

# L'actualité chimique

Le journal de la Société Chimique de France  
Septembre 2016 - N° 410

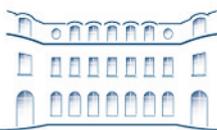
La sonochimie  
ou comment  
les ultrasons font  
vibrer la chimie !



Société Chimique de France



Fondation de la Maison de la Chimie



Fondation de la Maison de la Chimie

# La Chimie et les Grandes Villes

## Mercredi 9 novembre 2016

Inscription gratuite et obligatoire

<http://actions.maisondelachimie.com/index-p-colloque-i-33.html>

Maison de la Chimie – 28bis rue Saint-Dominique 75007 PARIS



### 08h30 Accueil

**09h00 Introduction de Bernard BIGOT** – *Président de la Fondation internationale de la Maison de la Chimie*

#### Session du matin

### 09h15 Session Plénière d'ouverture

– *Fabriquer la ville du futur* – Jean-Paul VIGUIER – *Architecte, urbaniste, Jean-Paul Viguier et Associés*

### 10h15 Table ronde : la Chimie au service de l'avenir des infrastructures urbaines

*Débats animés par Armand LATTES – Université de Toulouse*

- *La ville interconnectée* – Jean-Claude RAOUL – *Président de la Commission Urbanisme et Habitat, Académie des Technologies*
- *La mobilité urbaine* – Stéphane DELALANDE – *Responsable du réseau StellLab/PSA Group*
- *Pollution de l'air intérieur en milieu urbain : diagnostiquer et traiter* – Romain LACOMBE – *Fondateur et CEO de Plume Labs*  
– Frédéric THEVENET – *Ecole Nationale Supérieure des Mines de Douai*
- *L'eau et la ville* – Paul-Joël DERIAN – *Directeur Scientifique et Technologies, SUEZ*

### 12h45 Remise du Prix Franklin-Lavoisier 2016 au Professeur Lawrence M. PRINCIPE

### 13h30 Déjeuner offert par la Fondation internationale de la Maison de la Chimie

#### Sessions parallèles : la chimie pour bien vivre en ville

#### Session 1 : l'énergie et le recyclage des déchets

**Animateur :** Paul-Joël DERIAN – SUEZ

**14h30** La discrète révolution de la performance énergétique des bâtiments  
*François MICHEL – Directeur général, Saint-Gobain plafonds Europe*

**15h15** Le réseau de froid urbain  
*Laurence POIRIER-DIETZ – Directeur général de Climespace*

**16h00** Transformer les déchets en ressource  
*Muriel OLIVIER – Directrice des Affaires Publiques, Recyclage et Valorisation des déchets – VEOLIA*

#### Session 2 : la santé et le bien-être

**Animateur :** Professeur Carlos MORENO – *Expert international de la ville intelligente*

**14h30** Les défis de la santé et du bien-être en ville : pollution atmosphérique, nuisances thermiques, odeurs  
*Jacques MOUSSAFIR – Fondateur et PDG de ARIA Technologies*

**15h15** Impact de la végétation sur le microclimat urbain et la qualité de l'air  
*Yves BRUNET – Directeur de recherche, INRA*

**16h00** Exposition individuelle et collective aux pollutions urbaines  
*Valérie ISSARNY – Inria*

*La bioluminescence, une lumière venue de la mer prête à révolutionner la ville de demain*  
*Sandra REY – Fondatrice et CEO de Glowee*

#### Session de clôture

**Animateur :** Bernard BIGOT

**17h00** Les défis des grandes villes : apports possibles des chimistes  
*Professeur Carlos MORENO – Expert international de la ville intelligente*

**17h45** Débats et conclusion



## RÉDACTION

**Rédactrice en chef** : Rose Agnès Jacquesy

**Rédactrice en chef adjointe** :

Séverine Bléneau-Serdel

**Secrétaire de rédaction** : Roselyne Messal

**Chef de rubrique, Collection « Chimie et »** :

Minh-Thu Dinh-Audouin

**Conseiller de la Rédaction** : Jean-Pierre Foulon

**Secrétariat** : Martine Maman

**Webmestre** : Pierre Miquel

## Comité des rubriques :

Recherche et développement : Rose Agnès Jacquesy,

Enseignement et formation : Katia Fajerberg, TP :

Xavier Bataille, Histoire de la chimie : Danielle

Fauque, Un point sur : Jean-Pierre Foulon, Chimie

des aliments et du goût : Hervé This, En bref :

Séverine Bléneau-Serdel et Roselyne Messal,

Actualités de la SCF et Agenda : Roselyne Messal,

Livres et médias : Yves Dubosc

## Comité de rédaction :

J. Belloni, E. Bordes-Richard, C. Cartier dit Moulin,

G. Chatel, P. Colomban, C. de Novion, J. Fournier,

N. Jaffrezic, J. Livage, P. Massiani, M.-T. Ménager,

C. Monneret, N. Moreau, J.-M. Paris, P. Pichat,

A. Picot, H. Toulhoat, L. Valade, P. Walter, S. Younes

**Partenariat** : CNRS, Fondation Internationale de la Maison de la Chimie

Publication analysée ou indexée par :

Chemical Abstracts, base de données PASCAL

**ÉDITION** : Société Chimique de France

250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris

**Rédaction** : 28 rue Saint-Dominique, 75007 Paris

Tél. : 01 40 46 71 64 - Fax : 01 40 46 71 63

redaction@lactualitechimique.org

www.lactualitechimique.org

**Directrice de la publication** : Gilberte Chambaud,

présidente de la Société Chimique de France

**Imprimerie** : Friedling Graphique, 68170 Rixheim

**Maquette articles** : Redouane Sahih

sahih.redouane@gmail.com

**Maquette hors articles** : Mag Design

mag.design@me.com - www.magdesign.fr

ISSN version papier 0151 9093

ISSN version électronique 2105 2409

## PUBLICITÉ

EDIF, Le Clemenceau, 102 avenue Georges

Clemenceau, 94700 Maisons-Alfort

Tél. : 01 43 53 64 00 - Fax : 01 43 53 48 00

edition@edif.fr, www.edif.fr

Index des annonceurs : p. 2

© SCF 2016 - Tous droits réservés

Dépôt légal : septembre 2016

Toute représentation ou reproduction, intégrale ou partielle, faite sans le consentement de l'auteur, ou des ayants droits, ou ayant cause, est illicite (loi du 11 mars 1957, alinéa 1<sup>er</sup> de l'article 40). Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait une contrefaçon sanctionnée par les articles 425 et suivants du Code pénal. La loi du 11 mars 1957 n'autorise, aux termes des alinéas 2 et 3 de l'article 41, que les copies et les reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective d'une part, et, d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration.

## TARIFS 2016 - L'ACTUALITÉ CHIMIQUE

(11 numéros par an)

Abonnement papier + électronique

**Particuliers** : France 105 € - Étranger 110 €

**Institutions** : France 205 € - Étranger 220 €

**Lycées** : France 120 € - Étranger 140 €

Abonnement électronique seul (France/Étranger)

**Particuliers** : 55 € - **Institutions** : 155 € - **Lycées** : 70 €

**Membres de la SCF** : abonnement inclus

dans la cotisation ou à tarif préférentiel

**Abonnement** : SCF, Martine Maman

250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris

Tél. : 01 40 46 71 66 - Fax : 01 40 46 71 61

abonnement@lactualitechimique.org

Prix de vente au numéro : 20 € (port inclus)



## Du « sans » à tout prix

Après la love story, les contre-vérités de l'émission Cash sur les pesticides (nos enfants et nous-mêmes baignons dans leur nuage), une nouvelle campagne a envahi les ondes : nos bébés risquent d'être allergiques à vie, stériles, entre autres épées de Damoclès que des mamans bien intentionnées brandissent au-dessus de leur tête. En effet, 90 % des produits d'hygiène, qu'ils soient vendus en grande surface ou en pharmacie, sont bourrés de substances toxiques à plus ou moins long terme – conservateurs, parfums, etc. –, toutes plus chimiques les unes que les autres. Haro sur les lingettes, les couches jetables, les shampoings et autres inventions diaboliques. Alors que faire ? On ne sait pas trop, car l'eau du robinet est-elle saine après tous ses traitements ? L'eau minérale ne vaut pas mieux, avec toutes ces nappes phréatiques polluées et les bouteilles plastiques dopées aux phtalates... Existe-t-il un savon naturel, et d'ailleurs, que savons-nous de sa fabrication ?

La folie du « sans » atteint aussi les aliments. Prenons l'exemple du gluten ; environ 1 % de la population y est effectivement allergique. Selon 60 Millions de Consommateurs, cinq millions de Français s'adonnent désormais au régime sans gluten. Mais à quoi sert le gluten ? Essentiellement à faciliter le pétrissage de la pâte lors de la préparation des gâteaux, du pain ou des pâtes. Si les industriels (qui font encore son pain ou ses pâtes fraîches ?) doivent le remplacer, ils feront obligatoirement appel à des émulsifiants, des épaississants, etc., soit en moyenne un nombre nettement plus important d'additifs que dans les produits avec gluten. Il suffit de lire la composition sur les paquets pour s'en assurer ! Une enquête publiée en juillet 2015 dans le *British Journal of Nutrition* démontre (sur 3 200 produits) que les aliments sans gluten sont pauvres en protéines (entre - 30 et - 50 %), et peuvent ainsi être dangereux pour la santé de certaines catégories de personnes (végétariens, personnes âgées, enfants et adolescents...). Et « sans » à tout prix : les produits sans gluten sont 2 à 2,5 fois plus chers que les « avec » !

Le soja est un autre exemple intéressant, d'autant qu'une vaste campagne d'affichage sur le sujet a envahi un temps le métro parisien. Que savons-nous du soja ? Tout d'abord, les pousses (ou germes) de soja sont issues de la germination de... haricot mungo, lequel est un légume et non une légumineuse, et donc pauvre en protéines. Quant au soja, ses protéines, riches en phytoestrogènes, sont en moyenne dix fois plus riches en perturbateurs endocriniens que les protéines animales. Où est l'erreur ? L'ANSES, lors de son congrès

international de 2015, a montré que le lait de soja, riche en isoflavones, était particulièrement nocif pour les nourrissons et que la longévité attribuée en Asie à la consommation de soja tenait à des métabolismes différents des populations (on se souvient du drame des nourrissons africains incapables de digérer le lait Nestlé) et à des pratiques culinaires différentes.

Si nous revenons aux cosmétiques, le constat est également intéressant. Sans remonter nécessairement à la Haute-Égypte ou à nos coquettes de la Renaissance, le blanc de céruse (sel de plomb naturel et très toxique) était largement utilisé. Saut dans le temps : en 1921, un chimiste, un médecin et un philosophe s'associent pour créer une ligne de produits « naturels » Weleda. Soixante ans plus tard, est proposée « une alternative naturelle aux produits agrochimiques de santé, d'alimentation, de beauté, d'hygiène », et à partir de 2002, de multiples sociétés, créées généralement par des pharmaciens ou des médecins, commercialisent des cosmétiques bio dont le crédo est « sans produits issus du pétrole ». Un peu dommage quand on se souvient que la paraffine, obtenue au début du XIX<sup>e</sup> siècle par le chimiste allemand Ludwig von Reichenbach, est, comme la vaseline, un produit inerte chimiquement, non toxique, ne pénétrant pas dans la peau mais déposant un film évitant son dessèchement. L'alcool, largement utilisé comme conservateur et solvant admis dans les cosmétiques dits biologiques, qu'il soit ou non issu de l'agriculture biologique, reste cytotoxique et exhausteur de pénétration, notamment des huiles essentielles (naturelles) dont la nocivité est souvent minorée. Beaucoup sont allergisantes, certaines sont déconseillées aux femmes enceintes (tératogénicité, propriétés abortives) et aux enfants. Quant au remplacement du parabène par des dérivés type butyl par exemple, plus personne ne conteste sérieusement que le premier est nettement moins perturbateur endocrinien que ses substituts !

Rappelons que depuis 1998, les tests sur animaux sont interdits et rien ne justifie donc une telle mention, non plus que les allergènes cités sont « naturellement présents dans les huiles essentielles » utilisées, et encore moins leur prix prohibitif par rapport aux cosmétiques classiques.

Le marketing et la mauvaise foi ont encore de beaux jours devant eux face au scientifique, un tueur de fantasmes ?

**Rose Agnès Jacquesy**  
Rédactrice en chef

<b>Éditorial</b>	<b>1</b>
Du « sans » à tout prix, par <b>R.A. Jacquesy</b>	1
<b>Clin d'œil étymologique</b>	<b>4</b>
À propos de la galène, par <b>P. Avenas</b>	4
<b>Chroniques</b>	<b>5</b>
Le Roundup, c'est fini ?, par <b>J.-C. Bernier</b>	5
<b>Parcours de chimistes</b>	<b>7</b>
En hommage à Jean Normant, par <b>G. Férey, P. Knochel et A. Marquet</b>	7



## La sonochimie ou comment les ultrasons font vibrer la chimie !

**9-51**

Coordinateur : Grégory Chatel

### Couverture

Conception graphique : Sabine Riffaut (Laboratoire iPHEP, Université de Poitiers)/Mag Design - [www.magdesign.fr](http://www.magdesign.fr)

<b>Livres et médias</b>	<b>52</b>
<b>Agenda</b>	<b>55</b>
<b>Actualités de la SCF</b>	<b>56</b>
<b>Tribune libre</b>	<b>60</b>
Les « jeunes » ? Il faut de la parité d'âge dans les instances de direction !, par <b>H. This</b>	60
<b>Un point sur</b>	<b>63</b>
Les mortiers : un peu d'histoire et principales applications actuelles, par <b>J. Douce</b>	63

### Index des annonceurs

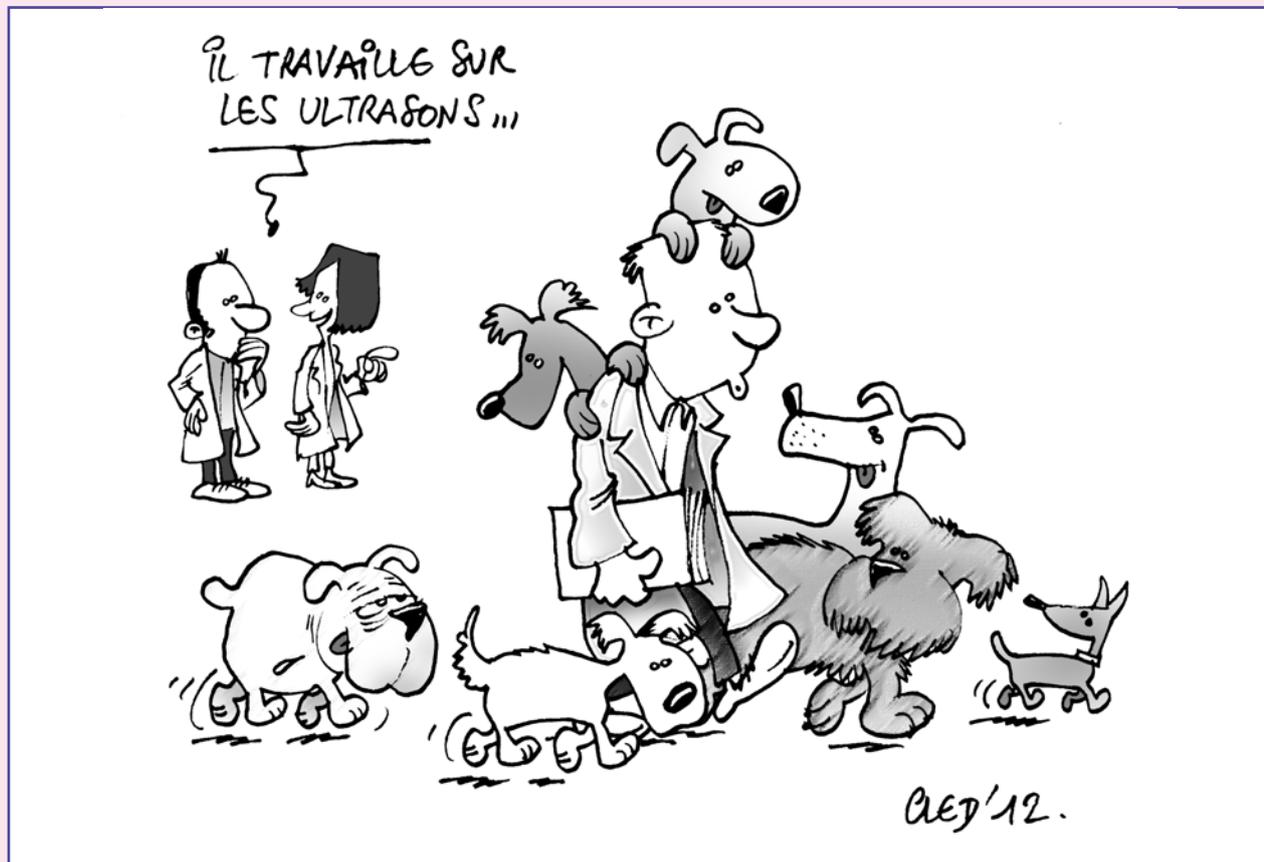
ChemistryViews	p. 49	EuCheMS	encart
Chimie ParisTech	p. 6, 4 <sup>e</sup> de couv.	Fondation de la Maison de la Chimie	p. 59, 2 <sup>e</sup> de couv.
CultureSciences-Chimie	p. 44	UdPPC	p. 20
EDP Sciences	p. 59, 62		



Régie publicitaire : EDIF, Le Clemenceau, 102 avenue Georges Clemenceau, 94700 Maisons-Alfort  
Tél. : 01 43 53 64 00 - Fax : 01 43 53 48 00 - [edition@edif.fr](mailto:edition@edif.fr) - <http://www.edif.fr>

## La sonochimie ou comment les ultrasons font vibrer la chimie !

9-51



Avant-propos, par <b>G. Chatel</b>	9
Qu'est-ce que la sonochimie ?, par <b>R. Behling, N. Araji et G. Chatel</b>	11
Jean-Louis Luche, pionnier de la sonochimie, par <b>N. Cabello et N. Kardos</b>	21
Activation de molécules, de particules et de surfaces par cavitation acoustique, par <b>S. Nikitenko, T. Chave, R. Pflieger et M. Viro</b>	23
Sonochimie organique : en chimie verte, ça pétille !, par <b>M. Draye et N. Kardos</b>	27
Éco-extraction du végétal intensifiée par ultrasons, par <b>A.-S. Fabiano-Tixier, N. Rombaut, M. Jacobet-Navarro, A. Bily et F. Chemat</b>	31
La sonoélectrochimie : à la fois outil d'investigation et d'accélération des procédés, par <b>J.-Y. Hihn, M.-L. Doche, L. Hallez et A. Et Taouil</b>	36
Étude paramétrique pour le développement de procédés sonochimiques : application au prétraitement des boues, par <b>L. Barthe, C. Julcour et H. Delmas</b>	41
Comment utiliser les ultrasons au laboratoire ? Exemples et prise en main, par <b>D. Chambre et G. Chatel</b>	45
Entretien avec Pascal Tierce, président de SinapTec	50



## À propos de la galène

Voilà un produit chimique qui a brillé dans l'histoire de la radio, car la TSF a pris son essor dans la première moitié du XX<sup>e</sup> siècle grâce au poste à galène. On avait découvert en effet qu'un cristal de galène était un semi-conducteur et qu'on obtenait une diode en appliquant une pointe métallique sur ce cristal. La galène a donc ouvert la voie



L'ancêtre de la diode, composant clé du poste à galène.

© www.FurnishYourCastle.com

au silicium, composant essentiel de toute l'électronique moderne.

La galène, ou jadis *plomb sulfuré*, est le sulfure de plomb (PbS), souvent additionné d'argent et nommé alors *galène argentifère*. Elle est exploitée depuis l'Antiquité comme minerai de plomb et aussi dans la cosmétique : en poudre, c'est un composant essentiel du khôl, le célèbre fard qui brillait déjà autour des yeux des anciens Égyptiens.

### La galène, un minéral brillant

C'est dans l'*Histoire Naturelle* de Pline l'Ancien (I<sup>er</sup> siècle) qu'apparaît le latin *galena*, d'où *galène* en français (*galena* en anglais et espagnol, *Galenit* en allemand). Ce nom latin est l'équivalent du grec *galênê*, un nom attesté sept siècles plus tôt dans l'*Odyssée* pour désigner le calme de la mer, la tranquillité. De là vient l'adjectif grec *galênos*, « calme », qui était aussi le surnom du grand médecin grec du II<sup>e</sup> siècle Galien, le père de la *galénique*. Mais quel rapport avec la galène ?

Aux origines du grec, *galênê* était plus précisément le calme de la mer qui brille sous le soleil, un sens que l'on a rapproché du verbe grec *gelan*, « briller ». Et la métaphore de la mer aux reflets argentés pourrait donc expliquer l'emploi de *galênê* pour un minéral brillant tel que la galène, souvent argentifère. Certes, cet emploi n'est pas attesté antérieurement aux écrits de Pline, mais celui-ci, connaisseur du grec et de son histoire, ne pouvait ignorer le sens profond de *galênê*. Il nommait en tout cas *galena* le sulfure de plomb, et aussi parfois d'autres minerais de plomb, voire le plomb lui-même : encore des imprécisions de vocabulaire, inévitables à cette époque.



Des reflets argentés sur la mer et sur la galène.

### Le plomb et l'étain, une histoire de faux jumeaux

En grec, le nom du plomb était *molubdos*, et celui de l'étain *kassiteros* (qui subsiste en français dans le nom du dioxyde d'étain, la *cassitérite*). Puis, le nom du plomb en latin était *plumbum* (d'où le symbole *Pb*, le français *plomb*, l'espagnol *plomo*), mais Pline a plutôt compliqué le sujet en nommant l'étain *plumbum album* (= plomb blanc). De plus, il employait dans certains cas *molybdoena* comme synonyme de *galena*. Enfin, sous le nom *stagnum*, il décrivait un alliage de plomb et d'argent servant alors à revêtir l'intérieur des récipients en cuivre ; cet alliage sera remplacé par l'étain, qui sera alors nommé à son tour *stagnum*, puis en bas latin *stannum*, d'où le symbole *Sn*, le français *étain* et l'espagnol *estaño*, alors qu'en italien, c'est de *stagnum* que vient *stagno*, « étain ». Et de *stannum* viennent aussi les qualificatifs *stanneux* (avec  $\text{Sn}^{2+}$ ) et *stannique* (avec  $\text{Sn}^{4+}$ ).

Notons que toutes ces références gréco-latines ne se retrouvent pas dans les langues germaniques, où le plomb (anglais *lead* et allemand *Blei*) et l'étain (anglais *tin* et en allemand *Zinn*) ont d'ailleurs des noms d'origine obscure.

### Ça a la couleur du plomb, la consistance du plomb... mais ce n'est pas du plomb

Pour ajouter à la confusion, certains minéraux ont été pris à tort pour du plomb. Ce fut le cas de la *plombagine* ou *mine de plomb*, ainsi que d'un minéral nommé jadis la *molybdène*. Il faudra attendre 1778 pour que le chimiste suédois Scheele démystifie ces appellations : la plombagine, c'était du graphite<sup>(1)</sup> et la « molybdène », c'était en réalité le sulfure d'un nouveau métal, nommé ensuite le *molybdène* (Mo), son sulfure devenant la *molybdénite* ( $\text{MoS}_2$ ). Remarquons que ces deux « faux plombs », *molybdénite* et *graphite*, sont aujourd'hui les principes actifs essentiels de l'huile *Molygraphite*<sup>®</sup> (qui est un lubrifiant de Total).

Dans la même veine, la *blende* (sulfure de zinc) a été longtemps confondue avec la *galène* et elle était d'ailleurs nommée *fausse galène*. Son nom vient de l'allemand *blenden*, « tromper », car on s'attendait, en vain, à en tirer du plomb. À noter qu'une variété de blende, la *sphalérite*, a été nommée en 1847 à partir du grec *sphaleros*, « trompeur », toujours à cause de la confusion avec cette galène.

### On peut encore épiloguer sur le plomb et l'étain...

Les noms modernes sont sans équivoque, mais dans le langage courant, les anciens noms ont la vie dure. Ainsi on parle du *tain*, la couche réfléchissante d'un miroir, et donc d'une *glace sans tain*. Mais ce *tain* (altération de *étain*) était un amalgame d'étain et de mercure, abandonné depuis longtemps au profit d'une métallisation (souvent à l'argent). En vérité, même un miroir est aujourd'hui « sans tain ». Et que dire du plomb, qu'on élimine de la *plomberie*, des *plombages*, surtout dentaires, ou des *plombs de chasse*. Il n'y a guère qu'avec l'essence *sans plomb* qu'il s'agit réellement de plomb, justement pour dire qu'il n'y en a pas.



Plongeon arctique (*Gavia arctica*).  
Wikipédia Creative Commons, CC-BY-SA-2.0,  
Steve Garvie.

Plus inattendu, le nom d'un bel oiseau marin, le *plongeon*, vient du bas latin *plumbio*, de *plumbum*, « plomb », car il disparaît rapidement et longtemps sous l'eau, comme le plomb du pêcheur. Plus tard, du latin populaire *\*plumbicare*

viendra le verbe *plonger*, qui donc, à l'instar du nom de l'oiseau, remonte à la métaphore du plomb coulant à pic.

Mais le comble du faux-ami revient au *Plomb du Cantal*, à 1 855 mètres d'altitude. Au XIII<sup>e</sup> siècle, son nom était *Pom de Cantal*, à cause de sa cime arrondie, comme une pomme (en ancien français, *pom*, « pommeau »). Et finalement, la montagne a dû évoquer plutôt la lourdeur du plomb (*plom* en ancien français) que la rondeur d'une pomme. Encore un faux plomb !

(1) Cf À propos du diamant, *L'Act. Chim.*, 2016, 406, p. 3



**Pierre Avenas** a été directeur de la R & D dans l'industrie chimique.

Courriel : pier.avenas@orange.fr

## Le Roundup, c'est fini ?

Les péripéties autour du sort du glyphosate ont été diversement relatées par les médias au cours des mois de mai et juin. La Commission technique européenne de Bruxelles a ajourné plusieurs fois le vote et remis sa décision à plus tard, ne pouvant réunir un quorum, car pour prendre une décision, il faut recueillir une majorité qualifiée des États membres, soit au moins 55 % des États représentant 65 % de la population de l'Union européenne. Finalement, et avant que l'autorisation de mise sur le marché expire le 30 juin, quelques jours avant et toujours en l'absence de majorité qualifiée, la Commission a prolongé l'autorisation du glyphosate pour dix-huit mois et non pour sept ans après quarante ans d'utilisation en Europe.

Évidemment, la polémique s'est manifestée avec vigueur. La trentaine de fabricants de pesticides est montée au créneau, jugeant que ce délai de grâce rendait extrêmement difficile la stratégie commerciale et mettait l'agriculture européenne en situation concurrentielle désavantageuse. Les ONG, quelques pays européens et la ministre de l'Environnement en France se sont déclarés très déçus de cette décision

car ils sont opposés au renouvellement de l'autorisation de cette molécule.

Avec mon petit vaporisateur d'herbicide, comme des millions de Français, je n'imaginais pas provoquer une polémique de politique internationale ! Qu'en est-il exactement ?

Le glyphosate ou *N*-(phosphonométhyl)glycine, de formule  $C_3H_8NO_5P$ , est un acide organique analogue à la glycine, acide aminé naturel auquel on a ajouté un groupement phosphonate. Il peut être fabriqué par hydrolyse de la *N*-phosphonométhyléthanolamine vers 200 °C, puis oxydation en présence de catalyseurs dont l'oxyde de cadmium, puis neutralisation par la soude. Enfin, les sels trisodiques sont attaqués par l'acide sulfurique pour donner le glyphosate. Il a été fourni par Monsanto qui possédait les divers brevets depuis 1974 et commercialisait le Roundup. En 2000, les brevets sont tombés dans le domaine public et d'autres sociétés produisent maintenant la molécule.

Le Roundup est l'herbicide le plus utilisé dans le monde ; son mécanisme d'action sur les plantes est l'inhibition d'un enzyme essentiel à la biosynthèse

des acides aminés aromatiques. Seul, il est peu efficace car il n'adhère pas aux feuilles. Pour accroître sa solubilité dans la plante et dans la sève, on peut utiliser son sel d'isopropylamine ( $C_6H_{17}N_2O_5P$ ), mais le plus souvent, on y ajoute un adjuvant, un surfactif, le polyoxyéthylène amine (POEA) ou talowamine, qui améliore la mouillabilité de la surface des plantes et aide à la pénétration du glyphosate.

C'est apparemment ce mélange du glyphosate et de ses adjuvants qui pose problème et fait l'objet des polémiques. En 1997, une revue commandée par l'Agence américaine de protection de l'environnement montrait que le POEA était plus toxique que le glyphosate, notamment pour les poissons et les grenouilles en milieu humide. S'y ajoutaient les produits de dégradation de la molécule dans les sols et dans l'eau, notamment l'acide aminométhyl-phosphonique (AMPA) et le glyoxylate.

Cependant en 2000, une étude réglementaire sur le Roundup n'apportait pas de preuves de dommages directs à l'ADN. De même, l'AMPA et le POEA n'étaient pas jugés tératogènes ou toxiques, et aucun effet de perturbation

C'EST PAS LA FAUTE À LA PHOSPHONOMÉTHYLÉTHANOLAMINE !!!  
C'EST LA FAUTE À L'EUROPE !



endocrinienne n'était constaté aux doses normales.

Ce qui a mis le feu aux poudres, c'est en mars 2015 un rapport du CIRC (Centre International de la Recherche sur le Cancer) placé auprès de l'OMS qui conclut que le glyphosate devrait être classé cancérigène probable pour l'homme (classement +2A du CIRC). En 2016, l'EFSA (European Food Safety Authority) concluait cependant qu'il était improbable que le glyphosate présente un danger cancérigène pour l'homme. En France, l'ANSES (Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail) saisie par le ministère et quelques associations a demandé à un groupe d'experts une analyse qui indique en février 2016 : « *Le niveau de preuves de cancérogénèse chez l'animal et chez l'homme est considéré comme relativement limité et ne permet pas de proposer un classement 1A ou 1B (cancérigène avéré ou présumé) [...] Au vu du niveau de preuves limité, la classification en catégorie 2 (substances suspectées d'être cancérogènes pour l'homme) peut se discuter sans que l'Agence puisse se prononcer en l'absence d'une analyse détaillée de l'ensemble des études.* » C'est donc un avis très prudent, équilibré et plutôt positif pour une réapprobation.

Mais en avril, l'ANSES a envoyé aux fabricants de pesticides une lettre les informant de son intention de retirer l'autorisation de mise sur le marché des compositions comportant le mélange glyphosate et tallowamine, jugeant que les risques potentiels étaient plus grands avec ce cocktail. Les produits à base de glyphosate sans tallowamine ne seraient pas concernés et donc autorisés.

Les fabricants ne sont pas restés inactifs et se sont regroupés au sein d'un groupe de travail sur le glyphosate (GTF) d'une quarantaine d'entreprises qui jugent que « *la situation est discriminatoire, disproportionnée et totalement injustifiée* ». Pour soutenir le renouvellement de l'autorisation du glyphosate sur le marché européen, les entreprises ont fourni depuis 2002 à la Commission 343 études et le GTF en a ajouté 43 nouvelles.

C'est que cette substance active est très utilisée en Europe et en France ; c'est un marché de l'ordre de 7 000 tonnes par an utilisées par les professionnels, mais aussi par les jardiniers amateurs, qui représente environ 2 000 tonnes par an aussi. Des associations d'agriculteurs soulignent que le glyphosate permet de ne pas labourer les terres, ce qui évite d'importantes

émissions de gaz à effet de serre et limite les risques d'érosion.

Plus généralement, le choix « cornélien » peut se faire entre une agriculture bio ou durable. Dans notre vieille Europe, seules 1 % sont des agricultures avec OGM ; outre-Atlantique, la proportion est presque inversée, la majorité étant avec les OGM. Les biotechnologies permettent aux plantes de mieux résister aux intempéries, d'utiliser moins d'eau, moins de labours, pour une agriculture plus durable.

Finalement, devant ces avis contradictoires et polémiques, vous avez le choix pour désherber vos allées : soit les supprimer et planter du gazon, soit utiliser un vieux procédé, un autre produit chimique : l'acide acétique, sous forme de vinaigre et d'eau chaude. Mais allez vite acheter du vinaigre blanc avant qu'on interdise le vinaigrette, susceptible de faire mal à l'estomac, au nom du principe de précaution !



Jean-Claude Bernier  
Juillet 2016

Les voies LES 13, 14 & 15 OCTOBRE 2016  
[voix] de la diversité



1916 - 2016

Chimie ParisTech  
précurseur de diversité

1916 : les premières femmes intègrent l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris



AVEC LE SOUTIEN DE



# En hommage à Jean Normant



Jean Normant (1936-2006).

Avec la disparition de Jean Normant, ce sont, outre sa famille, l'Académie des sciences et la chimie française qui sont en deuil.

Nous perdons en effet un de nos collègues les plus éminents et un ami. Plus encore, c'est la disparition d'une dynastie de grands chimistes français que nous pleurons tous aujourd'hui. Après Henri, son père, lui aussi brillant académicien, c'est Jean qui nous a quittés le 9 juin. Perte immense, qui prive la France

de deux très grands talents de la chimie organique, qui ont porté haut la réputation de notre pays.

Jean était brillant. Ingénieur de l'ENSCP, docteur ès sciences à 27 ans, il devient deux ans plus tard maître de conférences à l'Université de Reims. Quatre ans après, en 1973, à seulement 37 ans, il est nommé professeur de chimie organique à Paris VI. Très vite promu en classe exceptionnelle, puis académicien en 1993, Jean Normant fut une référence au sein de la chimie de Paris VI, au rayonnement de laquelle il a fortement contribué. Sa modestie légendaire, son humeur égale ne l'ont pas empêché d'exercer une grande influence. Son bureau était un havre de calme où se résolvait les problèmes à travers des discussions d'où était exclue toute agressivité excessive, ce qui n'est pas si courant...

Ce fut d'abord un excellent enseignant, très respecté. Le tropisme qu'il exerçait sur les meilleurs étudiants en est une preuve significative. Il était proche de ses nombreux thésards, qu'il impressionnait par l'immensité de son savoir, sa pédagogie entraînante et son imagination sans limites. Il les a tous beaucoup aidés ensuite à trouver leur place dans la vie professionnelle.

Sur le plan scientifique, tout en étant très respectueux des autres sous-disciplines, il a été un des pionniers de la chimie organométallique du cuivre appliquée à la synthèse organique. Ses contributions dans ce domaine sont immenses. Il a notamment découvert l'addition stéréo- et régiosélective des organocuireux sur les alcynes, permettant la synthèse stéréosélective de cuireux vinyliques. Cette réaction a révolutionné la préparation stéréosélective d'oléfines trisubstituées et a donné lieu à de multiples applications en synthèse, notamment pour la préparation de phéromones. Il a développé des réactions catalysées par des sels de cuivre

permettant la synthèse diastéréosélective et énantiosélective de molécules organiques complexes. Il a également initié une nouvelle chimie utilisant des espèces aussi diverses que des réactifs organomanganeux, des composés bis-métalliques gémés du zinc et du magnésium, des carbénoïdes lithiés ou des molécules organométalliques fluorées.

Ses contributions ont été fondamentales sur la stabilité configurationnelle des organo-zinciques benzyliques et alléniques, et le développement de nouvelles réactions de carbocyclisation et de carbolithiation énantiosélectives.

Très vite, avec ces contributions majeures, il a fondé une véritable École de chimie organométallique moderne, qu'il a exportée dans le monde grâce à ses élèves. De ce fait, sa réputation franchit vite les frontières. Il fut une référence incontournable dans les grands pays scientifiques et il reçut nombre de prix prestigieux, d'abord à l'étranger : Prix de la Fondation Van't Hoff aux Pays-Bas dès 1967 (il a 31 ans !), puis deux fois lauréat de la Japan Society (1977 et 1991). Vint ensuite (comme d'habitude) la reconnaissance française : Prix Jungfleisch (1979) et Prix de l'État (1987) de l'Académie, Prix Le Bel de la Société Chimique de France (1990). Enfin, en 2000, la Royal Society of Chemistry du Royaume-Uni le choisit pour la très célèbre Conférence du Centenaire, en hommage à une longue et brillante carrière qu'il clôtura la même année.

Également soucieux d'être au service des autres, il a présidé la division de Chimie organique de la Société Chimique de France. C'est sous son mandat que s'est constitué le Bureau de la division, faisant appel aux collègues d'autres régions, mettant ainsi fin à la transmission systématique en interne, entre Parisiens...

Jean était trop passionné par sa science pour qu'éméritat soit pour lui synonyme d'un début de désintérêt. À l'Académie, depuis plus de vingt ans, et toujours avec son élégante modestie, la pertinence et la clairvoyance de ses interventions lors de nos réunions de la section de Chimie de l'Académie étaient toujours très appréciées.

Aussi, au nom de tous les chimistes français, d'où qu'ils viennent, nous prions sa famille de bien vouloir recevoir nos condoléances profondément attristées.

**Gérard Férey, Paul Knochel et Andrée Marquet,**  
de l'Académie des sciences,  
le 23 juin 2016

*Cet hommage est également publié sur le site de l'Académie des sciences.*

# Chimistes de moins de 35 ans



Rejoignez le Réseau  
des Jeunes chimistes de la  
Société Chimique de France,  
le RJ-SCF !



Réseau des Jeunes Chimistes  
Société Chimique de France

Étudiants, doctorants, post-doctorants,  
ATER, techniciens, ingénieurs, enseignants,  
chercheurs, concepteurs, opérateurs,  
assistants techniques dans les secteurs  
académique ou industriel, *rejoignez-nous !*



Déjà plus de  
1 000 membres !

- **Un réseau professionnel national** sur mesure sur tout le territoire !
- **Un accompagnement** pendant les études et en début de leur carrière !
- **Des activités auprès du grand public et des scolaires !**
- **Une aide indispensable** à la recherche de stages, de thèses et d'emplois !
- **Une meilleure visibilité** de la chimie française !



Adhérez en ligne sur [www.societechimiquedefrance.fr](http://www.societechimiquedefrance.fr)

# La sonochimie, ou comment les ultrasons font vibrer la chimie !

## Avant-propos

Utiliser le son pour faire de la chimie... Une aventure débutée en 1927 (lire l'historique dans l'article « Qu'est-ce que la sonochimie ? » p. 11) qui s'est intensifiée depuis les années 1980 et qui est aujourd'hui à l'origine d'applications dans de nombreux domaines.

C'est donc cette aventure que nous vous proposons de découvrir dans ce numéro thématique de *L'Actualité Chimique*. Tout d'abord, comment ne pas citer dans cet avant-propos la remarquable contribution du sonochimiste français Jean-Louis Luche, considéré comme l'un des pionniers de la sonochimie moderne (lire son parcours p. 21). Jean-Louis Luche disait que « le succès de la sonochimie dans le domaine de la chimie repose à la fois sur la qualité de l'équipement et sur l'expertise à utiliser tout le potentiel offert par les ultrasons. »

En total accord avec cette citation, j'ajouterais même que la rigueur scientifique est un facteur essentiel dans ce domaine pour comprendre les mécanismes associés et pouvoir maîtriser tous les bénéfices que peuvent offrir les ultrasons à la chimie. En effet, les ultrasons sont souvent considérés comme un simple outil d'agitation plutôt qu'une réelle technologie d'activation non conventionnelle. D'ailleurs dans de nombreux cas, le manque de détails expérimentaux rapportés dans la littérature pose d'énormes problèmes de reproductibilité et de compréhension des mécanismes.

Ainsi, dans ce numéro, nous avons choisi de définir les différents points théoriques et pratiques de la sonochimie au laboratoire pour mieux comprendre tout le potentiel de cette technologie. L'objectif est également d'illustrer de façon concrète ce potentiel dans différents domaines de la chimie tels que la chimie organique, la préparation de matériaux,

l'extraction, l'électrochimie ou encore la dépollution. La vision d'une entreprise sur cette technologie apporte un complément intéressant à la fin du numéro.

Je tiens à remercier chaleureusement tous les auteurs qui ont contribué à ce numéro en présentant les dernières avancées mettant en œuvre les ultrasons. Ces articles montrent aussi la complémentarité des différents groupes de recherche impliqués dans le domaine de la sonochimie en France. J'en profite pour remercier Jean-Pierre Foulon, Agnès Jacquesy et la Rédaction de *L'Actualité Chimique* pour leur aide dans la réalisation de ce numéro. Un grand merci également à Sabine Riffaut, du laboratoire iPHEP de l'Université de Poitiers, pour son aide à la conception de la couverture.

Hasard du calendrier, ce numéro est publié au moment où je quitte l'Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de l'Université de Poitiers (IC2MP). En effet, je rejoins le Laboratoire de Chimie Moléculaire et Environnement (LCME) de l'Université Savoie-Mont-Blanc, dernier laboratoire où Jean-Louis Luche a développé de nombreuses applications en sonochimie organique. J'en profite pour remercier ici de façon publique tous mes collègues de l'Université de Poitiers pour leur collaboration lors de mes premiers pas en tant que maître de conférences. Un merci particulier à l'actif duo que j'ai rejoint en 2013, composé de Karine De Oliveira Vigier et François Jérôme, et à tous les étudiants avec qui nous avons travaillé. Je poursuis donc mon aventure dans la sonochimie au LCME, et j'espère que ce numéro vous fera connaître ou mieux connaître cette *vibrante* technologie ! Bonne lecture à toutes et tous !

**Grégory Chatel,**  
Coordinateur du numéro

### **Ultrasonics Sonochemistry, « le journal de la sonochimie »**



Le potentiel prometteur de la sonochimie révélé par la communauté scientifique internationale au cours de ces trois dernières décennies dans de nombreux domaines des sciences (chimiques, biochimiques, physiques et biologiques) s'est traduit par la création d'un journal dédié : *Ultrasonics Sonochemistry* (Elsevier®).

Ce journal à sortie bimensuelle est né en 1994 et son facteur d'impact n'a cessé depuis de croître pour atteindre en 2016 un indice respectable de 4,556, témoignant d'une attractivité sans cesse grandissante.

À ce jour, c'est la seule revue internationale établie qui couvre l'ensemble du champ de la recherche et de la technologie de l'application des ultrasons sur la matière, en particulier les ultrasons de puissance, la cavitation (théorie et principes fondamentaux), la sonoélectrochimie, la sonoluminescence, la mécanochemie et ses aspects interactions surface-surface, les ultrasons thérapeutiques, la chimie de synthèse, la catalyse, les nanotechnologies, la biochimie, les applications industrielles et environnementales, le développement des techniques et équipements pour un transfert à plus grande échelle, la protection environnementale et la métallurgie.

**Jean-Marc Lévêque**  
Éditeur européen du journal

• Plus d'informations : [www.journals.elsevier.com/ultrasonics-sonochemistry](http://www.journals.elsevier.com/ultrasonics-sonochemistry)

## European Society of Sonochemistry (ESS)

The bases of the European Society of Sonochemistry (ESS) have been established on October 1990 during the first ESS meeting organized in Autrans (France) by Prof. Jean-Louis Luche. The legal status and the formal recognition of the ESS by French Authorities were presented at the second ESS meeting held at Gargnano (Italy) in September 1991. The third ESS meeting was organized at Figueira da Foz (Portugal) in March 1993, and then moved around Europe (France, UK, Spain, Germany, Italy and Ukraine). This scientific community in more than 20 years disseminates fundamental knowledge and applications of sonochemistry to several generations of researchers.

The last successful meetings were held in France (ESS14, Avignon, June 2014) and recently in Turkey (ESS15, Istanbul, June 2016) with the celebration of the 25<sup>th</sup> Anniversary of the ESS. The next edition will be organized in Besançon (France) in 2018.



14<sup>th</sup> Meeting of the European Society of Sonochemistry, ESS14, June 2-6, 2014, Avignon, France.

Since 2011, the ESS in collaboration with Ampere (microwaves) organized three editions of Summer School in High Energy Processing Ultrasound & Microwave Technologies. First organized in Avignon (2011), then in Turin (2013) and the last in Krakow (2015), the Summer Schools proposed five-days courses with lessons and practical activities with sonochemical equipment and microwaves reactors were.

With the aim to overcome the technical limitation of the old ESS statute, on 2014 the new ESS was registered in Clausthal-Zellerfeld (Germany) under EU regulation. Herein are reported the main purposes of the scientific association:

- The ESS promotes science and research in the field of sonochemistry.
- The ESS is promoting international and interdisciplinary research; is exchanging professional, technical, industrial and economic information; is promoting training programmes, workshops, summer schools; is organising international conferences on sonochemistry; is maintaining close contacts and cooperation with related companies, including national and international bodies.



The three editions of Summer School organized by ESS in collaboration with Ampere.

Currently the Executive Board is composed by Giancarlo Cravotto (President), Jean-Yves Hihn (Vice-President), Christos Argiris (Treasurer) and Claudia Bianchi (Secretary).

**Giancarlo Cravotto**  
President of ESS

## JSUP 2017

La 4<sup>e</sup> édition des Journées Scientifiques Ultrasons et Procédés (JSUP) aura lieu à Toulouse (campus INP-ENSIACET) les 4 et 5 juillet 2017 et sera coorganisée par le laboratoire LGC (Toulouse) et le centre RAPSODEE (Albi). Les JSUP ont été créées à Grenoble en 2011 à l'initiative de Christian Pétrier, puis organisées tous les deux ans (à Chambéry en 2013 et à Besançon en 2015), en alternance avec le congrès international de l'ESS. Leur but est de rassembler au niveau national les scientifiques et industriels intéressés par les effets physico-chimiques des ultrasons de puissance dans les liquides, de leur génération à l'application et/ou au procédé.



**Grégory Chatel** a débuté sa carrière de maître de conférences à l'Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers (IC2MP)<sup>1</sup> à l'Université de Poitiers, et a rejoint le Laboratoire de Chimie Moléculaire et Environnement (LCME)<sup>2</sup> de l'Université Savoie Mont Blanc en septembre 2016. Il est l'actuel président du Réseau des Jeunes chimistes de la Société Chimique de France (RJ-SCF)<sup>3</sup>.

<sup>1</sup> Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers, UMR CNRS 7285, Université de Poitiers, Équipe Catalyse et Milieux non conventionnels, Bât. B1, 1 rue Marcel Doré, TSA 41105, F-86073 Poitiers Cedex 9.

<sup>2</sup> Laboratoire de Chimie Moléculaire et Environnement, Université Savoie Mont Blanc, Rue du Lac Majeur, Bât. Chartreuse, F-73370 Le Bourget-du-Lac Cedex. Courriel : gregory.chatel@univ-smb.fr

<sup>3</sup> www.societechimiquedefrance.fr/rj-scf

# 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.

Le 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).

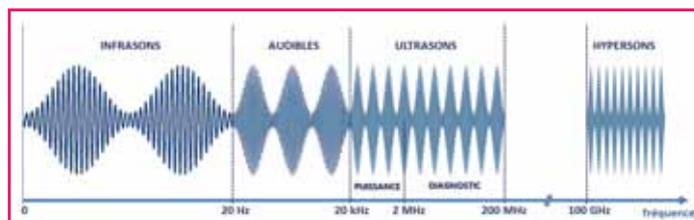


Figure 2 - Domaines du son en fonction de la fréquence.

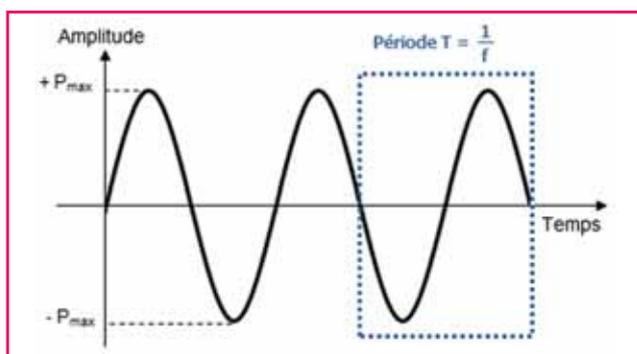


Figure 3 - Représentation de l'onde plane sinusoïdale du son.

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  $10^{10}$  K·s<sup>-1</sup> (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 m·s<sup>-1</sup> (figure 5) [2].

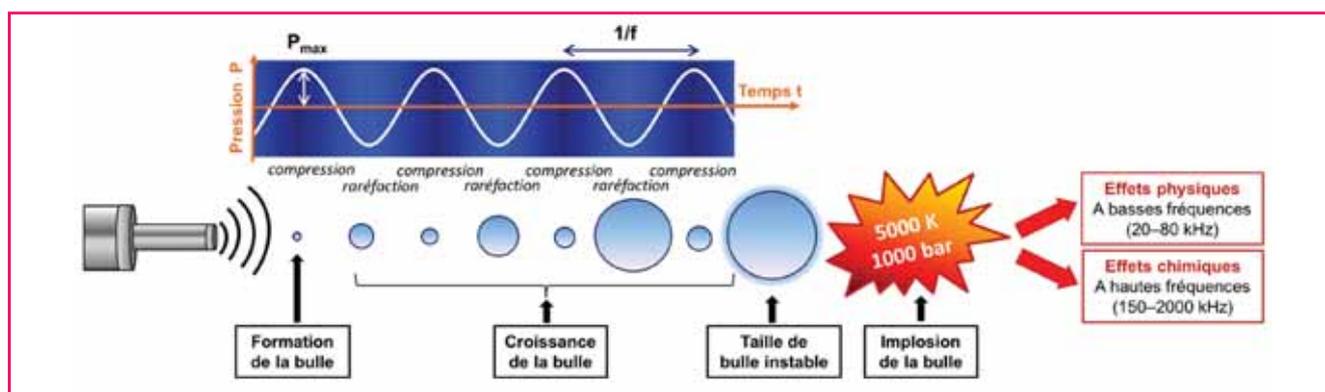


Figure 4 - Représentation schématique du phénomène de cavitation.

### 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 ultrasonores 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

#### Incrovables 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 !

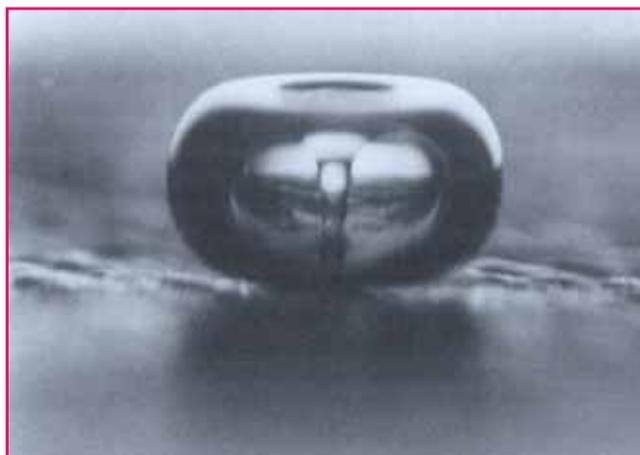


Figure 5 - Photographie du jet de liquide formé pendant l'implosion d'une bulle de cavitation. Dans cet exemple, le diamètre de la bulle est d'environ 2 mm.

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

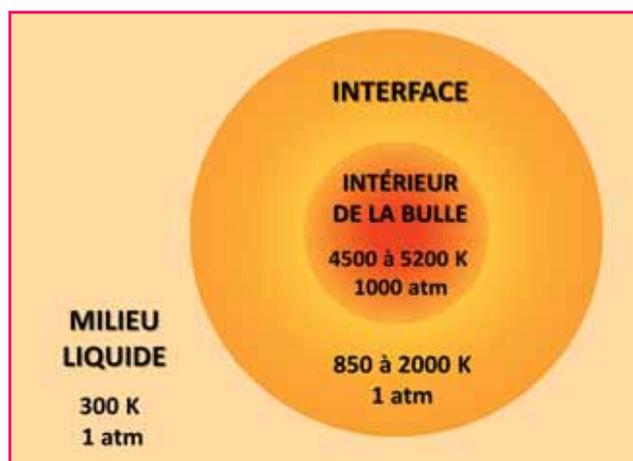


Figure 6 - Sites des réactions chimiques en milieu aqueux soumis à la cavitation acoustique selon la théorie du « hot-spot ».

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 !

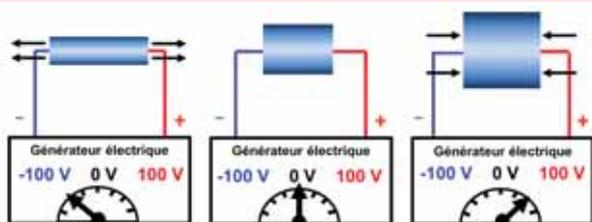
La découverte de la piézoélectricité par les physiciens français Jacques Curie (1855-1941) et Pierre Curie (1859-1906) permit de produire des ultrasons dans l'eau à partir de matériaux piézoélectriques associés à de puissants générateurs électriques (encadré 3 p. 14) [6].

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 impliquant 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 (auss 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 de l'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 influencer 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 2 000 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 piézoélectriques 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 ( $\text{BaTiO}_3$ ), en métaniobate de plomb ( $\text{PbNb}_2\text{O}_6$ ) ou en titanozirconate de plomb (PZT, formule chimique du type  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ). 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 semi-continus (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 »

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<sup>-2</sup>) afin de ne pas



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

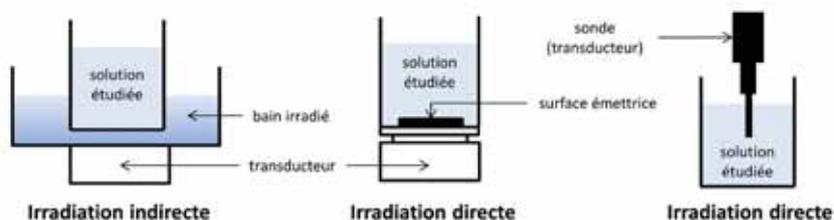
endommager le bac *via* la cavitation. Les sources de vibrations sont généralement placées au fond du bac ou plus rarement sur les côtés (ou les deux). Un liquide, généralement de l'eau, est utilisé pour transmettre l'énergie acoustique au contenant utilisé, immergé dans le bac (irradiation indirecte, 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.



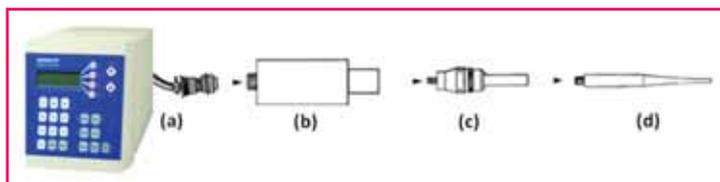


Figure 8 - Système d'irradiation direct composé d'un générateur électrique (a), d'un transducteur (b), d'une sonde amplificatrice ou d'une contre-masse (c) et d'une sonde ultrasonore ou un embout immergés dans la solution (d).

### 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

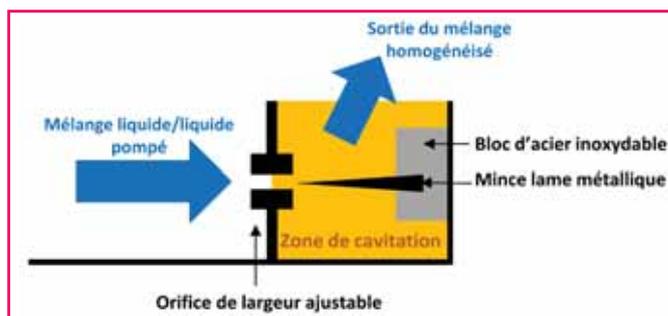


Figure 10 - Schéma de principe du réacteur « sifflet ».

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 Syntude 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 ( $P_{\text{acous}}$ , exprimée en W ou en  $\text{W}\cdot\text{L}^{-1}$  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 ( $c_p$ ) du liquide utilisé, via l'équation 1 :

$$P_{\text{acous}} = m \times c_p \times (dT/dt)_{t_0} \quad (1)$$

### Rendement de conversion $E_{\text{acous}/\text{elec}}$

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.

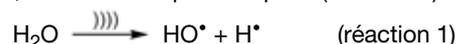
### Intensité ultrasonore

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

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

### Production de radicaux

La méthode la plus conventionnelle pour caractériser la production de radicaux libres  $\text{HO}^\bullet$  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  $\text{H}^\bullet$  et  $\text{HO}^\bullet$  (réaction 1). Les ions iodures sont alors oxydés par les radicaux  $\text{HO}^\bullet$  produits, transférés en phase liquide (réaction 2) :



L'avantage de cette méthode est que la concentration en  $\text{I}_3^-$  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  $\text{NO}_2^-$ , exprimée en  $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$ ) et de calculer l'efficacité sonochimique SE (pour « sonochemical efficiency ») déterminée par les équations suivantes :

$$SE_{\text{elec}} = \frac{n_{\text{ion}}}{E_{\text{elec}}} = \frac{v_{\text{ion}}}{P_{\text{elec}}} \quad (3)$$

#### 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.

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

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<sup>-1</sup>) ;  $E_{acous}$  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 intimement lié à la cavitation, mais son origine physique reste encore mal comprise 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

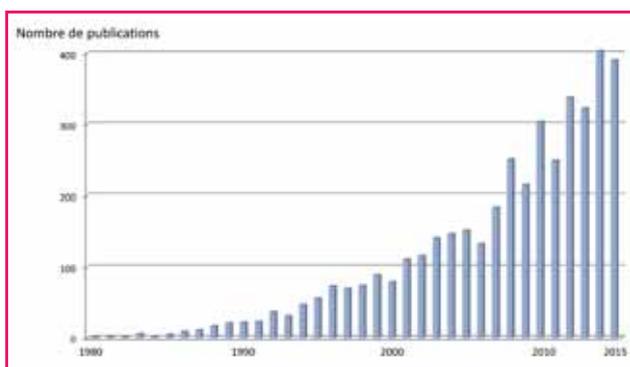


Figure 12 - Évolution du nombre de publications concernant la sonochimie depuis 1980, selon le moteur de recherche scientifique SciFinder®.

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, 2<sup>nd</sup> 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 nitrogen-containing 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] Hunnicke 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.
- [29] Rinsant D., Chatel G., Jérôme F., Efficient and selective oxidation of D-glucose into gluconic acid under low-frequency ultrasonic irradiation, *ChemCatChem*, **2014**, *6*, p. 3355.
- [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.
- [32] 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

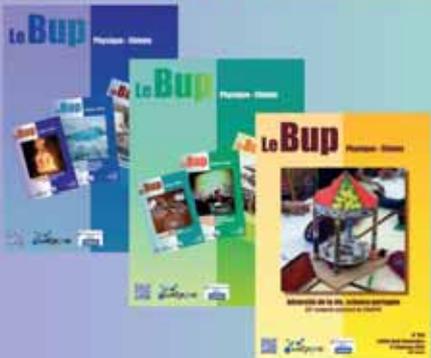


## L'Union des professeurs de physique et de chimie

### Une association d'enseignants au service des enseignants

Tous les Bup de 1907 à ce jour  
en téléchargement gratuit pour toute adhésion et abonnement

Publication numérique mensuelle  
avec impression papier trimestrielle



Consultation du Bup en ligne  
par articles et par numéro avec BupDoc

- ◆ Pour tous : 1907 → 2008
- ◆ Pour les abonnés : 2009 → 2016



Un congrès organisé chaque année  
par une académie différente



**Le site : <http://www.udppc.asso.fr>**

<p><b>Espace Labo</b></p> <p>Textes statutaires et documents Gestion du laboratoire...</p>	<p><b>Espace Collège</b></p> <p>Programmes Liens intéressants</p>	<p><b>Espace Lycée</b></p> <p>Enquêtes Programmes...</p>	<p><b>Documents thématiques</b></p> <p>Autour de la classification périodique Métrologie...</p>
--	---	--	---

Siège social et courrier : 42 rue Saint-Jacques - 75005 PARIS  
Tél : 01 40 45 83 80 - Fax : 01 45 34 76 61 - secretariat.national@udppc.asso.fr

# Jean-Louis Luche, pionnier de la sonochimie

Noemí Cabello et Nathalie Kardos

## Résumé

Jean-Louis Luche était un chimiste organicien français dont le nom reste associé au réactif qu'il a mis au point dans les années 1970 ( $\text{NaBH}_4\text{-CeCl}_3$ ) pour réduire sélectivement des cétones en alcools. Il ne s'est pas arrêté en si bon chemin puisqu'il a aussi été un pionnier dans l'utilisation des ultrasons en chimie organique, classant les réactions types en sonochimie et fondant la Société Européenne de Sonochimie. Ses pas de chercheur se conjuguent avec ses pas de randonneur. Cet article lui rend hommage et le fait découvrir sous d'autres angles.

## Mots-clés

Jean-Louis Luche, Société Européenne de Sonochimie,  $\text{NaBH}_4\text{-CeCl}_3$ , ultrasons, pionnier, parcours.

« L'aventure n'existe pas. Elle est dans l'esprit de celui qui la poursuit et, dès qu'il peut la toucher du doigt, elle s'évanouit, pour renaître bien plus loin, sous une autre forme, aux limites de l'imagination », Pierre Mac Orlan, *Petit manuel du parfait aventurier* [1].

Cette phrase, choisie par Jean-Louis Luche pour figurer dans la préface de son livre *Synthetic Organic Sonochemistry*, décrit bien sa personnalité, son goût de l'aventure scientifique et humaine, et son attrait pour les sentiers escarpés. Pour lui, s'aventurer dans un thème de recherche exigeait qu'au moins l'une de ces trois conditions soit remplie : que le sujet cherche à répondre à une question fondamentale de la chimie, qu'il aide à apporter une solution à un problème concret, ou que l'on puisse mettre en évidence la beauté même de ce sujet.

Jean-Louis Luche, né à Pithiviers le 19 juin 1941, diplômé de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris (1963), a obtenu son doctorat au Collège de France, dans l'équipe d'Henri B. Kagan (1968). Après un stage postdoctoral au Canada, une brillante carrière au CNRS s'est dessinée pour lui (Médaille d'argent en 1991) [2]. Il a rejoint André Rassat qui réussit, avec l'aide du CNRS, de l'Université Joseph Fourier (Grenoble) et de son président, Alain Nemoz, à regrouper les forces chimiques grenobloises dispersées pour créer le LEDDS (Laboratoire d'Études Dynamiques et Structurales de la Sélectivité) et en faire un pôle désormais reconnu mondialement [3]. Durant cette période, Jean-Louis Luche, toujours passionné par la synthèse organique, s'est intéressé à la stéréochimie des allènes et aux possibilités offertes par les lanthanides. À la fin des années 1970, il décrit des transformations très efficaces, notamment celle qui est connue en tant que « réduction de Luche », réduction sélective de cétones  $\alpha,\beta$ -insaturées par l'action du complexe  $\text{NaBH}_4\text{-CeCl}_3$  en milieu alcoolique [4].

Au cours de ces mêmes années, et par hasard, il s'est trouvé confronté à une difficulté dont la résolution changerait le cours de ses recherches et qui liera son nom pour toujours au développement de la chimie organique sous ultrasons. Lui-même a raconté comment cette rencontre s'est produite :

« Il y a presque 20 ans, nous avons dû réaliser une – apparemment – simple réaction de Grignard [...] mais les

résultats étaient toujours décevants. La réaction de Barbier « one-pot » a été aussi essayée, mais sans succès. En me rappelant de mes cours à l'université, j'imaginai que le problème de cette dernière réaction pouvait être ce phénomène assez habituel et connu des chimistes spécialistes de l'état solide : la passivation. Ce problème peut parfois être résolu grâce aux ultrasons. Par hasard, un bain à ultrasons était placé sur la paillasse voisine, emprunté par quelqu'un pour nettoyer des outils. Nous avons placé notre ballon contenant le mélange réactionnel à l'intérieur du bain, la réaction s'est vigoureusement déroulée et... l'aventure a commencé » [5].

D'un esprit curieux et profond, Jean-Louis Luche a donc examiné et développé les possibilités offertes par ce modeste bac à ultrasons : la formation de composés organo-métalliques dérivés de cuivre, de zinc et leur réaction avec des énones [6], la réaction de Wittig-Horner [7], etc. Mais il ne s'est pas contenté de constater qu'« avec les ultrasons, cela marche mieux » : il a essayé de formuler une théorie qui permette d'expliquer (et si possible prévoir) les données expérimentales. Ainsi, il a classé les réactions sous ultrasons en trois catégories [5] :

- *Première catégorie* : les réactions en solution, ayant lieu *via* des mécanismes radicalaires. Celles-ci sont affectées par les ultrasons, alors que celles dont le mécanisme est polaire/ionique ne le sont pas.

- *Deuxième catégorie* : les réactions hétérogènes solide-solide ou liquide-liquide faisant intervenir un mécanisme polaire. L'effet des ultrasons est équivalent à un système parfaitement agité (« fausse sonochimie »).

- *Troisième catégorie* : les réactions des métaux avec des substrats organiques ou inorganiques *via* un mécanisme qui comprend une première étape de transfert monoélectronique.

Jean-Louis Luche a été rapidement convaincu de la nécessité de rassembler une communauté de scientifiques, de plus en plus nombreux, travaillant dans le monde de la chimie sous ultrasons. Ainsi, la Société Européenne de Sonochimie a été fondée et son premier congrès international eut lieu à Autrans (Isère) en 1990. Dès lors, les collaborations entre laboratoires se sont développées. Les siennes allaient du Japon aux États-Unis, en passant par toute l'Europe.



Premier congrès de la Société Européenne de Sonochimie (ESS1), Autrans, 1990.

Après trois ans passés à l'Université Paul Sabatier de Toulouse, il rejoint à nouveau ses Alpes qui l'aidaient tant à se ressourcer : montagnard dans l'âme, et davantage tenté par l'aventure solitaire que par la vie dans des structures importantes et organisées, il rejoint en 1996 la toute jeune Université de Savoie et son Laboratoire de Chimie Moléculaire et Environnement (LCME) où, accueilli par Christian Pétrier, l'un de ses doctorants d'État de Grenoble, ils reformeront le binôme à l'origine de plusieurs découvertes scientifiques. C'est là, à Chambéry, qu'il a pu terminer la rédaction et l'édition de son livre *Synthetic Organic Sonochemistry*.

Chaleureux et plein d'humour – il aimait à citer les Shadocks –, mais exigeant et lucide, il tentait de faire s'exprimer chez ses jeunes collègues et ses doctorants, parfois ignorants de leur potentiel, le meilleur d'eux-mêmes. Les conversations scientifiques étaient de vrais échanges et s'attachaient à approfondir l'examen des données et leur mise en cohérence, quitte, après de longues semaines de travail acharné, à entraîner impulsivement l'étudiant ou le collègue pour une promenade en montagne.

Nous découvrons alors qu'il avait d'autres centres d'intérêt : grand lecteur, passionné de musique, il gardait un souvenir vivant et ému des festivals d'opéra d'Aix-en-Provence fréquentés dans les années 1970. Il aimait l'Espagne

dont il avait appris la langue tout seul, par la lecture : de Don Quijote jusqu'aux histoires de Mafalda. Il y a créé des liens, qu'il a conservés pendant sa retraite, s'arrêtant, sur le chemin de Saint-Jacques de Compostelle, chez ses anciens collègues galiciens, Luis Sarandeses et Antonio Mouriño, avant de continuer jusqu'à Finisterre, *finis terrae* des Romains [8].

Jean-Louis Luche nous a quittés le 24 mars 2014 ; il nous a laissé sa façon d'appréhender la chimie et de faire de la recherche : une aventure, propre à l'esprit de chacun.

Les auteurs remercient les personnes qui les ont aidés, par l'apport d'informations, à compléter cet article : Henri B. Kagan, Miquel Pericàs, Luis Sarandeses, Antonio Mouriño et Jean-Marc Lévêque.

### Notes et références

- [1] Mac Orlan P., *Petit manuel du parfait aventurier*, Gallimard, 1951.  
 [2] Pour plus de détails sur la remise de la Médaille d'argent du CNRS, voir : Mason T., In memory of Jean-Louis Luche, *Ultrason. Sonochem.*, 2015, 25, p. 4.  
 [3] Jacquesy A., Histoire d'un Laboratoire. Grenoble : du LEDSS au DCM, *L'Act. Chim.*, 2015, 396, p. 8.  
 [4] Luche J.-L., Lanthanides in organic chemistry. 1. Selective 1,2 reduction of conjugated ketones, *J. Am. Chem. Soc.*, 1978, 100(7), p. 2226.  
 [5] Luche J.-L., *Synthetic Organic Sonochemistry*, Plenum Press, 1998 (en anglais dans le texte original).  
 [6] Luche J.-L., Petrier C., Lansard J.-P., Greene A.E., Ultrasound in organic synthesis. 4. A simplified preparation of diarylzinc reagents and their conjugate addition to  $\alpha$ -enones, *J. Org. Chem.*, 1983, 48, p. 3837 ; Luche J.-L., Petrier C., Gemal A.-L., Zikra N., Ultrasound in organic synthesis. 2. Formation and reaction of organocopper reagents, *J. Org. Chem.*, 1982, 47, p. 3806.  
 [7] Fillion H., Refouvet B., Pera M.H., Dufaud V., Luche J.-L., An improvement in the Wittig-Homer synthesis of allenyl sulfones and allenic carboxanilides under sonochemical conditions, *Synth. Commun.*, 1989, 19, p. 3343.  
 [8] Ce pèlerinage a d'ailleurs eu les faveurs de ses derniers écrits au sein de l'Association Rhône-Alpes des Amis de Saint-Jacques. Jean-Louis Luche a fait partie du comité de rédaction du bulletin de février 2010.



N. Cabello

Noemí Cabello est responsable de l'Unité Spectrométrie de Masse à l'Institut Català d'Investigació Química (ICIQ)\*. Nathalie Kardos est maîtresse de conférences, Laboratoire de Chimie Moléculaire et Environnement, Université Savoie Mont Blanc\*\*.



N. Kardos

\* Institut Català d'Investigació Química (ICIQ), Av. Països Catalans 16, E-43007 Tarragona (Espagne).  
Courriel : ncabello@iciq.es

\*\* Laboratoire de Chimie Moléculaire et Environnement, Université Savoie Mont Blanc, Campus scientifique de Savoie Technolac, F-73376 Le Bourget-du-Lac Cedex.  
Courriel : nathalie.kardos@univ-smb.fr



Pause après une journée de laboratoire à Chambéry et lors du congrès Pacificchem, Hawaï (États-Unis), en 2000.

# Activation de molécules, de particules et de surfaces par cavitation acoustique

Sergueï Nikitenko, Tony Chave, Rachel Pflieger et Matthieu Viot

**Résumé** La cavitation acoustique observée dans les liquides soumis à des ultrasons de puissance conduit à des conditions extrêmes au sein des bulles, au moment de leur implosion, qui sont à l'origine de la réactivité chimique inhabituelle ainsi que d'une émission de lumière, connue sous le nom de sonoluminescence. En présence de gaz nobles, un plasma hors équilibre est formé à l'intérieur des bulles de cavitation. Les espèces chimiquement actives qui se forment dans les bulles sont capables de diffuser dans la phase liquide et de réagir avec les précurseurs en solution pour former de nouveaux produits. De nombreuses études révèlent les avantages des ultrasons pour activer les solides divisés et les surfaces étendues. Dans les systèmes hétérogènes, les effets mécaniques des ultrasons sont en général au moins aussi importants que les effets chimiques.

**Mots-clés** Sonochimie, sonoluminescence, catalyse, colloïdes, nanoparticules.

**Abstract** **Activation of molecules, particles and surfaces by acoustic cavitation** Acoustic cavitation in liquids submitted to power ultrasound creates transient extreme conditions inside the collapsing bubbles which are the origin of unusual chemical reactivity and light emission, known as sonoluminescence. In the presence of noble gases, a nonequilibrium plasma is formed inside the collapsing bubbles. Chemically active species formed inside the bubbles are able to diffuse into the liquid phase and react with solution precursors to form a variety of products. Many studies reveal the advantages of ultrasound to activate the divided solids and extended solid surfaces. In general, the mechanical effects of ultrasound strongly contribute in heterogeneous systems in addition to chemical effects.

**Keywords** Sonochemistry, sonoluminescence, catalysis, colloids, nanoparticles.

Il est désormais reconnu que la sonochimie, c'est-à-dire la chimie sous ultrasons, constitue un outil de choix lorsqu'il s'agit d'augmenter la conversion, d'améliorer les rendements chimiques et également d'initier des réactions en milieu homogène ou bien dans les systèmes hétérogènes [1]. Nous nous intéresserons ici aux dernières études menées en sonochimie fondamentale ainsi qu'aux applications potentielles des ultrasons de puissance en catalyse et pour le traitement des solides.

## Sonoluminescence

Les conditions extrêmes atteintes dans les bulles de cavitation, qui sont à l'origine de la formation d'espèces chimiquement actives, peuvent être étudiées grâce à la sonoluminescence, c'est-à-dire au rayonnement lumineux émis au moment de l'implosion. Les spectres de sonoluminescence sont composés d'un continuum s'étendant de l'UV au proche IR et correspondant à la superposition de plusieurs contributions (bremsstrahlung, recombinaison radiative de radicaux, désexcitation radiative de molécules, etc. – voir encadré), ainsi que d'émissions caractéristiques d'espèces excitées.

L'observation de l'émission d'ions excités ( $O_2^+$ ,  $Xe^+$ ,  $Kr^+$ ,  $Ar^+$ ) en sonoluminescence monobulle dans l'acide sulfurique concentré a permis de démontrer que l'implosion de bulles de cavitation pouvait s'accompagner de la formation d'un plasma en leur cœur [2-3]. Dans l'eau, l'émission de ces

### Termes de spectroscopie

**Bremsstrahlung** : rayonnement de freinage, émis par un électron lorsque sa trajectoire est déviée par un noyau.

**Recombinaison radiative** : émission de photons lors de la recombinaison de radicaux.

**Désexcitation radiative** : une espèce électroniquement excitée peut se désexciter en émettant un photon, dont l'énergie correspond à la différence d'énergie entre le niveau de départ et le niveau final. Le niveau fondamental est en général noté X, et les niveaux électroniquement excités A, B, C, etc.

espèces ionisées n'est pas observée. Ceci ne signifie pas qu'elles ne peuvent pas se former, mais vraisemblablement qu'elles sont désactivées par les molécules d'eau présentes en grande quantité dans les bulles [4]. D'autres émissions sont visibles, indiquant elles aussi clairement la formation d'un plasma, qui plus est hors d'équilibre thermique. Ainsi, le spectre de sonoluminescence de l'eau pure sous atmosphère de gaz rare présente deux transitions électroniques du radical OH : OH(A-X) et OH(C-A) (figure 1a) [5]. Le mécanisme de formation de l'état excité OH(C) le plus probable passe par l'excitation d'une molécule d'eau par impact électronique. Pour former OH(C), cette molécule d'eau doit posséder une énergie d'au moins 16,1 eV. Traduite en température, cette énergie correspond à plus de 180 000 K ; on comprend là l'importance de la notion de plasma « hors d'équilibre », où un système ne peut être décrit par une unique température,

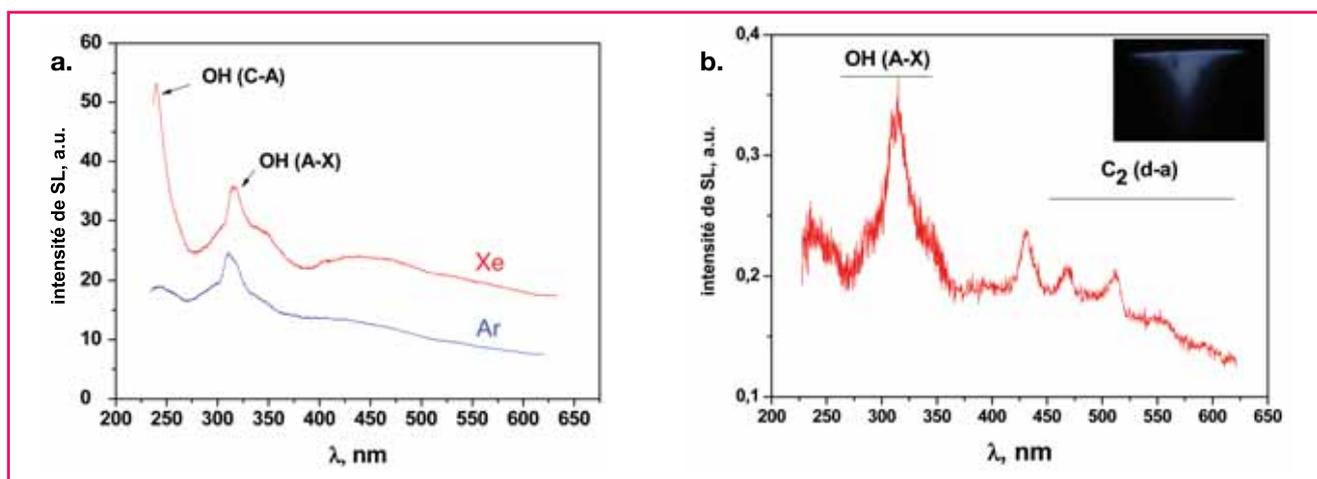


Figure 1 - a) Spectres de sonoluminescence de l'eau pure sous argon ou xénon à 200 kHz ( $0,17 \text{ W}\cdot\text{mL}^{-1}$ ,  $11 \text{ }^\circ\text{C}$  ; les durées d'acquisition des spectres ont été adaptées de manière à obtenir des intensités similaires). b) Spectres de sonoluminescence d'une solution aqueuse de *tert*-butanol à  $2\cdot 10^{-3} \text{ M}$  sous argon à 204 kHz ( $0,13 \text{ W}\cdot\text{mL}^{-1}$ ,  $5 \text{ }^\circ\text{C}$ ) (en insert : photographie de l'émission de sonoluminescence de  $\text{C}_2^*$  à 20 kHz sous xénon).

mais où à différentes espèces et différents degrés de liberté correspondent différentes températures.

Une autre illustration de la nature hors d'équilibre du plasma sonochimique est la répartition des populations relatives des niveaux vibrationnels excités de OH(A) : les niveaux plus élevés sont surpeuplés, vraisemblablement par pompage vibrationnel connu sous le nom d'« effet Treanor » [6]. Il est à noter que l'intensité de l'émission de OH(C-A) ainsi que la surpopulation des niveaux vibrationnels excités de OH(A) augmentent lorsque l'on passe de l'argon au xénon. Ceci s'explique par le potentiel d'ionisation plus faible du xénon, qui induit une température des électrons du plasma plus élevée.

Si les émissions du radical OH indiquent indubitablement la formation d'un plasma hors d'équilibre même en solution aqueuse, elles ne permettent pas de quantifier les conditions atteintes dans les bulles en présence de composés organiques. Pour ce faire, d'autres sondes spectroscopiques peuvent être employées afin d'estimer les pressions et températures caractéristiques du plasma sonochimique. Par exemple, en présence de *tert*-butanol en solution aqueuse (figure 1b), les bandes de Swan de  $\text{C}_2^*$  (d-a) sont clairement visibles sur le spectre de sonoluminescence. L'ajustement du spectre à l'aide d'une simulation (fit) indique là aussi l'absence d'équilibre thermique dans les bulles de cavitation [7], ici *via* l'absence d'égalité entre les températures caractéristiques de l'espèce excitée  $\text{C}_2^*$  :  $T_v > T_r$ , avec  $T_v$  la température vibrationnelle de  $\text{C}_2^*$  et  $T_r$  sa température rotationnelle.

## Sonocatalyse

Les traitements ultrasonores sont compatibles avec une large gamme de conditions expérimentales et peuvent être réalisés à température ambiante. La sonochimie apparaît ainsi particulièrement attractive pour la préparation de nanomatériaux, tout en respectant les principes de la chimie verte [8]. Différentes études ont pu mettre en évidence la réduction sonochimique de métaux nobles par l'hydrogène formé au cours de la sonolyse de l'eau à température ambiante, menant ainsi à la formation de nanoparticules monodispersées [8-9]. Cette approche peut également être considérée en milieu hétérogène en présence de différents types de supports comme des oxydes métalliques, des semi-conducteurs ou

bien des matériaux thermosensibles afin d'élaborer des matériaux catalytiques à designs originaux [9].

En effet, en catalyse hétérogène, il est primordial de pouvoir contrôler les propriétés des sites actifs ainsi que leurs accessibilités aux espèces réactives [10]. Ceci est d'autant plus important lors de l'utilisation de métaux nobles supportés où la bonne dispersion du métal au sein de la matrice conditionne l'efficacité ainsi que la pérennité du catalyseur. Une des stratégies permettant de contrôler à la fois la porosité du support et la dispersion sélective de la phase active est d'utiliser des agents porogènes, comme par exemple des sphères de polymères.

Néanmoins, l'utilisation de ce type de matériaux thermosensibles nécessite certaines précautions expérimentales dans la mesure où les techniques classiques de préparation de catalyseurs par imprégnation et réduction du sel métallique sous flux d'hydrogène en température ne peuvent être considérées. Ainsi, grâce à l'utilisation des ultrasons de fréquence comprise entre 20 et 200 kHz, il est possible d'effectuer en quelques heures la réduction sonochimique des ions Pt(II) sous atmosphère d'argon à température ambiante en présence d'une suspension de billes de polystyrène de taille contrôlée de l'ordre de 100 nm. La réduction du métal noble est assurée par les espèces réactives formées au cours du phénomène de cavitation acoustique sans avoir recours à l'ajout de produits chimiques supplémentaires dans le milieu réactionnel.

Ainsi, des particules de platine de l'ordre de 2 à 3 nm peuvent être déposées de façon homogène sur les sphères de latex tout en évitant la formation d'agrégats. Notons également que grâce à ce protocole, aucune modification notable de la stabilité de la suspension de latex ni de la morphologie des particules de polystyrène n'est décelée. Une matrice de silice peut être ensuite élaborée par voie sol-gel autour des billes de polymère à partir d'orthosilicate de tétraéthyle (TEOS) dans des conditions spécifiques, afin de contrôler la micro- et mésoporosité des parois du support. Les particules de polymère jouent ici le rôle de vecteur de métal noble, mais également celui d'agent sacrificiel afin de créer la macroporosité souhaitée dans la matrice. En effet, après une étape de calcination à  $450 \text{ }^\circ\text{C}$ , il est possible de retirer les billes de polystyrène et de déposer de manière sélective et homogène le métal ( $\sim 1 \text{ } \%$  massique) sur la surface interne

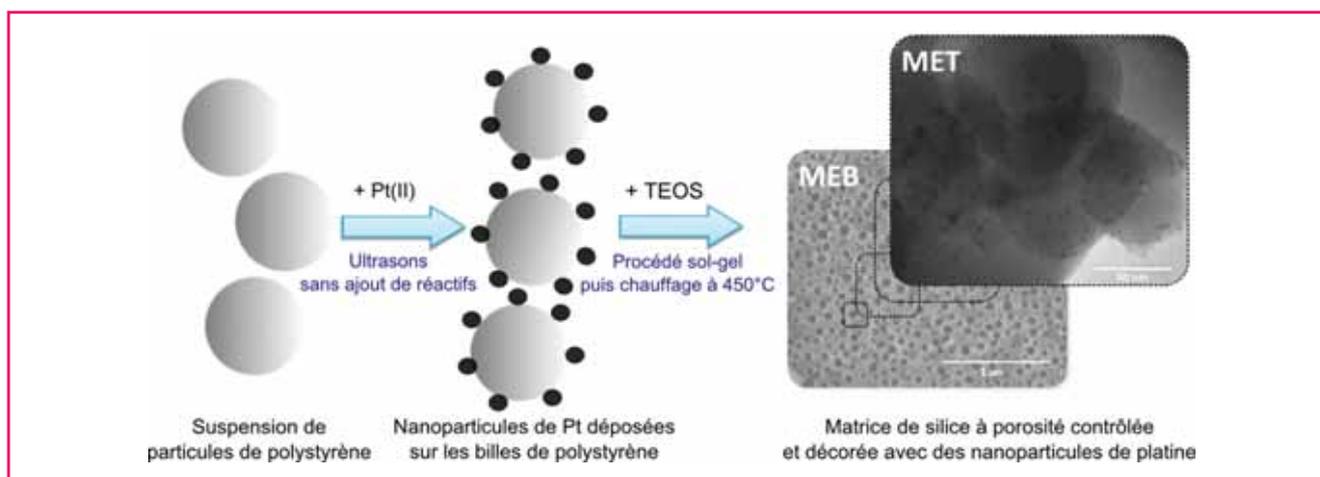


Figure 2 - Représentation schématique du dépôt des nanoparticules de platine sur des sphères de polystyrène sous irradiation ultrasonore suivi de leur transfert au sein des pores d'une matrice de silice. Les échelles des analyses par microscopie électronique en transmission (MET) et à balayage (MEB) sont respectivement de 50 nm et 1  $\mu\text{m}$ .

des macropores, comme indiqué dans la figure 2. Des matrices à porosité hiérarchique et de surface spécifique supérieure à  $600 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  peuvent ainsi être élaborées.

Au final, cette approche novatrice, pouvant être transposée à d'autres types de catalyseurs, permet de contrôler la porosité de la matrice, mais également d'assurer une dispersion efficace de la phase active au sein du matériau support, limitant ainsi les risques de vieillissement du catalyseur.

### Cavitation à l'interface solide-liquide

À proximité de surfaces solides étendues (*i.e.* dont la taille est supérieure à celles des bulles au moment de leur implosion), les bulles de cavitation sont susceptibles d'imploser asymétriquement et de donner ainsi naissance à des micro-jets de liquides venant frapper les surfaces solides avec une forte vitesse ( $\sim 150 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  à 20 kHz). Combinés aux ondes de chocs résultant de l'implosion sphérique de bulles plus éloignées, ceux-ci peuvent mener à des phénomènes tels que l'érosion de surface, la fracturation de grains, l'augmentation du transfert de masse, ou encore la diminution des couches de diffusion. La surface de matériaux peu réactifs, ou habituellement stables dans les milieux considérés, peut alors être activée, exacerbant par ailleurs leur réactivité, par exemple par dépassivation, création de défauts ou augmentation des surfaces spécifiques.

La figure 3a présente à l'échelle macroscopique les effets de la cavitation acoustique observés sur une surface de verre de silice traitée à 20 kHz pendant 180 min dans l'eau pure (sous argon) [11]. Parmi les paramètres étudiés, cette érosion importante de la surface s'avère être fortement dépendante de la distance échantillon-sonotrode, de l'intensité du champ ultrasonore, ainsi que du temps de sonolyse. À l'échelle microscopique, il a pu être montré que l'implosion des bulles de cavitation conduit à la génération de défauts de surface se présentant sous la forme de cavités de 1-2  $\mu\text{m}$  de diamètre combinées à des fissures. Ces défauts s'accumulent pendant une première étape d'incubation et peuvent agir comme sites de nucléation pour la génération de nouvelles bulles de cavitation avant de conduire à une seconde étape permettant d'accélérer significativement le phénomène d'érosion de surface. Parallèlement, les éléments constituant le verre tels que Si, Al et Na ont pu être dosés en solution par spectroscopie d'émission atomique au cours de

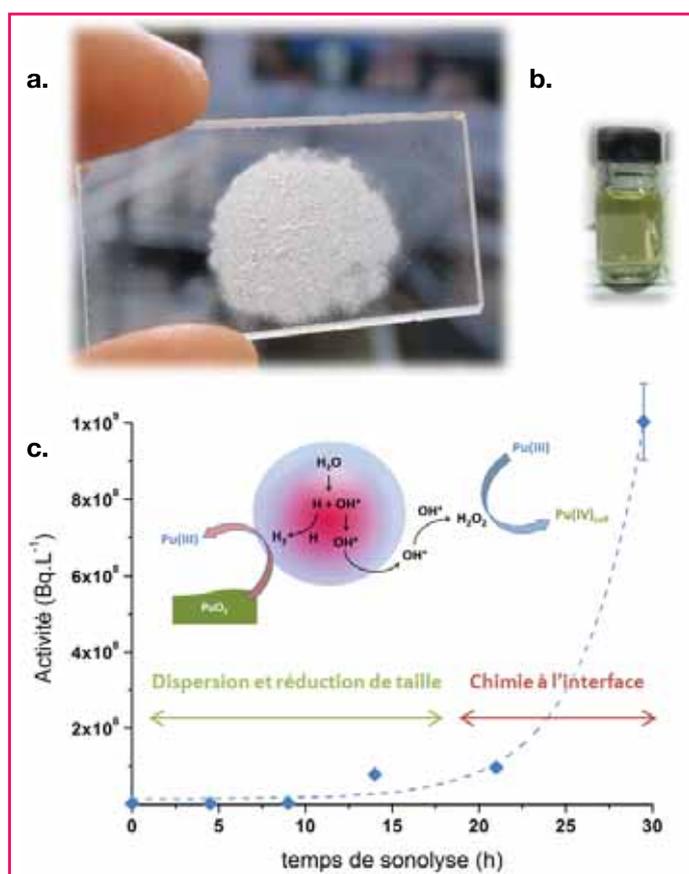


Figure 3 - a) Surface de verre de silice traitée à 20 kHz pendant 180 min (Ar,  $49 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ). b) Suspension colloïdale de Pu-239 obtenue par sonolyse de  $\text{PuO}_2$  dans l'eau pure après centrifugation (Ar/CO, 200 mg, 50 mL). c) Suivi de l'activité  $\alpha$  de la solution colloïdale de Pu en fonction du temps de sonolyse (insert : schéma représentant le mécanisme probable de formation des colloïdes).

la sonolyse (ICP-AES). L'implosion de bulles de cavitation à l'interface bulle-solution permet d'initier non seulement l'érosion mécanique de la surface, mais également la dissolution de ses composants.

De par sa simplicité d'utilisation et d'insertion potentielle dans une étape de procédé industriel, l'apport des ultrasons est aujourd'hui considéré dans le domaine du nucléaire. Entre

autres, le phénomène de cavitation acoustique pourrait contribuer à faciliter la dissolution du combustible nucléaire du futur ou améliorer la décontamination de déchets industriels.

D'un point de vue plus fondamental, de récents résultats ont montré que la sonolyse prolongée de  $\text{PuO}_2$  sous atmosphère d'argon dans l'eau pure peut conduire à la formation de suspensions colloïdales extrêmement stables dans le temps (figure 3b). Parmi les différents oxydes soumis aux ultrasons, seul  $\text{PuO}_2$  présente cette particularité. La figure 3c illustre l'activité  $\alpha$  de la suspension colloïdale mesurée en fonction du temps de sonolyse de  $\text{PuO}_2$ . Bien que la sonolyse prolongée de solides conduise de manière générale à une réduction de taille des grains et particules, l'augmentation exponentielle de la concentration en colloïdes en fonction du temps ne peut être attribuée qu'à une action physique de la cavitation. Les expériences complémentaires réalisées avec  $\text{ThO}_2$  n'ont en effet pas pu conduire à la formation de colloïdes malgré les effets de dispersion importants observés sur les particules de  $\text{ThO}_2$ . Néanmoins, il a pu être constaté que la vitesse de formation des colloïdes de Pu est fortement dépendante de la nature de l'atmosphère gazeuse employée. Sous atmosphère  $\text{Ar/O}_2$ , la formation de suspensions colloïdales de Pu n'a pu être observée. En revanche, la vitesse d'accumulation de colloïdes s'est vue nettement améliorée sous  $\text{Ar/CO}$ .

Ces observations peuvent être attribuées à la génération dans l'eau pure de  $\text{H}_2$  ou de  $\text{H}_2\text{O}_2$  qui permettent d'orienter le caractère oxydant ou réducteur du milieu traité. La formation de colloïdes de Pu semble ainsi être gouvernée par une première étape physique conduisant à la réduction de la taille des particules ainsi qu'à leur dispersion, suivie d'une étape chimique où les produits générés par sonolyse du milieu jouent un rôle primordial. Le mécanisme proposé implique la réduction en surface de  $\text{PuO}_2$  par  $\text{H}_2$  généré par sonolyse du milieu produisant ainsi Pu(III). La ré-oxydation de ce dernier en Pu(IV), connu pour être extrêmement sensible à l'hydrolyse, conduit à la formation de colloïdes (figure 3c, insert). Les suspensions préparées ainsi dans l'eau pure et sans ajout de contre-ions peuvent présenter un intérêt particulier pour l'étude de leur réactivité, ainsi que pour la proposition de modèles prédictifs pour l'industrie nucléaire.

## Conclusion

En résumé, les récentes études menées dans le domaine de la sonoluminescence ont permis d'apporter des preuves solides de la formation d'un plasma hors équilibre au cours du phénomène de cavitation acoustique. En principe, chaque bulle de cavitation peut être considérée comme un microréacteur chimique à plasma générant des processus hautement énergétiques à la température de la solution environnante qui reste proche de l'ambiante. Les particules « chaudes » produites au sein des bulles permettent l'excitation des espèces non volatiles présentes en solution,

augmentant ainsi leurs réactivités chimiques. Les espèces chimiques produites par les bulles de cavitation peuvent être utilisées pour la synthèse de nanoparticules métalliques sans ajout d'agents structurants ou de réactifs complémentaires. Dans les systèmes hétérogènes solide/liquide, il apparaît au final que l'efficacité des procédés sonochimiques est conditionnée à la fois par les effets mécaniques et par les effets chimiques des ultrasons de puissance.

## Références

- [1] Pflieger R., Chave T., Virost M., Nikitenko S.I., La sonochimie, une chimie sans réactifs, *L'Act. Chim.*, **2015**, 397-398, p. 136.
- [2] Flannigan D.J., Suslick K.S., Plasma formation and temperature measurement during single-bubble cavitation, *Nature*, **2005**, 434, p. 52.
- [3] Flannigan D.J., Suslick K.S., Plasma line emission during single-bubble cavitation, *Phys. Rev. Lett.*, **2005**, 95, p. 044301.
- [4] Ouerhani T., Pflieger R., Ben Messaoud W., Nikitenko S.I., Spectroscopy of sonoluminescence and sonochemistry in water saturated with  $\text{N}_2\text{-Ar}$  mixtures, *J. Phys. Chem. B*, **2015**, 119, p. 15885.
- [5] Pflieger R., Brau H.P., Nikitenko S.I., Sonoluminescence from  $\text{OH}(\text{C}^2\Sigma^+)$  and  $\text{OH}(\text{A}^2\Sigma^+)$  radicals in water: evidence for plasma formation during multibubble cavitation, *Chem. Europ. J.*, **2010**, 16, p. 11801.
- [6] Ndiaye A.A., Pflieger R., Siboulet B., Molina J., Dufreche J.-F., Nikitenko S.I., Nonequilibrium vibrational excitation of OH radicals generated during multibubble cavitation in water, *J. Phys. Chem. A*, **2012**, 116, p. 4860.
- [7] Pflieger R., Ndiaye A.A., Chave T., Nikitenko S.I., Influence of ultrasonic frequency on swan band sonoluminescence and sonochemical activity in aqueous *tert*-butyl alcohol solutions, *J. Phys. Chem. B*, **2015**, 119, p. 284.
- [8] Bang J.H., Suslick K.S., Applications of ultrasound to the synthesis of nanostructured materials, *Adv. Mater.*, **2010**, 22, p. 1039.
- [9] Chave T., Grunenwald A., Ayrat A., Lacroix-Desmazes P., Nikitenko S.I., Sonochemical deposition of platinum nanoparticles on polymer beads and their transfer on the pore surface of a silica matrix, *J. Colloid Interf. Sci.*, **2013**, 395, p. 81.
- [10] *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp (eds), Wiley-VCH, **1997**.
- [11] Virost M., Chave T., Nikitenko S.I., Shchukin D.G., Zemb T., Möhwald H., Acoustic cavitation at the water-glass interface, *J. Phys. Chem. C*, **2010**, 114, p. 13083.



S. Nikitenko



T. Chave



R. Pflieger



M. Virost

**Sergueï Nikitenko** (auteur correspondant) est directeur de recherche au CNRS, **Tony Chave**, chercheur CNRS, **Rachel Pflieger** et **Matthieu Virost**, chercheurs CEA/DEN, à l'Institut de Chimie Séparative de Marcoule\*.

\* Institut de Chimie Séparative de Marcoule (ICSM), UMR 5257 CNRS/CEA/UM/ENCSM, Site de Marcoule, BP 17171, F-30207 Bagnols-sur-Cèze. Courriel : serguei.nikitenko@cea.fr

# Sonochimie organique : en chimie verte, ça pétille !

Micheline Draye et Nathalie Kardos

- Résumé** En chimie organique, lorsqu'un mélange réactionnel est soumis aux ultrasons, les effets observés sont qualifiés de vraie ou de fausse sonochimie. Cet article décrit, à travers quelques exemples choisis de la littérature, l'incidence de la cavitation acoustique sur des réactions de chimie organique en termes d'effets physiques et/ou chimiques des ultrasons et leur utilisation en chimie verte. Ainsi, de l'hydrolyse de nitriles à la valorisation de la lignine en passant par l'oxydation et la métathèse d'oléfines, les ultrasons prouvent ici toute leur versatilité.
- Mots-clés** **Sonochimie organique, chimie verte, ultrasons, catalyse, activation.**
- Abstract** **Organic sonochemistry: in green chemistry, it sparkles!**  
In organic chemistry, when a reaction mixture is subjected to ultrasound, the observed effects are referred as true or false sonochemistry. This article describes, through some selected examples from the literature, the incidence of acoustic cavitation on organic chemistry reactions in terms of physical and/or chemical effects of ultrasound, and their use for green chemistry. Thus, from the hydrolysis of nitriles to the valorization of lignin, passing through the oxidation and the metathesis of olefins, ultrasound prove here all their versatility.
- Keywords** **Organic sonochemistry, green chemistry, ultrasound, catalysis, activation.**

La chimie organique est née de la mutation de la chimie végétale et animale orchestrée par des chimistes et des pharmaciens, illustres ou non, des XVIII<sup>e</sup> et XIX<sup>e</sup> siècles [1]. Le développement de la chimie, et notamment de la chimie organique, a profondément marqué le XX<sup>e</sup> siècle, que ce soit dans le secteur de la santé pour la production de médicaments, les secteurs des parfums et de la cosmétique, celui de l'habillement pour la fabrication de colorants et de textiles synthétiques, etc. Bien qu'à l'origine d'importantes améliorations des conditions de vie de la population, l'image de la chimie s'est progressivement ternie à ses yeux suite à un certain nombre d'incidents ou d'accidents aux conséquences écologiques et/ou humaines lourdes. C'est d'une prise de conscience, au niveau global, de l'impact des activités humaines sur l'environnement qu'est né le néologisme de durabilité [2].

Dans ce contexte, des travaux décrits dans la littérature montrent que l'utilisation de la sonochimie permet de limiter ou de s'affranchir de l'ajout de réactifs pour la synthèse de nanomatériaux [3], ou encore pour la génération de dichlorocarbène [4]. En effet, l'action des ultrasons, générés par un simple bac de nettoyage, sur un système biphasique NaOH/CHCl<sub>3</sub> conduit à la formation de dichlorocarbène qui s'additionne rapidement aux alcènes pour donner les dichlorocyclopropanes correspondants avec d'excellents rendements (60 à 99 %). Cette réaction, qui normalement nécessite l'utilisation d'un catalyseur par transfert de phase, est réalisée à partir d'un mélange soude solide/alcène dissous dans du chloroforme, placé sous agitation mécanique et irradié par les ultrasons. Si les rendements sont comparables à ceux observés en présence d'un catalyseur par transfert de phase, la procédure est grandement simplifiée sous ultrasons et permet de se passer d'un tel composé.

La sonochimie en milieu homogène, quant à elle, n'a connu qu'un faible succès durant de nombreuses années.

En effet, les résultats des premiers travaux, réalisés principalement en milieux aqueux, se trouvaient décevants en termes de rendements et de sélectivités, sans interprétation rationnelle. En revanche, les effets mécaniques de la cavitation en système biphasique étant plus faciles à appréhender, de nombreux auteurs n'ont pas pris en compte les réactions en solution, considérant alors la sonochimie comme une technique d'agitation très efficace pour la chimie hétérogène. C'est alors que, pour expliquer les différents effets qui sont observés, les réactions sonochimiques ont été classées en trois catégories distinctes, également appelées « types », donnant lieu à ce que Jean-Louis Luche a qualifié de *vraie* ou de *fausse sonochimie*.

## La vraie sonochimie

Il s'agit de réactions en milieu homogène dites de type I parce qu'elles ont lieu à proximité d'une bulle de cavitation au moment de son implosion et qu'elles profitent des conditions de température et de pression extrêmes qui y règnent (théorie du point chaud). Ces conditions extrêmes sont à l'origine de radicaux libres très réactifs et peuvent influencer sur le mécanisme réactionnel.

Mais il s'agit également de réactions en milieu hétérogène dites de type III parce qu'elles donnent lieu à des phénomènes de transferts monoélectroniques. Ces réactions, qualifiées d'ambivalentes, bénéficient des effets chimiques et physiques des ultrasons, même s'il est souvent difficile de déterminer l'effet réel de ces derniers.

Dans ce contexte, l'influence très positive des ultrasons dans l'hydrolyse de nitriles en acides carboxyliques a été observée à travers l'étude des principaux paramètres de sa réaction : pH, milieu d'hydrolyse, temps de réaction et technique d'activation (chauffage dans un bain d'huile et agitation mécanique, ou utilisation des ultrasons). En effet, la

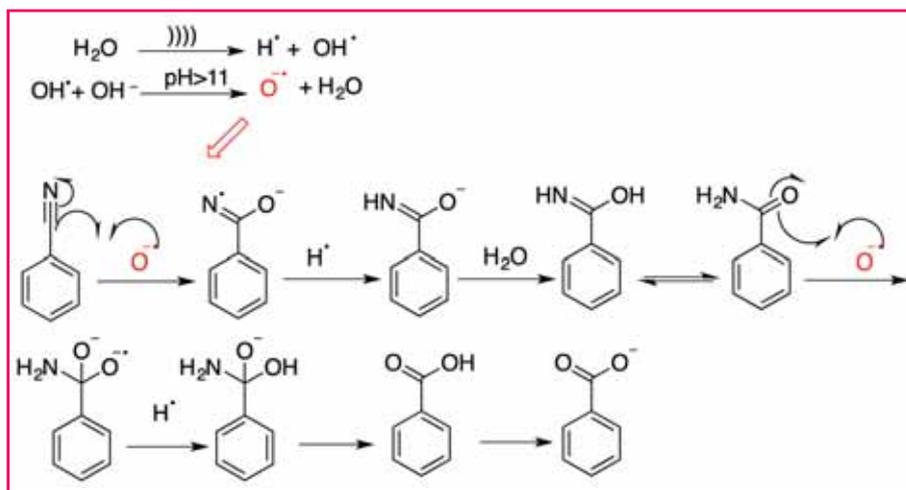


Figure 1 - Mécanisme d'oxydation du benzonitrile sous ultrasons en milieu basique (d'après [5]). ))) : irradiation ultrasonore.

vitesses d'hydrolyse augmente considérablement sous ultrasons lorsque la réaction est effectuée en conditions très basiques (pH > 11). Les rendements élevés ainsi que la cinétique rapide observés ne se justifient pas uniquement par les effets mécaniques des ultrasons. Mais sur la base des études cinétiques extraites de la littérature, un mécanisme radicalaire a pu être proposé, impliquant le radical  $O^{\bullet-}$  formé par sonolyse de l'eau dans les conditions basiques utilisées [5] (figure 1). Dans ce cas, l'utilisation des ultrasons conduit à l'obtention sélective de 95 % d'acide benzoïque en moins de 45 minutes.

De manière identique, l'efficacité des ultrasons a été évaluée pour la dépolymérisation de la lignine en vue de la production de molécules aromatiques fonctionnalisées à haute valeur ajoutée [6].

Cette étude montre que la dépolymérisation de la lignine en présence de  $H_2O_2$  et  $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$  dans un mélange acétone/eau (1/1) et à basse température (45 °C) génère principalement quatre monomères : la vanilline, l'acétovanillone, l'acide vanillique et le guaiacol. Dans ces conditions opératoires oxydantes, l'utilisation des ultrasons n'améliore

pas la dépolymérisation de la lignine mais conduit au contraire à une diminution de la concentration en monomères. De plus, en association avec le peroxyde d'hydrogène, les ultrasons ont un effet encore plus prononcé du fait des conditions d'oxydation plus fortes dues à l'oxydant. Trois effets connus de l'action des ultrasons sur la lignine sont : l'augmentation de la concentration en fonctions acide carboxylique, la fragmentation de la lignine et sa polymérisation.

Des analyses IRTF et un dosage quantitatif des fonctions acide carboxylique, phénolique et hydroxyle nous permettent de vérifier que l'oxydation de la lignine conduit à la formation de fonctions acide carboxylique et éther aromatique dont les concentrations augmentent lorsque les ultrasons sont utilisés, et à une diminution

de la concentration en alcools aliphatiques et en fonctions phénol. La diminution de la concentration en monomères est quand à elle expliquée par des réactions de recombinaisons des monomères en oligomères, polymères et en lignine de plus haut poids moléculaire. L'utilisation des ultrasons favorise ces phénomènes, probablement intensifiés par les radicaux hydroxyle ( $OH^\bullet$ ) et superoxyde ( $HO_2^{\bullet-}$ ) générés durant le phénomène de cavitation et en concentrations encore plus importantes en présence de peroxyde d'hydrogène. Un mécanisme de scissions/recombinaisons pour l'oxydation de la lignine par le système  $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O/H_2O_2$  a été proposé (figure 2). Dans les conditions décrites, les ultrasons ne favorisent pas la dépolymérisation de la lignine, mais plutôt sa réticulation en composé tridimensionnel valorisable pour la fabrication de microcapsules par exemple [7].

### La fausse sonochimie

Il s'agit de réactions en milieu hétérogène dites de type II parce qu'elles ne tirent avantage que des effets physiques des ultrasons en termes de microémulsion, de transfert de

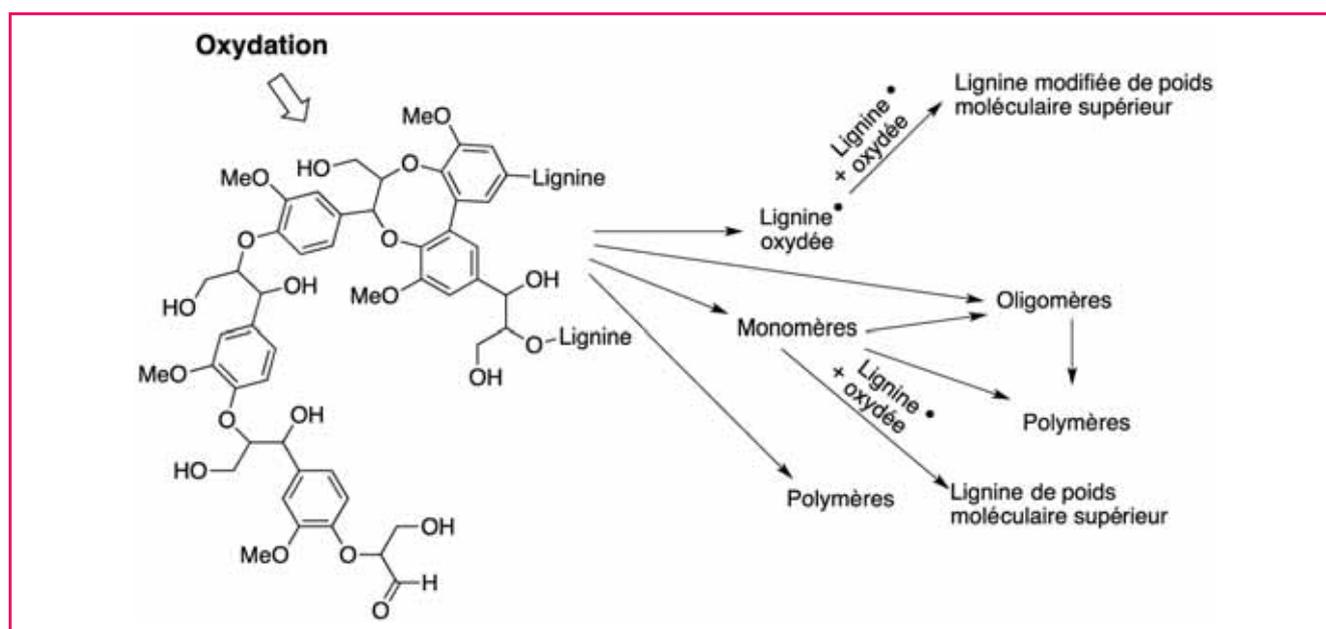


Figure 2 - Mécanisme de scissions/recombinaisons pour l'oxydation de la lignine par le système  $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O/H_2O_2$  sous ultrasons.

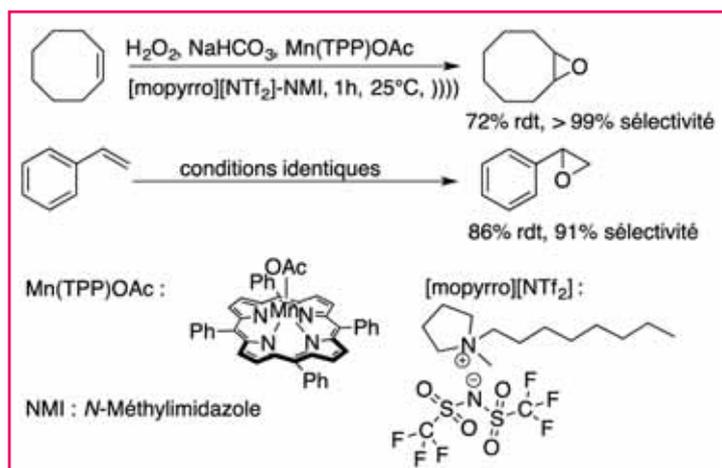


Figure 3 - Époxydation d'oléfines assistée par ultrasons, catalysée par Mn(TPP)OAc en milieu liquide ionique [mopyrro][NTf<sub>2</sub>] (d'après [8]).

masse ou de réduction de taille de particule. Les intermédiaires chimiques ne sont pas issus de la cavitation et il n'est observé aucune modification du mécanisme réactionnel.

Ce phénomène a été observé pour l'époxydation d'oléfines en milieu hétérogène [8]. En effet, lorsque le système oxydant « vert » NaHCO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (formation *in situ* de peroxy-monocarbonate) est combiné aux ultrasons, en présence de catalyseur Mn(TPP)OAc et en milieu hétérogène eau/liquide ionique hydrophobe [MOPyrrro][NTf<sub>2</sub>], des oléfines telles que le cyclooctène et le styrène sont époxydées avec d'excellents rendements et sélectivité (72 et 86 % de rendement, 100 % de sélectivité) (figure 3).

Dans l'acétonitrile, solvant organique volatil, et en conditions silencieuses, le complexe métallique ne joue aucun rôle dans l'époxydation du cyclooctène car l'espèce active oxydante est l'ion peroxy-monocarbonate produit par le système BAP ; les rendements observés sont donc comparables avec et sans catalyseur. Si ce système est soumis aux ultrasons, le mécanisme est différent et met probablement en jeu un oxydant intermédiaire de type oxomanganyle formé *via* la porphyrine de manganèse.

Cette hypothèse est renforcée par les résultats obtenus dans le MOPyrrroNTf<sub>2</sub>, liquide ionique hydrophobe utilisé comme solvant. En effet, sous activation ultrasonore, l'époxydation ne se produit pas dans les conditions du système BAP, mettant ainsi en valeur le rôle essentiel joué par la métalloporphyrine et celui des ultrasons qui influencent considérablement le processus d'oxydation. D'autre part, la microémulsion créée par les ultrasons augmente la surface d'échange et permet d'accélérer la réaction sans dégradation du catalyseur alors immobilisé dans le liquide ionique. L'utilisation d'une porphyrine enrichie en électrons telle que la Mn(TNO<sub>2</sub>PP)OAc conduit à d'excellents résultats, notamment pour l' $\alpha$ -pinène dont la double liaison trisubstituée est époxydée avec des rendements pouvant atteindre plus de 70 %.

La réaction d'époxydation ensuite testée en synthèse énantiosélective avec une porphyrine chirale (figure 4) [9] remplaçant la TPP dans l'oxydation du styrène conduit à l'obtention de l'oxyde de (S)-styrène avec 16 % de rendement et 40 % d'excès énantiomérique après 5 minutes de sonication, confirmant ainsi le mécanisme proposé.

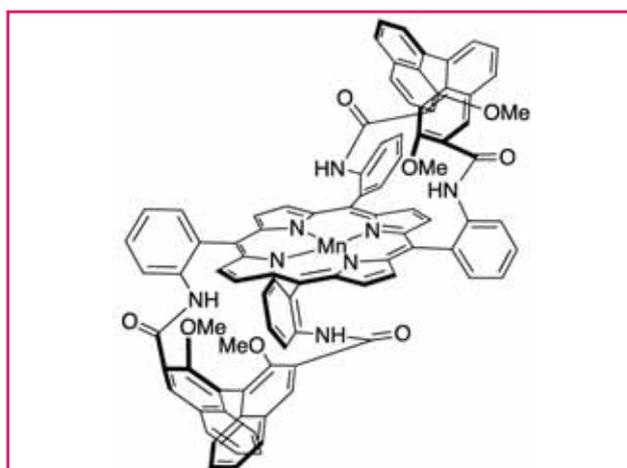


Figure 4 - Complexe chirale de Mn-porphyrine  $\alpha\beta\beta$  bisbinaphthyle (d'après [9]).

Ce travail a été complété par une étude de l'impact des ultrasons sur le [MOPyrrro][NTf<sub>2</sub>] [10] qui a montré la très grande stabilité de ce liquide ionique. Et pour la première fois, certains paramètres caractéristiques de la sonochimie ont été déterminés afin de mieux comprendre la combinaison puissante que les liquides ioniques et les ultrasons peuvent constituer en synthèse organique verte.

L'efficacité des ultrasons comme technique d'émulsification a été mise en évidence lors de la synthèse one-pot sans catalyseur et sans solvant de nouveaux  $\alpha$ -sulfamidophosphonates, dérivés sulfonamides qui possèdent des propriétés intéressantes en tant qu'inhibiteurs de protéase VIH [11]. Un mélange benzaldéhyde, sulfonamide, trialkylphosphite soumis aux ultrasons à une fréquence de 40 kHz conduit en 2 à 3 heures à l' $\alpha$ -sulfamidophosphonate correspondant avec un excellent rendement (figure 5). En l'absence d'ultrasons et au bout de 5 heures d'agitation, la réaction n'a toujours pas eu lieu, mettant en valeur le rôle essentiel des ultrasons. Ces résultats remarquables ont encouragé les auteurs à élargir leur étude à des amines aromatiques primaires et secondaires, aliphatiques cycliques et acycliques.

Outre celui de conduire à d'excellents rendements, cette méthode offre l'avantage d'une procédure expérimentale très simple à mettre en œuvre.

Les ultrasons sont connus pour activer la réactivité des catalyseurs et favoriser le dégazage des solutions. Dans ce contexte, la synthèse *via* une simple métathèse croisée de nucléosides phosphonates acycliques antiviraux conduit à de faibles rendements, en partie à cause de la faible réactivité du catalyseur. Ainsi, l'utilisation des ultrasons lors de la métathèse croisée d'oléfines offre une voie d'accès aisée à ces dérivés alcényles de nucléosides phosphonates trisubstitués [12], *via* l'activation du catalyseur et l'amélioration de la durée de vie de l'espèce active dans le milieu réactionnel.

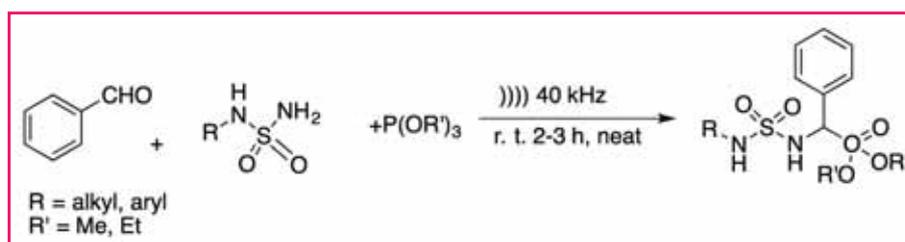
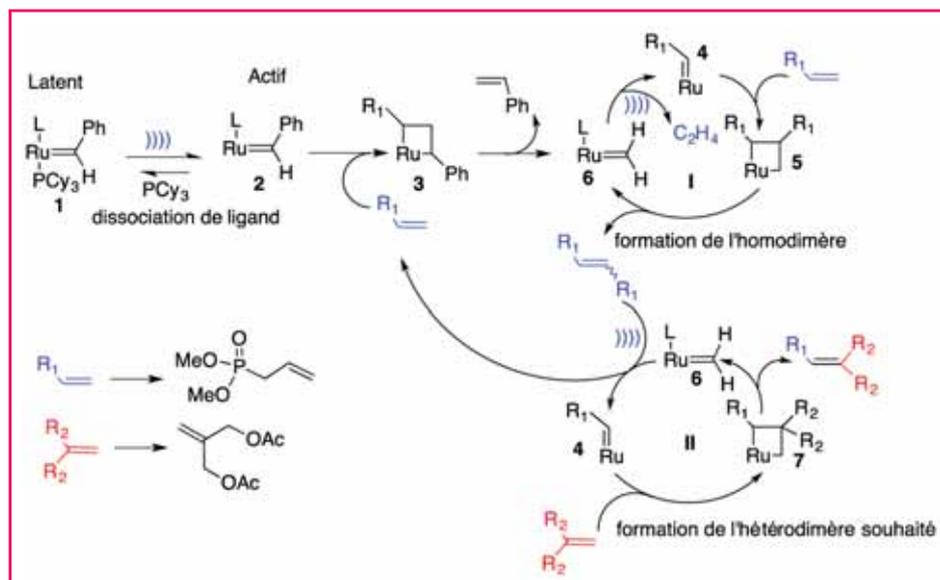


Figure 5 - Synthèse one-pot de sulfonamides sous irradiation ultrasonore (d'après [11]).



## Références

- [1] Tomic S., *Aux origines de la chimie organique : Méthodes et pratiques des pharmaciens et des chimistes (1785-1835)*, Presses Universitaires de Rennes, Carnot, 2011.
- [2] Anastas P.T., Warner J.C., *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, 1998, p. 30.
- [3] Chave T., Navarro N., Nitsche S., Nikitenko S., Mechanism of Pt<sup>IV</sup> sonochemical reduction in formic acid media and pure water, *Chem. Eur. J.*, 2012, 18, p. 3879.
- [4] Regen S.L., Singh A., Biphasic sonochemistry: convenient generation of dichlorocarbene, *J. Org. Chem.*, 1982, 47, p. 1587.
- [5] Lignier P., Estager J., Kardos N., Gravouil L., Gazza J., Naffrechoux E., Draye M., Swift and efficient sono-hydrolysis of nitriles to carboxylic acids under basic condition: role of the oxide anion radical in the hydrolysis mechanism, *Ultrason. Sonochem.*, 2011, 18, p. 28.
- [6] Napoly F., Kardos N., Jean-Gérard L., Goux-Henry C., Andrioletti B., Draye M., Swift and efficient sonochemical reduction of lignin into microcapsules for storage and delivery of hydrophobic molecules, *Biomacromolecules*, 2014, 15, p. 1634.
- [7] Tortora M., Cavalieri F., Mosesso P., Ciaffardini F., Melone F., Crestini C., Ultrasound driven assembly of lignin into microcapsules for storage and delivery of hydrophobic molecules, *Biomacromolecules*, 2014, 15, p. 1634.
- [8] Chatel G., Goux-Henry C., Kardos N., Suptil J., Andrioletti B., Draye M., Ultrasound and ionic liquid: an efficient combination to tune the mechanism of alkenes epoxidation, *Ultrason. Sonochem.*, 2012, 19, p. 390.
- [9] Chatel G., Goux-Henry C., Mirabaud A., Rossi T., Kardos N., Andrioletti B., Draye M., H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/NaHCO<sub>3</sub> mediated enantioselective epoxidation of olefins in NTf<sub>2</sub> based ionic liquids and under ultrasound, *J. Catal.*, 2012, 291, p. 127.
- [10] Chatel G., Pflieger R., Naffrechoux E., Nikitenko S.I., Suptil J., Goux-Henry C., Kardos N., Andrioletti B., Draye M., Hydrophobic bis(trifluoromethylsulfonyl)imide based ionic liquids pyrolysis: through the window of the ultrasonic reactor, *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 2013, 1(1), p. 137.
- [11] Belhani B., Berredjem M., Le Borgne M., Bouazzi Z., Le Breton J., Aouf N.-E., A one-pot three-component synthesis of novel alpha-sulfamidophosphonates under ultrasound irradiation and catalyst-free conditions, *RCS Advances*, 2015, 5, p. 39324.
- [12] Sari O., Hamada M., Roy V., Nolan S.P., Agrofoglio L.A., The preparation of trisubstituted alkenyl nucleoside phosphonates under ultrasound-assisted olefin cross-metathesis, *Org. Lett.*, 2013, 15, p. 4390.

Figure 6 - Mécanisme catalytique de métathèse croisée sous irradiation ultrasonore (d'après [12]).

Un mécanisme catalytique a d'ailleurs été proposé pour cette métathèse croisée d'oléfines (figure 6) dans lequel un effet de dégazage du mélange réactionnel par les ultrasons permet en plus d'éliminer l'éthylène généré pendant la réaction et ainsi d'éviter la régénération de l'oléfine terminale (cycle I). Cette opération est considérée comme essentielle pour l'obtention de taux de conversions élevés. De plus, les ultrasons permettent à l'homodimère peu réactif de conduire à la formation du produit désiré (cycle II) avec des rendements de l'ordre de 90 %.

Ces quelques exemples illustrent bien les principaux effets des ultrasons en synthèse organique. Même s'ils sont encore difficiles à analyser d'un point de vue théorique, il est néanmoins possible de les rationaliser en chimie organique. En effet, alors que les cinétiques de certaines réactions sont augmentées sans modification des produits, d'autres s'accompagnent de phénomènes d'inversion qui mettent en évidence le concours de la cavitation acoustique voire même l'intervention de processus de transferts d'électrons.

Les voies de la sonochimie sont prometteuses et en parfaite adéquation avec les objectifs de la chimie verte ; et bien que tous les composés ainsi produits ne soient pas « effervescents », nous espérons vous avoir convaincus que « la sonochimie organique, ça pétile »... de bulles et de perspectives !



M. Draye

**Micheline Draye** (auteur correspondant) est professeur, et **Nathalie Kardos**, maître de conférences, Laboratoire de Chimie Moléculaire et Environnement, Université Savoie Mont Blanc\*.



N. Kardos

\* Laboratoire de Chimie Moléculaire et Environnement, Université Savoie Mont Blanc, Campus scientifique de Savoie Technolac, F-73376 Le Bourget-du-Lac Cedex.  
Courriels : micheline.draye@univ-smb.fr ; nathalie.kardos@univ-smb.fr

La SCF et L'Actualité Chimique sur Facebook, vous aimez ?  
**Parlez-en autour de vous,  
 et invitez vos amis et collègues à nous rejoindre !**  
<https://www.facebook.com/SocieteChimiqueDeFrance>

# Éco-extraction du végétal intensifiée par ultrasons

Anne-Sylvie Fabiano-Tixier, Natacha Rombaut, Magali Jacotet-Navarro, Antoine Bily et Farid Chemat

**Résumé** La cavitation ultrasonore est connue pour avoir un effet significatif sur de nombreux procédés en industrie agroalimentaire. Cette technique est rapide, de l'ordre de quelques secondes à quelques minutes, avec une reproductibilité élevée. Plusieurs procédés tels que le séchage, la stérilisation, la cuisson et l'extraction ont été appliqués de manière efficace dans l'industrie agroalimentaire. Cet article présente une vue d'ensemble des connaissances actuelles sur l'utilisation des ultrasons dans l'extraction du végétal. Il fournit les bases théoriques nécessaires sur la technique d'extraction ultrasonore, et permet également d'avoir une vision complète d'un point de vue réglementation et durabilité du procédé d'extraction par ultrasons.

**Mots-clés** **Extraction, ultrasons, intensification, durabilité, produits naturels.**

**Abstract** **Green sono extraction of natural products**  
This article presents current knowledge on ultrasound-assisted extraction in food, nutraceuticals, cosmetic, pharmaceutical and bioenergy applications. It provides the necessary theoretical background and some details about extraction by ultrasound, the techniques, the mechanism, and applications from laboratory to industry. All the reported applications have shown that ultrasound-assisted extraction is a green and economically viable alternative to conventional techniques for food and natural products. The main benefits are decrease of extraction and processing time, the amount of energy and solvents used, unit operations, and CO<sub>2</sub> emissions.

**Keywords** **Extraction, ultrasound, intensification, sustainability, natural products.**

## Éco-extraction : définition et principes

Lixiviation, percolation, décoction, infusion, macération, digestion, élution sont autant de termes très anciens qui recouvrent la même opération unitaire : l'extraction solide-liquide. Il s'agit de mettre en contact un solide et un liquide afin de récupérer un ou plusieurs composés solubles contenus dans le solide.

De nos jours, il est devenu difficile de trouver un procédé de fabrication dans l'industrie cosmétique, pharmaceutique, agroalimentaire, de la parfumerie ou bien du textile qui, directement ou indirectement, n'utilise pas l'extraction.

L'éco-extraction est basée sur la découverte et la conception de processus d'extraction qui permettent de réduire la consommation en énergie, tout en utilisant des solvants et des produits renouvelables afin d'assurer une sécurité et une qualité de l'extrait/du produit obtenu [1].

Les six principes de l'éco-extraction (*figure 1*), ou extraction verte de produits naturels, doivent être considérés par l'industrie et les scientifiques comme un guide permettant de développer de nouveaux produits, mais également comme une voie pour créer une ouverture vers le monde de l'innovation non seulement au niveau processus, mais également à tous les niveaux de l'extraction (solide-liquide, liquide-liquide...) [2].

Dans le domaine de l'extraction à l'échelle industrielle, les procédés conventionnels présentent des inconvénients majeurs, comme la récupération insuffisante des extraits, la durée très longue des extractions, accompagnées d'un

chauffage intensif entraînant des consommations énergétiques élevées. Par exemple, les méthodes d'extractions traditionnelles sont connues pour leur forte consommation énergétique. En outre, en raison de la toxicité et du prix de plus en plus élevés des ressources fossiles, le remplacement des solvants d'origine pétrochimique est souhaitable.

Les procédés d'extraction verts visent à se concentrer essentiellement sur l'intensification avec pour objectif des extractions plus rapides, une gestion plus maîtrisée et réfléchie de l'énergie utilisée, une augmentation du transfert de masse et de chaleur, une taille d'équipement plus adaptée ainsi que la réduction des étapes unitaires. L'extraction est particulièrement concernée par les enjeux environnementaux et économiques et le secteur tente aujourd'hui de trouver des solutions afin de réduire les dépenses énergétiques et les rejets tout au long de la chaîne de procédé. En prenant en compte ces considérations, les ultrasons apparaissent comme une alternative prometteuse dans le domaine de l'extraction du végétal [3].

## Applications industrielles de l'extraction assistée par ultrasons

Dans l'industrie agroalimentaire, l'extraction assistée par ultrasons est de plus en plus répandue. Les matrices végétales, comme les graines et les herbes, sont le plus couramment extraites par ce procédé physique. Les composés extraits peuvent être directement utilisés comme des liqueurs ou bien servir d'additifs alimentaires ou cosmétiques (huile

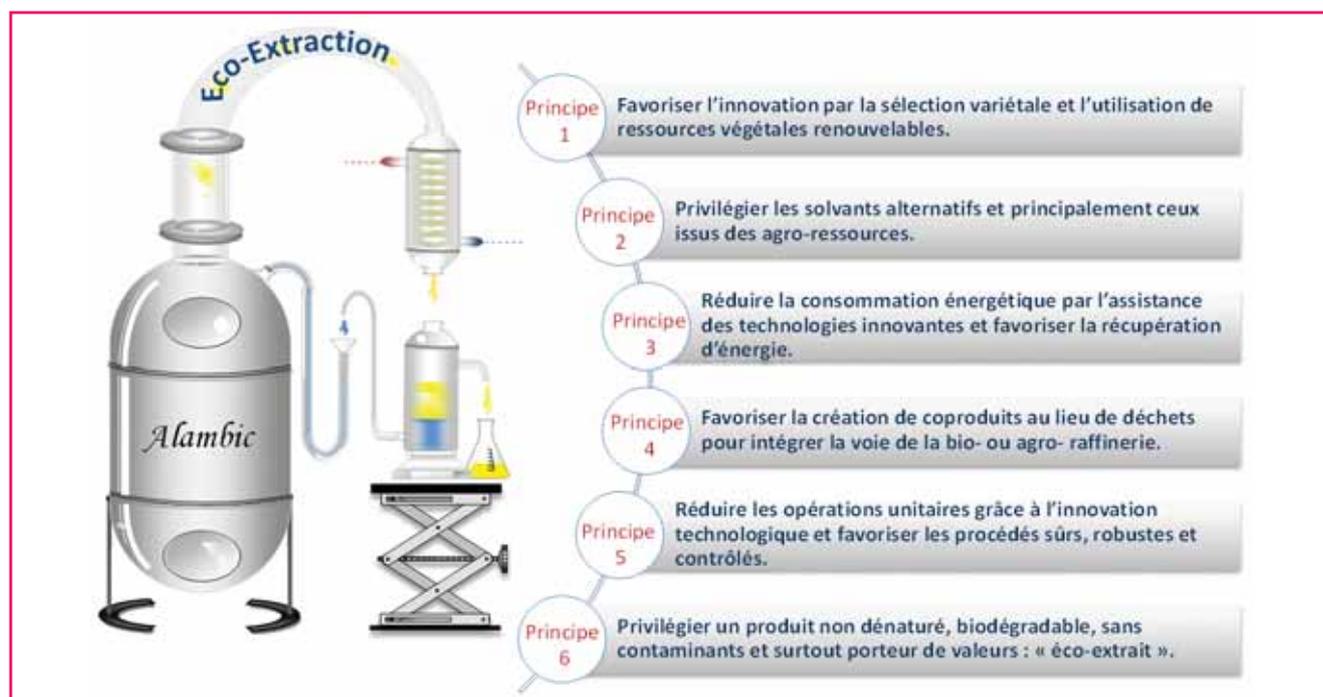


Figure 1 - Les six principes de l'éco-extraction [2].

essentielle ou molécules ayant une activité particulière). À titre indicatif, les applications potentielles des extraits naturels sont présentées dans la *figure 2*.

Les avantages de l'extraction assistée par ultrasons pour l'industrie sont nombreux, en particulier : l'amélioration des taux d'extraction globaux et du rendement, la possibilité d'utiliser moins de solvants, l'utilisation de sources de produits bruts moins coûteuses, l'amélioration de l'extraction de composés sensibles à la chaleur.

Comme exemple d'entreprise utilisant les ultrasons, nous pouvons citer la société italienne GMC (Mariani & Spa), spécialisée dans l'extraction de plantes aromatiques, ou encore la société également italienne Giotti qui utilise les ultrasons

pour l'extraction de produits alimentaires et additifs pharmaceutiques. Ils produisent également des boissons alcoolisées à l'aide d'ultrasons. Il existe bien d'autres exemples et ce qu'il faut retenir, c'est que les applications de la technologie des ultrasons dans l'industrie sont très variées : extraction d'huiles essentielles et d'arômes, d'antioxydants, extraction des huiles et des graisses, mais également des colorants (*figure 3*).

### Les huiles essentielles et arômes

Les arômes et huiles essentielles sont des mélanges complexes de substances volatiles généralement présentes en faibles concentrations dans les matières végétales. Les composés aromatiques sont produits par les plantes comme sous-produits ou encore sous forme de métabolites finaux et stockés dans certains organes de la plante. Ainsi, une grande diversité de plantes peut être utilisée pour produire des complexes aromatiques.

Les techniques d'extraction conventionnelles des huiles essentielles et des arômes présentent d'importants inconvénients, comme de faibles rendements et la formation de coproduits en raison de la faible stabilité des composés ciblés. En ce qui concerne les méthodes de distillation à la vapeur et l'hydrodistillation, la vapeur est percolée à travers un flacon contenant les plantes aromatiques et les senteurs s'évaporent. Les températures élevées et les temps d'extraction prolongés sont susceptibles d'entraîner des modifications chimiques des composés aromatiques et induisent souvent une perte de la plupart des molécules volatiles. En vue d'obtenir des extraits de haute qualité, un grand nombre d'études ont porté sur les avantages de l'extraction assistée par ultrasons, qui offre de meilleurs rendements, réduit le temps et les coûts du procédé et ne détruit pas les composés volatiles. Le tableau de la *figure 4* regroupe quelques exemples de matrices extraites par ultrasons ainsi que les conditions opératoires associées.

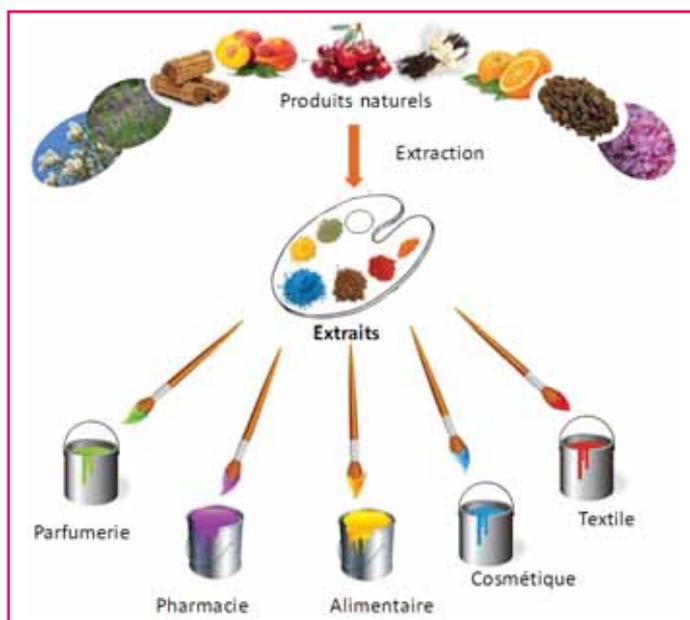


Figure 2 - Domaines d'application des extraits naturels.

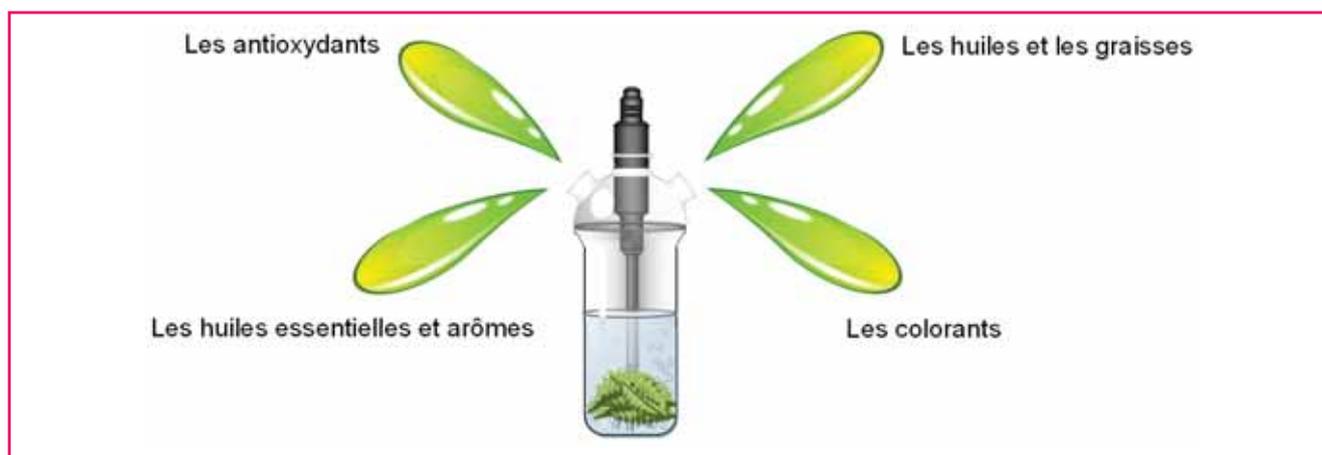


Figure 3 - Applications des ultrasons pour l'extraction d'antioxydants, de composés aromatiques, d'huiles essentielles, de corps gras, ou bien encore de colorant naturel.

	Matrice	Analyte	Conditions d'extraction	Références
Les huiles essentielles et arômes	Graines de carvi	carvone et limonène	US, 20 kHz, 150 W, 20 °C, n-hexane, 60 min	[3]
	Vanille	vaniline	US, 20 kHz, 750 W, 25 °C, Et <sub>2</sub> O, 1 à 2 min	[4]
Les antioxydants	Pommes	polyphénols	US, 20 kHz, 400 W, n-hexane, flux 2,4 mL/min	[5]
	Feuilles de romarin	acide carnosique	US, 40 kHz, 47 °C, EtOH, agitation 45 min	[6-7]
Les huiles et graisses	Graines oléagineuses	graisse	US, 20 kHz, 100 W, 75 °C, n-hexane, longueur de pulsation : 0,5 s	[8]
	Soja	huile	US, 20 kHz, 20-50 W/cm, 25 °C, hexane/isopropanol, agitation : 3 h	[9]
Les colorants	Carottes	caroténoïdes	UAE, 100 W, 20 °C, 180 s, N-N'-diméthylformamide	[10]
	Jus de raisin	anthocyane	UAE, 20 kHz, 45 °C, 120 à 600 s, jus de raisin	[11]

Figure 4 - Exemples d'extractions assistées par ultrasons.

### Les antioxydants

Les antioxydants, très répandus dans le règne végétal, regroupent les vitamines, les oligoéléments et certains micronutriments. Ils ont pour effets communs d'éliminer rapidement les radicaux libres, ce qui inhibe les processus oxydatifs néfastes, tels que les peroxydations de lipides. Ces réactions sont responsables de la dégradation des matrices alimentaires, de l'accumulation de produits toxiques et de composés ayant un arrière-goût. Ainsi, la connaissance des propriétés

et des concentrations des antioxydants dans les produits alimentaires est réellement souhaitable.

Les méthodes d'extraction traditionnelles comme la macération, l'extraction par agitation du mélange, ou le reflux, nécessitent d'importants volumes de solvant et prennent souvent du temps. De plus, ces méthodes nécessitent souvent des conditions drastiques (hautes températures et fortes pressions), ce qui n'est pas pleinement compatible avec l'instabilité chimique générale des puissants antioxydants. Par conséquent, une attention particulière (en termes d'exposition à la lumière, température, pH, etc.) est nécessaire durant

la manipulation afin de prévenir l'oxydation des extraits riches en antioxydants. L'extraction assistée par ultrasons est utilisée en particulier pour l'analyse directe de polyphénols et d'autres antioxydants. La *figure 4* regroupe ces expériences sur diverses matrices. On remarque que dans la grande majorité des cas, les rendements et les temps de manipulation sont améliorés avec l'utilisation de cette technologie.

### Les huiles et graisses

Les lipides sont des composés organiques présents chez les êtres vivants. Ils représentent une source d'énergie pour les cellules animales et végétales. Les lipides des plantes sont constitués d'un mélange complexe de mono-, di- et triglycérides et d'acides gras libres associés avec des constituants mineurs. Différentes études ont été menées sur l'extraction assistée par ultrasons sur plusieurs échantillons alimentaires d'huiles et de graisses.

L'extraction de l'huile contenue dans les graines oléagineuses est difficile. En effet, seuls 75 à 85 % de l'huile présente dans les graines est solubilisée dans le solvant. Le reste de l'huile est lié à la matrice et ne peut être extrait sans traitements additionnels tels que les ultrasons. Une extraction assistée par ultrasons permet d'obtenir des rendements améliorés et des temps d'opération réduits comparativement à la macération conventionnelle (*figure 4*).

### Les colorants

Les couleurs naturelles présentes dans une grande variété de sources végétales, comme les racines, graines, feuilles, fruits et fleurs, sont principalement dues à la présence d'un ou de plusieurs des groupes de composés de couleur (caroténoïdes, bétacyanines, anthocyanes...). L'association de couleurs à certains arômes est répandue, ce qui signifie que la couleur des aliments peut influencer sur la saveur perçue. La demande croissante en colorants alimentaires naturels a conduit les industries agroalimentaires à trouver de nouvelles sources naturelles et de synthèse. L'extraction des couleurs naturelles devient une part importante de la recherche. Ceci atteint aussi, en dehors des industries agroalimentaires, les industries pharmaceutiques et cosmétiques. Là encore, l'utilisation des ultrasons permet de réduire les temps d'extraction tout en augmentant les rendements (*figure 4*).

### Mécanisme d'extraction par ultrasons

À température ambiante, des bulles de vapeur se forment dans le milieu irradié par les ultrasons. La taille de ces bulles augmente jusqu'à atteindre une taille critique puis elles implosent spontanément en créant une zone d'énergie intense. À cet endroit, plusieurs chercheurs ont mesuré des températures de 5 000 °C et des pressions supérieures à 2 000 bar. L'éclatement des bulles de cavitation provoque l'apparition de microjets de solvant dirigés vers la cellule, entraînant une diffusion plus rapide de ce dernier.

L'entrée du solvant dans la cellule provoque le gonflement de cette dernière, ce qui induit un élargissement des pores de la paroi cellulaire et contribue ainsi aux taux de diffusion élevés. Parfois l'augmentation du volume de la cellule provoque l'éclatement de la paroi cellulaire, ce qui contribue à l'enrichissement du solvant en composés. Par conséquent, des rendements plus importants ont été observés pour les extractions assistées par ultrasons



Figure 5 - Extraction des huiles essentielles de feuilles de menthe.

### Coût, investissement et impact environnemental

Alors que l'extraction conventionnelle est réalisée à la température d'ébullition du solvant pendant plusieurs heures, un procédé d'extraction assisté par ultrasons est achevé en 15 à 30 minutes de traitement à température ambiante. Pour un réacteur d'un litre, la consommation énergétique de l'extraction conventionnelle est de 5 kWh alors que l'extraction assistée par ultrasons ne nécessite que 0,25 kWh. Les essais ont été réalisés à l'aide d'un wattmètre à l'entrée du système de chauffage pour l'extraction conventionnelle et à l'entrée du générateur à ultrasons pour l'extraction assistée par ultrasons. Ceci se répercute directement sur l'impact environnemental du procédé. Alors que le procédé d'extraction par ultrasons ne dégage que 200 g de CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère, le procédé conventionnel en rejette plus de 4 000 g. Ceci a été calculé en utilisant la règle qui stipule que pour obtenir 1 kWh d'électricité, il faut brûler du gaz naturel, du pétrole ou du charbon, et il en résulte un dégagement de 800 g de CO<sub>2</sub>. On s'aperçoit de plus que les rendements d'extraction par ultrasons sont supérieurs de 25 à 50 % par rapport aux procédés conventionnels, ce qui réduit de moitié l'impact environnemental (énergie, solvant, rejets) en se référant au rapport du kilogramme d'extrait.

En gardant à l'esprit les six principes de l'éco-extraction, nous pouvons définir l'empreinte d'un procédé utilisant les ultrasons comme technologie innovante et comparer ce dernier à une méthode conventionnelle de macération ; les résultats sont généralement en faveur des ultrasons, quel que soit le principe considéré (*figure 6*).

Les prix des réacteurs à ultrasons industriels varient de 10 000 € (5 L en batch ou 5 L/h en continu) à 200 000 € (1 000 L en batch ou 1 000 L/h en continu). Le choix d'un réacteur à ultrasons n'induit que 25 % d'investissement en plus par rapport à un réacteur conventionnel. Mais si on prend en compte les temps du procédé qui sont divisés par un facteur allant de 10 à 100, et une diminution énergétique et de pollution d'un facteur de 10, les procédés assistés par ultrasons ont un coût de production et de fonctionnement bien inférieurs à ceux des procédés conventionnels.

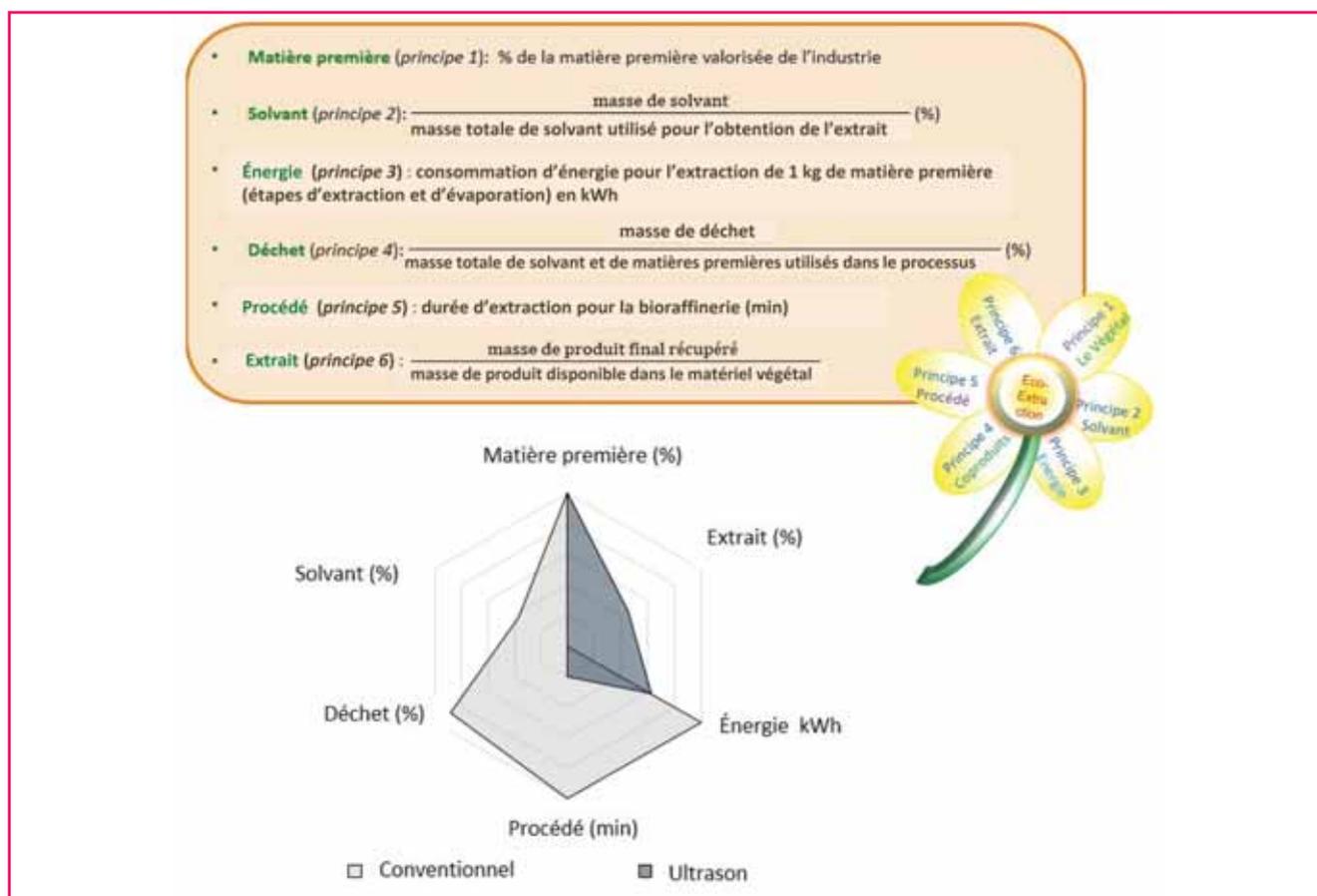


Figure 6 - Évaluation selon les six principes de l'éco-extraction.

**ORTESA** Première génération de laboratoire de recherche commun entre l'UAPV (UMR 408 INRA) et la société Naturex, ayant pour objectif d'améliorer la maîtrise et les connaissances sur l'éco-extraction, ORTESA (Optimisation et Recherche de Technologies d'Extraction et de Solvants Alternatifs) est conjointement dirigé par Antoine Bily, directeur R & D chez Naturex, et Farid Chemat, responsable de l'équipe GREEN à l'Université d'Avignon. L'équipe de recherche qui compose le laboratoire GREEN étudie les technologies innovantes portant sur l'extraction végétale. Leaders dans leurs domaines respectifs, Naturex et GREEN ont décidé de mettre en commun leurs compétences et leurs expériences. Le nouveau laboratoire est opérationnel depuis janvier 2014 et accueille au sein des locaux de Naturex une équipe dédiée composée de chercheurs de l'Université d'Avignon et d'ingénieurs du groupe. Il dispose des derniers équipements en matière d'extraction pilote ainsi que des outils analytiques de haute performance.

## Références

- [1] Chemat F., *Éco-extraction du végétal : procédés innovants et solvants alternatifs*, Dunod, 2014.
- [2] Chemat F., Abert-Vian M., Cravotto G., Green extraction of natural products: concept and principles, *Int. J. Molecular Sciences*, 2012, 13, p. 8615.
- [3] Chemat F., Huma Z., Kamran Khan M., Applications of ultrasound in food technology: processing, preservation and extraction: a review, *Ultrason. Sonochem.*, 2011, 18, p. 813.
- [4] Hardcastle J.L. et al., Biphasic sono-electroanalysis: simultaneous extraction from, and determination of vanillin in food flavoring, *Electroanalysis*, 2001, 13, p. 899.
- [5] Pingret D., Fabiano-Tixier A.S., Le Bourvellec C., Renard C., Chemat F., Lab and pilot-scale ultrasound-assisted water extraction of polyphenols from apple pomace, *J. Food Eng.*, 2012, 111, p. 73.
- [6] Albu S., Joyce E., Paniwnyk L., Lorimer J.P., Mason T.J., Potential for the use of ultrasound in the extraction of antioxidants from *Rosmarinus officinalis* for the food and pharmaceutical industry, *Ultrason. Sonochem.*, 2004, 11, p. 261.
- [7] Virot M., Tomao V., Le Bourvellec C., Renard C., Chemat F., Towards the industrial production of antioxidants from food processing by-products with ultrasound-assisted extraction, *Ultrason. Sonochem.*, 2010, 17, p. 1066.

- [8] Luque-Garcia J.L., Luque de Castro M.D., Ultrasound-assisted Soxhlet extraction: an expedite approach for solid sample treatment. Application to the extraction of total fat from oleaginous seeds, *J. Chromatogr. A*, 2004, 1034, p. 237.
- [9] Li H., Pordesimo L., Weiss J., High intensity ultrasound-assisted extraction of oil from soybeans, *Food Research Int.*, 2004, 37, p. 731.
- [10] Li Y., Fabiano-Tixier A.S., Tomao V., Cravotto G., Chemat F., Green ultrasound-assisted extraction of carotenoids based on the bio-refinery concept using sunflower oil as an alternative solvent, *Ultrason. Sonochem.*, 2013, 20, p. 12.
- [11] Tiwari B.K., Patras A., Brunton N., Cullen P.J., O'Donnell C.P., Effect of ultrasound processing on anthocyanins and color of red grape juice, *Ultrason. Sonochem.*, 2010, 17, p. 598.



A.-S. Fabiano-Tixier



N. Rombaut



M. Jacotet-Navarro



A. Bily



F. Chemat

**Anne-Sylvie Fabiano-Tixier** (auteur correspondant) est maître de conférences, Équipe GREEN, INRA/ Université d'Avignon, et animatrice scientifique du Labcom ORTESA<sup>1-2</sup>.

**Natacha Rombaut** est postdoctorante ORTESA<sup>2</sup>.

**Magali Jacotet-Navarro** est doctorante CIFRE-Naturex<sup>2-3</sup>.

**Antoine Bily** est responsable R & D chez Naturex et co-directeur du Labcom ORTESA<sup>2-3</sup>.

**Farid Chemat** est professeur des universités, Équipe GREEN, et co-directeur du Labcom ORTESA<sup>1-2</sup>.

<sup>1</sup> Université d'Avignon et des Pays de Vaucluse, INRA, UMR 408, GREEN Team Extraction, F-84000 Avignon.

Courriel : anne-sylvie.fabiano@univ-avignon.fr

<sup>2</sup> ORTESA, LabCom Naturex, Université d'Avignon, F-84000 Avignon Cedex.

<sup>3</sup> Naturex, 250 rue Pierre Bayle, BP 81218, F-84911 Avignon Cedex 9.

# La sonoélectrochimie

## À la fois outil d'investigation et d'accélération des procédés

Jean-Yves Hihn, Marie-Laure Doche, Loïc Hallez et Abdeslam Et Taouil

**Résumé** L'utilisation des ultrasons de puissance sur des surfaces a montré des effets bénéfiques sur les procédés dans de très nombreux cas, qu'il s'agisse du nettoyage ou de manière plus complexe des propriétés fonctionnelles des revêtements métalliques ou organiques. Cependant, le passage à une échelle industrielle se heurte à de nombreux problèmes, notamment dans le dimensionnement des unités de production. Pour pallier cette difficulté, l'utilisation de procédés électrochimiques comme capteurs de l'activité ultrasonore locale a permis la collecte d'un grand nombre d'informations quantitatives sur les réacteurs qui ont permis une meilleure intégration de la technologie ultrasonore dans les procédés. Avec en plus de nouveaux transducteurs permettant la focalisation de l'onde et de nouvelles avancées dans la modulation des signaux d'excitation, la voie de l'industrialisation est grande ouverte.

**Mots-clés** Sonoélectrochimie, revêtements métalliques, revêtements organiques, sonoréacteurs.

**Abstract** **Sonoelectrochemistry: a both investigative and acceleration process tool**

Surface irradiation by power ultrasound had proven beneficial effects, concerning cleaning but also the modification of functional properties of metallic or organic coatings. Nevertheless the scale-up results are failing to match up to initial expectations, in particular in the industrial unit designs. To counterbalance this problem, the use of electrochemical systems as a sensor of the ultrasonic activity in a given location allows collecting numerous quantitative information upon the sonoreactors, leading to a better control. With in addition new transducers allowing a focalisation of the wave and new progress in the modulation of transducer excitation, the path to industrialisation is wide open.

**Keywords** **Sonoelectrochemistry, metallic coatings, organic coatings, sonoreactors.**

L'un des moteurs actuels de la recherche et du développement dans le domaine de l'élaboration de revêtements métalliques est la pression réglementaire et environnementale qui augmente les contraintes d'exploitation, voire interdit l'utilisation de substances toxiques (règlement européen REACH). En plus d'agir sur la formulation des bains en intervenant dans leur composition chimique, un grand espoir repose sur des procédés spécialisés et novateurs, comme les ultrasons de puissance ou les courants pulsés, qui peuvent permettre de limiter les additifs organiques.

L'utilisation des ultrasons de puissance appliqués à une surface est très répandue dans le cadre du nettoyage. Il est en effet très fréquent de rencontrer des dispositifs ultrasonores dans la préparation de surface, pour l'étape de nettoyage ou de dégraissage. Ils peuvent avantageusement remplacer les procédés de dégraissage électrochimique en évitant les problèmes dus au relargage d'hydrogène. Le principe du nettoyage par ultrasons ne peut pas être plus simple : des transducteurs vibrant entre 20 à 400 kHz sont fixés sur un bac de nettoyage allant jusqu'à plusieurs centaines de litres, et la propagation de l'onde ultrasonore va agiter la solution de nettoyage. En plus du flux convectif généré par l'absorption de l'onde dans le liquide, un phénomène de cavitation lié aux variations locales de pression va agir sur les contaminants adhérant aux métaux, aux plastiques, aux verres, etc. Des millions de très fines bulles (1 à 100  $\mu\text{m}$ ), parfaitement distribuées, vont grossir puis imploser violemment,

pénétrant ainsi dans chaque orifice des pièces devant être nettoyées, détachant les salissures en quelques secondes.

### Un outil pour accélérer l'élaboration des revêtements

Il est tout naturel d'étendre ce procédé à l'élaboration du revêtement proprement dit, car l'apport des ultrasons est mis en évidence sur toutes les étapes d'une réaction électrochimique. La plus évidente bien sûr est l'augmentation du transfert de matière, du fait de l'agitation par la convection et l'implosion des bulles de cavitation. Lorsque l'implosion de celle-ci se produit à proximité immédiate d'une paroi, soit cette dernière est impactée par l'onde de choc et subit des effets mécaniques importants, soit elle induit une déformation de l'implosion qui devient asymétrique [1]. Il faut également remarquer que l'étape de transfert électronique peut largement être affectée par les ultrasons qui agissent continuellement sur la surface, empêchant par exemple la formation d'un dépôt parasite qui gênerait la réaction que l'on cherche à privilégier. Enfin, la multiplication des implosions de bulles de cavitation à la surface sont autant de sites de nucléation qui agissent directement sur les mécanismes de germination et conditionnent l'ensemble de la croissance des dépôts. On note ainsi que les dépôts sont plus fins, les structures sont nettement modifiées et la croissance va se faire selon des plans privilégiés.

Des travaux de laboratoire déjà anciens ont démontré l'intérêt d'une irradiation ultrasonore pour la réalisation de revêtements [2]. Plusieurs auteurs comme Walker *et coll.* [3] ont été les premiers à reporter les effets bénéfiques d'une irradiation ultrasonore pour la déposition métallique. Ils remarquent que plusieurs propriétés se montrent très sensibles, comme la dureté et la brillance. Les films montrent une meilleure adhésion au substrat, des grains plus fins, une porosité et des contraintes internes réduites [4]. De plus, et cette amélioration est importante du point de vue industriel, des dépôts de bonne qualité peuvent être obtenus à des densités de courant deux fois plus grandes, ce qui conduit à une réduction significative du temps nécessaire à l'obtention d'une épaisseur donnée.

L'utilisation des ultrasons a été étendue au domaine des dépôts chimiques sur des substrats non conducteurs, comme le dépôt de cuivre sur des résines époxy en présence d'ultrasons à hautes fréquences [2]. Il a été démontré que les ultrasons augmentent considérablement la vitesse de déposition, mais également l'adhésion (jusqu'à 4 N, soit une augmentation de 40 %) alors que les contraintes internes diminuent de manière notable (moins 50 %) !

L'étude de la corrosion sous ultrasons est encore plus ancienne, avec pour objectif initial de simuler le phénomène synergique de corrosion-cavitation classiquement rencontré sur les dispositifs industriels de circulation de fluide (parois des tubes, aubes de turbine, pompe...) ou sur les hélices des bateaux [5]. Les différents travaux ont ainsi permis d'aboutir à la formalisation d'une norme [6] permettant d'anticiper la tenue à la corrosion-cavitation des métaux. Cette norme préconise l'utilisation d'un transducteur basse fréquence (20 kHz) pour générer une intense cavitation à proximité de l'échantillon ( $0 \text{ cm} < \text{distance échantillon-source} < 1 \text{ cm}$ ). La variété des supports étudiés dans le cadre de ces études (alliages cuivreux, aluminium, acier inoxydable...) démontre que les ultrasons permettent d'accélérer à peu près toute les formes de corrosion.

## Un besoin de caractérisation...

Cependant, malgré ces très bons résultats qui ont suscité un fort engouement de la communauté scientifique dans le milieu des années 1990, plusieurs échecs lors du passage à l'échelle industrielle ont mis en évidence le manque de connaissances fondamentales et le besoin de données concernant les opérations utilisant des ultrasons de puissance. Comme l'intensité de la production des bulles de cavitation modifie considérablement la propagation et l'absorption des ondes ultrasonores, les non-linéarités qui apparaissent ne permettent pas l'utilisation de lois mécaniques simples.

Il est alors possible d'utiliser l'électrochimie pour l'étude des phénomènes entraînés localement dans un sonoréacteur à la surface d'une électrode : de processus accéléré par les ultrasons, l'électrochimie devient un outil d'investigation au service de la caractérisation de l'énergie dispersée à proximité immédiate de la paroi. Le comportement de couples réversibles rapides comme  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  présente un intérêt particulier pour la mise en œuvre de la méthode électrodiffusionnelle qui consiste à mesurer des courants limites lors d'une voltampérométrie linéaire avec une espèce électroactive faiblement concentrée en solution. Cela s'est révélé efficace dans une première approche, notamment pour confirmer la distribution et la quantification des zones actives au sein des réacteurs [1]. En déplaçant une électrode dans

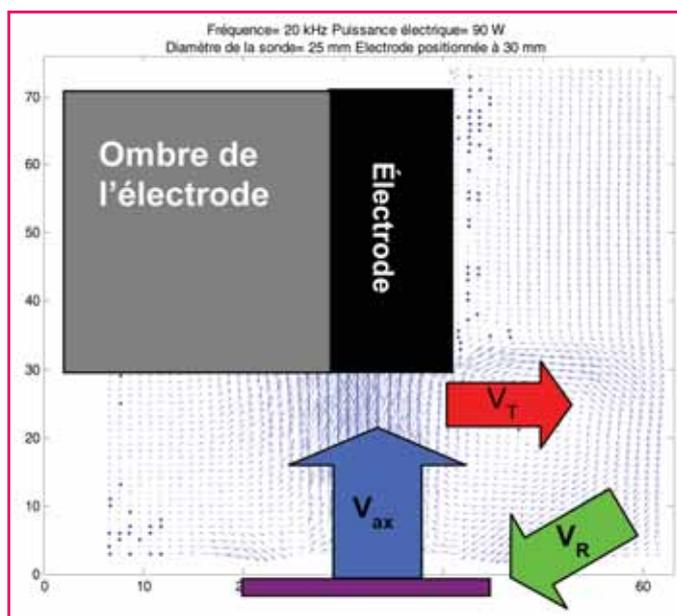


Figure 1 - Exemple de mesure de vecteur vitesse d'écoulement dans un sonoréacteur à proximité d'une électrode.

$V_R$  : vitesse moyenne de recirculation ;  $V_T$  : vitesse moyenne pour le flux tangentiel ;  $V_{ax}$  : vitesse moyenne pour le flux axial.

le champ ultrasonore, nous pouvons cartographier l'activité acoustique en différents points.

Les plus récents travaux nous ont conduits à explorer la zone la plus proche du transducteur, siège de la plus grande activité. Pour garantir la plus grande portabilité des résultats (comparaison des résultats entre différents équipements, différents laboratoires ou situations), nous avons choisi d'exprimer les mesures électrochimiques en une vitesse équivalente qui serait celle d'un écoulement normal à l'électrode permettant d'atteindre le même signal électrochimique [1]. Nous obtenons ainsi pour chaque point de mesure une grandeur qui a la dimension et le sens physique d'une vitesse et dont la valeur est caractéristique de l'agitation ultrasonore. Il est alors possible de comparer les résultats obtenus avec la vitesse réelle de l'écoulement en un point, grâce à la technique PIV (« particle image velocimetry » : mesure par caméra haute vitesse du déplacement d'un traceur dans une nappe 2D de lumière obtenue par laser).

La comparaison systématique permet de séparer les contributions respectives de la cavitation à la surface de l'électrode et des courants de convection appelés vent ultrasonore (figure 1) [1]. On constate ainsi que les ordres de grandeur des déplacements réels sont, à 20 kHz, près de dix fois moins importants que pour la vitesse équivalente : la contribution majoritaire à l'agitation sur une surface exposée aux ultrasons est à près de 90 % l'implosion des bulles de cavitation (onde de choc comme microjets). Une collecte systématique des mesures expérimentales (tomographie laser, PIV, mesures électrochimiques) a été rassemblée dans un modèle phénoménologique et il est possible de les intégrer dans des corrélations reliant les nombres adimensionnels de type Sherwood (représentatif de l'agitation) à des nombres de Reynolds (représentatif de l'écoulement) et des nombres de Schmidt (représentatif de la solution) [1] (voir encadré p. 38).

Ce besoin de caractérisation a été étendu à des solvants non conventionnels qui sont les liquides ioniques à température ambiante, généralement appelés RTIL (« room

### Nombres de Sherwood, de Reynolds et de Schmidt

**Sherwood :**

$$Sh = \frac{k_d \cdot d_h}{D_0}$$

avec  $k_d$ , coefficient de transfert de matière,  $d_h$ , longueur caractéristique, et  $D_0$ , coefficient de diffusion de l'espèce examinée.

**Reynolds :**

$$Re = \frac{U \cdot r}{\nu}$$

avec  $U$ , vitesse du fluide,  $r$ , rayon de l'électrode, et  $\nu$ , viscosité cinématique du fluide.

**Schmidt :**

$$Sc = \frac{\nu}{D_0}$$

avec la corrélation suivante fréquemment rencontrée :  $Sh = 0,5 Re^{0,4} \cdot Sc^{1/3}$

temperature ionic liquids »). Ils présentent des propriétés physico-chimiques particulièrement intéressantes pour de nombreuses applications en électrochimie (séparation des actinides, électrodéposition de métaux... [7]), mais leurs viscosités élevées ainsi que leur hygroscopicité restent un frein à leur développement. L'utilisation d'ultrasons de puissance peut contribuer à la résolution de ces différents problèmes. Pour cela, nous avons caractérisé puis étudié le comportement de couples redox adaptés aux solutions dans un micro-réacteur sonoélectrochimique spécialement conçu [8], avec la possibilité d'appliquer une surpression au fluide caloporteur (*figure 2*). Des essais ont été menés afin de mettre en évidence l'influence de la nature du liquide. Il apparaît que la densité de courant limite diminue selon l'ordre :  $\text{CH}_3\text{CN}$ , eau,



Figure 2 - Réacteur sonochimique double enveloppe pour électrochimie en milieu liquide ionique. © Georges Pannetton/ Université de Franche-Comté.

[Bmim]  $[\text{Tf}_2\text{N}]$ . Ce résultat est en parfait accord avec la variation observée du coefficient de diffusion de l'espèce électroactive considérée.

Cependant, en regroupant les mesures caractéristiques de l'agitation à l'électrode dans un critère adimensionnel de Sherwood, on observe un comportement hydrodynamique singulier du 1-butyl-3-méthylimidazolium bis(trifluorométhanesulfonyl)imides [Bmim]  $[\text{Tf}_2\text{N}]$ . Il apparaît en effet qu'à intensité transmise égale, l'agitation ultrasonore est beaucoup plus efficace pour le liquide ionique que pour l'eau et l'acétonitrile. Ce comportement hydrodynamique singulier a permis de mettre en évidence une interaction onde/liquide différente pour plusieurs liquides ioniques. En comparant une agitation par électrode tournante à 5 000 rpm à une densité de puissance ultrasonore de  $1 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ , il a été possible de distinguer des transferts de matière jusqu'à huit fois plus élevés lorsque les ultrasons sont le moyen d'agitation [9] !

### Applications

Ce bond en avant dans la maîtrise des conditions ultrasonores a été décisif pour les applications et l'équipe a pu alors utiliser ses sonoréacteurs dans des domaines variés.

La prise en compte des écoulements et l'utilisation d'une vitesse équivalente tangentielle a été déterminante pour l'aide à la conception d'outils de nettoyage de coques de bateaux (société Navy Clean [10-11]). L'intense activité des ultrasons sur les surfaces peut être mise à profit lors de tests accélérés pour obtenir une réponse rapide à la tenue à la corrosion tout en étant conforme au mécanisme réactionnel, pouvant être extrapolée aux conditions réelles. Cela a été appliqué à des aciers zingués avec des électrolytes reproduisant les conditions de corrosion atmosphérique ou encore sur l'acier inoxydable [12]. Par exemple, la vitesse de corrosion généralisée du zinc en milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 M est directement proportionnelle à la distribution de l'hydrodynamique dans le réacteur (*figure 3*) [13]. Cette dernière présente des maxima d'agitation dont la position dépend de la fréquence de l'onde ultrasonore et de la distance entre l'électrode (qui agit comme un réflecteur d'ondes ultrasonores) et la source, dans une configuration en vis-à-vis. La position idéale pour accélérer la corrosion uniforme, sans modifier le mécanisme de corrosion par une trop forte érosion, se situe à une distance échantillon-source proportionnelle au quart de la longueur d'onde (ici la vitesse de propagation de l'onde acoustique/fréquence d'excitation = 1,87 cm dans l'eau à 20 kHz). En jouant sur la fréquence et l'amplitude du signal, il devient donc possible de moduler l'intensité de la corrosion. Dans le même temps, d'autres auteurs ont montré que des pulses d'ultrasons peuvent induire un effet d'interrupteur (switch on/switch off) correspondant à des phases de dépassivation/repassivation de l'acier inoxydable 304 L dans l'acide nitrique enrichi en chlorures [14]. Enfin, les ultrasons contribuent aussi à une accélération de la croissance des piqûres générées en milieu halogénure [14].

L'utilisation en mode anodique est très rare pour les métaux, mais de nombreux travaux se développent aujourd'hui dans des procédés d'électropolymérisation [15]. L'implosion des bulles de cavitation semble être à l'origine d'une répartition plus homogène et mieux distribuée des centres de croissance du film à la surface, comme une meilleure solubilisation des monomères sous ultrasons [15]. Ainsi, un revêtement possédant une topographie plus fine et plus homogène est obtenu grâce à l'irradiation ultrasonore

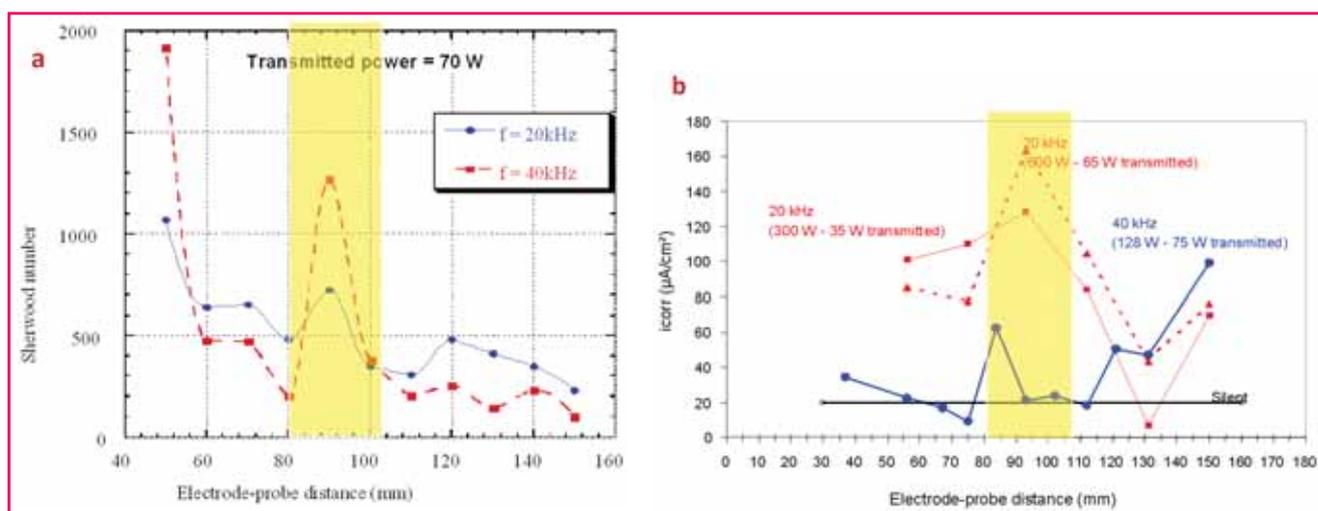


Figure 3 - a) Variation du transfert de matière dans une cellule de corrosion soumise à une irradiation ultrasonore de 20 et 40 kHz pour des distances électrode-source variables. b) Vitesse de corrosion de plaques de zinc mesurées dans la même configuration géométrique. Reproduit avec permission de [13]. © 2003 Elsevier.

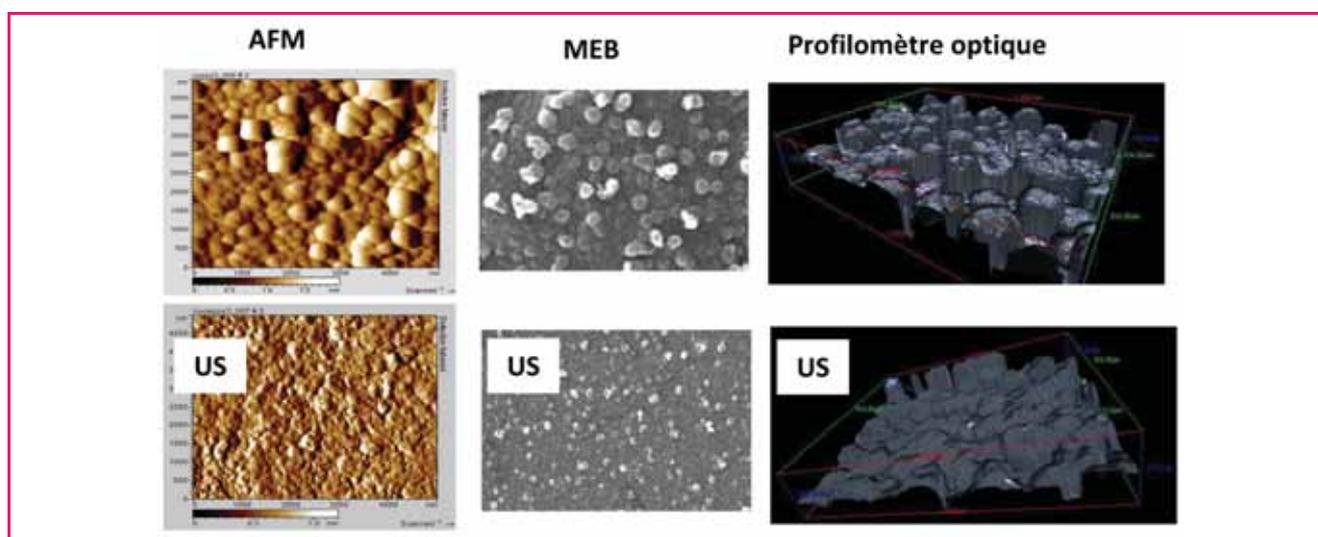


Figure 4 - Caractérisation de la morphologie de surface par AFM, MEB et microscopie optique de films polymères conducteurs élaborés en conditions silencieuses et sous ultrasons haute fréquence.

(figure 4). Ce contrôle offre un grand nombre de possibilités d'applications, notamment dans le domaine des capteurs et des revêtements anticorrosion où la morphologie de surface joue un rôle primordial [15]. La compacité est aussi fortement influencée par l'utilisation des ultrasons. En effet, une texture beaucoup plus compacte pour les films irradiés a été également mise en évidence par une mobilité des ions réduite au sein des films et la possibilité de piloter, grâce aux ultrasons, les mouvements des espèces chargées au sein de la matrice organique. Il faut noter que la conductivité électrique des revêtements organiques est légèrement réduite sous ultrasons, du fait de la dégradation partielle des chaînes polymères, suite aux grandes quantités d'énergie libérées lors de l'implosion des bulles de cavitation [15]. On passe par exemple pour le polypyrrole dopé au perchlorate d'une conductivité de  $0,3 \times 10^4$  à  $0,2 \times 10^4$  S/m. Encore une fois, la modification sélective de surface, c'est-à-dire d'une zone strictement délimitée, a montré tout son intérêt. Ce type de challenge est possible grâce aux transducteurs HIFU (« high intensity focused ultrasound »), qui possèdent une surface émettrice concave permettant la focalisation de l'onde acoustique haute fréquence sur une zone de quelque  $\text{mm}^3$

[16]. L'intensité acoustique générée par ce type de technologie peut atteindre plusieurs  $\text{kW}/\text{cm}^2$  et la vitesse du fluide peut atteindre 10 cm/s à la focale, ce qui a permis de développer des applications thérapeutiques comme par exemple le traitement de certains cancers par hyperthermie.

En vue de leur intégration dans les procédés de traitement de surface par voie humide, nous avons dû adapter les transducteurs dédiés initialement au domaine médical (fréquence, robustesse, résistance chimique, étanchéité...) (figure 5). Ces études ont été menées en lien avec des utilisateurs et le fabricant (société IMASONIC de Besançon). Ces dispositifs ont été caractérisés avec tous les moyens d'investigation mis au point pour les transducteurs plans et ces études ont montré qu'il existe deux types d'effet en surface qui dépendent essentiellement des propriétés acoustiques des matériaux irradiés (impédance et coefficient d'absorption). Dans le cas d'une surface possédant une impédance acoustique proche de celle de l'eau, typiquement les matériaux polymères, l'énergie acoustique impacte la surface avant d'être convertie en chaleur par frottement visqueux. Au contraire, pour une surface réfléchissante (impédance différente du fluide de couplage : métaux et céramiques), une onde stationnaire est



Figure 5 - Irradiation d'une cible métallique par un HIFU. Le diamètre du transducteur (en noir) est de 40 mm. © Georges Pannetton/Université de Franche-Comté.

établie au voisinage de la surface irradiée et donne naissance à un cluster de bulles de cavitation qui érodent la surface en implosant sur une zone localisée (quelques mm<sup>2</sup>).

En optimisant tous ces paramètres, nous avons mis au point en collaboration avec la société C&K Components un procédé d'ablation d'une résine de masquage par irradiation HIFU sur des bandes destinées à l'industrie de la micro-connectique [17] en vue d'un dépôt sélectif. La résine déposée sur des connecteurs en défilement continu est fondue et expulsée en quelques millisecondes sur la zone choisie. La bande recouverte de résine partiellement ablatée va subir un revêtement électrolytique de métaux précieux qui va se déposer sélectivement sur les zones dénudées par le HIFU. La résine peut ensuite être éliminée ou laissée sur la bande.

Ce besoin de contrôler la cavitation, c'est-à-dire d'amplifier ou de totalement étouffer le phénomène de cavitation, nous a conduits à nous intéresser à la modulation en fréquence des ultrasons [18]. Ce phénomène utilise la capacité des bulles à osciller en résonance avec l'onde acoustique : pour un balayage en fréquence positif (vers les hautes fréquences), les bulles deviennent trop grosses pour résonner en phase avec l'onde et se dissolvent, et pour un balayage négatif, un nombre plus important de bulles peut être activé en fonction du taux de balayage. Cela ouvre la porte à de nouveaux champs d'exploration, en étant capable, pour un équipement et une puissance donnés, de contrôler avec efficacité l'activité acoustique dans une très large amplitude.

## Références

- [1] Hihn J.-Y., Doche M.-L., Mandroyan A., Hallez L., Pollet B.G., Chap. 23 "Ultrasound and better reactor design", in *Handbook on Applications of Ultrasound: Sonochemistry for Sustainability*, CRC Press, Taylor & Francis, **2011**, p. 599-622.
- [2] Hihn J.-Y., Touyeras F., Doche M.-L., Mandroyan A., Costa C., Pollet B.G., Chap. 6 "Sono-electrodeposition: use of ultrasound in metallic coating elaboration", in *Power Ultrasound in Electrochemistry: From Versatile Tool to Engineering Solution*, John Wiley & Sons, **2012**, p. 169-214.
- [3] Walker C.T., Walker R., Effect of ultrasonic agitation on some properties of electrodeposits, *Electrodepos. Surface Treat.*, **1973**, 1, p. 457.
- [4] Prasad R., Vasudevan P., Seshadri S.K., Ultrasonic agitation during electrodeposition, *Transactions of the Indian Institute of Metals*, **1993**, 46(4), p. 247.

- [5] Steller J., International cavitation: erosion test and quantitative assessment of material resistance to cavitation, *Wear*, **1999**, 51-64, p. 233.
- [6] Standard Test Method for Cavitation Erosion Using Vibratory Apparatus, ASTM G32-10, www.astm.org.
- [7] Endres F., Schweizer A., The electrodeposition of copper on Au(111) and on HOPG from the 66/34 mol% aluminium chloride/1-butyl-3-methylimidazolium chloride room temperature molten salt: an EC-STM study, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2000**, 2, p. 5455.
- [8] Costa C., Hihn J.-Y., Rebetz M., Doche M.-L., Bisel I., Moisy P., Transport limited current and microsonoreactor characterization at 3 low frequencies in presence of water, acetonitrile and imidazolium based ionic liquids ([BuMim][CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>]<sub>2</sub>N), *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2008**, 10, p. 2149.
- [9] Costa C., Doche M.-L., Hihn J.-Y., Bisel I., Moisy P., Lévêque J.-M., Hydrodynamic sono-voltammetry of ferrocene in [Tf<sub>2</sub>N]-based ionic liquid media, *Ultrasonics*, **2010**, 50(2), p. 323.
- [10] Mazue G., Viennet R., Hihn J.-Y., Carpentier L., Devidal P., Albaïna I., Large-scale ultrasonic cleaning system: design of a multi-transducer device for boat cleaning (20 kHz), *Ultrason. Sonochem.*, **2011**, 18(4), p. 895.
- [11] Mazue G., Viennet R., Hihn J.-Y., Bonnet D., Barthes M., Bailly Y., Albaïna I., Influence of a perpendicular liquid flow on a cleaning process using 20 kHz ultrasound: characterization of the agitation at vicinity of the surface opposite to the transducer, *Can. J. Chem. Eng.*, **2015**, 93(2), p. 201.
- [12] Doche M.-L., Hihn J.-Y., Chap. 7 "Influence of ultrasound on corrosion kinetics and its application to corrosion tests", in *Power Ultrasound in Electrochemistry: From Versatile Tool to Engineering Solution*, John Wiley & Sons, **2012**, p. 215-247.
- [13] Doche M.-L., Hihn J.-Y., Mandroyan A., Viennet R., Touyeras F., Influence of ultrasound power and frequency upon corrosion kinetics of zinc in saline media, *Ultrason. Sonochem.*, **2003**, 10, p. 357.
- [14] Whillock G.O.H., Harvey B.F., Preliminary investigation on the ultrasonically enhanced corrosion of stainless steel in the nitric acid/chloride system, *Ultrason. Sonochem.*, **1996**, 3, p. 111.
- [15] Lallemand F., Hihn J.-Y., Atobe M., Et Taouil A., Chap. 8 "Sono-electropolymerization", in *Power Ultrasound in Electrochemistry: From Versatile Tool to Engineering Solution*, John Wiley & Sons, **2012**, p. 249-281.
- [16] Hallez L., Touyeras F., Hihn J.-Y., Klima J., Guey J.-L., Spajer M., Bailly Y., Characterization of HIFU transducers designed for sonochemistry application: cavitation distribution, *Ultrasonics*, **2010**, 50, p. 310.
- [17] Rochon S., Hallez L., Hihn J.-Y., Touyeras F., Procédé de dépôt sélectif d'un métal précieux sur un support par ablation ultrasonore d'un élément de masquage et son dispositif, N° de dépôt 08 53892 par C&K Components, Partage de propriété intellectuelle avec le CNRS et l'Université de Franche-Comté PCT/EP2009/056803, publication internationale le 15 déc. **2009** WO 2009/150083A1.
- [18] Hallez L., Lee J., Touyeras F., Nevers A., Ashokkumar M., Hihn J.-Y., Enhancement and quenching of HIFU cavitation activity via short frequency sweep gaps, *Ultrason. Sonochem.*, **2016**, 29, p. 194.



J.-Y. Hihn

M.-L. Doche

L. Hallez

A. Et Taouil

**Jean-Yves Hihn** (auteur correspondant) est professeur des universités, Institut UTINAM, CNRS/Université de Bourgogne Franche-Comté\*.

**Marie-Laure Doche, Loïc Hallez et Abdeslam Et Taouil** sont maîtres de conférences, UTINAM, CNRS, Université de Bourgogne Franche-Comté\*\*.

\* Institut UTINAM, UMR 6213 CNRS/Université de Bourgogne Franche-Comté, 16 route de Gray, F-25030 Besançon Cedex.  
Courriel : jean-yves.hihn@univ-fcomte.fr

\*\* Institut UTINAM, UMR 6213 CNRS/Université de Bourgogne Franche-Comté, 30 avenue de l'Observatoire, F-25009 Besançon Cedex.  
Courriels : marie-laure.doche@univ-fcomte.fr ; loic.hallez@univ-fcomte.fr ; abdeslam.et\_taouil@univ-fcomte.fr

# Étude paramétrique pour le développement de procédés sonochimiques

## Application au prétraitement des boues

Laurie Barthe, Carine Julcour et Henri Delmas

**Résumé** Cet article s'intéresse aux effets physicomécaniques des ultrasons de puissance. Malgré leur fort potentiel, les applications industrielles sont plutôt rares. En effet, une faible maîtrise de certains paramètres sensibles peut conduire à un manque de reproductibilité à l'échelle du laboratoire et donc à une extrapolation délicate. En réponse à cette problématique, les auteurs présentent des résultats originaux d'une étude paramétrique pour le développement de procédés sonochimiques dans le cadre d'une application industrielle : le prétraitement des boues. Il en ressort que la pression hydrostatique permet une meilleure performance de l'opération et présente une valeur optimale. De plus, la sonication à très basse fréquence, à la limite de l'audible, est également bénéfique. Enfin, les ultrasons apparaissent comme plus efficaces lorsqu'ils sont « concentrés » dans l'espace, intensité ultrasonore forte (c'est-à-dire puissance forte sur une petite surface), et en temps, sonication séquentielle (puissance forte sur un temps court). De nouvelles études ont démarré sur des systèmes réactifs à solide divisé. Une double cartographie d'un réacteur ultrasonore (lit fluidisé liquide) est en cours par des mesures locales en vue d'améliorer le design de réacteurs ultrasonores et leur extrapolation.

**Mots-clés** Réacteurs ultrasonores, procédés sonochimiques, extrapolation, pression hydrostatique, basse fréquence.

**Abstract** **Parametric study for the design of ultrasonic processes: application to sludge pretreatment**  
This article focuses on the physico-mechanical effects of power ultrasound. Despite a great potential, known industrial applications are scarce. Indeed, sensitive parameters not well controlled can lead to a lack of reproducibility at the laboratory scale and thus to a delicate extrapolation. In this context, the authors expose original results from a parametric study for the sonochemical processes development (application to sludge pretreatment). It shows that the hydrostatic pressure allows a better operation performance and that there is an optimal value. Moreover, very low frequency sonication (12 kHz) is also beneficial. Finally, ultrasound appear to be more effective when they are "concentrated" in space, high ultrasonic intensity (high power on a small surface) and time, sequential sonication (high power on short time). New studies on reactive systems with solid catalysts have started. A dual mapping of an ultrasonic reactor (a sonicated liquid fluidized bed) is in progress with local probes in order to improve the sonoreactor design and extrapolation.

**Keywords** Sonoreactors, sonochemical processes, scale up, hydrostatic pressure, low frequency.

### Les études menées sur les ultrasons de puissance

Les ultrasons de puissance sont connus pour leurs effets physiques et chimiques remarquables, en particulier sur les milieux polyphasiques, grâce à la cavitation acoustique. Ils peuvent activer des réactions chimiques (sonochimie) et améliorer des procédés physiques (nettoyage, dissolution...). Des études pionnières ont été menées depuis plus de vingt-cinq ans dans notre laboratoire sur un certain nombre de procédés pouvant être assistés par ultrasons (cristallisation [1], dissolution, émulsification [2], réactions polyphasiques (liquide-solide [3] et liquide-liquide [4]), réactions électrochimiques [5], désorption, dégazage [6], stérilisation,

homogénéisation et mélange [7]...). D'autres équipes ont travaillé sur la production de nanoparticules [8], la précipitation [9], la nucléation [10], le traitement de surface [11]...

De plus, les ultrasons sont rarement utilisés seuls mais généralement couplés à une autre source d'énergie telle que les micro-ondes [12] ou les ultraviolets [13]. Ainsi, dans le cadre d'un projet ANR (SOFENcoMEM), nous travaillons sur un procédé hybride pour le traitement en continu des eaux usées contenant des micropolluants pharmaceutiques. Il consiste en la mise en œuvre d'une réaction d'oxydation appelée réaction de Fenton hétérogène ( $H_2O_2$  et des ions  $Fe^{2+}$  issus d'un catalyseur solide) dont on attend l'activation par les ultrasons et les ultraviolets (sono-photo-Fenton), mais aussi une synergie.

## La problématique

Malgré ce fort potentiel, les applications industrielles sont plutôt rares. Les causes sont multiples : la grande confidentialité dont font preuve les utilisateurs qui ont mis au point leur procédé, le manque d'équipements disponibles pour une production à grande échelle et la complexité des phénomènes liés à l'activation ultrasonore. Ainsi, une faible maîtrise de certains paramètres sensibles peut conduire à un manque de reproductibilité à l'échelle du laboratoire et donc à une extrapolation délicate.

## Le contexte de l'étude paramétrique dans le cadre du traitement des boues

Dans le cadre d'un projet tourné vers l'environnement et la valorisation des déchets, très étudiée, nous avons récemment réalisé une étude paramétrique très complète du prétraitement des boues sous ultrasons ciblant les paramètres ultrasonores [14]. Les boues, déchets produits par les stations d'épuration, sont couramment éliminées par incinération ou décharge (océan, terres agricoles). Pourtant, une voie de traitement plus « durable », écologique et économique existe. En effet, les boues sont constituées d'une importante quantité de matière organique qui peut être valorisée par méthanisation ou digestion anaérobie :



Dans ce procédé, l'étape limitante de la conversion microbienne est l'hydrolyse. La sonication semble ici bien adaptée [15-18] car elle permet, par ses effets physico-mécaniques, la rupture des boues décrite *figure 1* (cassage des floccs puis lyse cellulaire) pour accélérer la solubilisation de la matière organique, mais aussi améliorer la biodégradabilité des boues et réduire leur volume.

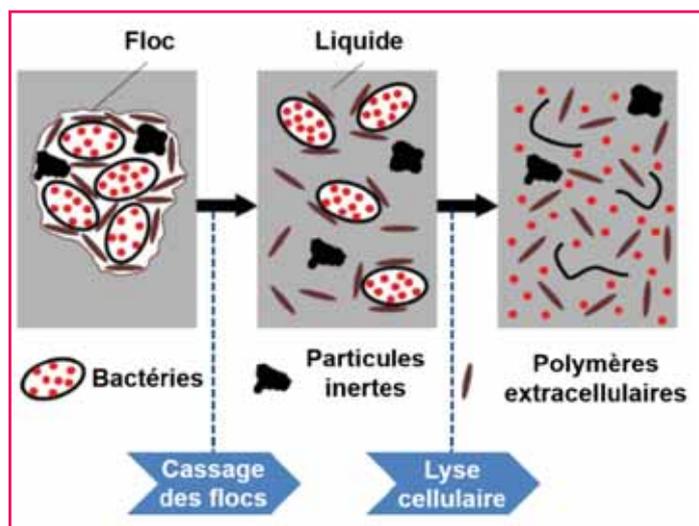


Figure 1 - Mécanisme de désintégration des boues par cavitation acoustique.

## La méthodologie

L'appareillage utilisé est constitué d'un réacteur ultrasonore de 1 L de type « cup-horn » (sonication par le fond du réacteur) pouvant opérer à très basse fréquence (20 et 12 kHz, à la limite de l'audible), sous pression de diazote (16 bar maximum) et à température constante (*figure 2*).

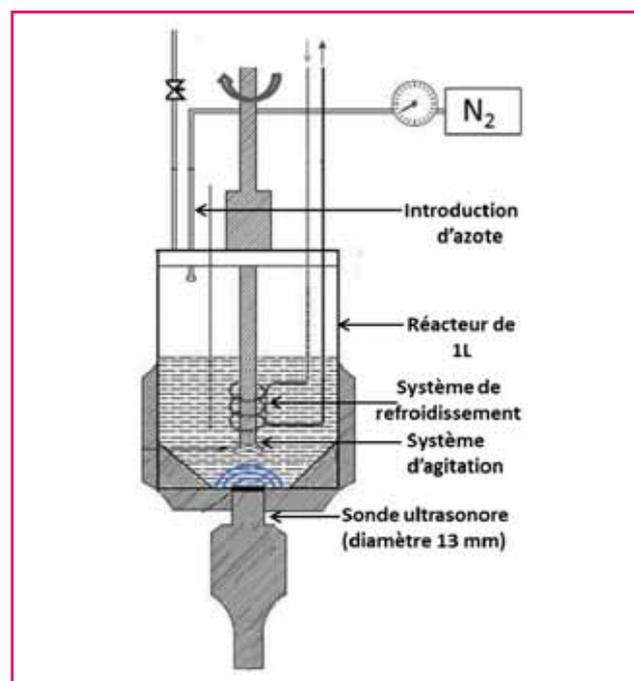


Figure 2 - Schéma de l'appareillage utilisé pour le prétraitement des boues : réacteur ultrasonore agité de type « cup-horn » fonctionnant sous pression et équipé d'un système de régulation de température.

L'efficacité des ultrasons sera analysée en termes de degré de désintégration ( $DD_{DCO}$ ) comparée à celle obtenue chimiquement par de la soude (DCO : demande chimique en oxygène soluble en g/L) :

$$DD_{DCO} = (DCO - DCO_0) / (DCO_{NaOH} - DCO_0) * 100 (\%)$$

Pour procéder à des comparaisons significatives, il faut se référer à une même consommation d'énergie spécifique : l'énergie ultrasonore par kilogramme de matière sèche contenue dans la boue (en J/kg) qui est le critère pertinent pour une estimation économique.

## Les conclusions

Les résultats obtenus ont tout d'abord permis de mettre en avant des observations assez générales en procédés ultrasonores. À même énergie spécifique, il est préférable d'imposer une forte puissance pendant un temps bref. Dans le même ordre d'idée, il vaut mieux une intensité ultrasonore forte, c'est-à-dire une puissance forte sur une petite surface. Les ultrasons semblent donc plus efficaces lorsqu'ils sont « concentrés » dans le temps et même dans l'espace. Cette constatation reste valable pour les deux fréquences étudiées.

L'étude s'est ensuite focalisée sur deux paramètres clés, la pression et la fréquence, qui n'ont que très peu été étudiés et jamais dans la gamme proposée ici.

L'augmentation de la pression rend la cavitation plus difficile car son seuil augmente, mais aussi plus intense car les bulles implosent plus violemment par l'addition de la pression hydrostatique à la pression acoustique. Il doit donc en résulter une meilleure efficacité. Les essais expérimentaux ont permis de mettre en avant l'existence d'une pression optimale dont la valeur augmente avec la puissance et l'intensité des ultrasons (*figure 3*). Toutefois, cet effet relatif de la pression est plus net à faible énergie spécifique. À même énergie spécifique, on note que l'effet de la pression

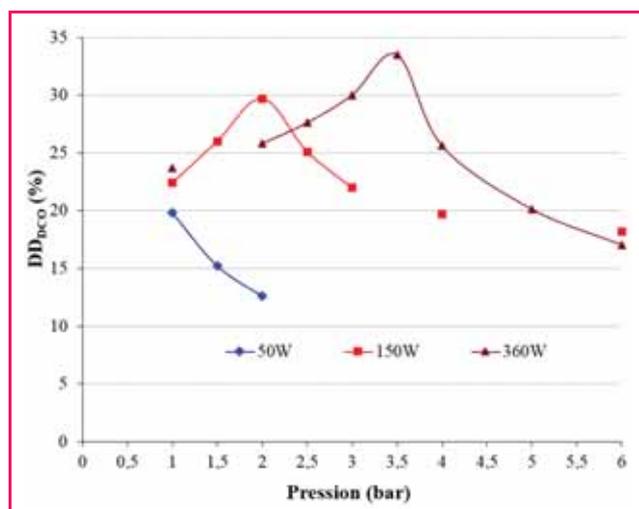


Figure 3 - Évolution du degré de désintégration en fonction de la pression hydrostatique pour différentes valeurs de puissances ultrasonores.

est prépondérant par rapport à l'effet de la puissance [14]. Ceci est très important d'un point de vue procédé car monter légèrement la pression (de 1 à 3,5 bar) est peu onéreux et permet une économie d'énergie de plus de 60 %. Il est également intéressant de noter que la pression optimale est restée la même pour les deux fréquences 12 et 20 kHz.

La diminution de la fréquence jusqu'à la limite de l'audible (de 20 à 12 kHz) devrait aussi permettre d'améliorer le procédé. À basse fréquence, la taille des bulles augmente et leur implosion doit permettre un effet mécanique plus efficace sur les floccs et les cellules. En effet, nous avons constaté une nette accélération de la solubilisation à 12 kHz comparée à 20 kHz (figure 4).

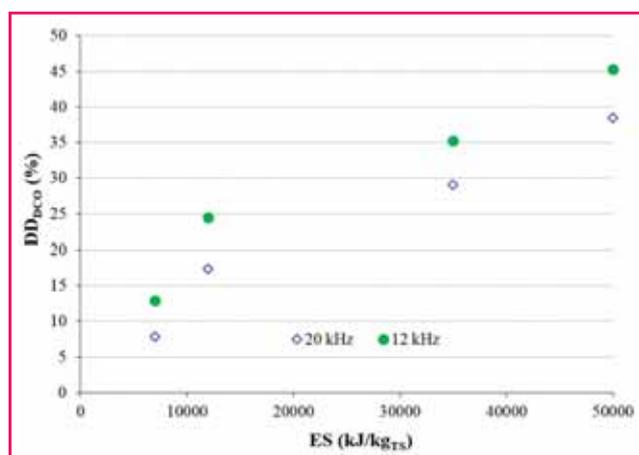


Figure 4 - Évolution du degré de désintégration en fonction de l'énergie spécifique ultrasonore pour différentes valeurs de fréquences.

En complément du degré de désintégration (DD<sub>DCO</sub>), le suivi de la taille des « particules » contenues dans la boue a été réalisé et a montré que la réduction de taille est beaucoup plus rapide que la solubilisation de la DCO. En effet, les ultrasons permettent de diviser par deux la taille moyenne des particules (110 à 50 µm), et ce dès la deuxième minute (figure 5). Cette diminution en taille est sensiblement la même quelles que soient la fréquence, la pression, la puissance et l'intensité ultrasonore. Ceci indique clairement que

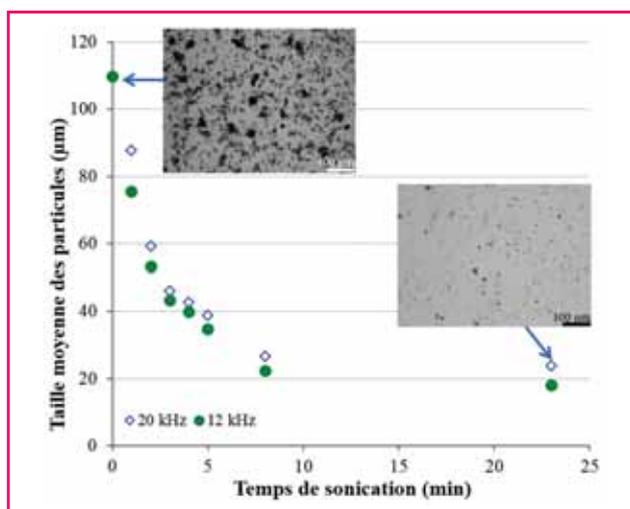


Figure 5 - Évolution de la taille moyenne des particules en fonction du temps de sonication à 20 et 12 kHz, illustrée par des photographies des boues initiales et après 24 min de sonication à 20 kHz.

les boues constituent un milieu complexe et que la solubilisation de sa matière organique ne se limite pas à la réduction en taille des diverses particules (floccs) qui la constituent. Dans des conditions optimales (très basse fréquence, sous pression optimale), nous avons amélioré la désintégration des floccs de près de 50 % et la méthanisation de près de seulement 10 %. Même si les ultrasons n'ont pas permis de gagner beaucoup en termes de conversion, ils ont un fort impact sur la cinétique, permettant un gain de temps ou une réduction de volume réactionnel, non négligeable.

## Et l'extrapolation ?

Le système que nous avons étudié, les boues, étant un système vivant, complexe et évolutif, il est délicat d'étendre nos conclusions. Ainsi nos recherches se dirigent vers des études permettant la confirmation du rôle bénéfique de la pression sur d'autres applications et l'investigation de très basses fréquences dans l'idée de trouver un optimum.

Pour parvenir à une extrapolation fiable, il est tout d'abord essentiel de connaître le champ ultrasonore dans tout le réacteur de laboratoire, car en général de forts gradients de pression acoustique sont générés, même dans des équipements à petite échelle (surtout avec des sondes plongeantes). En particulier, en cas de cavitation transitoire intense, l'atténuation à partir de la surface émettrice est très marquée. Il convient donc de procéder à une cartographie du réacteur ultrasonore. Après utilisation de méthodes indirectes (électrochimiques, thermiques ou chimiques [19]), nous abordons la mesure directe par hydrophone. Les résultats permettent d'une part de sélectionner les équipements les plus « uniformes » en pression acoustique, et d'autre part de connaître les lois d'atténuation (manquantes actuellement) qui guideront le design d'équipements à plus grande échelle en répartissant au mieux les émetteurs.

Cette démarche est aussi mise en œuvre en milieu hétérogène. Notre équipe de recherche s'intéresse plus particulièrement aux systèmes réactifs à solide divisé sur lesquels les ultrasons de puissance sont très efficaces : nettoyage de la surface des catalyseurs solides (élimination d'une couche de passivation se formant lors de la réaction), augmentation de l'aire interfaciale (désagglomération des particules) et du transfert de matière. Moins encore qu'en liquide

seul, la cavitation acoustique dans un milieu hétérogène solide/liquide n'a jamais été étudiée et l'atténuation additionnelle, due à la présence du solide dans le milieu cavitant, bien que fondamentale pour une extrapolation rationnelle, n'a même pas été abordée. Ainsi nous avons démarré une étude complète de la cavitation acoustique dans une suspension et de son effet sur le transfert de matière liquide-solide. Elle se traduit par la double cartographie d'un réacteur ultrasonore (lit fluidisé liquide) par des mesures locales : le champ acoustique avec un hydrophone et le coefficient de transfert de matière liquide-solide local par la méthode électrochimique. Ces résultats seront ensuite utilisés sur un procédé modèle et permettront de préciser le lien entre la géométrie du réacteur, le système ultrasonore, le milieu cavitant et l'efficacité de l'opération étudiée (réaction ou autre), mais aussi de fournir des corrélations en vue d'améliorer le design de réacteurs ultrasonores et leur extrapolation.

## Références

- [1] Amara N., Ratsimba B., Wilhelm A.M., Delmas H., Growth rate of potash alum crystals: comparison of silent and ultrasonic conditions, *Ultrason. Sonochem.*, **2004**, *11*(1), p. 17.
- [2] Abismail B., Canselier J.P., Gourdon C., Wilhelm A.M., Delmas H., Emulsification by ultrasound: drop size distribution and stability, *Ultrason. Sonochem.*, **1999**, *6*, p. 75.
- [3] Contamine F., Faïd F., Wilhelm A.M., Berlan J., Delmas H., Chemical reaction under ultrasound: discrimination of chemical and physical effects, *Chem. Eng. Sci.*, **1994**, *49*, p. 5865.
- [4] Wilhelm A.M., Laugier F., Kidak R., Ratsimba B., Delmas H., Ultrasound to enhance a liquid-liquid reaction, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **2010**, *43*, p. 751.
- [5] Cagnet P., Wilhelm A.M., Delmas H., Aït Lyazidi H., Fabre P.L., Ultrasound in organic electrosynthesis, *Ultrason. Sonochem.*, **2000**, *7*, p. 163.
- [6] Laugier F., Andriantsiferana C., Wilhelm A.M., Delmas H., Ultrasound in gas-liquid systems: effects on solubility and mass transfer, *Ultrason. Sonochem.*, **2008**, *15*(6), p. 965.
- [7] Delmas H., Barthe L., Ultrasonic mixing, homogenization, and emulsification in food processing and other applications, *Woodhead Publishing*, **2015**, chap. 25, p. 757.
- [8] Pol V.G., Gedanken A., Calderon-Moreno J., Deposition of gold nanoparticles on silica spheres: a sonochemical approach, *Chem. Mat.*, **2003**, *15*(5), p. 1111.
- [9] Landau M.V., Vradman L., Zerskowitz M., Koltypin Y., Gedanken A., Ultrasonically controlled deposition-precipitation: Co-Mo HDS catalysts deposited on wide-pore MCM, *Material Journal of Catalysis*, **2001**, *201*(1), p. 22.
- [10] Cogne C., Labouret S., Peczkalski R., Louisnard O., Baillon F., Espitalier F., Theoretical model of ice nucleation induced by acoustic cavitation. Part 1: Pressure and temperature profiles around a single bubble, *Ultrason. Sonochem.*, **2016**, *29*, p. 447.
- [11] Touyeras F., Hihn J.Y., Bourgoïn X., Jacques B., Hallez L., Branger V., Effects of ultrasonic irradiation on the properties of coatings obtained by electroless plating and electro plating, *Ultrason. Sonochem.*, **2005**, *12*(1), p. 13.
- [12] Cravotto G., Cintas P., The combined use of microwaves and ultrasound: improved tools in process chemistry and organic synthesis, *Chemistry - A European Journal*, **2007**, *13*(7), p. 1902.
- [13] Naddeo V., Landi M., Belgiojorno V., Napoli R.M.A., Wastewater disinfection by combination of ultrasound and ultraviolet irradiation, *J. Hazard. Mater.*, **2009**, *168*(2-3), p. 925.
- [14] Le N.T., Julcour-Lebigue C., Barthe L., Delmas H., Optimisation of sludge pretreatment by low frequency sonication under pressure, *J. Environ. Manage.*, **2016**, *165*, p. 206.
- [15] Tiehm A., Nickel K., Zellhorn M., Neis U., Ultrasonic waste activated sludge disintegration for improving anaerobic stabilization, *Water Research*, **2001**, *35*, p. 2003.
- [16] Carrère H., Dumas C., Battimelli A., Batstone D.J., Delgenès J.P., Steyer J.P., Ferrer I., Pretreatment methods to improve sludge anaerobic degradability: a review, *J. Hazard. Mater.*, **2010**, *183*(1-3), p. 1.
- [17] Pilli S., Bhunia P., Yan S., LeBlanc R.J., Tyagi R.D., Surampalli R.Y., Ultrasonic pretreatment of sludge: a review, *Ultrason. Sonochem.*, **2011**, *18*(1), p. 1.
- [18] Tyagi V.K., Lo S.L., Appels L., Dewil R., Ultrasonic treatment of waste sludge: a review on mechanisms and applications, *Crit. Rev. Env. Sci. Technol.*, **2014**, *44*(11), p. 1220.
- [19] Faïd F., Romdhane M., Gourdon C., Wilhelm A.M., Delmas H., A comparative study of local sensors of power ultrasound effects: electrochemical, thermoelectrical and chemical probes, *Ultrason. Sonochem.*, **1998**, *5*, p. 63.



L. Barthe



C. Julcour



H. Delmas

**Laurie Barthe** (auteur correspondant) est maître de conférences, **Carine Julcour**, chargée de recherche, et **Henri Delmas**, professeur émérite, INP-ENSIACET, Laboratoire de Génie chimique, Toulouse\*.

\* INP-ENSIACET, Laboratoire de Génie chimique, 4 allée Émile Monso, CS 84234, F-31432 Toulouse Cedex 4.  
Courriels : Laurie.Barthe@ensiacet.fr ; Carine.Julcour@ensiacet.fr ; Henri.Delmas@ensiacet.fr

Culture  
sciencesChimie

ENS

INP-ENSIACET

Site de ressources en Chimie pour les enseignants

Thèmes en lien avec les  
**PROGRAMMES  
D'ENSEIGNEMENT**  
Contenu validé par des  
**CHERCHEURS**

Articles, Vidéos, Diaporamas  
**AGENDA, ACTUALITÉS**  
événements, conférences, parutions  
scientifiques...

<http://culturesciences.chimie.ens.fr>

# Comment utiliser les ultrasons au laboratoire ?

## Exemples et prise en main

Domitille Chambre et Grégory Chatel

<b>Résumé</b>	Cet article présente la détermination des paramètres sonochimiques de différents systèmes ultrasonores et propose des protocoles expérimentaux pour la synthèse et l'extraction de produits sous ultrasons. Toutes ces manipulations sous ultrasons sont systématiquement comparées avec des conditions « traditionnelles » afin de mettre en évidence les effets sonochimiques.
<b>Mots-clés</b>	<b>Sonochimie, ultrasons, équipement, synthèse, extraction.</b>
<b>Abstract</b>	<b>How to use ultrasound in the laboratory? Examples and handling</b> This article presents the estimation of sonochemical parameters of different ultrasonic systems, and suggests experimental protocols for the synthesis and extraction of products using ultrasound. All these ultrasonic experiments are systemically compared to « classical conditions » in order to confirm the efficiency of the sonochemical effects.
<b>Keywords</b>	<b>Sonochemistry, ultrasound, equipment, synthesis, extraction.</b>

La sonochimie repose sur le phénomène de cavitation et notamment sur l'utilisation des effets intenses libérés suite à l'implosion de microbulles de gaz formées dans la phase liquide sous ultrasons. De façon générale, les hautes fréquences (150-2 000 kHz) favorisent les effets chimiques et la formation importante de radicaux HO<sup>•</sup> dans l'eau. À basses fréquences (20-80 kHz), des effets physiques sont observés tels que des ondes de choc, des microjets, de la micro-convection, etc. Cet article montre l'utilisation des ultrasons de basses fréquences, plus couramment accessibles dans les laboratoires et salles de travaux pratiques de chimie (bacs ou sondes plongeantes). Nous proposons ici deux exemples de manipulation sous ultrasons (sonochimie organique et extraction sonochimique), ainsi qu'une partie introductive sur la prise en main et la caractérisation du matériel utilisé. Toutes les manipulations effectuées sous ultrasons seront comparées aux conditions similaires en l'absence d'irradiation ultrasonore (conditions dites « silencieuses »). Une séance de TP d'une durée de 4 h ou deux séances de 3 h (selon les analyses effectuées sur les produits obtenus) pourront être mises en place pour des étudiants en licence (bac +2/+3) à partir de cet article.

### Prise en main du matériel ultrasonore

#### Sécurité et précautions pour la manipulation

Il est impératif pour la sécurité de l'expérimentateur de ne pas toucher le liquide lorsqu'il est irradié sous ultrasons ainsi que la sonde ultrasonore en fonctionnement. En effet, la sonde doit être fixée à un support rigide pour ne pas bouger pendant l'irradiation.

De plus, il faut toujours utiliser la sonde ou le bac à ultrasons en présence d'un liquide :

- Bac à ultrasons : le liquide dans le bac est de l'eau distillée. Il faut veiller à respecter les niveaux de liquide indiqués par

le constructeur (généralement un trait pour signaler les niveaux d'eau minimal et maximal nécessaires pour le bon fonctionnement de l'appareil).

- Sonde ultrasonore : en veille ou en fonctionnement, il faut placer l'extrémité de la sonde dans un liquide (généralement de l'eau), afin de ne pas l'endommager.

Ces deux types d'appareils ne doivent pas fonctionner sans la présence de liquide : à sec, la surchauffe engendrée en quelques secondes dans l'air risque d'endommager l'appareil.

Pour des temps d'irradiation importants (< 30 min) et des appareils puissants (sonde ultrasonore), l'utilisation d'un système antibruit est préconisé pour l'utilisateur (caisson insonorisé ou protection individuelle : casque antibruit ou bouchons d'oreilles).

#### Équipement utilisé

Nous disposons dans cet article de deux types d'équipement : deux bacs à ultrasons et un dispositif équipé d'une sonde plongeante (figure 1).

Il est à noter que les sondes ultrasonores peuvent être associées à un système de refroidissement (réacteur double enveloppe) dans le cas où la température du milieu réactionnel doit être contrôlée.

#### Caractérisation des équipements sonochimiques

##### • Fréquences et puissances

Certaines informations sont repérables au dos des équipements, sur une étiquette : en général, le nom du constructeur, le modèle, le numéro de série, la puissance électrique maximale de l'appareil (en W) ainsi que sa fréquence de travail (en kHz) sont indiqués. Parfois, certaines informations ne sont pas claires ou manquantes. Pour les informations ne figurant pas sur l'étiquette, il faut se référer au guide

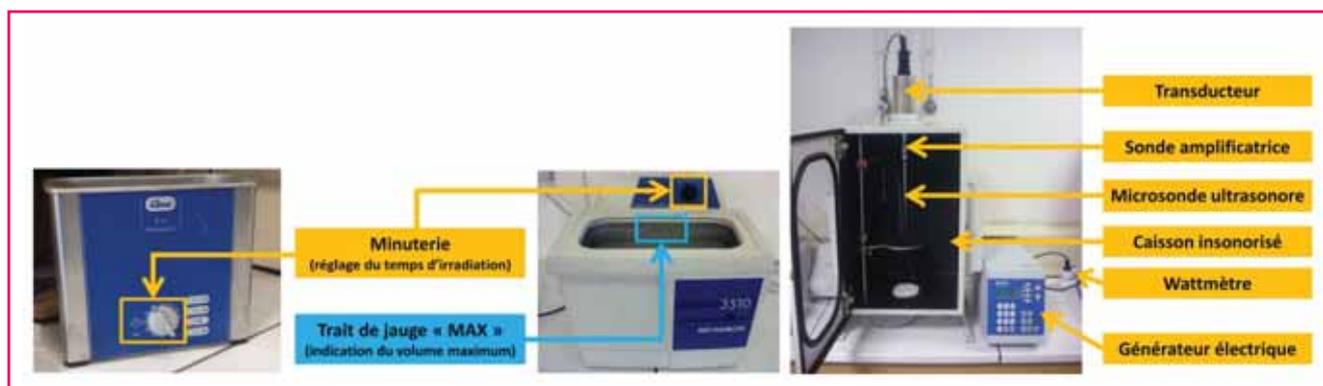


Figure 1 - Exemples de deux bacs à ultrasons pouvant être utilisés couramment en laboratoire (à gauche) et d'une sonde ultrasonore (à droite).

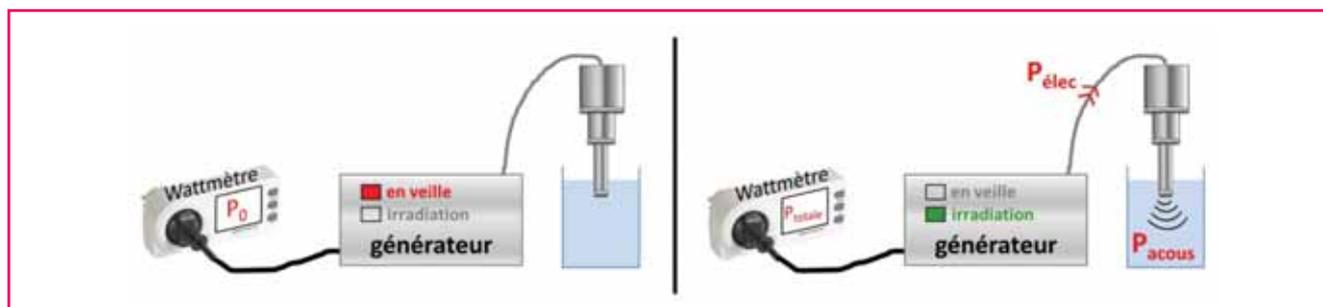


Figure 2 - Détermination de la puissance électrique ( $P_{\text{élec}}$ ) par la mesure de la puissance en veille ( $P_0$ ) et de la puissance consommée totale ( $P_{\text{totale}}$ ).

d'utilisation de l'appareil qui fournit toutes ces caractéristiques techniques.

Afin de déterminer la valeur de  $P_0$ , correspondant à la puissance délivrée quand l'appareil est en mode « veille » (uniquement pour les sondes, les bacs n'ayant en général pas ce mode mais uniquement une position marche/arrêt de l'irradiation), on branche un wattmètre (disponible dans tout centre commercial) sur la prise de l'équipement utilisé pour mesurer la puissance totale consommée par l'appareil ( $P_{\text{totale}}$ ). Comme indiqué dans la *figure 2*, la puissance électrique  $P_{\text{élec}}$  peut être déterminée par différence entre  $P_{\text{totale}}$  et  $P_0$ . Dans le cas des bacs à ultrasons,  $P_{\text{totale}}$  et  $P_{\text{élec}}$  sont identiques et sont données directement par la lecture de la valeur sur le wattmètre.

#### • Détermination de la puissance acoustique

Afin d'estimer la puissance acoustique ( $P_{\text{acous}}$ ), puissance réellement dissipée dans le milieu, il faut tout d'abord étudier la montée en température de l'eau distillée irradiée (masse connue) par calorimétrie pour déterminer  $(dT/dt)_{t_0}$  correspondant au coefficient de la droite du graphique représentant l'augmentation de la température en fonction du temps [1-2]. Ainsi la température du milieu est mesurée toutes les minutes, durant dix minutes (de  $t_0$  à  $t_{10}$ ). Après arrêt de l'irradiation ultrasonore, la température est suivie pendant cinq minutes : une légère baisse est constatée lors de l'utilisation de la sonde, permettant de calculer un facteur correctif  $f_{\text{corr}}$  sur la pente  $(dT/dt)_{t_0}$ . En effet, le contenant de l'eau n'est généralement pas calorifugé et la prise en compte de ce refroidissement correspond au cas idéal. Les volumes d'eau étant généralement très conséquents dans un bac à ultrasons, la baisse de température n'est pas observée.

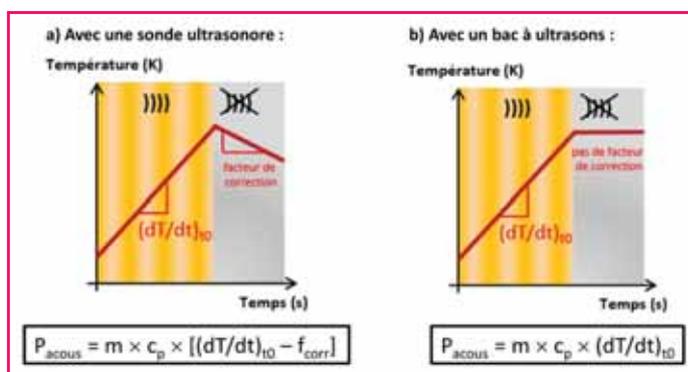


Figure 3 - Détermination de la puissance acoustique par calorimétrie.

À partir de la masse d'eau irradiée et de sa capacité calorifique spécifique ( $c_p(\text{H}_2\text{O}) = 4,18 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  à  $20^\circ\text{C}$ ), il est possible d'estimer la puissance acoustique  $P_{\text{acous}}$  du système (*figure 3*) [1-2].

#### • Calcul du rendement de conversion $E_{\text{acous}}/\text{élec}$

Le rendement de conversion de l'énergie électrique consommée en puissance acoustique, exprimé en pourcentage, est le rapport de  $P_{\text{acous}}$  sur  $P_{\text{élec}}$ . De façon générale, ce rendement est de l'ordre de 20 à 40 % pour les ultrasons de basses fréquences (pour l'irradiation directe) et de 60 à 80 % pour les ultrasons de hautes fréquences.

#### • Quantification des radicaux $\text{HO}^\bullet$ par dosimétrie KI

Afin d'évaluer la quantité de radicaux produits dans l'eau sous ultrasons, une solution aqueuse d'iodure de potassium KI à  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  est irradiée pendant 1 h [3-4]. Les radicaux

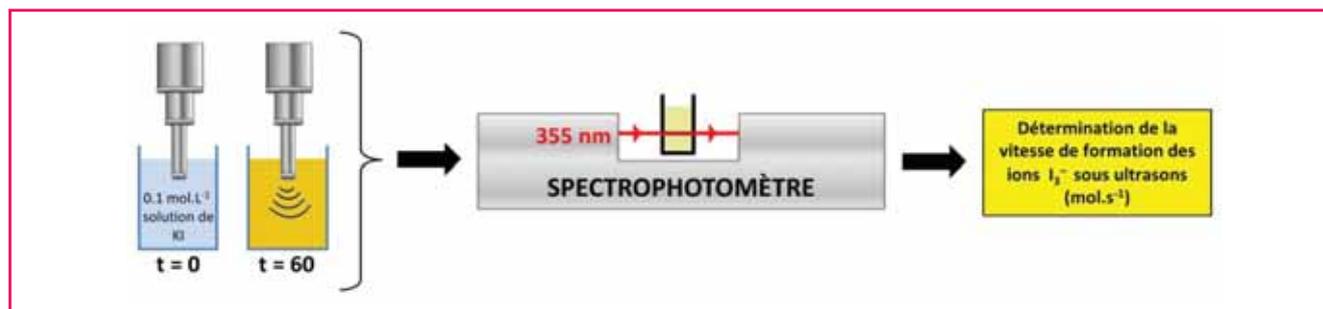


Figure 4 - Principe de la dosimétrie KI pour déterminer la production de radicaux HO•.

HO• réagissent avec KI pour former des ions I<sub>3</sub><sup>-</sup>, de couleur jaune. La coloration augmente au cours de l'irradiation. La concentration en I<sub>3</sub><sup>-</sup> peut facilement être suivie par UV-visible, en mesurant l'absorbance à 355 nm (figure 4). En effet, le coefficient d'absorption molaire à 355 nm est de 26 303 L·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>. Les réactions sont détaillées dans l'article « Qu'est-ce que la sonochimie ? » (voir p. 11).

#### • Détermination de la zone active dans un bac à ultrasons par le « test de la feuille d'aluminium »

En plongeant verticalement une feuille d'aluminium dans le liquide irradié pendant quelques minutes, il est possible d'identifier les zones où la cavitation est la plus importante [5]. Les zones repérées par de petits impacts sur la feuille d'aluminium (figure 5) seront les plus actives et détermineront le positionnement des ballons de réaction (voir ci-après).



Figure 5 - Aspect d'une feuille d'aluminium plongée verticalement dans un bac à ultrasons (20 kHz) après 30 s, 1 min et 2 min d'irradiation.

### Exemple de commutation sonochimique

La commutation sonochimique (en anglais « sonochemical switching ») est le changement de chemin réactionnel sous ultrasons par comparaison aux conditions silencieuses. L'exemple le plus connu est la commutation sonochimique d'Ando impliquant le bromure de benzyle, le cyanure de potassium et l'alumine en conditions silencieuses et sonochimiques [6]. Comme indiqué dans la figure 6, nous présentons ici la réaction de l'octanol avec l'acide nitrique (65 % en masse dans l'eau) qui conduit au nitrate d'octyle sous agitation magnétique ou à l'acide octanoïque (également appelé acide caprylique) sous ultrasons (bacs et sondes) [7].

Dans le cadre d'un TP, chaque groupe d'étudiants peut étudier différentes conditions 1) de temps de réaction (20 min, 1 h, 2 h sous ultrasons ; 12 h sous agitation silencieuse) et 2) de méthodes d'activation (agitation ou ultrasons). Si le matériel est disponible dans le laboratoire, une

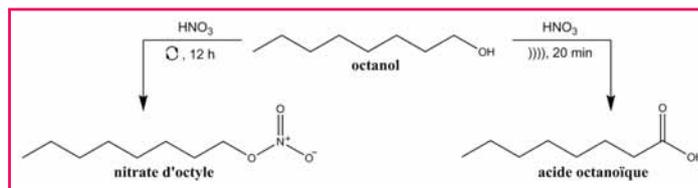


Figure 6 - Réactions illustrant la commutation sonochimique à partir de l'octanol et de l'acide nitrique.

comparaison entre bac à ultrasons (irradiation indirecte) et sonde plongeante (irradiation directe) pourra également être étudiée.

Le système biphasique de départ (octanol pour la phase supérieure et acide nitrique aqueux pour la phase inférieure) évolue visuellement avec la consommation de l'acide nitrique (le volume de la phase inférieure diminue). Une coloration jaunâtre est également observée au cours de la réaction. L'extraction est réalisée à l'éther diéthylique. Après élimination des traces d'eau dans la phase organique, l'évaporation du solvant permet d'obtenir le produit désiré, afin de faire une analyse infrarouge et d'observer la disparition de la fonction alcool au profit de la formation d'autres liaisons caractéristiques. Une analyse RMN <sup>1</sup>H peut également être envisagée selon les possibilités. Enfin, un test caractéristique des acides carboxyliques à base de bleu de bromothymol (BBT) peut être aussi réalisé sur le produit obtenu sous ultrasons.

Pour ces réactions, l'estérification sous agitation se fait *via* un mécanisme ionique, alors que l'oxydation sous ultrasons se fait *via* un mécanisme radicalaire (mettant en jeu le radical NO<sub>2</sub>•), expliquant ce changement de réactivité selon la méthode d'activation [8-9]. Le détail des mécanismes proposés peut être consulté en annexe sur le site Internet de *L'Actualité Chimique* (page liée à cet article).

### L'extraction d'un composant majeur du thé : la caféine

La caféine est l'un des composants majeurs du thé (figure 7). Elle fait partie du groupe des alcaloïdes (molécules provenant des végétaux), et plus particulièrement de la famille des xanthines [10-11]. Ici, le but de la manipulation est de comparer deux méthodes d'extraction de la caféine du thé à partir de thé récupéré de sachets disponibles dans le commerce : une infusion classique dans l'eau, sous reflux, et une extraction à température ambiante sous ultrasons.

Après transfert de la caféine du thé en milieu aqueux sous agitation ou sous ultrasons, les rendements bruts et purifiés peuvent être comparés. De nouveau, chaque groupe

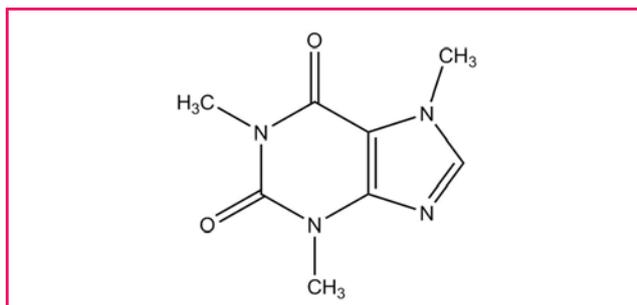


Figure 7 - Structure chimique de la 1,3,7-triméthylxanthine, appelée caféine.

d'étudiants pourra étudier des paramètres différents de temps de réaction (10 min, 30 min), d'activation (agitation magnétique ou ultrasons), voire de température (température ambiante et ébullition). Après extraction au dichlorométhane, séchage et évaporation du solvant, le résidu pourra être purifié par recristallisation (dissolution à chaud dans l'acétone puis refroidissement avec ajout d'éther de pétrole). Une analyse infrarouge, un spectre RMN <sup>1</sup>H et une mesure du point de fusion pourront être réalisés pour caractériser la caféine obtenue.

Selon les conditions et le matériel utilisés, une amélioration du rendement d'extraction sous conditions ultrasonores sera observée. Les effets physiques des ultrasons, en particulier l'amélioration du transfert de masse et la réduction de la taille des feuilles de thé, expliquent ces améliorations [10-11].

## Comparaison des conditions silencieuses et ultrasonores

De façon générale, dans les exemples présentés ici, la réactivité peut être différente selon l'activation (exemple de la commutation sonochimique) [7] ou les rendements obtenus sous ultrasons seront plus importants (exemple de l'extraction sonochimique) [10]. Ces améliorations seront davantage vérifiées avec l'augmentation de la puissance utilisée, notamment en irradiation directe (sonde plongeante) par rapport aux réactions réalisées en bac à ultrasons. Selon le matériel utilisé, le réacteur, le volume d'eau, le positionnement du ballon ou de la sonde et le temps d'irradiation, les résultats obtenus peuvent être très différents. Les temps de réaction ou d'extraction ainsi que les températures nécessaires pourront généralement être réduits sous ultrasons, en comparaison aux conditions silencieuses.

L'aspect énergétique pourra également être étudié, en mesurant la consommation électrique sous ultrasons et en conditions silencieuses (à l'aide du wattmètre au cours de la réaction) pour discuter l'avantage d'utiliser les ultrasons en termes d'économie d'énergie.

D'autres exemples d'expérimentation sous ultrasons ont été développés pour des étudiants en licence pour la réaction de Grignard et le test de Baeyer [12], pour l'utilisation de l'équipement sonochimique [13], ou encore pour des applications en chimie de l'environnement [14].

## Partie expérimentale

### Matériel utilisé

- IR : PerkinElmer, Spectrum One FT-IR Spectrometer, ATR.  
- UV : spectrophotomètre Thermo Scientific Evolution 60S UV-visible.

- RMN <sup>1</sup>H : Bruker, 400 MHz ; solvants utilisés : CDCl<sub>3</sub> et D<sub>2</sub>O ; spectres 0-12 ppm.

- Point de fusion : Buchi Melting Point B-540.

- Bac à ultrasons : Branson 3510E : 42 kHz, 100 W de puissance électrique maximum, volume total de 5,7 L ; Elmasonic S10 : 37 kHz, 240 W de puissance électrique maximum, volume total de 0,8 L.

- Sonde ultrasonore : Branson Sonifier 250D, 19,95 kHz, 250 W de puissance électrique maximum, équipé d'une sonde de diamètre 3,2 mm.

### Commutation sonochimique

• **Sous agitation magnétique** : 6,3 mL d'octanol (M = 130,23 g·mol<sup>-1</sup> ; ρ = 0,82 g·cm<sup>-3</sup> ; 1 équiv. ; n = 40 mmol ; m = 5,2 g) et 3,6 mL d'acide nitrique (65 % massique ; M = 63,01 g·mol<sup>-1</sup> ; 1,3 équiv. ; ρ = 1,4 g·cm<sup>-3</sup> ; n = 52 mmol ; m = 5,0 g) sont introduits dans un ballon de 25 mL et agités à l'aide d'un barreau magnétique pendant 12 h à température ambiante. En fin de réaction, la phase organique est extraite à l'éther diéthylique (3 x 5 mL). Après séchage par MgSO<sub>4</sub> des phases organiques regroupées et filtration, le solvant est évaporé à l'aide d'un évaporateur rotatif. Le rendement obtenu est compris entre 60 et 100 % selon les conditions expérimentales [7].

• **Caractérisation du nitrate d'octyle** (liquide incolore, M = 175,23 g·mol<sup>-1</sup>) :

- Spectre IR (ATR, σ/cm<sup>-1</sup>) : 2924, 2855 (CH), 1658, 1289 (O-NO<sub>2</sub>), 1460 (CH<sub>2</sub>).

- RMN <sup>1</sup>H (400 Hz, CDCl<sub>3</sub>, ppm) : 0,8 (t, CH<sub>3</sub>), 1,2 (m, 5 CH<sub>2</sub>), 1,5 (m, CH<sub>2</sub>), 3,6 (t, CH<sub>2</sub>).

• **Sous ultrasons (sonde ultrasonore ou bac à ultrasons)** : 6,3 mL d'octanol (M = 130,23 g·mol<sup>-1</sup> ; ρ = 0,82 g·cm<sup>-3</sup> ; 1 équiv. ; n = 40 mmol ; m = 5,2 g) et 3,6 mL d'acide nitrique (65 % massique ; M = 63,01 g·mol<sup>-1</sup> ; 1,3 équiv. ; ρ = 1,4 g·cm<sup>-3</sup> ; n = 52 mmol ; m = 5,0 g) sont introduits :

- *Pour la sonde plongeante* : dans un tube en verre (17 mm de diamètre intérieur, 102 mm de hauteur) ; la température est maintenue à 25 °C à l'aide d'un système de refroidissement. L'amplitude réglée est de 10 % de la puissance électrique maximum de l'appareil (P<sub>0</sub> = 2,7 W ; P<sub>élec</sub> = 8,2 W ; P<sub>acous.vol</sub> = 0,25 W·mL<sup>-1</sup>).

- *Pour le bac à ultrasons* : dans un ballon de 25 mL placé à hauteur de la zone la plus active du bac à température ambiante (P<sub>élec</sub> = 35,7 W). Le milieu réactionnel est irradié de 20 à 120 min (selon les groupes d'étudiants). L'extraction et l'évaporation sont réalisées de la même manière que pour l'expérience menée dans les conditions silencieuses. Le rendement obtenu est compris entre 40 et 100 % selon le matériel utilisé [7].

• **Caractérisation de l'acide octanoïque** (liquide jaune clair, M = 144,21 g·mol<sup>-1</sup>) :

- Spectre IR (ATR, σ/cm<sup>-1</sup>) : 2975 (-OH), 2924, 2855 (CH), 1720 (C=O), 1419 (O-H), 1289 (C-O-C).

- RMN <sup>1</sup>H (400 Hz, CDCl<sub>3</sub>, ppm) : 0,8 (t, CH<sub>3</sub>), 1,2 (m, 4 CH<sub>2</sub>), 1,6 (q, CH<sub>2</sub>), 2,3 (t, CH<sub>2</sub>).

### Extraction de la caféine

• **Sous agitation magnétique et chauffage à reflux** : 5 g de thé et 100 mL d'eau distillée sont introduits dans un ballon de 250 mL, surmonté d'un réfrigérant. Lorsque la

température atteint l'ébullition, le thé est infusé à reflux pendant 15 min. La solution obtenue est filtrée à chaud sous vide à l'aide d'un bûchner muni de deux disques de papier filtre. Après refroidissement à température ambiante, la partie liquide est versée dans une ampoule à décanter. La caféine est extraite avec 3 x 10 mL de dichlorométhane. Les phases organiques sont regroupées et séchées à l'aide de sulfate de sodium anhydre (ou de carbonate de potassium anhydre), filtrées puis évaporées à l'aide d'un évaporateur rotatif. Le solide jaunâtre est ensuite recristallisé après dissolution à chaud dans 3 mL d'acétone et refroidissement au bain de glace avec l'ajout de 1 mL d'éther de pétrole. Le produit est filtré sur verre fritté puis analysé (point de fusion, IR, RMN <sup>1</sup>H).

• **Sous ultrasons (sonde ultrasonore)** : même protocole que précédemment sauf que le ballon n'est pas équipé d'un réfrigérant et que la sonde ultrasonore plonge dans le ballon (à environ 1 cm en dessous de la surface du liquide). La température sera moins élevée (entre 40 et 50 °C après 15 min d'irradiation, due à l'effet thermique de la cavitation).

• **Caractérisation de la caféine** (solide blanc, M = 194,19 g·mol<sup>-1</sup>) :  
 - T<sub>fus</sub> = 237,8 °C [15].  
 - Spectre IR (ATR, σ/cm<sup>-1</sup>) : 3113, 2955 (CH), 1693 (C=O), 1645 (C=C), 1599 (C=N), 1482, 1358 (CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>), 1237 (C-N).  
 - RMN <sup>1</sup>H (400 Hz, D<sub>2</sub>O, ppm) : 3,2 (s, CH<sub>3</sub>), 3,4 (s, CH<sub>3</sub>), 3,8 (s, CH<sub>3</sub>), 7,77 (s, H).

Cet article et les expérimentations associées ont fait l'objet du stage de Domitille Chambre encadré par Grégory Chatel à l'Université de Poitiers (Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers, IC2MP).

## Références

- [1] Shinobu K., Kimura T., Sakamoto T., Kondo T., Mitome H., A standard method to calibrate sonochemical efficiency of an individual reaction system, *Ultrason. Sonochem.*, **2003**, *10*, p. 149.
- [2] Mason T.J., Lorimer J.P., Bates D.M., Zhao Y., Dosimetry in sonochemistry: the use of aqueous terephthalate ion as a fluorescence monitor, *Ultrason. Sonochem.*, **1994**, *1*, p. 91.
- [3] Entezari M.H., Kruus P., Effect of frequency on sonochemical reactions: I. Oxidation of iodide, *Ultrason. Sonochem.*, **1994**, *1*, p. S75.
- [4] De La Rochebrochard S., Suptil J., Blais J.-F., Naffrechoux E., Sonochemical efficiency dependence on liquid height and frequency in improved sonochemical reactor, *Ultrason. Sonochem.*, **2012**, *19*, p. 280.
- [5] Santos H.M., Lodeiro C., Capelo-Martinez J.-L., The power of ultrasound in chemistry: analytical applications, Wiley-VCH, **2009**, p. 8.
- [6] Ando T., Sumi S., Kawate T., Ichihara J., Hanafusa T., Sonochemical switching of reaction pathways in solid-liquid two-phase reaction, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1984**, p. 439.
- [7] Einhorn C., Einhorn J., Dickens M.J., Luche J.-L., Organic sonochemistry; some illustrative examples of a new fundamental approach, *Tetrahedron Lett.*, **1990**, *31*, p. 4129.
- [8] Castellán A., Bart J.C.J., Cavallaro S., Nitric acid reaction of cyclohexanol to adipic acid, *Catal. Today*, **1991**, *9*, p. 255.
- [9] Molga E.J., Van Woezik B.A.A., Westertep K.R., Neural networks for modelling of chemical reaction systems with complex kinetics: oxidation of 2-octanol with nitric acid, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, **2000**, *39*, p. 323.
- [10] Mason T.J., Zhao Y., Enhanced extraction of tea solids using ultrasound, *Ultrasonics*, **1994**, *32*, p. 375.
- [11] Xia T., Shi S., Wan X., Impact of ultrasonic-assisted extraction on the chemical and sensory quality of tea infusion, *J. Food Eng.*, **2005**, *74*, p. 557.
- [12] Lash T.D., Ultrasound in the undergraduate lab, *J. Chem. Educ.*, **1985**, *62*, p. 720.
- [13] Braga F.G., Inexpensive small-scale sonochemistry with magnetic agitation, *J. Chem. Educ.*, **1996**, *73*, p. A104.
- [14] Wilmer B.K., Poziomek E., Orzechowska G.E., Environmental chemistry using ultrasound, *J. Chem. Educ.*, **1999**, *76*, p. 1657.
- [15] Pavia D.L., Lampman G.M., Kriz G.S., Engel R.G., *Introduction to organic laboratory techniques: A small scale approach*, Brooks Cole, **2005**.



D. Chambre

**Domitille Chambre** est étudiante en première année du Master « Chimie Environnement et Développement Durable » (CEDD, parcours Synthèse, Outils, Réactivité en Chimie pour l'Environnement, SOURCE) de l'Université Savoie Mont Blanc.



G. Chatel

**Grégory Chatel** (auteur correspondant) est 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 (IC2MP, CNRS), Bât. B1, 1 rue Marcel Doré, TSA41105, F-86073 Poitiers Cedex 9.  
 Courriel : gregory.chatel@univ-poitiers.fr

**Alerts & Events**  
**Videos & Blogs**  
**News & Articles**

Join - register - benefit with 300.000+ users on the platform!

Easy - fast - exciting updated every day for you and your work!

Spot your favorite content:  
**ChemistryViews.org**

ChemPubSoc Europe WILEY-VCH

# Entretien avec Pascal Tierce, président de SinapTec

Une question récurrente dans le domaine de la sonochimie concerne la difficulté à transposer les excellents résultats obtenus à l'échelle du laboratoire à des applications industrielles. En réalité, l'industrie utilise depuis longtemps les ultrasons à grande échelle, notamment dans le domaine du soudage et de la découpe des thermoplastiques ou du soudage de métaux non ferreux (Sonimat Ultrasons, Sonotronic Nagel GmbH, Hermann Ultrasonics, etc.), ainsi que du nettoyage de pièces mécaniques dans les secteurs de l'horlogerie, de l'optique et l'industrie de la transformation mécanique (Ultrawave, Tovatech, Blue Wave Ultrasonics, Weber Ultrasonics, etc.). L'industrie alimentaire rapporte également l'utilisation des ultrasons pour la découpe à haute vitesse de fromages, de pâtes, de viandes, de poissons et de gâteaux ou pour stabiliser des émulsions (Mecasonic, Dukane, Sonic Italia, Matiss Industrial Automation, Hielscher Ultrasound Technology, etc.).

Cependant, malgré plusieurs exemples prometteurs en extraction, pour le dépôt de nanoparticules sur des tissus textiles ou encore des procédés de cristallisation, l'utilisation des ultrasons en chimie cherche encore à développer des applications industrielles plus prometteuses et rentables. La question du passage d'un réacteur utilisé en laboratoire à un réacteur semi-industriel est un enjeu de taille pour la société française SinapTec, concepteur et développeur de réacteurs sonochimiques. L'interview de son président, Pascal Tierce, permet d'en savoir un peu plus sur les stratégies développées pour aborder ce challenge.

**Monsieur Tierce, vous êtes président de SinapTec, société spécialisée depuis trente ans dans la compréhension et l'exploitation des propriétés des ultrasons. Pouvez-vous nous présenter votre entreprise en quelques mots ?**

À la différence de la plupart des acteurs des ultrasons qui se sont focalisés sur un domaine d'application particulier (nettoyage, soudage, pulvérisation, traitement d'effluents liquides, etc.), SinapTec développe son savoir-faire dans la conception, la réalisation et la vente de dispositifs de production d'ultrasons, depuis la prise électrique jusqu'à la vibration présente à l'extrémité de l'outil ultrason. Cette compétence originale est mise à profit pour accompagner nos clients et partenaires dans le développement de leurs applications dans les meilleures conditions possibles de connaissance de la technologie.

Nos générateurs et transducteurs ultrasons se déclinent en une grande variété de modèles en fréquence (12 kHz à 2 Mhz) et puissance (de 25  $W_{eff}$  à 2,5  $kW_{eff}$ ) autour du concept de plateforme NextGen couvert par plus de vingt brevets. Ces générateurs permettent à nos clients d'accéder à des paramétrages et informations uniques et précises qui facilitent l'extrapolation industrielle d'un procédé pour favoriser l'intégration et la traçabilité des équipements industriels.

Forte d'une équipe de vingt personnes, la société développe et produit sa technologie vers des clients utilisant les ultrasons sans avoir besoin d'en maîtriser la technologie.

SinapTec intervient pour de multiples applications, traditionnelles (nettoyage par ultrasons, soudage, découpe...) ou innovantes dans de nombreux secteurs de l'industrie : traitement de surface, pharmacie, biologie, laboratoires de recherche, éco-procédés, médical, industrie mécanique, énergies nucléaire et renouvelable, etc.

**Comment l'entreprise SinapTec a-t-elle été créée ?**

SinapTec est issue d'un laboratoire de recherche de l'Institut Supérieur d'Électronique du Nord (ISEN) à Lille, dont les recherches étaient principalement axées sur la conception et le développement d'outils de simulation de systèmes ultrasons. Dans les années 1980, SinapTec a été l'un des pionniers dans le transfert industriel des compétences d'un laboratoire vers l'industrie. Cette origine a inscrit dans les gènes de l'entreprise la nécessité de comprendre et d'exploiter les propriétés des ultrasons de puissance, en s'appuyant sur des travaux et analyses scientifiques, mais aussi sur l'expérience de mise en œuvre acquise depuis trente ans.

**Quelles sont les principales applications développées aujourd'hui par SinapTec ?**

Plus que des applications, ce sont des outils et des équipements applicables à de nombreuses utilisations qui font l'originalité de l'offre de SinapTec. Nous disposons à la fois d'une connaissance capitalisée, d'ingénieurs R & D et de développements qui sont en mesure d'accompagner celui d'une innovation, et d'une offre technologique adaptable permettant la réalisation du projet dans les meilleures conditions technico-économiques. Cette approche très complémentaire permet de réduire de manière considérable le temps nécessaire à la mise sur le marché d'un dispositif ou d'une application utilisant notre technologie.



Équipement proposé par SinapTec : Lab750 for Axial probe avec sa tablette 8 pouces de contrôle.

Forts de cette expérience industrielle, et en association à nos travaux de recherche sur les technologies de production des ultrasons, nous avons décidé de capitaliser cette expérience pour développer une gamme de matériel de laboratoire, la gamme « Lab », déclinée en différentes fréquences, puissances et applicateurs totalement innovants, avec une interface tactile, réglable et une acquisition de données par Ethernet permettant d'analyser en temps réel de nombreux paramètres ultrasons et d'y associer des mesures, comme par exemple la température.

Outre cette offre laboratoire, SinapTec décline une offre technologique en direction de ses clients intégrateurs d'ultrasons pour répondre à leur besoin de composants dans les applications de nettoyage, traitement d'effluents liquides, soudage, découpe, production d'aérosols, et plus généralement toute application mettant en œuvre les ultrasons. Cette dynamique, largement ouverte à l'export, qui s'appuie sur un réseau de distribution et d'intégrateurs, doit nous permettre de doubler notre chiffre d'affaires d'ici trois ans.

#### **Quels aspects développés actuellement dans les laboratoires de recherche surveillez-vous de près ?**

Nous nous intéressons prioritairement à toutes les recherches ultrasons qui laissent entrevoir une perspective industrielle. Nous sommes parties prenantes dans de nombreux projets de recherche collaboratifs avec des laboratoires de recherche pour contribuer par notre expertise et notre technologie au développement d'applications ou de produits innovants. Nous avons actuellement des projets ayant trait à la maîtrise de la décontamination dans le domaine de l'agroalimentaire, mais nous travaillons aussi sur des thèmes liés aux éco-procédés, à la séparation d'émulsion, au dépôt de surface, et plus récemment sur une application très originale de production de plasma froid par une technique ultrasonore.

#### **Quelles sont, selon vous, les futurs défis techniques et/ou technologiques à relever pour les équipements sonochimiques ?**

Selon ce que recouvre le terme sonochimie, les perspectives ne sont pas de même nature. L'exploitation de l'effet mécanique de la cavitation a fait ses preuves dans de nombreuses applications et se développe significativement dans les procédés d'extraction. L'extrapolation reste l'un des

points complexes à maîtriser, mais nous sommes persuadés qu'avec des dispositifs modernes de production des ultrasons, la compréhension et la caractérisation de leurs effets, il sera possible d'atteindre de meilleurs rendements afin de maîtriser les coûts d'installation et de fonctionnement dans un futur très proche. Pour la partie chimie de la cavitation, à notre connaissance, le faible rendement de la plupart des réactions la cantonne à des applications à très forte valeur ajoutée et souvent en faible volume.

#### **L'utilisation de la sonochimie à l'échelle industrielle : rêve de chercheur académique ou réelles avancées ?**

Il faut avoir des rêves pour espérer les voir se réaliser ; l'important est d'être proche des problématiques industrielles. La mise en œuvre industrielle représentée de tels coûts d'investissement, une attente tellement forte de résultats, qu'elle ne peut pas être une approche approximative, qui serait vouée à l'échec dans la plupart des cas. Il y a douze ans, nous avons vécu l'exemple d'une société canadienne dans le domaine du traitement des boues de STEP qui, en proposant directement un équipement à l'échelle industrielle sans passer par une phase de qualification préliminaire, a fermé tout espoir de développement de ce procédé en France, alors qu'il est classiquement mis en œuvre dans de nombreux pays européens.

**Propos recueillis par Grégory Chatel**



#### **Pascal Tierce, président de la société SinapTec**

Pascal Tierce obtient son diplôme d'ingénieur de l'Institut Supérieur d'Électronique du Nord (ISEN) en 1981. Il devient docteur-ingénieur de l'Université de Valenciennes en 1985 et obtient un Master Business Administration (MBA) à HEC en 2001. Enseignant-chercheur à l'ISEN jusqu'en 1985, il a fondé SinapTec après quelques années dans le domaine de la recherche sur les ultrasons, et plus particulièrement sur la modélisation des systèmes de transducteurs. Il est président de la société depuis 1985.



• SinapTec, 7 avenue Pierre et Marie Curie,  
F-59260 Lezennes.  
ptierce@sinaptec.fr  
www.sinaptec.fr



## Livres



**L'atome et le vivant**  
**Histoire d'une recherche**  
**issue du nucléaire**

P. Griset, J.-F. Picard

175 p., 39 €

Le Cherche Midi, 2015

Ce beau livre, richement illustré, retrace un pan moins évident pour le grand public, même cultivé, de l'histoire du CEA : sa contribution majeure au développement de la recherche française en biologie et médecine depuis la fin de la Seconde Guerre mondiale et sa place éminente aujourd'hui sur la scène mondiale dans ce vaste domaine. Cette histoire découle des implications de la radioactivité pour l'étude du vivant, déjà entrevues et mises en œuvre par ses découvreurs, puis vigoureusement portées par de grands noms tels que Frédéric Joliot-Curie, l'un des pères fondateurs du CEA en 1945. Aujourd'hui, les sciences du vivant constituent l'un des deux axes de la mission de recherche fondamentale de l'organisme, qui est en outre membre des deux alliances de coordination nationale Aviesan et AllEnvi. Plus de 2 500 personnes y contribuent, dont 1 250 permanents du CEA.

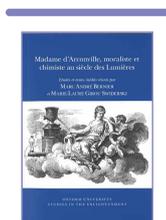
De nombreuses facettes de la chimie ont été et sont toujours convoquées dans cette aventure : radiochimie, molécules marquées, biochimie structurale, chimie médicinale, spectroscopie et imagerie moléculaire...

Cet ouvrage a été rédigé par deux historiens des sciences, de l'innovation et de la recherche médicale, appuyé par un comité éditorial CEA comprenant notamment Gilles Bloch, alors directeur des sciences du vivant, et Marie-Thérèse Ménager, par ailleurs membre du Comité de rédaction de *L'Actualité Chimique*. Il est préfacé par André Syrota, l'un des grands acteurs de cette saga au CEA, avant de rejoindre l'Inserm, qu'il a présidé de 2009 à 2014. Sept chapitres retracent les étapes de cette histoire, qui commence donc avec Becquerel et Pierre et Marie Curie au début du XX<sup>e</sup> siècle, et s'amplifie avec Irène et Frédéric Joliot-Curie (chap. 1). Le chapitre 2 est consacré aux temps héroïques suivant la création du CEA par le Général de Gaulle

en 1945, et dans ce contexte, à la place d'abord modeste réservée à la biologie. Les cinq chapitres suivants relatent le déploiement progressif dans l'organisme des thèmes scientifiques autour du vivant : déploiement évidemment porté par l'extraordinaire progrès de la biologie moléculaire inaugurée dans les années 1950 avec l'élucidation de la structure de l'ADN, et ce à travers diverses modalités d'organisation, en diverses implantations (Fontenay, Saclay, Grenoble, Cadarache), et au travers de diverses collaborations nationales et internationales. La créativité instrumentale et les moyens d'action technologique du CEA ont marqué ce déploiement et ont donné lieu à de nombreuses innovations, comme dans les domaines de l'imagerie médicale ou du diagnostic « omics ». Le dernier chapitre tente de cartographier la recherche partenariale nationale et internationale du CEA d'aujourd'hui dans le domaine des sciences du vivant.

Un regret peut-être : il manque à mon avis un florilège récapitulatif des contributions les plus marquantes à l'avancée des sciences du vivant elles-mêmes, que le CEA puisse revendiquer depuis sa création. En somme un volet d'histoire des sciences plus essentielle que l'histoire de l'institution elle-même, de l'histoire des concepts plus que celle des techniques. Un tel bilan est de moins en moins aisé à faire, certes (une recherche WOS rapide retrouve plus de 20 000 articles à co-auteurs CEA depuis 1975 dans les sciences biologiques et médicales, et parmi eux près de 200 « highly cited »), mais peut-être ce bilan eût-il pu ressortir par exemple d'entretiens avec quelques-uns des grands témoins encore présents ?

Hervé Toulhoat



**Madame d'Arconville, moraliste et chimiste au siècle des Lumières**

Études et textes inédits réunis par M.A. Bernier et M.-L. Girou Swiderski  
 266 p., 60 £

Voltaire Foundation, 2016

Le parcours d'une savante autodidacte, moraliste et passionnée de chimie, née en 1720 et décédée en 1805, oubliée depuis quelques deux siècles,

est justement rappelé à notre souvenir. Nous devons cette véritable résurrection au travail de deux professeurs de littérature canadiens, qui ont sollicité six spécialistes pour analyser et aider le lecteur à découvrir une femme exceptionnelle qui, avant Lavoisier même, a pratiqué tous les arts (y compris le roman, le théâtre, la poésie), et une vision moderne et pas toujours flatteuse des caractères de ses contemporains.

Son apport essentiel réside dans la cohérence et la rigueur de sa pensée, qui n'accepte pas ce qui est prétendu évident, mais exige d'elle-même de faire varier les conditions aussi contrôlées que possible de ses expériences, précisément décrites dans ses cahiers de laboratoire (qui pourraient inspirer nos plus jeunes collègues). Elle s'était, à ses frais, organisé un laboratoire à Crosne, à 18 km au sud de Paris. Dans nombre de ses ouvrages, elle montre comment (à son époque au moins) la chimie était la reine des sciences, seule capable d'éclairer les processus en œuvre dans la nature et surtout, leur caractéristique fondamentale : une forme d'inter-transformation entre les règnes animaux, végétaux, voire minéraux, comme existe dans chaque individu une évolution qui est le signe du vivant et qu'elle appelle « putréfaction », sur laquelle elle écrira un magistral traité qui sera reconnu par ses pairs (Fourcroy, Jussieu, Macquer par exemple) et l'Anglais Peter Shaw. Elle traduisit en français les *Leçons de chymie* de ce dernier (1759) en les faisant précéder d'un long texte introductif dont l'intérêt a été immédiatement reconnu pour la profondeur de ses analyses : « *L'observation des faits est indispensablement nécessaire pour s'instruire, la réflexion sur ces mêmes faits ne l'est pas moins* » et « *avec la chimie, le flambeau de la vérité éclaire à chaque pas, et force, pour ainsi dire, la nature à se dévoiler sous nos yeux.* » À plusieurs reprises, elle soulignera qu'en plus la chimie est utile à l'humanité par ses applications. Elle observe que les résultats des expériences dépendent des « différentes circonstances » de leur mise en œuvre : éclairage, température, et jusqu'à l'exposition à l'air... sans l'intuition de l'existence des micro-organismes (qui attendra pratiquement Pasteur). Et même si elle apprécie la science spectacle spécifique des Lumières (par exemple les cours de Rouelle), elle reste concentrée sur son travail. Elle apparaîtra encore en 1820 dans le

### Dictionnaire des Français célèbres depuis la Révolution.

C'est la mise à jour inattendue de douze volumes inédits de manuscrits (plus de 200 textes), notamment des *Pensées, réflexions et anecdotes* qui a réveillé un intérêt longtemps endormi. Plusieurs analyses critiques, la publication de textes (*Essai pour servir à l'histoire de la putréfaction*), une langue superbe, une pensée riche et originale nourrie par Montaigne et Voltaire plus que par Rousseau, justifient largement le travail que nous offre Oxford University (Studies in the Enlightenment) et sa lecture gourmande.

Rose Agnès Jacquesy



### La chimie en BD

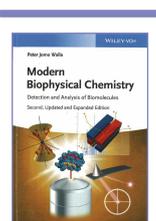
L. Gonick, C. Criddle  
250 p., 17,99 €  
Larousse, 2015

Un livre de chimie sous forme de BD... Aïe, mauvais pressentiment... Bon, on l'ouvre, on le feuillette un peu et que dire... ? Eh bien que ce joli livre dont le titre peut faire peur (quoi, encore un livre mal ficelé de vulgarisation ?) est très bien fait. Vraiment très bien fait.

Il traite de la chimie de niveau pré- et post-bac à l'aide de dessins plutôt rigolos, d'un humour souvent de bon goût, de schémas, de graphiques et autres courbes, de dessins de molécules, de tableaux, de formules, le tout sans complexe et très bien agencé. La plupart des concepts clés de la chimie y sont décrits. On y trouve en effet beaucoup de choses sur la structure de la matière (même l'approche historique du concept d'élément), la chimie des solutions (avec des calculs de pH et de solubilité), de la thermodynamique (avec des équilibres), un peu de cinétique, de l'électrochimie, même un peu de chimie (bio)organique.

Reconnaissons le joli travail du dessinateur, Larry Gonick, et le très beau travail de pédagogie mené par le chimiste de l'équipe, Craig Criddle (Université de Stanford). J'oserais recommander ce livre aux bacheliers et étudiants de niveau bac + 1... Un travail sérieux sans se prendre au sérieux, bravo !

Xavier Bataille



### Modern biophysical chemistry Detection and analysis of biomolecules (2<sup>nd</sup> ed.)

P.J. Walla  
344 p., 50 £  
Wiley-VCH, 2014

La chimie biophysique, discipline à la croisée de la physique, chimie et biologie, permet de sonder la structure de systèmes biologiques et leurs interactions à diverses échelles, par un panel de techniques spectroscopiques et analytiques. Cet ouvrage est consacré à cette discipline de façon exhaustive et rassemble les méthodes et techniques contemporaines en chimie biophysique. Il est structuré en deux parties, dans lesquelles l'auteur a pris soin de décrire des exemples d'applications illustrant l'utilisation de méthodes et techniques de chimie biophysique, dans les domaines de la recherche et de l'industrie. Ainsi, le lien entre science et technique est en permanence conservé.

La première partie est dédiée à la description des concepts fondamentaux de la chimie biophysique. Les techniques spectroscopiques classiques et les propriétés biomoléculaires de base, essentielles à l'étude de processus biomoléculaires et à la caractérisation des biomolécules, y sont rappelées. Le chapitre 1 rappelle ainsi sous forme d'introduction les principes optiques de base et les phénomènes d'interaction avec les molécules, servant de socle pour la lecture du reste de l'ouvrage. Le chapitre 2 décrit les propriétés optiques des protéines, ADN, ARN... basées sur les spectroscopies d'absorption et de fluorescence. L'utilisation de ces propriétés pour la détection et la quantification de biomolécules, permettant de déterminer certains paramètres biologiques tels que l'activité métabolique d'une substance, y est illustrée. Le chapitre 3 traite plus spécifiquement des méthodes de détection par fluorescence, à travers la mesure de l'anisotropie de polarisation de fluorescence (FPA), le transfert d'énergie par résonance de type Forster (FRET) et les temps de fluorescence. Le marquage de molécules par des fluorophores est abordé avant la description des techniques et

leurs applications pour déterminer la nature des interactions protéiques, la dynamique des interactions moléculaires, les équilibres d'associations, le changement conformationnel de protéines ou de l'ADN, le suivi cinétique... Le chapitre 4 concerne les méthodes chiroptiques comme le dichroïsme circulaire ou la dispersion optique rotatoire, les méthodes de dispersion de la lumière ainsi que les techniques vibrationnelles (Raman, infrarouge), pour sonder la structure secondaire de biomolécules, leur agrégation, les processus de diffusion..., sans nécessité de marquage. Le chapitre 5 est consacré à l'étude structurale, mécanistique et dynamique des biomolécules par RMN. Les principes et différents modes de cette technique (pulsée, à deux dimensions, COSY, NOESY) sont brièvement décrits avant de les appliquer à l'analyse de protéines. La RPE est abordée dans la dernière partie de ce chapitre. La spectrométrie de masse est développée dans le chapitre 6, en particulier les principes d'ionisation et les analyseurs rencontrés en MALDI-TOF-MS et en ESI MS. Ces techniques sont utilisées pour l'identification et la caractérisation structurale des molécules, en particulier pour le séquençage des protéines ou des peptides.

La deuxième partie est dédiée aux méthodes mises au point dans des domaines de recherche de pointe, ainsi qu'aux développements récents de techniques. Le chapitre 7 décrit les principes des techniques modernes de microscopie à fluorescence incluant la microscopie confocale conventionnelle, à balayage laser, à réflexion totale interne (TIRP) et à feuillet de lumière, pour la détection de biomolécules fluorescentes en conditions physiologiques et la reconstruction d'images 2D et 3D. Sur la base du chapitre précédent, les chapitres 8 et 9 abordent des développements récents de techniques à très haute sensibilité et haute résolution, offrant la possibilité de réaliser de l'imagerie moléculaire avec des résolutions significativement inférieures à 200 nm. La microscopie à super-résolution est traitée dans le chapitre 8, avec les principes de déplétion par émission stimulée (STED), de microscopie par localisation photoactivée (PALM) ou de reconstruction optique stochastique (STORM). Les critères à considérer permettant de réaliser l'imagerie de cellules vivantes y sont résumés. Les techniques permettant des observations à l'échelle de la molécule unique, telles que les

mouvements, les forces exercées et les flux de courants ioniques, sont rassemblées et associées à des exemples d'applications dans le chapitre 9 : les prérequis pour détecter des molécules uniques et la spectroscopie de corrélation de fluorescence (FCS) pour une observation statistique des signaux, sont présentés. Les principes de la microscopie à force atomique (AFM), des pinces optiques (« optical tweezers ») et le « patch clamping », technique électrophysiologique, sont également décrits. Le chapitre 10 concerne les techniques basées sur l'utilisation de lasers ultra-rapides pour l'étude de processus se produisant à l'échelle de la femto- à la picoseconde, ainsi que pour l'imagerie cellulaire et de tissus biologiques par des techniques de microscopie d'optique non linéaire, telles que l'excitation à deux photons (TPE), la génération de seconde harmonique (SHG) et la diffusion Raman anti-Stokes cohérente (CARS). Le chapitre 11 donne un aperçu des méthodes de séquençage de l'ADN, conventionnelle par synthèse enzymatique sélective et de nouvelle génération, permettant le séquençage à haut débit. Dans ce dernier cas, l'auteur a choisi de traiter cinq approches de séquençage, fondées sur des principes différents. Le chapitre 12 est dédié à des techniques spécifiques comme la cytométrie de flux, les puces à ADN, l'origami ADN ou encore l'utilisation de nanoparticules fluorescentes et la détection par résonance plasmonique de surface, afin de répondre à des questions biologiques précises. Dans le chapitre 13, les étapes importantes d'une procédure de développement d'un test approprié pour le suivi de transformations biochimiques ou la détermination de certains paramètres biomoléculaires sont discutées. Les technologies typiques de formats et de lecteurs de plaques pour la mesure d'un grand nombre d'échantillons sont également recensées. La dernière partie de ce chapitre illustre l'efficacité de tels tests pour du criblage haut débit lors de la phase initiale d'un développement industriel de médicament.

Cet ouvrage, très riche, s'adresse à un large public : de l'étudiant qui souhaite approfondir ses connaissances fondamentales au chercheur ou au technicien dans le laboratoire, qui trouveront des exemples d'applications très concrets et récents dans les domaines de la recherche et de l'industrie.

Carole Bresson



**Déguster la chimie en 100 nombres  
Une mine d'anecdotes savoureuses  
pour découvrir la chimie**

J. Levy

179 p., 16,90 €

**Déguster la physique en 100 nombres  
Une mine d'anecdotes savoureuses  
pour découvrir la physique**

C. Stuart

176 p., 16,90 €

Collection Petit précis à déguster,  
Belin, 2015

Ces deux livres sont construits sur le même principe : un nombre est associé à une loi physique ou chimique, à un élément chimique, à un phénomène physique, à une réaction chimique... Et au gré de notre envie, nous nous promènonons au fil des pages dans ces univers, passant de 0,14, soit la masse de radium dans une tonne de pechblende, à 13, à savoir la concentration approximative d'alcool inhibant la fermentation assurée par les levures (% vol) pour la chimie, ou de  $6,01 \times 10^{23}$ , le nombre d'Avogadro, à 93 milliards, le diamètre de l'Univers observable (années lumières).

Nous naviguons de l'infiniment petit à l'immensément grand, et à chaque fois, une explication claire, des schémas bien commentés et de jolies illustrations agrémentent notre lecture.

Comme le titre l'indique : bonne dégustation !

Marie-Claude Vitorge



**Idées de science, idées sur la science**

**Pour enseigner les sciences**

**de la maternelle à la 3<sup>e</sup>**

**Pour éclairer la mise en œuvre**

**du Socle commun**

W. Harlen (dir.)

190 p., 15 €

Éducation Le Pommier, 2015

Deux séminaires internationaux de réflexions, cogitations, propositions se sont tenus l'un en 2009, l'autre en 2014, avec les mêmes intervenants plus, pour le second, un nouvel expert de la réforme des programmes scolaires. Ce second séminaire a reconsidéré les travaux précédents et un travail de révision et d'amélioration du texte issu du premier séminaire a été entrepris et donne lieu à ce recueil.

La clé de voûte de ce fascicule est la « notion-clé » : « *Les acteurs de ces séminaires proposent de concevoir les objectifs de l'éducation à la science non plus comme l'apprentissage d'un corpus de faits et de théories, mais plutôt vers la progression d'idées-clés mises en relation avec la vie des élèves, que ce soit durant leurs années à l'école ou après. Ils ont identifié ces idées ou notions-clés\* comme celles devant être comprises par tous les élèves.* »

Ainsi pour tout enseignant, de la maternelle au lycée, ce livre permettra d'explorer le cheminement des notions-clés pour les enseigner et s'assurer que ses élèves les ont faites leurs.

Marie-Claude Vitorge

\* Ces notions-clés sont : Toute la matière du monde est constituée de particules de taille minuscule ; Certains objets peuvent avoir un effet sur d'autres objets situés à distance des premiers ; Pour modifier le mouvement d'un objet, il faut qu'une force agisse sur lui ; La quantité totale d'énergie dans l'Univers demeure toujours la même, mais elle est parfois transférée d'un mode de stockage à un autre au cours d'événements ; La composition de la Terre et de son atmosphère détermine sa surface et son climat ; Le système solaire représente une minuscule partie d'un Univers formé de milliards de galaxies ; Les organismes vivants sont organisés à partir de cellules et ont une durée de vie limitée ; Pour subsister, les organismes vivants ont besoin d'énergie et de matière, pour lesquelles ils sont souvent en compétition ou en dépendance vis-à-vis d'autres organismes ; L'information génétique est transmise d'une génération d'organismes vivants à la suivante ; La diversité des espèces, vivantes ou éteintes, est le résultat d'une évolution ; La science recherche les causes des phénomènes du monde naturel ; Les explications scientifiques, les théories et les modèles acceptés constituent la meilleure représentation possible des faits connus à un moment donné ; Les connaissances produites par la science sont utilisées dans les technologies afin de créer des produits qui servent des buts définis par l'homme ; Les applications de la science ont, bien souvent, des implications éthiques, sociales, économiques et politiques.

**Bulletin de l'Union des professeurs de physique et de chimie (« Le Bup »)**

La rédaction de L'Actualité Chimique a sélectionné pour vous quelques articles.



**N° 986 (juillet-août-sept. 2016)**

**Ce numéro de l'été est consacré aux 32<sup>e</sup> Olympiades nationales de la chimie, dont la finale s'est tenue les 30 et 31 mars 2016.**

Au sommaire : Les 32<sup>e</sup> Olympiades nationales ; Le concours scientifique ; Le concours « Parlons chimie » ; Les métiers de la chimie ; Les Olympiades internationales de chimie...

• Sommaires complets, résumés des articles et modalités d'achat sur [www.udppc.asso.fr](http://www.udppc.asso.fr)

5-6 octobre 2016

## Rendez-vous Carnot

*Le RV de la R & D pour les entreprises*

Lyon

• [www.rdv-carnot.com](http://www.rdv-carnot.com)

6 octobre 2016

## Cosmétiques et parfums : naturels ? D'origine naturelle ?

Compiègne

Journée organisée par la Société des Experts Chimistes de France et l'ESCOM.

• [www.chimie-experts.org/Manifestations/Manifestations-a-venir](http://www.chimie-experts.org/Manifestations/Manifestations-a-venir)

6-10 octobre 2016

## PCCR 1

*1<sup>st</sup> Pan African conférence on cristallography*

Dschang (Cameroun)

• <http://pccr1-2016.univ-dschang.org>

9-12 octobre 2016

## SPICA 2016

*16<sup>th</sup> International symposium on preparative and industrial chromatography and allied techniques*

Vienne (Autriche)

• [www.spica2016.org](http://www.spica2016.org)

10-21 octobre 2016

## Advanced course on antibiotics Pasteur-Mérieux course

Annecy

• [www.pasteur.fr/en/education/institut-pasteur-courses/biology-microorganisms-theme/advanced-course-antibiotics](http://www.pasteur.fr/en/education/institut-pasteur-courses/biology-microorganisms-theme/advanced-course-antibiotics)

11-12 octobre 2016

## Atmos'Fair 2016

*La pollution de l'air au quotidien*

Paris

• [www.atmosfair.fr](http://www.atmosfair.fr)

11-12 octobre 2016

## CoproInov

Romainville

Thème : Co-produits : innovations et filières, quelles sont les nouvelles stratégies ?

• <http://adebiotech.org/COPROinov>

11-13 octobre 2016

## Forum Eco-Tox 2016

Alixan

• [www.fcsrovaltain.org/objectif-du-forum](http://www.fcsrovaltain.org/objectif-du-forum)

12-13 octobre 2016

## DEFI 2016

*Dynamics of evolving fluid interfaces*

Lyon

• [www.rs-defi2016.com](http://www.rs-defi2016.com)

13-14 octobre 2016

## EPNOE 2016

*2<sup>nd</sup> International European Polysaccharide Network of Excellence junior scientists meeting*

Nice

• [www.epnoe.eu](http://www.epnoe.eu)

13-14 octobre 2016

## JMJC 2016

*4<sup>e</sup> Journées méditerranéennes des jeunes chercheurs*

Nice

• <http://rjscfpacalr.wix.com/jmjc2016>

13-15 octobre 2016

## Les voies (voix) de la diversité

Paris

• [www.chimie-paristech.fr](http://www.chimie-paristech.fr)

16-19 octobre 2016

## 8<sup>th</sup> Green solvents conference

Kiel (Allemagne)

• [www.dechema.de/en/gsc2016.html](http://www.dechema.de/en/gsc2016.html)

16-19 octobre 2016

## NICE 2016

*3<sup>rd</sup> International conference on bioinspired and biobased chemistry and materials*

Nice

• <http://sites.unice.fr/site/tarrade/NICE2016>

17-20 octobre

## CPC 16

*Conférence de physique-chimie*

Nancy

• <http://cpc2016nancy.wix.com/website>

17-20 octobre 2016

## La mobilité ionique couplée à la spectrométrie de masse École thématique du CNRS

Cabourg

• <http://et-imms2016.sciencesconf.org>

19-20 octobre 2016

## 7<sup>th</sup> Carbon dioxide utilisation summit 2016

Lyon

• [www.wplgroup.com/aci/event/co2](http://www.wplgroup.com/aci/event/co2)

19-20 octobre 2016

## JEMP'2016

*Journées d'études des matériaux polymères*

Bejaia (Algérie)

• [www.gfp.asso.fr/evnets/jemp2016-les-journees-drtudes-des-materiaux-polymeres](http://www.gfp.asso.fr/evnets/jemp2016-les-journees-drtudes-des-materiaux-polymeres)

25-27 octobre 2016

## 64<sup>e</sup> Congrès de l'Union des professeurs de physique et de chimie (UdPPC)

Dijon

• [www.udppc.asso.fr](http://www.udppc.asso.fr)

25-27 octobre 2016

## SACS 16

*International conference on self-assembly in confined spaces*

San Sebastian (Espagne)

• <http://cicbiomagune.es/sacs16>

9 novembre 2016

## Chimie et grandes villes

Paris

Dans le cadre des colloques « Chimie et... » à la Maison de la Chimie (voir 2<sup>e</sup> de couv.).

• <http://actions.maisondelachimie.com/index-p-colloque-i-33.html>

10-13 novembre 2016

## ISACS21

*Challenges in nanoscience*

Pékin (Chine)

• [www.rsc.org/events/detail/20921/isacs21-challenges-in-nanoscience?](http://www.rsc.org/events/detail/20921/isacs21-challenges-in-nanoscience?)

15-18 novembre 2016

## GFP 2016

*45<sup>e</sup> Colloque national du Groupe français d'études et d'applications des polymères & 7<sup>e</sup> Colloque franco-québécois sur les polymères*

Marseille

• [www.gfp.asso.fr/evnets/7587](http://www.gfp.asso.fr/evnets/7587)

24 novembre 2016

## J'EXCEL 6

*6<sup>e</sup> Journée de l'expertise chimique*

Lyon

Thème : Les lasers dans le monde de la science, un outil aux propriétés multiples.

• [www.chimie-experts.org/var/sect/storage/original/application/1ad2ebe84185c6667f3b8344a9a51f16](http://www.chimie-experts.org/var/sect/storage/original/application/1ad2ebe84185c6667f3b8344a9a51f16)

27-30 novembre 2016

## AM 2016

*3<sup>rd</sup> International congress on advanced materials*

Bangkok (Thaïlande)

• [www.advmat2016.com/home.php](http://www.advmat2016.com/home.php)

Vous trouverez de nombreuses autres manifestations sur le site de la SCF : [www.societechimiquedefrance.fr](http://www.societechimiquedefrance.fr), rubrique Manifestations.

## Appel à propositions pour les Membres distingués 2016

Les membres de la SCF sont invités à transmettre dès à présent leurs propositions à leur section régionale et/ou division principale de rattachement. Après discussions internes, les entités communiqueront leurs propositions au Bureau national **avant le 15 octobre**. Celui-ci arrêtera la liste des promus pour l'année 2016 qui sera soumise à l'approbation du Conseil d'administration.

Nous rappelons que le Conseil d'administration attribue le titre de « Membre distingué » à une personne qui a fait preuve d'excellence dans le domaine de la chimie et a contribué à son expansion dans les domaines de la recherche, de l'enseignement, de l'industrie. Ce titre, qui concerne des adhérents âgés de plus de 45 ans, est attribué après propositions émanant des divisions scientifiques et sections régionales de la SCF, examen par le Bureau de la SCF et validation par le Conseil d'administration.

Le titre de « Membre distingué junior » sera également décerné, mais pour une durée de cinq ans, à des candidats de moins de 45 ans qui doivent prouver avoir été le leader d'une entité de recherche indépendante pendant au moins trois ans et auteur de faits scientifiques remarquables. Dans les deux cas, une participation notable aux activités de la SCF sera également considérée.

## Septième séminaire SCF

Le séminaire annuel qui réunit le Conseil d'administration et les responsables des entités de la SCF se tiendra les **28 et 29 novembre**. Il aura pour objectifs de consolider les actions entreprises (place des jeunes, congrès SCF'18, adhésions...) et de réfléchir sur celles à venir (groupes thématiques, amélioration de l'interaction jeunes/industrie...).

Tout adhérent à la SCF peut transmettre ses remarques et propositions aux entités (divisions scientifiques, groupes thématiques, sections régionales, clubs de jeunes sociétaires associés, réseau des jeunes chimistes RJ-SCF) comme au Bureau national, si possible **avant le 5 novembre**.

Le Bureau de la SCF

## Grands Prix SCF 2016

### Prix Joseph-Achille Le Bel

• Christian Bruneau



Christian Bruneau est ingénieur de recherche CNRS (IRHC) à l'Institut des sciences chimiques de Rennes (ISCR), Université de Rennes 1.

Après une formation initiale d'ingénieur à l'Institut national supérieur de chimie industrielle de Rouen (1974), un doctorat-ingénieur à l'ENSC Rennes (1979) et une habilitation à diriger des recherches soutenue en 1991, il a effectué toute sa carrière à Rennes. Il a dirigé le Laboratoire de catalyse et des organométalliques de 2000 à 2011 à la suite de Pierre Dixneuf et a créé récemment (2013) un laboratoire international associé (LIA) « Catalysis for Sustainable Chemistry - CHEMSUSCAT » avec l'Institut Leibniz de catalyse de Rostock dirigé par Matthias Beller.

On lui doit des avancées majeures essentiellement dans trois domaines de la catalyse organométallique.

Concernant la métathèse des alcènes, il a développé en collaboration avec Alois Fürstner la conception et l'utilisation de nouveaux complexes

ruthénium-indénylidène, puis celles des ruthénium-indénylidènes chélatants latents stables et faciles d'emploi. Ces découvertes ont suscité un vif intérêt dans la communauté des chimistes, comme en témoignent les nombreuses applications synthétiques en synthèse totale, mais également en chimie des polymères et des matériaux. Du côté de la chimie verte, le développement de catalyseurs organométalliques originaux, efficaces et sélectifs permet d'améliorer l'éco-efficacité de procédés chimiques et d'utiliser des dérivés de la biomasse comme substrats pour des transformations chimiques complexes. Par ailleurs, Christian Bruneau a apporté une contribution majeure, reconnue internationalement, dans l'activation/fonctionnalisation de liaisons C-H, avec des résultats récents, dont le plus important est sans nul doute la fonctionnalisation de carbone sp<sup>2</sup>C-H (la plus difficile à réaliser) en présence de catalyseurs au ruthénium (ou iridium) contenant des ligands phosphinesulfonates.

Co-auteur de 315 publications, 29 chapitres de livres, 8 brevets et 19 articles de revue – ses travaux ont été cités plus de 9 000 fois (facteur h de 50) –, Christian Bruneau a répondu à de nombreuses invitations à présenter ses résultats lors de conférences internationales.

Lauréat du Prix de la division Chimie de coordination de la SCF (2008), il a reçu le Prix Paul Langevin de l'Académie des sciences en 2012.

Le Prix Joseph-Achille Le Bel lui est décerné pour sa contribution importante et ses découvertes en catalyse homogène qui ont aujourd'hui un impact important, avec des retombées en chimie industrielle.

• Mir Wais Hosseini



Professeur à l'Université de Strasbourg, Mir Wais Hosseini a débuté sa carrière scientifique sous la direction de Jean-Marie Lehn. Il a ensuite créé son propre

laboratoire et orienté ses recherches vers ce qu'il a appelé la « tectonique moléculaire » [1] qui correspond à des architectures moléculaires de grande taille (millimétriques) à l'état solide par auto-assemblage de « tectons » ou briques de construction. La formation de ces assemblages non covalents font intervenir trois types d'interactions : les liaisons de coordination, les combinaisons de liaisons hydrogène directionnelles et d'interactions électrostatiques, et enfin les interactions de van der Waals. Leur structure peut être contrôlée et programmée selon une, deux, voire trois dimensions par codage d'information au niveau des tectons.

Ses travaux ont apporté une avancée majeure dans le domaine de la chimie supramoléculaire et de l'étude des processus d'auto-assemblage. C'est ainsi qu'il a pu relever le défi d'élaborer des composés qui peuvent être considérés comme une nouvelle génération de polymères de coordination, à l'état cristallin. Les travaux sur la « tectonique moléculaire » qu'il a initiés et qu'il réalise depuis plus d'une vingtaine d'années dans son laboratoire ont abouti à une reconnaissance internationale de son équipe.

Sa production scientifique est importante : 308 articles, communications ou revues avec de nombreuses conférences (450) ; de nombreux prix internationaux et invitations comme professeur invité dans de nombreuses universités étrangères (Australie, Afrique du Sud, Italie, Japon, Suisse, Taïwan) et lecture-ships (Chine, Allemagne, etc). Cités plus de 10 500 fois, ses travaux lui valent un facteur h de 54.

Mir Wais Hosseini, qui fut membre junior puis senior de l'IUF, est éditeur en chef du *New Journal of Chemistry*. Il a reçu les Prix des divisions de Chimie organique et de Chimie de coordination de la SCF, et la Médaille d'argent du

CNRS en 2011. Sa reconnaissance internationale est récompensée par l'Académie européenne des sciences en 2004 et par l'Academia Europaea en 2006.

Il a également assumé des responsabilités administratives très importantes, tout en maintenant une activité de recherche soutenue et de premier plan. Il continue à œuvrer pour la chimie aux niveaux local, national et international. Enfin, passionné par la chimie, il apporte un soin particulier à son enseignement.

Le Prix Joseph-Achille Le Bel lui est décerné pour ses découvertes remarquables en chimie supramoléculaire.

[1] Voir ses articles publiés dans *L'Actualité Chimique* : Hosseini M.W., La tectonique moléculaire : des complexes hôte-substrat aux architectures complexes, *L'Act. Chim.*, 2011, 348-349, p. 36 ; Ferlay S., Hosseini M.W., La tectonique moléculaire : des molécules à l'organisation hiérarchique de la matière complexe, *L'Act. Chim.*, 2015, 399, p. 16.

## Prix Pierre Süe

### • Marie-Paule Pileni



Chercheur au CEA, Marie-Paule Pileni est une spécialiste internationalement reconnue de la nano-physico-chimie au sens large (nanomatériaux, nanocristaux, colloïdes), mais également de photochimie et de photobiologie, domaines dans lesquels elle a débuté sa carrière.

Ses principales contributions concernent l'étude de systèmes colloïdaux de structure contrôlée comme nanoréacteurs (fabrication contrôlée de nanocristaux, modification chimique de macromolécules...) et l'utilisation de tensioactifs fonctionnalisés et de nanocristaux pour produire des assemblages stables et originaux (supra-agrégats, supracristaux, quasi-supracristaux) dont elle a principalement étudié les propriétés collectives physiques (optiques, magnétiques) et mécaniques. La structure cristalline des nanomatériaux joue un rôle clé sur ses propriétés physiques, sur leurs assemblages, et par voie de conséquence sur les propriétés collectives.

Marie-Paule Pileni possède une compétence scientifique de tout premier plan dans ces domaines d'excellence où elle a mené une recherche pluridisciplinaire très riche et très imaginative en ouvrant de nouvelles voies et en introduisant de nouveaux concepts, avec des applications dans le domaine de l'énergie et de la nanolithographie notamment.

Sa production scientifique est remarquable (343 publications dont 50 citées plus de 100 fois, 37 chapitres de livres, un brevet, 194 conférences, facteur h de 73).

L'excellence de sa recherche s'est traduite par de nombreux prix internationaux (États-Unis, Japon, Allemagne, Espagne, Pays-Bas), un prix de l'Académie des sciences, Docteur Honoris Causa de l'Université de Chalmers, une bourse ERC Advanced en 2010 et son élection à plusieurs académies européennes (Royal Swedish Academy of Engineering Sciences, European Academy of Sciences, Academia Europaea, Academia net, Royal Society of Arts and Sciences de Göteborg, Fellow of the Royal Society of Chemistry). Elle est également membre de plusieurs comités éditoriaux de journaux internationaux (*Eur. Phys. Lett.*, *J. Phys. Chem. Acc. Chem. Res.*, *Langmuir...*).

Elle a créé deux unités de recherche au sein de l'UPMC et a été administratrice de l'Institut Universitaire de France. Elle est commandeur dans l'Ordre du mérite.

Le Prix Pierre Süe lui est décerné pour sa contribution remarquable au développement des recherches sur les nanocristaux et les supracristaux.

## Prix Félix Trombe

### • Jacques Khelif



Jacques Khelif a eu un parcours atypique très riche qui ne le prédisposait pas à exercer le métier de chimiste. Après l'obtention à 16 ans d'un CAP de mécanicien, tourneur-fraiseur, ajusteur à Mulhouse, qui lui permit d'être embauché pendant trois ans à la Société Alsacienne de Construction Mécanique (SACM), il rejoint la société Rhône-Poulenc en 1972 comme mécanicien puis acheteur à l'usine de Chalampé. C'est là qu'il a démarré une étape-clé de sa carrière, à savoir son engagement syndical. En 1975, il est délégué syndical CFDT du site, adhérant pleinement au concept de l'auto-gestion alors prôné par Edmond Maire, le secrétaire général de la centrale syndicale. Il rejoint d'ailleurs celle-ci en 1984 en tant que secrétaire fédéral de la Fédération Unifiée de la Chimie-CFDT à Paris dont il devient le secrétaire général en 1987. En 1997, il devient secrétaire général de la Fédération Chimie Énergie après avoir conduit la fusion avec les gaziers-électriciens CFDT. EN 2002, membre

du Bureau national de la CFDT et vice-président de European Mine, Chemical and Energy Worker's Federation (EMCEF), il décide de retourner dans le monde de l'entreprise. Un bilan de compétences réalisé à ce moment détermine qu'il a un profil de manager et la société Rhodia l'accueille en tant que directeur délégué, puis directeur du développement durable, poste novateur à cette époque, d'autant que la situation du groupe était difficile. Il convainc alors le PDG de faire du développement durable un des leviers du renouveau de Rhodia qui s'affirmera comme l'un des pionniers en ce domaine. Lors de la fusion Solvay-Rhodia, il sera confirmé dans cette fonction qu'il quittera à l'été 2016 pour prendre sa retraite.

Durant son engagement syndical, il a découvert l'importance de la sécurité au travail et de la maîtrise des risques (Rhodia puis Solvay ont véritablement développé cette culture et sont leaders dans ce domaine). À partir de son expérience sur le terrain, il a apporté au sein de l'entreprise de nouvelles procédures de communication, introduisant une approche participative qui a conduit à la définition d'un référentiel de responsabilité sociale et environnementale servant à toutes les entités du groupe pour la réalisation d'une évaluation annuelle de leurs pratiques.

Jacques Khelif est également en charge de SPM (« Sustainable Portfolio Management »), l'outil qui permet l'analyse du portefeuille produits du groupe au regard des exigences du développement durable et oriente la stratégie du groupe. Le référentiel Solvay Way est intégré au processus de management décrit dans le « Management Book » qui peut être résumé en quatre éléments : simplifier et standardiser le mode de fonctionnement ; renforcer et optimiser la performance managériale ; clarifier la position de chacun en matière de prise de décision ; identifier les risques liés à la pratique et les maîtriser. Le « Management Book » est en ligne avec le principe de « Responsible Care » auquel ont adhéré de nombreuses entreprises, notamment chimiques.

Le Prix Félix Trombe récompense son engagement, à la fois syndical et au service de l'entreprise, qui l'a amené à avoir une carrière industrielle tout à fait remarquable et novatrice, en étant notamment un précurseur dans le développement durable au sein d'une grande société chimique internationale.

## Prix binationaux 2016

## Prix franco-allemand

## • Lutz Gade



Lutz Gade est professeur à l'Université de Heidelberg depuis octobre 2003. Après des études supérieures à l'Université de Bonn et à l'Université technique de Munich, il rejoint l'Université de Cambridge pour y préparer une thèse soutenue en 1991. Il retourne en Allemagne à l'Université de Würzburg où il soutient son habilitation en 1996 et occupe pendant deux ans les fonctions de « Privatdozent ».

En octobre 1998, il est nommé professeur de chimie inorganique à l'Université de Strasbourg. Il crée alors et dirige le Laboratoire de chimie organométallique et catalyse, s'investissant grandement dans la chimie strasbourgeoise ; il assure la direction du DEA, devient président de la commission de spécialistes de la 32<sup>e</sup> section et publie chez Wiley-VCH son livre de chimie inorganique, *Koordinationschemie*. Durant cette période, il devient membre de l'IUF.

En novembre 2003, l'Université de Heidelberg lui propose un poste de professeur à l'Institut de chimie inorganique. Nommé en 2006 doyen de la Faculté de mathématiques et de sciences naturelles, il assume jusqu'en 2013 la direction d'un centre de recherche sur la catalyse (SFB 623) et fait partie jusqu'en 2014 du directorat d'un institut associant l'Université d'Heidelberg et BASF (CaRLa).

Sa carrière scientifique a un impact international remarquable en chimie de coordination et en catalyse organométallique. Ses travaux couvrent un très large domaine de la chimie moléculaire organique et inorganique et se concentrent actuellement dans le design de ligands présentant une asymétrie moléculaire pour le développement de nouveaux catalyseurs performants en synthèse asymétrique. Il étudie les mécanismes des réactions en associant des études théoriques poussées à des procédés expérimentaux détaillés.

L'ensemble de ses travaux (plus de 8 000 citations, facteur h de 48) a conduit à 283 publications, deux brevets, trois livres et plus de 250 conférences invitées. Lutz Gade a des liens très étroits avec la communauté scientifique française depuis son passage à Strasbourg où il a maintenu de

nombreuses connexions, aussi bien en recherche qu'en pédagogie, enseignant à l'ENS de la rue d'Ulm et collaborant au travers de co-tutelles de thèses avec Strasbourg et Montpellier. Parfait connaisseur du système français, il a été deux fois président de comités d'évaluation de laboratoires français par la HCERES (Haut conseil de l'évaluation de la recherche et de l'enseignement supérieur).

Le Prix franco-allemand récompense cette riche expérience et des résultats remarquables qui font de Lutz Gade un leader reconnu au niveau mondial dans le domaine des chimies organométalliques et de coordination.

## Prix franco-chinois

## • He Tian



He Tian est professeur au Key Laboratory for Advanced Materials and Institute of Fine Chemicals, School of Chemistry and Molecular Engineering, East China University of Science & Technology (ECUST Shanghai).

Après sa thèse de doctorat à l'ECUST (1989), il effectue un stage postdoctoral en Allemagne à l'Université de Siegen (1991-93) sur les colorants lasers organiques, puis revient à l'ECUST où il est recruté en 1994 comme professeur titulaire et directeur de l'Institut de chimie fine. En 1999, il est nommé « Cheung Kong Distinguished Professor » par le ministère de l'Éducation chinois. En 2000 et 2001, il effectue deux séjours sabbatiques de quelques mois, le premier au MPI for Polymer Research (avec Klaus Müllen) et le second à l'Institut de recherche Scripps à San Diego (avec M.G. Finn). En 2011, il est nommé membre de l'Académie des sciences chinoise.

He Tian est un spécialiste reconnu internationalement dans le domaine des matériaux organiques pour l'optique et l'optoélectronique : molécules et polymères pour OLED, colorants sensibilisateurs pour cellules solaires organiques, molécules fonctionnelles pour le stockage de l'information, commutateurs et machines moléculaires, matériaux fluorescents et capteurs, colorants infrarouges.

Il a publié plus de 460 articles dans des revues internationales de fort impact qui ont conduit à plus de 20 000 citations (facteur h de 77), écrit dix chapitres de livres et déposé plus de cent brevets chinois. Il a présenté plus de 40 conférences invitées dans des congrès nationaux et internationaux,

Après trente années au service de notre association, **Nadine Colliot**, en charge des adhésions à la SCF et des abonnements à *L'Actualité Chimique*, a pris une retraite bien méritée. Elle est remplacée par **Martine Maman**, à qui vous devez dorénavant vous adresser.

• [adhesion@societechimiquedefrance.fr](mailto:adhesion@societechimiquedefrance.fr)  
 • [abonnement@lactualitechimique.org](mailto:abonnement@lactualitechimique.org)

encadré 55 doctorants et obtenu de nombreux prix en Chine.

Depuis 2010, il est co-éditeur de *Dyes and Pigments* (Elsevier) et membre du comité éditorial de nombreux journaux : *Polym. Chem.* (Wiley), *Chem. Sci.* (RSC), *Chem – Asian J.* (Wiley), *Adv. Opt. Mater.* (Wiley), *Adv. Electron. Metr.* (Wiley).

He Tian a toujours cherché à promouvoir les collaborations franco-chinoises entre l'Institut de chimie fine (ECUST) dont il est directeur depuis 1994 et diverses équipes de recherche françaises. Trois projets collaboratifs à long terme ont été établis : deux avec l'ENS Cachan (Keitaro Nakatani et Juan Xie) et un avec l'UCB Lyon 1 (Marc Lemaire), qui ont conduit au co-encadrement de onze doctorants et à la publication de 30 articles dans des journaux internationaux. Il a organisé à Shanghai deux workshops franco-chinois en 2006 et 2009, et son laboratoire est depuis 2008 partenaire du GDRI PHENICS (PHoto-switchABLE organIC molecular systems & deviceS) coordonné par Keitaro Nakatani (ENS Cachan) regroupant plus de 50 équipes en France, Chine, Japon et Russie, travaillant dans le domaine des systèmes photochromes.

Dans le domaine de la formation, il a participé à la mise en place d'un programme original entre l'ECUST et la Fédération Gay-Lussac (FGL) qui regroupe les écoles de chimie et de génie chimique. Ce programme, de formation franco-chinoise bilingue (type classe préparatoire) à l'attention des étudiants de l'ECUST, permet après trois ans à 20-25 étudiants d'intégrer les écoles d'ingénieurs de la FGL (1<sup>ère</sup> année) et d'obtenir un Bachelor de l'ECUST à l'issue de la 1<sup>ère</sup> année en France et le diplôme d'ingénieur de l'école choisie à l'issue de la 3<sup>e</sup> année. Le Prix franco-chinois lui est attribué pour ses travaux remarquables et sa renommée internationale sur les matériaux organiques pour l'optique et l'optoélectronique ainsi que pour les coopérations dynamiques établies avec des chimistes français et la Fédération Gay-Lussac.

## Prix franco-espagnol

• Carmen Claver



Professeure en chimie inorganique à l'Université Rovira i Virgili de Tarragona, Carmen Claver a été formée par Luis Oro à Zaragoza et Philippe Kalck à

Toulouse. Elle a acquis une double culture franco-espagnole et s'est très vite orientée vers la double thématique chimie de coordination/organométallique et catalyse. À la tête du groupe « Chimie organométallique et catalyse homogène » depuis 1987, elle s'intéresse aux métaux nobles, nouveaux ligands et mécanismes réactionnels pour orienter la sélectivité dans des réactions

d'hydrogénation, carbonylation, couplage carbone-carbone et applications en pétrochimie et chimie fine. Plus récemment, elle s'est intéressée aux nanoparticules métalliques (Rh, Ru, Co) pour la transformation de ressources renouvelables et de  $\text{CO}_2$ .

Elle est auteur ou co-auteur d'environ 270 articles, de cinq brevets et de nombreux chapitres d'ouvrages (facteur h de 45). Elle a donné des conférences invitées dans de nombreux pays et a coordonné 38 projets collaboratifs et cinq projets européens.

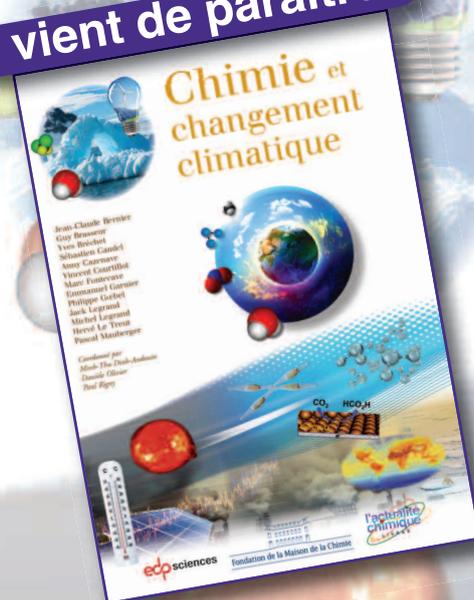
Carmen Claver a des relations privilégiées avec la France. Après un stage postdoctoral à Toulouse (1985-1987), elle a été « Visiting Professor » à l'Université de Caroline du Nord (1998), puis invitée comme professeur-visiteur

à Dijon, Bordeaux et Toulouse et a obtenu une chaire d'excellence Pierre de Fermat de six mois en 2009, chaire qui lui a permis de nouer des contacts scientifiques avec de nombreux laboratoires français. Elle a participé au Conseil scientifique d'IFPEN puis siégé au Conseil scientifique du CNRS de 2010 à 2014.

Le Prix franco-espagnol lui est attribué pour ses découvertes remarquables en chimie organométallique, et pour ses coopérations actives avec des chimistes français et sa participation à la vie scientifique d'organismes français de la recherche.

**La cérémonie de remise des prix aura lieu durant le deuxième trimestre de 2017.**

vient de paraître



### Chimie et changement climatique

M.-T. Dinh-Audouin, D. Olivier, P. Rigny (coord.)

254 p., 25 €

EDP Sciences/Fondation de la Maison de la Chimie

Le réchauffement de la planète est une réalité aujourd'hui identifiée comme majeure pour la population. Il apparaît deux raisons impératives de modifier nos façons de vivre : limiter le réchauffement de l'atmosphère et nous adapter aux changements climatiques inéluctables.

Il convient de comprendre les causes de ce changement climatique qui sont complexes : de l'intensité du rayonnement solaire, liée à des variations astronomiques de long terme, aux émissions gazeuses dans l'atmosphère, d'origines naturelles ou anthropiques. Il faut ensuite comprendre comment ces facteurs modifient le climat, prévoir les évolutions, anticiper les changements.

Les gaz envoyés dans l'atmosphère, créés par une chimie complexe des aérosols, modifient l'intensité du rayonnement solaire ou inhibent l'évacuation de l'énergie de la Terre par effet de serre... Par des mécanismes chimiques complexes, le réchauffement touche la vie sur Terre : végétale ou animale, terrestre ou marine...

Pour s'adapter à ces changements, la chimie a mobilisé ses compétences. Elle fournit les moyens de stocker l'énergie, elle propose d'autres carburants (hydrogène, biocarburants), elle développe de nouveaux matériaux pour des véhicules plus légers et moins gourmands, elle propose d'utiliser le gaz carbonique comme matière première pour une nouvelle chimie organique ou pour élever des microalgues qui pourront fournir elles-mêmes d'intéressants biocarburants.

Ces recherches sont exposées dans ce livre par des professionnels de haut niveau, actifs sur ces sujets dans l'industrie ou la recherche publique. Sa lecture facilite la compréhension de ces changements considérables que nous sommes en train de vivre.

**À commander chez votre libraire ou sur [laboutique.edpsciences.fr](http://laboutique.edpsciences.fr)**

## Les « jeunes » ?

## Il faut de la parité d'âge dans les instances de direction !



© Konstantinos Kokkinis – Fotolia.com

Cela m'a frappé au moins deux fois de suite récemment : dans de doctes assemblées scientifiques où j'avais l'honneur (sans doute immérité) de siéger, tout le monde avait largement plus de soixante ans ! Pourquoi les « jeunes » qui, pourtant, étaient partie prenante dans les institutions que nous gérons, n'étaient-ils pas présents ? De quel droit les moins jeunes décidaient-ils pour ceux qui, plus jeunes, étaient encore en activité ? D'accord, les enfants sont des enfants, mais la loi fixe à 18 ans la majorité citoyenne. Signalons que ces « assemblées » étaient des comités, des conseils de direction, d'administration... Bref, je pense à toutes les structures, associatives ou d'État, qui organisent les activités de groupes variés. C'est un fait qu'elles sont le plus souvent dirigées par des « moins jeunes », voire par des « mandarins ». Ces structures sont utiles, indispensables même, et, selon les cas, elles rassemblent les forces vives professionnelles, fédèrent des groupes, coordonnent des activités, représentent des groupes d'individus... Je ne discute pas l'utilité de ces « comités », mais seulement leur constitution.

## Le petit contre et le grand pour

À ce propos, je n'ai pas manqué de me souvenir du chimiste alsacien Guy Ourisson, qui fut président de l'Académie des sciences et qui, pendant son mandat, avait voulu rajeunir l'Académie en augmentant corrélativement le nombre de membres, peut-être pour les mêmes raisons que celles que j'expose plus bas.

À l'époque, il s'était heurté aux réticences de ses confrères. Si l'on augmentait le nombre d'académiciens, ne risquait-on pas de manquer de place ? Et cela ne donnerait-il pas plus de travail au secrétariat ? Et la qualité de la compagnie ne risquait-elle pas de baisser ? Et puis, pourquoi accueillir des « jeunes » : après tout, les académiciens ne sont-ils pas des personnes remarquables, sélectionnées pour des travaux scientifiques importants, tels qu'on n'en obtient qu'en fin de carrière ? Et puis, ne faut-il pas des personnalités parfaitement « sages » et « expérimentées » pour prendre en main

les institutions, scientifiques notamment ? Ceux qui sont ainsi retenus ne doivent-ils pas avoir vécu de nombreuses situations différentes, obtenu de nombreux résultats, dirigé de grosses équipes de chercheurs, et avoir, ainsi, l'expérience de la direction, qui les mettrait en position de (bien) diriger les institutions scientifiques ?

Voici le « contre ». En ce qui concerne le « pour », il y a de nombreux arguments, bien plus intéressants. Par exemple, on observera que la médaille Fields n'est donnée qu'à des mathématiciens âgés de moins de quarante ans... sans que cela ne pose de problème de qualité des personnalités récompensées. Certes, on dit qu'en mathématiques, les découvertes se font plus tôt qu'en sciences de la nature... mais ce n'est qu'un on-dit ; Jean-Marie Lehn, prix Nobel de chimie en 1987, n'était pas bien vieux quand il a fait sa chimie supramoléculaire, et Pierre-Gilles de Gennes était réputé très tôt, aussi. Plus avant, dans l'histoire des sciences, on voit des Davy, Lavoisier, Faraday, Planck, Bohr, Dirac, Einstein et autres, qui n'étaient pas bien âgés quand ils ont fait leurs grandes découvertes. La valeur n'attend donc pas le nombre des années.

D'autre part, le risque d'avoir des institutions dirigées par des « vieux », c'est que les jeunes les désertent et partent créer leurs propres structures ailleurs..., ce qui conduit les institutions initiales à leur disparition.

## Un exemple qui doit nous faire réfléchir !

Ainsi, dans ces discussions, on devrait avoir à l'esprit l'histoire de la création de ce qui est aujourd'hui la Société Chimique de France (un nom que je propose de changer, comme expliqué plus bas) : en 1857, Jacques Arnaudon, Ernest Collinet et Giuseppe Ubaldini étaient de jeunes chimistes qui avaient l'habitude de se réunir chaque semaine dans un café parisien pour discuter de leurs travaux et des travaux de chimie parus en France et à l'étranger. Rejoints par d'autres jeunes chimistes, ils fondèrent en juin la Société chimique de Paris et élurent leur premier président le 30 juin 1857, Jacques Arnaudon [1-2].

Puis, en juin 1858, sous la présidence d'Aimé Girard, la Société chimique de Paris entreprit son institutionnalisation en s'appuyant sur trois projets : la création d'une revue de chimie, la recherche de nouveaux locaux plus spacieux, l'établissement de cartes de membres. Autrement dit, il y eut dès ce moment de la chimie à l'extérieur de l'Académie des sciences : de la concurrence, parce que l'Académie n'avait pas su accueillir des jeunes brillants et actifs (Lavoisier fut accueilli à l'Académie dès l'âge de 25 ans, au contraire).

Dans le cas précis de la Société chimique de Paris, qui est devenue notre Société Française de Chimie (un nom grammaticalement juste), puis notre Société Chimique de France, les choses ont continué d'évoluer : la Société admit plusieurs chimistes de renom, tels Louis Pasteur et Auguste Cahours, écartant les fondateurs de la Société. Le 28 décembre 1858, Jean-Baptiste Dumas, qui n'était pourtant pas membre la veille, fut élu membre et président par acclamation, alors que les statuts prévoyaient une élection par bulletin secret.

La jeune association mua donc brusquement... faisant une institution parallèle à la classe de chimie de l'Académie des sciences...

Ces idées révolutionnaires sont donc semées : ce qui s'est passé une fois pourrait avoir lieu une deuxième fois... et pourquoi pas au détriment de la Société Chimique de France (le nom actuel est grammaticalement fautif : une société peut être française, mais pas chimique ; il faut donc absolument reprendre la dénomination « Société Française de Chimie »).

### Pour de la parité d'âge

Bref, pour un fonctionnement harmonieux et cohérent de nos institutions, il faut que tout le monde soit représenté dans les instances de direction, que tout le monde puisse décider de son futur, surtout si l'on privilégie un mode d'organisation représentatif. Il faut favoriser l'accueil des jeunes, les habituer à se sentir chez eux, comme l'ont fait les musées qui, pour favoriser leur fréquentation, laissent entrer gratuitement les enfants ; ces derniers, ayant l'habitude d'aller dans des musées, y reviendront quand ils seront plus âgés.

Pour cette même raison, je propose que nos institutions scientifiques acceptent tous les jeunes d'emblée, sans leur faire payer des cotisations rédhibitoires. Mieux, je propose d'accueillir nos jeunes dans les instances de direction, d'une part parce qu'ils doivent être représentés, et d'autre part parce que certains d'entre eux au moins seront prêts pour prendre la relève de la direction, en cas de besoin.

Qu'est-ce qu'un jeune, au fait ? Pour la communauté des sciences chimiques, on peut imaginer que les jeunes soient ceux qui sont intéressés par la chimie dès l'université, soit à partir de l'âge de 20 ans, quand les individus se sont déterminés pour des carrières, qu'ils sont en licence, en master, en thèse... De la sorte, une mathématique élémentaire conduit à considérer qu'il pourrait y avoir une parité en fonction des tranches d'âge dans les instances de direction : sans entrer dans les détails des pyramides de population, on peut considérer qu'il y a un groupe des 20 à 30 ans, un groupe de 30 à 40 ans, un groupe de 40 à 50, de 50 à 60, de 60 à 70, de 70 à 80 et plus.

Il y a donc environ six groupes : ne devrait-on pas prendre l'habitude de réserver obligatoirement des places pour les personnes de ces six groupes, sans supporter de places vides pour un des groupes ? Ainsi, avec une représentation équilibrée des groupes, nous aurons des décisions également équilibrées : audacieuses grâce aux jeunes, sages grâce aux moins jeunes. Au lieu d'avoir des institutions vieillissantes, nous ferons des institutions d'avenir.

### Les difficultés pour la mise en place d'une telle mesure ?

Elles sont nombreuses (mais pas invincibles), à commencer par le fait que les moins jeunes voient souvent beaucoup d'inexpérience ou de naïveté, voire de folie dans les plus jeunes. La question de la sagesse et de l'expérience ? Je me demande s'il n'y a pas une certaine prétention à se dire sage ou expérimenté (Frère Jean des Entommeures répondait : « *Qui suis-je pour diriger autrui moi qui ne me gouverne pas moi-même ?* »). Quelqu'un qui aura passé une vie dans le même laboratoire à faire la même activité de recherche aura-t-il vraiment de l'« expérience » ? Et de l'expérience de quoi ?

Inversement, un jeune qui sera allé faire une licence au Danemark, un master en Angleterre, un stage postdoctoral aux États-Unis, et qui sera allé dans des congrès pour présenter des posters dans des conditions bien plus difficiles que la participation confortable d'un senior manquera-t-il vraiment d'expérience ? Quant au savoir, aucun d'entre nous n'en a jamais assez et, d'ailleurs, pourquoi la connaissance des sciences chimiques permettrait-elle de bien gérer les institutions ? Les individus ne sont pas des molécules...

D'autre part, on pourrait imaginer (cela est parfois dit) que les retraités ont plus de temps libre que les plus jeunes pour faire marcher les institutions... mais cet argument ne vaut rien, car il ne s'applique qu'à des formes de représentation et de direction périmées, où il fallait être présent à des réunions interminables. À l'ère du numérique, chacun peut participer à des réunions d'une autre sorte, dématérialisées ou numériques, qu'il soit actif, engagé dans une thèse ou un laboratoire à diriger, ou qu'il soit en retraite.

Et puis, l'idée d'une sur-occupation des jeunes est battue en brèche par les faits : les plus jeunes savent parfaitement mener de front leur carrière scientifique et bien d'autres travaux, qui vont de la recherche de financements à l'animation de diverses associations.

J'ose à peine proposer l'idée supplémentaire que certains anciens directeurs, dont la compétence est devenue la direction (j'ai bien dit certains, et je maintiens : certains seulement), écartés de leurs anciennes fonctions, veulent continuer à les exercer, et trouvent dans les associations des moyens de le faire. Ils le font bénévolement, ce qui est merveilleux, et ils le font parfois très bien... mais au détriment des jeunes, qui ne sont alors pas représentés : je ne doute pas que les anciens directeurs qui sont les plus éclairés ne veuillent s'entourer de jeunes, qui poursuivront leurs actions.

En outre, les anciens (c'est un fait d'observation) pérennisent souvent des organisations et des modes de gouvernance pas toujours très modernes, pour ne pas dire périmés par l'avènement du numérique. Bien sûr, ces anciens directeurs rendent d'immenses services ; bien sûr, il y a de merveilleux anciens directeurs, mais quand même, faisons un peu de place aux jeunes, pour les raisons supérieures évoquées précédemment.

### Des réformes, toujours des réformes, à l'ère du numérique

Car – et c'est l'essentiel – il y a tant d'avantages à réformer nos structures !

Le premier, c'est qu'elles peuvent ainsi exister véritablement, et durablement. Mais il y a aussi le fait que les jeunes impliqués dans la gestion et le fonctionnement d'institutions scientifiques apprennent à le faire, se forment très tôt. Soit cela est difficile, soit cela est simple. Si cela est difficile, tant mieux, car ils ont appris à le faire ; si cela est simple (ce que je crois), alors il n'y a aucune raison que les jeunes ne soient pas en position de faire fonctionner les structures, puisque cela est simple et qu'ils le feront aussi bien que des gens prétendument expérimentés.

Dans toute cette affaire, il y a le mot essentiel de « parité » qui, plus classiquement, s'applique à la représentation par des hommes et par des femmes. Évidemment, dans nos structures, il doit y avoir une parité par sexes, car est bien terminé le temps où les seuls professionnels étaient de sexe

masculin, surtout en chimie, où les étudiantes sont nombreuses dans les écoles et les universités.

Il faut donc compléter le projet de rénovation des institutions par une ouverture aux femmes, ce qui conduit la proposition de réserver douze places dans nos instances de direction : deux places par tranche d'âge, avec une par sexe pour chaque tranche d'âge. On objecterait que douze, cela fait trop pour une direction ? Qu'à cela ne tienne : on réduira à six (une par tranche d'âge), mais avec autant de femmes que d'hommes pour le résultat final. Il faut répéter qu'il y a des principes supérieurs et des conditions secondaires. Conservons les principes supérieurs !

Évidemment, ce que nous venons de discuter pour des institutions dont on sent qu'elles s'apparentent à la Société Française de Chimie, par exemple, peut, je crois, prévaloir pour des conseils universitaires ou des conseils d'administration des grandes écoles. Aujourd'hui, il y a effectivement des représentants des élèves à ces conseils, mais, ensuite, l'idée des parités par tranche d'âge disparaît. Et l'on voit ainsi s'affronter deux clans, celui des élèves et celui des plus vieux (au lieu d'une graduation qui ferait plus de lien).

D'autre part, je veux revenir sur des questions de recrutement de nos membres, une fois la question de la parité d'âge et de sexe acquise. On conçoit que, parmi nous, ceux qui sont les plus occupés, qui ont le moins de temps à donner aux institutions, sont également ceux qui ont le plus de succès professionnel. Il y a sans doute des raisons à ce succès, à commencer par le fait que ce dernier résulte sans doute d'une opiniâtreté professionnelle toute particulière, et l'on peut se demander si l'on ne doit pas se fonder sur ces personnes pour animer scientifiquement, et non administrativement, nos institutions... qui, si l'on se souvient de l'histoire de la Société chimique de Paris, était un lieu de discussion scientifique. Il faut de la discussion intellectuelle, pas de l'administration ! Dire cela revient à dire que nos institutions ont besoin de

ceux qui n'ont pas de temps à leur consacrer. De même, dans les choix éditoriaux d'un journal, d'une radio, d'une télévision : on veut montrer au public ceux qui ont du succès... et qui n'ont pas le temps de se consacrer à autre chose qu'à leur travail.

Pour résoudre ce dilemme, je propose de penser que, au XXI<sup>e</sup> siècle, il n'est peut-être pas nécessaire d'imposer le même mode de fonctionnement à ceux qui n'ont pas le temps et à ceux qui en ont. Pour prendre une décision, la réunion, à Paris, pendant toute une journée, d'un comité de direction, est quelque chose de très désuet, de très périmé ! À l'heure du numérique, un petit groupe qui échange sur Internet peut très bien arriver à la décision sans qu'il soit nécessaire de réunir tout le monde dans une salle. Mieux encore, on peut parfaitement organiser le débat de façon intelligente, en laissant du temps à la réflexion, avec des échanges initiaux – par e-mail ou par Skype –, puis des échanges intermédiaires, puis la prise de décision finale.

Bref, il y a mille façons de nous y prendre, et le numérique doit changer nos habitudes, habitudes d'un autre siècle où l'on avait du temps pour se réunir physiquement. Surtout je propose que ce billet soit l'amorce d'une discussion à propos de ce problème très grave : il en va du futur de nos institutions.

**Hervé This,**

directeur du Centre international  
de gastronomie moléculaire AgroParisTech-INRA,  
secrétaire de la section « Alimentation humaine »  
de l'Académie d'agriculture de France

[1] Voir Blondel-Mégrelis M., Esquisse pour une histoire de la Société chimique, 1857-2007, *L'Act. Chim.*, 2007, 310, p. 1.

[2] Fournier J., Un élève de Chevreul : Jacques Arnaudon (1829-1893), co-fondateur et premier président de notre Société, *L'Act. Chim.*, 2003, 267, p. 47.



## CHIMIE VERTE

### Concepts et applications

Jacques Augé et Marie-Christine Scherrmann

Les auteurs de cet ouvrage montrent comment les concepts de Chimie Verte peuvent nous conduire à élaborer une chimie innovante avec des objectifs économiques, environnementaux et éthiques, donnant au chimiste une place prépondérante dans la Société.

Collection : Savoirs Actuels  
Prix : 36 €

ISBN : 978-2-7598-1819-8

Commandez en ligne sur [laboutique.edpsciences.fr](http://laboutique.edpsciences.fr)

edp sciences

# Les mortiers : un peu d'histoire et principales applications actuelles

Quelques chiffres d'abord pour bien prendre la mesure de l'importance des mortiers dans nos vies et surtout dans nos habitations. Aujourd'hui en Europe, la fabrication de mortiers, ce sont près de 600 usines, 20 000 personnes et environ 40 millions de tonnes produites chaque année pour un chiffre d'affaires de plus de 6 milliards d'euros, que ce soit pour nos façades, nos sols, nos murs et bien d'autres applications encore [1].

Quelques définitions tout d'abord. Une construction est généralement réalisée par des éléments dont il faut assurer la liaison ou qu'il faut protéger par un revêtement. Ces opérations se font à l'aide d'un liant mélangé à du sable, de l'eau et éventuellement des adjuvants pour obtenir un « mortier », qui se distingue du béton par l'absence de gravillons [2]. Autrement dit, selon Dicobat [3], un mortier est un mélange composé d'un liant et de granulats, charges inertes constituant le squelette ou l'ossature du mortier, et éventuellement de pigments colorants et d'adjuvants. Nous verrons par la suite que, selon les applications, chacune des composantes des mortiers a un rôle clair sur les propriétés, qu'elles soient techniques ou plus simplement esthétiques ou de mise en œuvre.

## Un peu d'histoire

Selon les articles et les définitions que l'on va donner aux mortiers (enduits ou systèmes de scellement), ceux-ci ont fait leur apparition il y a entre 10 000 et 3 000 ans avant J.-C. Parmi les premiers exemples de construction imposante utilisant les mortiers, nous pouvons citer la pyramide de Saqqarah, construite par Imhotep, qui est considéré comme l'un des inventeurs des mortiers. Leur utilisation va se généraliser lorsque s'ouvre l'ère de la maçonnerie. Les mêmes types de mortiers seront utilisés des siècles durant et nous n'avons que peu de travaux techniques et scientifiques sur leur mode de fonctionnement jusqu'à la fin du XVIII<sup>e</sup> siècle. Les recherches ne commenceront réellement qu'au début du XIX<sup>e</sup>, notamment avec Louis Vicat et la découverte de l'hydraulicité en 1817 [4]. Nous pouvons également noter une des études les plus complètes sur les mortiers à la chaux réalisée par le Général Treussart, inspecteur du génie, qui publia en 1824 un *Mémoire sur les mortiers hydrauliques et sur les mortiers ordinaires* [5]. Ces études, ainsi que celles par exemple de Joseph Aspdin, mèneront aux débuts de la fabrication des ciments modernes avec la première usine de ciments, créée par Dupont et Demarle en 1846 à Boulogne-sur-Mer, qui ouvrira de nouvelles perspectives dans l'utilisation des mortiers.

Jusqu'au début du siècle dernier, les mortiers étaient souvent préparés sur les chantiers par un mélange manuel. Les premiers mortiers industriels, dosés et mélangés en usine, pour faire des enduits décoratifs ont été créés à Paris par Georges Weber et Jean-Baptiste Broutin au tout début du XX<sup>e</sup> siècle [6]. Cette industrie prendra un réel essor en France au lendemain de la Seconde Guerre mondiale pour reconstruire l'Europe.

## Les constituants des mortiers

Comme défini précédemment, un mortier est un mélange de trois éléments : un liant, des charges/agrégats et des adjuvants.

Le liant, comme son nom l'indique, va assurer l'essentiel de la cohésion du mortier, et notamment la liaison entre les charges et avec le support. Nous nous focaliserons ici sur les liants minéraux. Ces liants peuvent être majoritairement classés en deux



Figure 1 - Différents types de granulats.

familles : les liants hydrauliques, qui durcissent sous l'action de l'eau, et les liants aériens (essentiellement la chaux aérienne), qui durcissent sous l'action de l'air (CO<sub>2</sub>).

Les liants hydrauliques représentent la famille la plus nombreuse et incluent notamment les ciments Portland, les ciments alumineux et sulfo-alumineux, les plâtres, etc., le plus couramment utilisé pour les mortiers restant le ciment Portland. Selon les formulations, les mortiers peuvent en contenir de 10 à plus de 50 %.

Viennent ensuite les charges, qui sont en général classées selon leurs tailles et leurs natures chimiques. Dans les mortiers, leur taille dépasse très rarement 4 mm. Nous pouvons utiliser différents types de granulats (figure 1) : des sables, le plus souvent siliceux ou silico-calcaires, des granulats calcaires. Ces granulats, dont la taille est en général comprise entre 0 et 2 mm, constituent le squelette du mortier et participent aux caractéristiques mécaniques. Leur courbe granulométrique conditionne certaines propriétés de mise en œuvre et d'aspect. Nous employons également des charges plus fines (diamètre moyen de l'ordre de quelques dizaines à quelques centaines de μm), calcaires ou siliceuses également. Ces charges fines, ou fillers, permettent de compléter le remplissage granulométrique ou de modifier la rhéologie du mortier. Ils participent également aux résistances mécaniques.

Pour terminer viennent les adjuvants. Ajoutés en faible quantité (généralement moins de 5 %), ils servent à modifier les propriétés de base du mortier et à lui conférer des caractéristiques spécifiques : modification de l'ouvrabilité (plastifiants, éthers de cellulose...), des temps de prise (sels de calcium ou lithium, acides organiques), de la rhéologie (éthers d'amidon, de cellulose), et additions de propriétés de type hydrofugation (stéarates, oléates...), anti-verdissement, etc.

## Les enduits monocouches pour façades

Ces enduits recouvrent environ les trois-quarts des maisons individuelles et ont été créés dans les années 1970, notamment suite à une demande de certains plâtriers qui se sont retrouvés

sans utilisation pour leur machine de projection avec l'avènement de la plaque de plâtre. Leur fonction est double : protection du support et décoration. Ils sont aujourd'hui essentiellement mis en œuvre de façon mécanique *via* des machines de projection. Leur formulation comprend en général une dizaine de composants. Les liants vont principalement être des ciments blancs et de la chaux, dans des proportions entre 10 et 20 %. L'essentiel de la composition de ces enduits sera réalisé par les sables, fillers et grains calcaires (et éventuellement de charges allégeantes). Ce sont les grains calcaires notamment qui vont avoir un impact important sur les aspects esthétiques. Viendront ensuite toute une série d'adjuvants pour hydrofuger le produit, le colorer, et ajuster les propriétés rhéologiques (facilité de mise en œuvre, adaptation à la nature du support) et les performances (temps de prise, délai de figeage, adhérence).

## Les colles pour carrelage

La fonction principale de ces mortiers est d'assurer une adhésion suffisante entre le carrelage et divers supports. Cette adhérence doit se faire dans des délais relativement courts et résister notamment à l'humidité et au froid. Ces contraintes fortes nous imposent de rajouter à nos liants minéraux de nouveaux liants organiques sous forme de résines de latex. L'application de ces produits étant manuelle, les contraintes rhéologiques liées notamment au confort de pose et aux conditions d'utilisation seront primordiales. Les mortiers colles notamment ne contiendront pas ou peu de sables ou de charges de diamètres élevés (> 500 µm). La formule contient des éthers de cellulose, notamment pour la rétention d'eau et la viscosité. Le **pouvoir rétenteur** d'eau permet d'obtenir le temps ouvert, c'est-à-dire le temps durant lequel nous pourrions manipuler le mortier avant qu'il ne commence à durcir et qu'un effet de peau ne vienne perturber l'adhérence. Les **caractéristiques rhéologiques** permettent d'ajuster la viscosité pour obtenir également une bonne résistance au glissement (essentiel pour l'application murale). Le choix d'un grade adapté, en combinaison avec la résine, est primordial pour l'atteinte des niveaux de performances.

## Les enduits de sols

Les mortiers d'enduits de lissage et d'égalisation des sols permettent de corriger la planéité des sols, dalles ou chapes avant la pose de revêtement. De consistance fluide, ils se mettent en œuvre facilement et rapidement. Les propriétés principales que l'on va demander à des enduits de sols sont : la mécanique, la capacité d'étalement et le retrait.

La combinaison de montée en performance mécanique rapide (pour pouvoir au plus vite les mettre en service, quelques heures maximum) et de stabilité dimensionnelle nous conduit pour ces produits à utiliser dans la plupart des cas des formulations dites binaires ou ternaires, pour soit limiter le retrait, soit le compenser.

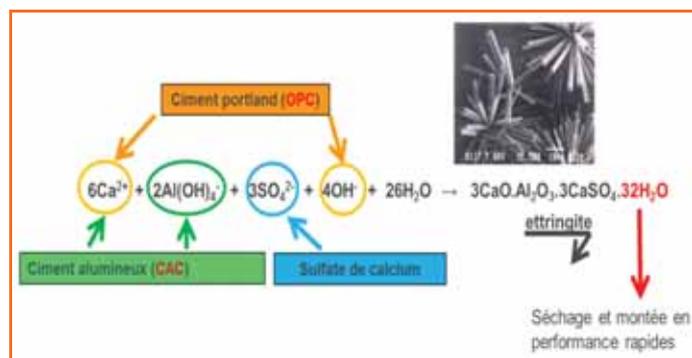


Figure 2 - Mécanisme de formation d'ettringite.

Revenons tout d'abord sur ce que nous appelons le retrait. Un mortier classique, lors de sa prise et de l'évaporation de l'eau en excès, va avoir tendance à faire du retrait. Si ce retrait n'est pas forcément gênant pour des façades ou des colles à carrelage, pour des sols, il pourrait contribuer à la création d'espace « vide » entre le sol et les murs. Les formules utilisées devront donc compenser ce retrait par divers mécanismes. Le mécanisme le plus courant est la compensation de retrait par formation d'ettringite, espèce minérale à structure en aiguilles (figure 2). Pour être optimale dans nos applications, cette formation d'ettringite passe par l'utilisation d'une source de ciment Portland, d'alumine (ciment alumineux ou sulfo-alumineux) et d'une source de sulfate de calcium.

Comme décrit auparavant, les enduits de lissage de sols sont fluides, à propriétés mécaniques élevées et à prise rapide. Pour atteindre l'ensemble de ces propriétés, qui peuvent parfois sembler contradictoires, les formules contiennent une série d'adjuvants, que ce soit des régulateurs de prise, des plastifiants ou superplastifiants, des rétenteurs d'eau, ainsi que des éléments de type fibres ou résines pour l'ajustement des propriétés mécaniques. Le squelette granulométrique doit également être constitué avec soin pour permettre cette association mécanique-fluidité. Au final, certaines formulations de sols comportent plus d'une vingtaine de constituants !

Il existe toute une panoplie d'autres mortiers, notamment pour les utilisations dans le gros œuvre ou les travaux publics (mortiers de réparation, de scellement, etc.), mais les principes formulaires sont assez proches de ceux cités précédemment. Malgré son âge, l'industrie des mortiers reste une industrie innovante, soucieuse du bien-être des utilisateurs, de la performance de ses produits et du bien-être environnemental !

- [1] [www.euromortar.com/home](http://www.euromortar.com/home)
- [2] Collection technique CIMBéton.
- [3] [www.dicobatonline.fr](http://www.dicobatonline.fr), *Le dictionnaire général du bâtiment*.
- [4] Louis Joseph Vicat, *Recherches expérimentales sur les chaux de construction, les bétons et les mortiers ordinaires*, Goujon, 1818.
- [5] Général Treussart, *Mémoires sur les mortiers hydrauliques et sur les mortiers ordinaires*, Carillan-Goeury, 1829.
- [6] [www.weber.fr/la-societe/weber/qui-sommes-nous.html](http://www.weber.fr/la-societe/weber/qui-sommes-nous.html)

Cette fiche a été préparée par **Jérôme Douce**, directeur R & D chez Saint-Gobain Weber France (Jerome.Douce@saint-gobain.com). Les fiches « Un point sur » sont coordonnées par un comité éditorial mené par Jean-Pierre Foulon et Séverine Bléneau-Serdel (contact : [bleneau@lactualitechimique.org](mailto:bleneau@lactualitechimique.org)). Elles sont regroupées et en téléchargement libre sur [www.lactualitechimique.org/spip.php?rubrique11](http://www.lactualitechimique.org/spip.php?rubrique11).

## Abonnement 2016 (numéros spéciaux inclus)

Cochez la case qui correspond à l'abonnement auquel vous voulez souscrire :

	Abonnement papier + électronique*		Abonnement électronique seul*		Abonnement multiple**	
	France	Étranger	France / Étranger		France / Étranger	
Particuliers	<input type="checkbox"/> 105 €	<input type="checkbox"/> 110 €	<input type="checkbox"/> 55 €		(pour les lycées et les institutions)	
Lycées	<input type="checkbox"/> 120 €	<input type="checkbox"/> 140 €	<input type="checkbox"/> 70 €		<input type="checkbox"/> 420 €	
Institutions	<input type="checkbox"/> 205 €	<input type="checkbox"/> 220 €	<input type="checkbox"/> 155 €		<input type="checkbox"/> 420 €	

\* Courriel obligatoire \*\* Adresse IP obligatoire (cet abonnement correspond à un abonnement papier + dix abonnements électroniques + l'accès aux archives de la revue)

## Complétez votre collection

Les sommaires de tous les numéros peuvent être consultés sur notre site [www.lactualitechimique.org](http://www.lactualitechimique.org)

Tous les articles et numéros de plus de cinq ans sont téléchargeables gratuitement

**Numéros spéciaux** également disponibles en **version électronique** sur le site à un tarif préférentiel

- Chimie et transition énergétique (juin-juil.-août 2016) : 32 €
- L'électrochimie au cœur des sciences (oct.-nov. 2015) : 32 €
- La chimie fête la lumière (juin-juil. 2015) : 32 €
- Chimie organique et moléculaire : les défis du XXI<sup>e</sup> siècle (fév.-mars 2015) : 32 €
- La chimie et la ville de demain. Colloque Recherche de la Fédération Gay-Lussac (nov. 2014) : 24 €
- 2014, Année internationale de la cristallographie (juil.-août-sept.-oct. 2014) : 32 €
- Modéliser et simuler la chimie (fév.-mars 2014) : 32 €
- La chimie mène l'enquête, saison 2 (oct.-nov. 2013) : 32 €
- Biotechnologies et chimie : nouveaux développements (juin-juil.-août 2013) : 32 €
- CO<sub>2</sub>, où en sommes-nous ? (fév.-mars 2013) : 32 €
- Toxicologie environnementale et humaine (oct.-nov. 2012) : 32 €
- Danses avec les spins. La résonance magnétique nucléaire en chimie (juin-juil.-août 2012) : 32 €
- Fibres et textiles chimiques : matériaux du XXI<sup>e</sup> siècle (fév.-mars 2012) : 32 €
- Le rayonnement synchrotron, une lumière pour comprendre la chimie (oct.-nov. 2011) : 15 €
- Chimie et société : construire un dialogue (sept. 2011) : 15 €
- La chimie prépare notre avenir, vol. 2 (juin-juil.-août 2011) : 15 €
- La chimie prépare notre avenir, vol. 1 (janv.-fév. 2011) : 15 €
- La chimie mène l'enquête (juin-juil.-août 2010) : 15 €

Retrouvez tous les numéros thématiques précédents sur [www.lactualitechimique.org](http://www.lactualitechimique.org)

### Achat à l'unité hors numéros spéciaux

11 € pour les numéros avant 2013 ; 20 € à partir de 2013 (également disponibles en version électronique sur le site)

Numéro(s) souhaité(s) :

### Collection "Chimie et...", co-éditée et diffusée par EDP Sciences

Dernières parutions :

- Chimie et expertise : santé et environnement (janv. 2016) : 25 €
- Chimie et cerveau (sept. 2015) : 25 €
- Chimie et expertise : sécurité des biens et des personnes (janv. 2015) : 25 €
- Chimie et technologies de l'information (sept. 2014) : 25 €
- Chimie et transports (janvier 2014) : 24 €
- Chimie et enjeux énergétiques (sept. 2013) : 24 €
- La chimie et la nature (oct. 2012) : 24 €
- La chimie et l'habitat (oct. 2011) : 24 €
- La chimie et le sport (janv. 2011) : 24 €

À commander  
chez votre libraire  
ou directement sur  
[laboutique.edpsciences.fr](http://laboutique.edpsciences.fr)



## Bon de commande

Nom ..... Prénom .....

Adresse (pour les particuliers, préciser l'adresse personnelle) .....

Code Postal ..... Ville ..... Pays .....

Tél ..... Fax ..... Courriel .....

Adresse IP (pour l'abonnement multiple) .....

**Montant total de la commande** (frais de port inclus) :

### Mode de règlement

- sur facturation (joindre obligatoirement le bon de commande)
- par chèque bancaire ou postal libellé à l'ordre de la SCF  souhaite recevoir une facture acquittée
- par virement bancaire ou postal

France Société Générale Paris Seine Amont, 03081/00037265820/87 CCP Paris 30041 Compte 070786U020/90

Étranger IBAN FR7630003030810003726582087 Swift.Sogefrpp

par carte bancaire (Visa, Eurocard Mastercard)   Validité /

Cryptogramme visuel (les trois derniers chiffres du numéro imprimé au dos)

### L'Actualité Chimique

**SCF, Service Abonnement, 250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris. Tél. : 01 40 46 71 66 - Fax : 01 40 46 71 61.**  
abonnement@lactualitechimique.org - www.lactualitechimique.org

Les voies **LES 13, 14 & 15 OCTOBRE 2016**  
[voix] de la diversité



1916 - 2016

**Chimie ParisTech**  
**précurseur de diversité**

1916 : les premières femmes intègrent l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris



AVEC LE SOUTIEN DE

