

Annexe D

Sonochimie : utilisation des ultrasons en chimie

1 Ultrasons de puissance : introduction	199
2 Sonochimie : quelques généralités	200
2.1 Le phénomène d'atténuation	200
2.2 Nucléation	200
2.3 Pression nécessaire pour créer une bulle de cavitation	201
3. Facteurs affectant la cavitation	202
3.1 Généralités	202
3.2 Cas d'un champ sonore sinusoïdal	202
4. Instrumentation	204
4.1. Le bain à ultrasons	204
4.2 La sonde à ultrasons	205

Le terme *ultrasons* désigne les sons de fréquences supérieures à 16 kHz. On peut distinguer deux gammes de fréquences, suivant l'usage que l'on veut faire des ultrasons :

- Puissance : pour influencer la réactivité chimique ; entre 16 et 100 kHz.
- Diagnostic : pour effectuer des mesures physiques ; entre 1 et 10 MHz.

Dans cette annexe, nous nous intéresserons exclusivement aux ultrasons de puissance.

1 Ultrasons de puissance : introduction

Le son est transmis à travers le fluide en tant qu'onde consistant en un cycle de compression / raréfaction. Pendant la **raréfaction**, la pression négative est suffisamment forte pour vaincre les interactions moléculaires liant le fluide et séparer ainsi les molécules : des bulles de cavitation se forment. Lors de la phase de **compression**, ces microbulles de gaz peuvent s'effondrer en libérant d'importantes quantités d'énergie. Il a été estimé que des températures allant jusqu'à 5 000 K et des pressions allant jusqu'à 1 000 atm pouvaient être générées par l'effondrement des micro bulles de cavitation.¹ Cependant, pendant longtemps la température n'a pu être mesurée, faute de technique appropriée. En utilisant des atomes de métal comme sondes spectroscopiques, les températures lors de l'effondrement des bulles ont été mesurées :² elles varient de 2 300 K à 5 100 K suivant les conditions opératoires (telles que la capacité calorifique et la conductivité thermique du mélange gazeux à l'intérieur des bulles).

La **cavitation**, c'est-à-dire la formation et l'implosion des micro bulles, peut produire du bruit blanc, des réactions sonochimiques, la rupture de cellules vivantes, l'érosion de matériaux durs ou encore l'émission de lumière (*sonoluminescence*). L'énergie dégagée par la cavitation peut être mise à profit pour effectuer des réactions aussi bien homogènes, que hétérogènes :

- Réactions homogènes : L'onde de choc est suffisamment forte pour former des radicaux, aussi bien dans l'eau (formation de $H^\bullet$ et de $OH^\bullet$) que dans les solvants organiques. Elle peut également, par exemple, causer la dégradation de polymères dissous.
- Réactions hétérogènes : Dans le cas de réactions impliquant des poudres, les ultrasons aboutissent à une réduction rapide de la taille des particules. Dans le cas de réactions catalytiques, et particulièrement celles impliquant des métaux, l'action mécanique des ultrasons permet de maintenir propre la surface du catalyseur, et ce pendant toute la durée de la réaction. On évite ainsi « l'empoisonnement » du catalyseur.

2 Sonochimie : quelques généralités

2.1 Le phénomène d'atténuation

En un point donné du liquide, la **pression acoustique** P_a créée par l'onde sonore est :

$$P_a = P_A \sin(2\pi ft) \quad (1)$$

où P_A est la pression acoustique maximale de l'onde. Les particules de fluide étant mises en mouvement par cette onde sonore, elles acquièrent une certaine énergie cinétique, énergie liée à l'onde elle-même.

L'**intensité de l'onde sonore** est la puissance par unité de surface (en W.cm^{-2}) :

$$I = \frac{P_A^2}{2\rho c} \quad (2)$$

où ρ est la masse volumique du milieu de propagation et c la célérité du son dans ce même milieu. Pour donner un ordre de grandeur, remarquons qu'une intensité sonore de $1,0 \text{ W.cm}^{-2}$ correspond dans l'eau ($c = 1500 \text{ m.s}^{-1}$) à une pression acoustique maximale P_A de 1,71 atm.

Lorsqu'un champ sonore alternatif est appliqué à un milieu, ses molécules sont mises en mouvement. Ces mouvements translatatoires sont en partie entravés par des frottements, conduisant à transformer une partie de l'énergie cinétique en chaleur. L'énergie sonore est absorbée par le milieu de propagation, d'où un échauffement de ce dernier. L'**atténuation** de l'intensité sonore peut être quantifiée par un coefficient α :

$$I = I_0 \exp(-2\alpha l) \quad (3)$$

où l est la distance à la source. Ce coefficient d'atténuation est relié aux caractéristiques du milieu de propagation :

$$\frac{\alpha}{f^2} = \frac{2\pi^2}{\rho c^3} \left(\frac{4\eta_s}{3} + \frac{(\gamma-1)\kappa}{c_p} \right) \quad (4)$$

où κ est la conductivité thermique du milieu de propagation, c_p sa capacité calorifique molaire à pression constante, γ son rapport de la capacité calorifique à pression constante sur la capacité calorifique à volume constant, η_s sa viscosité et c la célérité de l'onde. Cette dernière équation révèle que, pour un milieu donné à une température donnée, $\frac{\alpha}{f^2}$ est une constante

(tous les paramètres du membre de droite étant constants). On en conclut que **les fréquences les plus élevées sont davantage atténuées**. A titre d'exemple, reprenons l'équation (3) pour calculer l'intensité I_0 de la source nécessaire pour donner une intensité I de 20 W.cm^{-2} à une profondeur de 10 cm (c'est-à-dire la profondeur typique d'un récipient) :

Fréquence	I_0
20 kHz	$20,0 \text{ W.cm}^{-2}$
1 MHz	$30,7 \text{ W.cm}^{-2}$
20 MHz	$112,0 \text{ W.cm}^{-2}$

La sonochimie est réalisée dans une gamme de fréquences (20 kHz à 50 kHz) où l'atténuation sonore est minimale.

2.2 Nucléation

Si on calcule un ordre de grandeur de l'intensité nécessaire pour former une bulle dans l'eau on arrive à 5 MW.cm^{-2} , valeur excessivement élevée. En réalité, la cavitation se produit pour des valeurs bien inférieures. En effet, en l'absence de dégazage ou d'ultracentrifugation préalable, le liquide n'est pas pur mais contient des particules solides ou des micro bulles de gaz, qui servent de **germes à la croissance des bulles** de cavitation.

Des particules d'impuretés peuvent jouer sur le rayon de courbure de l'interface liquide-gaz et ainsi favoriser la croissance des bulles (cf. Figure 1). Pendant le cycle de raréfaction, c'est-à-dire lorsque la pression du liquide décroît, l'interface liquide-gaz devient progressivement convexe. Son angle de contact avec la particule décroît jusqu'à une valeur suffisamment basse pour qu'elle se décolle de la surface solide et produise une bulle.

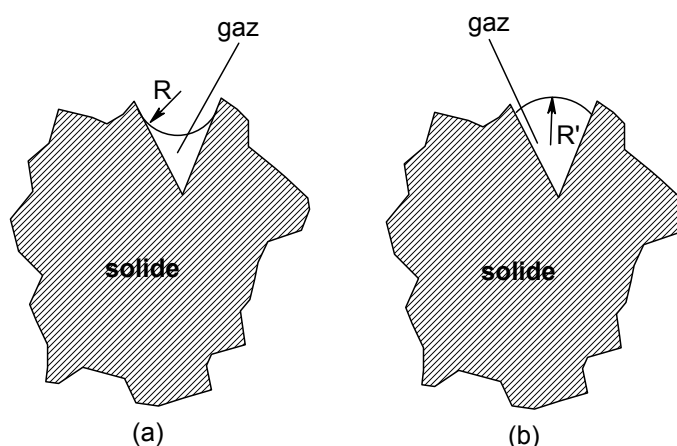


Figure 1. Effet de la pression sur un gaz piégé dans la crevasse d'une particule d'impureté : (a) pendant le cycle de compression ; (b) pendant le cycle de raréfaction.

2.3 Pression nécessaire pour créer une bulle de cavitation

Lorsqu'un son traverse un milieu de propagation, la pression acoustique de l'onde sonore s'ajoute à la pression atmosphérique normale déjà présente dans le liquide. Si l'on représente les variations de la pression P_L du liquide en suivant l'équation (1), on obtient :

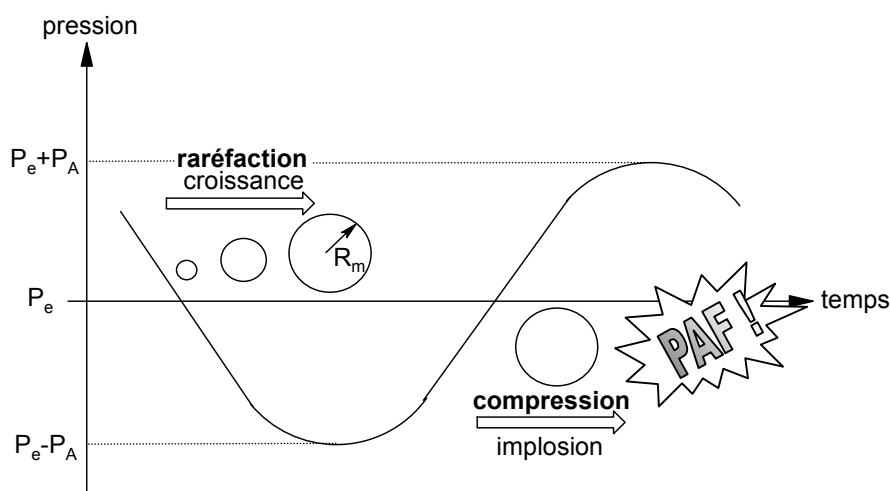


Figure 2. Variation de la pression P_L du liquide au cours du phénomène de cavitation.

Durant la phase de **raréfaction** la bulle croît : $P_L = P_e - P_a$ (P_e est la pression extérieure et P_a la pression acoustique). Durant la phase de **compression** cette bulle implose : $P_L = P_e + P_a$. Le liquide bout quand sa pression P_L devient inférieure à la pression de vapeur P_v : $P_L < P_v$ ou encore $P_e - P_a < P_v$. Il y a donc croissance de la bulle lorsque :

$$P_a > P_e - P_v. \quad (5)$$

Prenons l'exemple de l'eau, en conditions de température et pression ambiantes : $P_v = 0,022$ atm, d'où $P_e - P_v = 0,978$ atm. La condition (5) correspond alors à $P_a \geq 0,979$ atm, soit une intensité sonore minimale de $0,3 \text{ W.cm}^{-2}$ en utilisant la relation (2). Que se passe-t-il si au lieu d'appliquer le minimum de $0,3 \text{ W.cm}^{-2}$, on applique une intensité supérieure, 1 W.cm^{-2} par exemple ? La bulle est créée avant d'atteindre le minimum $P_e - P_v$. Entre l'instant de sa création et le moment où la pression minimale est atteinte, la bulle verra son rayon croître progressivement.

3. Facteurs affectant la cavitation

3.1 Généralités

1/ Le **dégazage** nuit à la nucléation, donc rend difficile la cavitation.

2/ L'équation (5) indique qu'une augmentation de la **pression extérieure** P_e requiert une pression acoustique accrue. L'intensité sonore nécessaire pour produire la cavitation est donc plus grande.

3/ Lors du cycle de raréfaction, la dépression créée par l'onde sonore doit vaincre les forces de cohésion dans le liquide, de manière à générer une bulle. Toute augmentation de la **viscosité** ou de la **tension de surface** conduira naturellement à rendre plus difficile la cavitation.

4/ Reprenons l'équation (5) : pour une pression extérieure P_e donnée, une augmentation de la **pression de vapeur** P_v diminuera la pression acoustique nécessaire pour créer des bulles.

5/ En général, un accroissement de la **température** abaisse l'intensité seuil nécessaire pour produire la cavitation. Cela peut s'expliquer par une diminution de la viscosité et/ou de la tension de surface, mais l'augmentation de la pression de vapeur est probablement le facteur prépondérant.

6/ Les bulles de cavitation doivent atteindre une taille minimale pour être efficaces au niveau de la sonochimie. Elles doivent donc avoir le temps de croître. Prenons l'exemple d'une **fréquence** de 20 kHz : la période est de $50 \mu\text{s}$, la durée du cycle de raréfaction est donc de $25 \mu\text{s}$ et la bulle dispose de $12,5 \mu\text{s}$ pour croître (cf. Figure 2), ce qui peut se révéler trop court. L'augmentation de la fréquence rend donc moins probable la production de bulles de cavitation. Cette difficulté peut être toutefois compensée partiellement par une augmentation de l'intensité sonore.

3.2 Cas d'un champ sonore sinusoïdal

Dans le cas d'une onde sonore sinusoïdale, la durée t_i nécessaire à une bulle pour imploder peut être exprimée à l'aide de la relation suivante : ¹

$$t_i = 0,915 R_m \left(\frac{\rho}{P_i} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (6)$$

où t_i est la **durée d'implosion**, R_m est le rayon maximal de la bulle (atteint au moment où la dépression est maximale) et P_i la pression au moment de l'implosion (approximativement $P_A + P_e$).

Comme l'indique l'équation (6), une bulle de plus grosse taille nécessite plus de temps pour imploder. Il est alors possible que le cycle de compression soit trop court pour permettre à cette dernière d'éclater. Au cycle de raréfaction suivant, le rayon atteint une valeur $R_m' > R_m$ et ainsi de suite jusqu'à ce que la taille de la bulle soit suffisante pour qu'elle quitte le liquide : c'est le principe du **dégazage par ultrasons**. On peut donc en principe distinguer deux types de bulles :

- Celles qui croissent et implodent dans l'espace d'une seule période de l'onde sonore : il s'agit des bulles transitoires.
- Celles qui subsistent (et dont le rayon oscille) pendant plusieurs périodes : il s'agit des bulles stables.

En ce qui concerne les **bulles transitoires** :

- elles sont vides ou partiellement remplies de vapeur,
- sont créées par des intensités supérieures à 10 W.cm^{-2} ,
- subsistent pendant une ou deux périodes,
- implodent de manière très violente.

Pour de telles bulles, la pression $P_{\max}$ et la température $T_{\max}$ au moment de l'implosion peuvent être évaluées à l'aide des équations suivantes : ¹

$$T_{\max} = T_0 \frac{P_m}{P} (\gamma - 1) \quad (7)$$

$$P_{\max} = P \left[\frac{P_m}{P} (\gamma - 1) \right]^{\frac{\gamma}{\gamma - 1}} \quad (8)$$

où P_m est la pression dans le liquide au moment de l'implosion et est donnée par $P_e + P_a$, soit $P_e + P_A$ en bonne approximation. P est la pression dans la bulle au moment de l'implosion : $P = P_V + P_g$. La bulle étant transitoire on peut faire l'hypothèse que l'afflux de gaz y est négligeable ($P_g \approx 0$), d'où $P = P_V$. T_0 représente la température ambiante ou expérimentale. Prenons toujours l'exemple de l'eau ($P_V = 0,226 \text{ bar}$) à température ambiante ($T_0 = 298 \text{ K}$). En prenant $P_m = 1$ et $\gamma = 1,33$ on aboutit à $P_{\max} = 975 \text{ atm}$ et $T_{\max} = 4\,200 \text{ K}$. C'est l'existence de ces très hautes températures qui est considérée comme responsable de la **production de radicaux** ; quant aux hautes pressions, elles sont responsables de l'accroissement de la réactivité chimique et, par exemple, de la dégradation des polymères.

En ce qui concerne les **bulles stables** :

- elles contiennent du gaz (et de la vapeur),
- sont produites par des intensités de $1 \text{ à } 3 \text{ W.cm}^{-2}$,
- oscillent, souvent non linéairement, autour d'une taille d'équilibre pendant de nombreux cycles,
- fournissent des températures et des pressions plus basses au moment de l'implosion ($\sim 1\,500 \text{ K}$),

- donnent des effets chimiques significatifs puisqu'elles existent pendant de nombreux cycles ; de telles bulles sont tenues responsables d'une augmentation de la vitesse des réactions chimiques, du fait d'un accroissement des vitesses de diffusion ou d'une plus grande probabilité de collision entre réactifs.

4. Instrumentation

Il existe deux types d'appareils pour appliquer une puissance acoustique à une charge liquide :

- Un système fournissant de faibles intensités (USB : ultrasons basse densité) : **le bain à ultrasons**. Il s'agit d'une cuve possédant plusieurs transducteurs dans la base et les parois. Les intensités fournies sont de l'ordre de 1 à 2 W.cm⁻² par transducteur.
- Un système fournissant de hautes intensités (USH : ultrasons haute densité) : **la sonde à ultrasons**. Il s'agit d'une pointe métallique vibrante que l'on plonge dans le liquide. Ce système procure des intensités sonores de plusieurs centaines de W.cm⁻².

4.1. Le bain à ultrasons

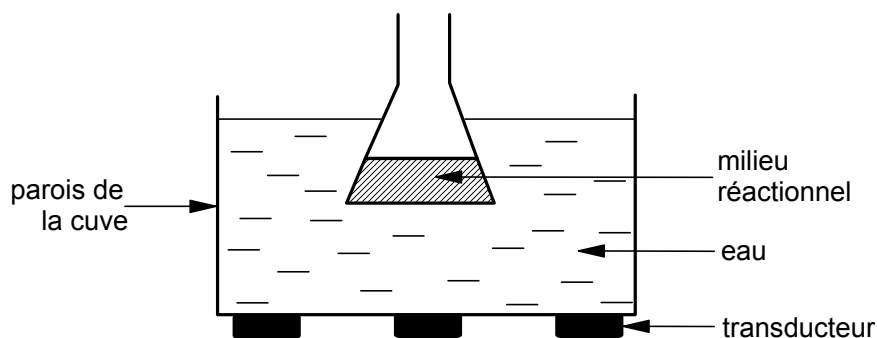


Figure 3. Système du bain à ultrasons.

Il est à noter que l'effet des ultrasons sur le milieu réactionnel dépend de sa **position dans le bain**.¹ L'effet est maximal à une hauteur de $(2n+1)(\lambda/4)$ par rapport au fond de la cuve, n étant un entier naturel et λ la longueur d'onde des ultrasons employés ($c = \lambda f = 1500 \text{ m.s}^{-1}$ dans le cas de l'eau). La plupart des bains fonctionnent à une fréquence de 20 kHz, d'où un effet maximum observé à 1,9 cm ($\lambda/4$) et 5,6 cm ($3\lambda/4$).

La **forme du récipient** contenant le milieu réactionnel entre également en jeu : elle intervient dans le transfert d'intensité sonore entre l'eau de la cuve et le milieu réactionnel. Le rendement de ce transfert d'intensité est bien meilleur dans le cas de flacons à fond plat que dans le cas de ballons de forme sphérique.

Pour améliorer le rendement sonochimique (rendement du transfert entre l'énergie fournie par les transducteurs et l'énergie développée par la cavitation dans le milieu réactionnel), on peut aussi jouer sur la **tension de surface** de l'eau contenue dans la cuve. En ajoutant un tensioactif, on la diminue et on améliore d'autant le rendement.

Avantages du bain à ultrasons :

- Il est peu coûteux (de l'ordre de 1 000 €)
- Dans le récipient immergé la distribution d'énergie est relativement uniforme.
- Des récipients conventionnels peuvent être utilisés.

Inconvénients du bain à ultrasons :

- Dans le cas de réactions hétérogènes, il est nécessaire le plus souvent d'agiter mécaniquement durant la sonification. En effet l'intensité qui atteint le milieu réactionnel est assez faible (de l'ordre de 5 W.cm^{-2}), et n'est donc pas nécessaire pour homogénéiser le milieu.
- Il est difficile de comparer directement des expériences réalisées dans deux modèles de bain différents.
- Pour assurer une certaine reproductibilité des conditions opératoires, il faut enregistrer la température dans le milieu réactionnel car elle sera toujours supérieure de quelques degrés à celle du bain lui-même. Deuxièmement, la position précise du récipient réacteur dans le bain est importante, à la fois verticalement (à cause de la longueur d'onde du son dans l'eau) et horizontalement (à cause de la position du récipient par rapport aux transducteurs liés au fond de la cuve). Naturellement, le même récipient devra être utilisé à chaque fois si l'on veut des conditions reproductibles.

Précautions d'emploi :

⚠ Ne pas poser de récipient directement sur le fond de la cuve : en effet, tout objet placé contre le fond de la cuve empêche la paroi de vibrer. Les transducteurs, directement au contact de celle-ci, seront donc détériorés. C'est pourquoi il est toujours nécessaire d'utiliser un panier ou de tenir le récipient à l'aide d'une pince.

⚠ Du fait de pertes d'énergie entre les transducteurs et le milieu réactionnel, l'eau de la cuve chauffe. Dans le cas d'expériences particulièrement longues (plus de 3 heures), il est important de changer périodiquement l'eau de la cuve pour éviter sa surchauffe. Une telle surchauffe aurait pour conséquence une dilatation excessive des transducteurs et leur destruction.

4.2 La sonde à ultrasons

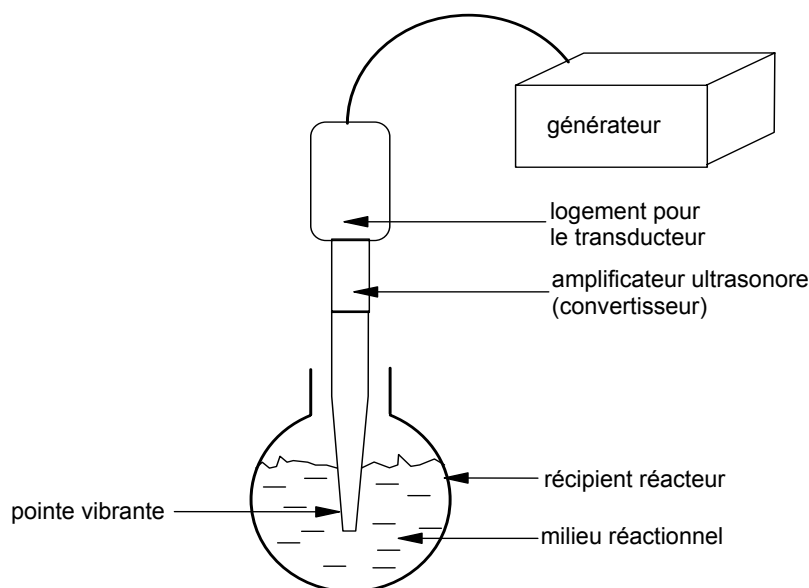


Figure 4. Système de la sonde à ultrasons.

Si l'on a besoin d'intensités sonores élevées (plusieurs dizaines, voire plusieurs centaines de W.cm^{-2}), il vaut mieux **mettre directement en contact le milieu réactionnel avec le transducteur ultrasonore**. C'est le principe de la sonde à ultrasons. Le générateur du sonificateur transforme une tension électrique de 50 Hz en onde ultrasonore de 20 kHz (valeur typique de fréquence d'une sonde). Le transducteur est un piézoélectrique qui va convertir la tension en vibrations, vibrations amplifiées au niveau d'un convertisseur (cf. Figure 4). Une pointe vissée au convertisseur vibre dans le liquide avec une amplitude de l'ordre de quelques μm .

Un tel système permet de désintégrer aussi bien les cellules que les bactéries, les spores ou les tissus ; de préparer des émulsions jusqu'au centième de μm , d'homogénéiser des liquides, de dissoudre des composants difficiles, d'accélérer des réactions chimiques ou enzymatiques, de désagglomérer et de disperser des particules, de détruire les parois de matériaux terreux ou encore de dégazer une solution.

La plus grande intensité sonore se situant juste en dessous de la pointe vibrante, il est impératif de garder l'échantillon aussi près que possible de son extrémité. Les liquides sont traités rapidement du fait de la circulation libre et rapide des solutés sous la pointe. Les matériaux solides ont tendance à être repoussés par les ultrasons. Pour pallier ce problème, il convient d'utiliser un tube suffisamment large pour contenir la sonde mais suffisamment étroit pour restreindre le mouvement des particules de solide.

Avantages de la sonde à ultrasons :

- La puissance délivrée par ce système peut être ajustée de manière précise : la reproductibilité des conditions opératoires est donc plus facile à assurer. De même, la fréquence est régulée automatiquement, assurant ainsi une meilleure reproductibilité.
- La position de la sonde dans le récipient réacteur, ainsi que sa forme, n'affectent pas le rendement sonochimique.
- L'intensité sonore n'est forte qu'au voisinage de la pointe, cependant la puissance est telle qu'une agitation efficace est fournie par les seules ondes ultrasonores.

Inconvénients de la sonde à ultrasons :

- La quasi-totalité des sondes fonctionnent à 20 kHz et il est très difficile de les faire travailler à une autre fréquence.
- Le coût est élevé (un sonificateur de 600 W, 20 kHz coûte aux environs de 10 000 €).
- Les très hautes intensités sonores atteintes au voisinage immédiat de la pointe vibrante peuvent entraîner la formation d'espèces radicalaires, qui engendrent des réactions parasites.
- L'extrémité de la pointe vibrante (couramment en titane) s'érode au cours de l'utilisation. Des particules métalliques viennent ainsi polluer le milieu réactionnel.

Précautions d'emploi :



Ne pas laisser la sonde au contact du récipient. Une entrave dans les mouvements de la pointe vibrante conduirait à un endommagement du transducteur.



Ne jamais laisser vibrer une sonde dans l'air plus de 20 secondes.



Plus la sonde est lisse et propre, plus grande sera la puissance transmise au liquide. Il est donc recommandé, après 5 ou 6 heures d'utilisation, d'examiner l'extrémité de la sonde et, si nécessaire, de la polir avec une toile émeri. De ce fait, la longueur de la pointe vibrante diminue. L'ensemble {pointe+transducteur} se comporte comme une

cavité résonante de longueur donnée. En diminuant la longueur de la pointe vibrante, on modifie les dimensions de cette cavité : il faut donc **accorder** l'appareil pour que la fréquence de travail reste à 20 kHz.



Si l'on travaille sur des volumes de liquide relativement faibles, l'échauffement du milieu de réactionnel est rapide (quelques minutes à peine). Il convient de le refroidir dès le début de la sonification.



Insérer la sonde assez profondément dans l'eau pour éviter toute pulvérisation dans l'air ou tout phénomène de mousse. Une opération à faible puissance sans phénomène de mousse est plus efficace qu'une opération à forte puissance avec phénomène de mousse.



Ne toucher ni le récipient réacteur, ni la sonde à ultrasons lorsqu'elle vibre. Alors qu'un bain à ultrasons ne requiert pas de protection auditive, un casque anti-bruit se révèle nécessaire lors de l'utilisation d'une sonde à ultrasons.

[1] **Sonochemistry : the uses of ultrasound in chemistry**, edited by T. J. Mason, © 1990.

[2] **Sonoluminescence temperatures during multi-bubble cavitation**, W. B. McNamara, Y. T. Didenko, K. S. Suslick, *Nature*, **1999**, *401*, 772-775.