé qu'il suffisait tout simplement de démarrer un générateur relié par une sonde à un réacteur pour obtenir des effets sonochimiques. Dans de nombreux cas, cela se traduisait par des échecs et menait à la conclusion que la sonochimie ne fonctionnait pas. Le développement actuel de la sonochimie nécessite une approche beaucoup plus rigoureuse afin de mettre en évidence les effets apportés. Une étude paramétrique est nécessaire pour développer des procédés sonochimiques à plus grande échelle (voir l'article sur l'étude paramétrique p. 41).

Conclusion : vers des applications de plus en plus prometteuses !

L'intérêt pour la sonochimie a été grandissant dans les laboratoires depuis les années 1980 (figure 12). Les recherches au niveau fondamental ont permis de mieux comprendre le phénomène de cavitation et les effets associés, même si de nombreux mystères restent à découvrir. De nombreux exemples ont également démontré des améliorations sur les réactions chimiques en termes de rendement, de sélectivité, de temps de réaction et préparation, de température réactionnelle, de quantité de réactifs ou catalyseurs, en apportant souvent des solutions simples et efficaces à certains problèmes, ou alors en proposant de nouvelles réactivités. Dans plusieurs cas, l'activation proposée par les ultrasons permet, une fois le procédé optimisé, de minimiser les quantités d'énergie mises en jeu ainsi que l'utilisation d'intermédiaires chimiques.

La sonochimie a longtemps souffert de problèmes de reproductibilité, en particulier avec les bacs à ultrasons, qui ont été résolus avec l'apparition des sondes ultrasonores et des systèmes standardisés. Les applications sont

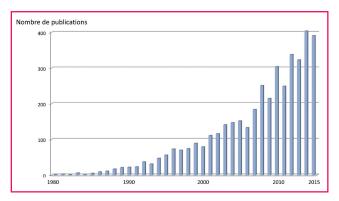


Figure 12 - Évolution du nombre de publications concernant la sonochimie depuis 1980, selon le moteur de recherche scientifique SciFinder®.

développées en sonocatalyse (voir l'article sur la sonochimie organique p. 27), pour la polymérisation sous ultrasons (remplacement des initiateurs radicalaires ou pour exalter l'effet de ce dernier), pour l'activation de nanoparticules ou de molécules (voir l'article sur l'activation par cavitation acoustique p. 23), en chimie enzymatique, pour la dégradation de polluants organiques et la dépollution (voir l'exemple des boues dans l'article sur l'étude paramétrique p. 41), l'extraction (voir l'article sur l'éco-extraction p. 31), ou encore la valorisation de la biomasse végétale en carburants ou en produits chimiques d'intérêts [28-30].

La sonochimie est également efficace en association avec d'autres techniques, comme l'électrochimie par exemple (voir l'article sur la sonoélectrochimie, outil d'investigation et d'accélération des procédés p. 36), permettant à la fois un nettoyage et un dégazage efficaces de la surface de l'électrode tout en améliorant le transport de masse des réactifs. L'utilisation combinée des ultrasons et des micro-ondes constitue également une innovation très prometteuse en chimie organique et, en particulier, en catalyse hétérogène où les effets additionnels de la cavitation sur la taille des particules du catalyseur et ceux de la polarisation micro-onde responsables de leur chauffage volumétrique et sélectif sont escomptés [3].

Par ailleurs, les parallèles entre les objectifs de la chimie verte (ou chimie durable) et la sonochimie sont très frappants [31-32]. En effet, certains des principes utilisés pour décrire la chimie verte sont remarquablement identiques à ceux utilisés pour décrire la sonochimie. Néanmoins, le challenge de la mise à l'échelle industrielle est un enjeu majeur pour cette technologie d'activation dite « non conventionnelle ».

Références

- [1] Mason T.J., Peters D., Practical Sonochemistry: Power Ultrasound Uses and Applications, Woodhead Publishing, 2nd ed., 2002.
- [2] Mason T.J., Lorimer J.P., Sonochemistry: Theory, Applications and uses of Ultrasound in Chemistry, Wiley-Interscience, 1989.
- [3] Bazureau J.-P., Draye M., Ultrasound and Microwaves: Recent Advances in Organic Chemistry, Transworld Research Network, 2011.
- [4] Suslick K.S., Hammerton D.A., Cline R.E Jr., The sonochemical hot-spot, J. Am. Chem. Soc., 1986, 108, p. 5641.
- [5] Nikitenko S.I., Plasma formation during acoustic cavitation: toward a new paradigm for sonochemistry, *Adv. Phys. Chem.*, **2014**, ID 173878.
- [6] Dubois J.-C., Matériaux pour l'électronique : présentation, L'Act. Chim., 2002, 255, p. 66.
- [7] Luche J.-L., Synthetic Organic Sonochemistry, Plenum Press, 1998
- [8] Margulis M.A., Sonochemistry and Cavitation, Gordon and Breach Publishers, 1995.
- [9] Blake F.B., Acoustic Research Laboratory Memorandum No. 12, Harvard University, 1949.
- [10] Mason T.J., Practical Sonochemistry: User's Guide to Applications in Chemistry and Chemical Engineering, Ellis Horwood Ltd, 1992.
- [11] Henglein A., Gutierrez M., Sonochemistry and sonoluminescence: effects of external pressure, J. Phys. Chem., 1993, 97, p. 158.

- [12] Wu Z.-L., Sonochemistry of selected hydrocarbons, sulfur-containing and nitrogencontaining organic compounds in aqueous solutions and nonaqueous liquids, Thèse, Friedrich Schiller University Jena, 2005.
- [13] Mason T.J., Sonochemistry, Chemistry Primers, 2000, p. 68.
- [14] Nikitenko S.I., Le Naour C., Moisy P., Comparative study of sonochemical reactors with different geometry using thermal and chemical probes, Ultrason. Sonochem., 2007, 14, p. 330.
- [15] de la Rochebrochard d'Auzay S., Blais J.-F., Naffrechoux E., Comparison of characterization methods in high frequency sonochemical reactors of differing configurations, Ultrason. Sonochem., 2010, 17, p. 547.
- [16] Mason T.J., Sonochemistry and sonoprocessing: the link, the trends and (probably) the future, Ultrason. Sonochem., 2003, 10, p. 175.
- [17] Prabhu A.V., Gogate P.R., Pandit A.B., Optimization of multiple-frequency sonochemical reactors, Chem. Eng. Sci., 2004, 59, p. 4991.
- [18] Brotchie A., Grieser F., Ashokkumar M., Sonochemistry and sonoluminescence under simultaneous high- and low-frequency irradiation, J. Phys. Chem. C, 2008, 112, p. 10247.
- [19] Wayment D.G., Casadonte Jr. D.J., Design and calibration of a single-transducer variable-frequency sonication system, Ultrason, Sonochem., 2002, 9, p. 189.
- [20] Beckett M., Hua I., Impact of ultrasonic frequency on aqueous sonoluminescence and sonochemistry, J. Phys. Chem. A, 2001, 105, p. 189.
- [21] Ferkous H., Hamdaoui O., Merouani S., Sonochemical degradation of naphthol blue black in water: effect of operating parameters, Ultrason. Sonochem., 2015, 26, p. 40.
- [22] Hunicke R.L., Industrial applications of high power ultrasound for chemical reactions, Ultrasonics, 1990, 28, p. 291.
- [23] Wei Z., Kosterman J.A., Xiao R., Pee G.-Y., Cai M., Weavers L.K., Designing and characterizing a multi-stepped ultrasonic horn for enhanced sonochemical performance, Ultrason. Sonochem., 2015, 27, p. 325.
- [24] Leonelli C., Mason T.J., Microwave and ultrasonic processing: now a realistic option for industry, Chem. Eng. Process., 2010, 49, p. 885.
- [25] Koda S., Kimura T., Kondo T., Mitome H., A standard method to calibrate sonochemical efficiency of an individual reaction system, Ultrason. Sonochem., 2003, 10. p. 149.
- [26] Mark G., Tauber A., Laupert R., Schuchmann H.-P., Schulz D., Mues A., Von Sonntag C., OH-radical formation by ultrasound in aqueous solution - Part II: Terephthalate and Fricke dosimetry and the influence of various conditions on the sonolytic yield, Ultrason. Sonochem., 1998, 5, p. 41.

- [27] Riesz P., Berdahl D., Christman C.L., Free radical generation by ultrasound in aqueous and nonaqueous solutions, Environ. Health Perspect., 1985, 64, p. 233.
- [28] Chatel G., De Oliveira Vigier K., Jérôme F., Sonochemistry: what potential for conversion of lignocellulosic biomass into platform chemicals?, ChemSusChem, 2014. 7. p. 2774.
- Rinsant D., Chatel G., Jérôme F., Efficient and selective oxidation of D-glucose into gluconic acid under low-frequency ultrasonic irradiation, ChemCatChem, 2014, 6,
- [30] Behling R., Valange S., Chatel G., Heterogeneous catalytic oxidation for lignin valorization into valuable chemicals: what results? What limitations? What trends?, Green Chem., 2016, 18, p. 1839.
- [31] Cintas P., Luche J.-L., Green chemistry: the sonochemical approach, Green Chem., **1999**, 1, p. 115.
- Chatel G., Sonochemistry New Opportunities for Green Chemistry, World Scientific, 2016







R. Behling

N. Araji

G. Chatel

Ronan Behling et Nahla Araji sont doctorants, et Grégory Chatel (auteur correspondant), maître de conférences, à l'Université de Poitiers, Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers (IC2MP)*.

Université de Poitiers, Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers, UMR CNRS 7285, Équipe Catalyse et Milieux non conventionnels, Bât. B1, 1 rue Marcel Doré, TSA 41105, F-86073 Poitiers Cedex 9. Courriel: gregory.chatel@univ-poitiers.fr

