

3. Les ultrasons : alternatifs dans les procédés de synthèse

3.1. Généralités sur les ultrasons

3.1.1. Définition

Les ultrasons sont des ondes acoustiques (mécaniques) dont la fréquence est située entre le son audible 16 kHz et les hypersons 10 MHz (figure 3.1). Dans cette gamme de fréquence le son est imperceptible par l'oreille humaine, en revanche des animaux comme les éléphants et les chauves souris utilisent communément ces ondes pour communiquer ou pour se diriger^{1,2}. La puissance (W) et la fréquence (Hz) sont les principaux paramètres pour classer les ultrasons³. Selon une échelle de fréquence, le domaine ultrasonore est divisé entre des ultrasons de basse fréquence (16 à 100 kHz), des ultrasons de haute (100 kHz à 1000 kHz) et enfin des ultrasons de très haute fréquence. Et selon l'échelle de la puissance, les ultrasons sont dits de faible puissance lorsqu'elle est inférieure à 1 W, dans ce cas les ultrasons n'induisent pas de modification du milieu qu'ils traversent, et lorsque la puissance ultrasonore est supérieure à 10 W, l'émission ultrasonore est susceptible de modifier le milieu traversé, on est alors dans le domaine des ultrasons de puissance.

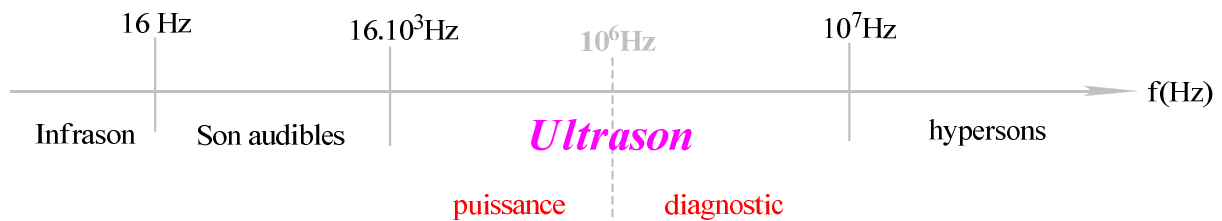


Figure 3.1. Domaines de fréquence des sons.

Les ultrasons possèdent toutes les propriétés générales des ondes sonores telles que la propagation et l'absorption en milieu dans lequel elles traversent. L'onde ultrasonore consiste en une succession répétitive de compression et de raréfaction, des phénomènes tels que la réflexion, la diffusion et l'interférence peuvent être générés par ces ondes acoustiques. Elles sont caractérisées par une longueur d'onde λ (m), et aussi par sa célérité (vitesse) c (m.s^{-1}), d'autre part par la perte d'énergie qu'elle subit par unité de longueur de milieu traversé, c'est-à-dire par un coefficient d'absorption⁴.

$$\lambda = \frac{c}{f} \quad (1)$$

Ou : λ correspond à la longueur d'onde en m, c à la vitesse en m.s^{-1} et f à la fréquence Hz.

3.1.2. Principaux types d'ultrasons

Étant donné le large spectre de fréquence occupé par les ultrasons (16 kHz-10 MHz) on en différencie deux types :

a. Les ultrasons de puissance : caractérisés par une forte intensité et faible fréquence, de 16 à 1000 kHz. Une gamme étendue est utilisée en sonochimie. Ici, les ultrasons sont capables de produire une modification du milieu grâce à la cavitation, cette modification est de type physique (décapage, dégazage, émulsification) et/ou chimique (modification du mécanisme réactionnel, production de radicaux libres...) ^{5,6}. Parmi les exemples d'utilisation des ultrasons de puissance : le nettoyage par ultrasons fonctionnant à des fréquences inférieures à 50 kHz et la sono-dégradation de polluants chimiques.

b. Les ultrasons de diagnostic : caractérisés par une faible intensité et haute fréquence, de 1 à 10 MHz. Contrairement au premier cas, l'objectif ne vise pas la modification du milieu traversé, mais d'observer l'impact du milieu sur l'onde ultrasonore. Lorsqu'un son traverse un milieu (peu importe sa fréquence), il en ressort modifié : l'amplitude et la phase de l'onde sinusoïdale sont modifiées. Amplitude et phase dépendent de l'atténuation de l'onde (absorption par le milieu), des propriétés acoustiques du milieu (réflexion, transmission), ainsi que de l'angle d'incidence de l'onde et de la topographie de l'interface ⁷. L'analyse de ces modifications de l'onde (transmise ou réfléchi) donne des informations sur les caractéristiques du milieu traversé. Les ultrasons de diagnostic sont utilisés en médecine pour effectuer des diagnostics, dans les contrôles non destructifs et en métallurgie pour la détection de défauts dans les soudures ou la présence d'inclusions ⁸.

3.2. Paramètres physicochimiques des ultrasons

3.2.1. Vitesse

La vitesse de propagation de l'onde ultrasonore varie selon le milieu qu'elle traverse, et elle dépend de l'élasticité et de la masse volumique du milieu de propagation, par exemple dans l'eau pure à 25 °C, elle est égale à 1435 m.s⁻¹ ⁹. Elle peut être calculée en fonction du coefficient de l'élasticité (χ) et de la masse volumique du milieu (ρ) selon l'équation suivante :

$$v \approx \sqrt{\frac{1}{\rho\chi}} \quad (2)$$

De nombreux travaux ont permis d'estimer la vitesse de l'onde ultrasonore dans différents liquides notamment dans des solvants organiques.

3.2.2. Propagation

Les ultrasons sont des ondes vibratoires de compression longitudinale dont la propagation induit à la fois une variation spatiale et temporelle de la pression, une observation semblable à celle dans le cas d'un piston oscillant¹⁰. Il en résulte donc deux formes d'agitation du milieu. Du fait de la compressibilité du liquide, il apparaît un mouvement d'oscillation des éléments de liquide autour de leur position d'équilibre. À cela s'ajoute un mouvement d'ensemble provoqué par la propagation de l'onde. La transmission des ultrasons est un phénomène vibratoire pour lequel se retrouvent les problèmes classiques de transmission, de réflexion et d'ondes stationnaires.

3.3. Application des ultrasons

Les ultrasons actuellement sont d'une grande importance et possèdent des nombreuses applications dans des divers domaines.

3.3.1. Applications médicales

Les ultrasons sont devenus un outil essentiel dans la médecine, et trouvent des applications diagnostiques et thérapeutiques.

L'utilisation des ultrasons de faible puissance permet d'explorer les corps humains et de faire des diagnostics par échographie, cette technique d'imagerie permet via l'outil informatique de générer des images reçues par une sonde ayant auparavant émis une onde ultrasonique qui se réfléchit sur les différentes interfaces et peuvent montrer les organes en mouvement ainsi que le flux des vaisseaux sanguins dans le corps humain¹¹.

Dans le cas thérapeutique, les ultrasons sont exploités pour des approches interventionnelles directes utilisant des fortes puissances, ils permettent de détruire des substances ou tissus indésirables et pulvérisent des calculs rénaux. Ils sont également utilisés en kinésithérapie pour diminuer les douleurs, favoriser la circulation, aussi pour rendre des articulations moins raides. Les ultrasons sont mis en œuvre en télémétrie pour la mesure des distances et aussi la mesure des propriétés élastiques des matériaux.

3.3.2. Application au laboratoire

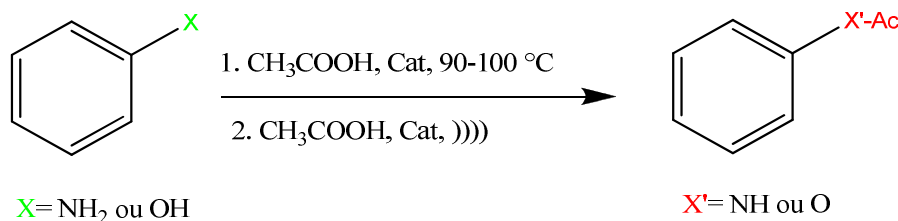
Le domaine d'application le plus répandu au niveau du laboratoire est celui du nettoyage et du dégraissage des solides par les bacs à ultrasons. L'utilisation des ultrasons offre un nettoyage en douceur, permet d'éliminer complètement la saleté, l'huile et les contaminants de toutes les surfaces de l'objet qui sont en contact avec le liquide de nettoyage. Ce liquide peut pénétrer grâce à l'effet d'ultrasons à l'intérieur de toutes les crevasses, même les plus petites. Les ultrasons sont utilisés également pour dégazer des liquides, tels que les solvants et liquides visqueux types huile, gélatine¹². Cet effet de dégazage a été testé avec succès dans de nombreuses branches de l'industrie car il permet d'atteindre une concentration en gaz dissous plus faible et plus rapidement. Le dégazage par ultrasons est reconnu comme plus efficace et moins coûteux que les procédés classiques de dégazage sous vide poussé ou par ébullition qui requièrent en plus l'utilisation d'un condenseur¹³.

3.3.3. Application synthétique des ultrasons

L'application synthétique des ultrasons est en plein essor depuis une vingtaine d'année dans différents secteurs d'activités, tels que le domaine pharmaceutique, cosmétique et l'industrie agroalimentaire¹⁴, grâce aux avantages qu'elle présente par rapport aux méthodes traditionnelles, notamment l'augmentation de la vitesse réactionnelle, l'amélioration du rendement de la réaction et l'utilisation efficace de l'énergie.

B. Sreedhar *et al.*¹⁵ ont montré l'influence favorable des irradiations ultrasoniques sur les temps de réaction et les rendements lors des réactions d'acylation d'alcool ou d'amine en utilisant la chamosite ferreuse en tant que catalyseur hétérogène, et l'acide acétique comme agent acylant. Le rendement est passé de 85 à 99 % et de 85 à 95%, tandis le temps de réaction est passé de 90 à 5min et 150 à 4min, dans l'acylation de benzylamine et 1-phényléthanol respectivement

Tableau 3.1. Comparaison des résultats d'acylation de benzylamine et 1-phényléthanol obtenus par chauffage et activée par ultrasons.¹⁵



Substrat	T (°C)		Ultrasons	
	Rendement (%)	Temps (min)	Rendement (%)	Temps (min)
Benzylamine	85	90	99	5
1-Phényléthanol	85	150	95	4

3.4. La sonochimie

3.4.1. Définition

La sonochimie est un domaine de la chimie où les réactions se produisent en solution grâce à l'énergie apportée par les ultrasons. Généralement elle est notée par « **US** » ou représentée schématiquement par quatre parenthèses « **))))** ». Les effets des ultrasons sur les réactions chimiques sont liés au phénomène de cavitation acoustique qui correspond à la formation, à la croissance et à l'implosion de microbulles de gaz dans les liquides.

3.4.2. Matériels utilisés en sonochimie

Tous les systèmes à ultrasons sont composés d'un transducteur, un dispositif qui produit les ultrasons. Le transducteur est un matériau possédant des propriétés piézoélectriques permettant de convertir l'énergie électrique en énergie mécanique. Cette vibration mécanique est alors transmise dans le milieu sous forme d'onde ultrasonore. Les équipements d'ultrason ont été développés à la fois pour l'échelle industrielle et celle du laboratoire. Pour l'une ou l'autre application, il existe deux systèmes.

a. Système du bac à ultrason

Les bacs à ultrason sont les plus répandus dans les laboratoires car ils sont peu chers et très utilisés dans de nombreuses applications, telles que le dégazage de solvants, la dissolution de composés et le nettoyage de verreries. Ils sont composés d'une cuve possédant plusieurs

transducteurs dans la base et les parois qui génèrent des fréquences comprises entre 20 et 60 KHz à de faibles puissances acoustiques, généralement comprises entre 1 et 5 W.cm⁻² afin de ne pas endommager le bac lors de la cavitation¹⁶.

L'irradiation ultrasonore passe par un liquide, généralement l'eau, qui sert à transmettre l'énergie depuis les transducteurs jusqu'au récipient où se produit la réaction chimique. Cependant, le champ ultrasonore n'est pas homogène dans tout le volume de liquide, par conséquent, l'effet des ultrasons sur le milieu réactionnel dépend de sa position dans le bac¹⁷.

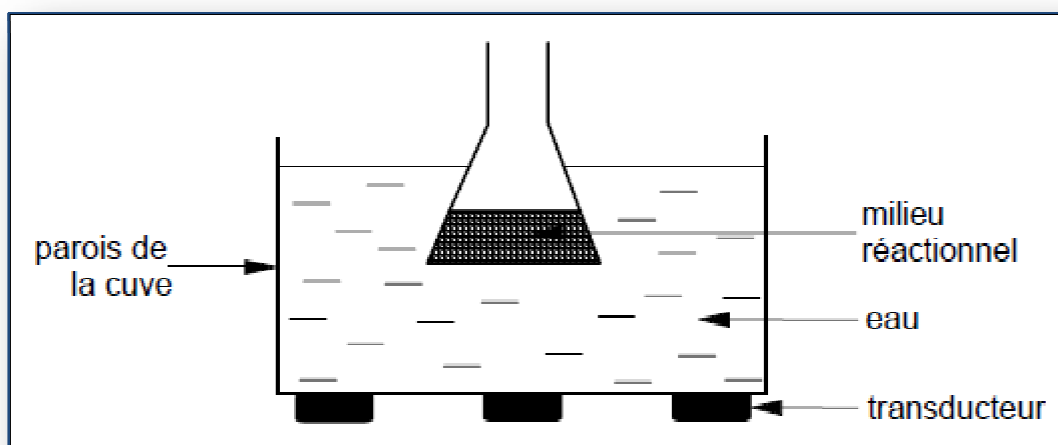


Figure 3.2. Système du bain à ultrason.

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 rendement¹⁸.

b. Système de la sonde à ultrason

La sonde à ultrason est composée de quatre parties distinctes qui sont le générateur, le convertisseur ultrasonore, l'amplificateur ultrasonore et la sonde sonore avec une pointe métallique vibrante. Le processus consiste à immerger directement la pointe métallique dans

la solution à traiter. L'irradiation ultrasonore se propage le long de l'émetteur jusqu'au milieu réactionnel. Ce système est largement utilisé pour des réactions chimiques, mais comme la cavitation est concentrée dans une zone très petite, la température du milieu réactionnel pourrait augmenter rapidement, par conséquent, on utilise souvent un procédé de contrôle de la température.

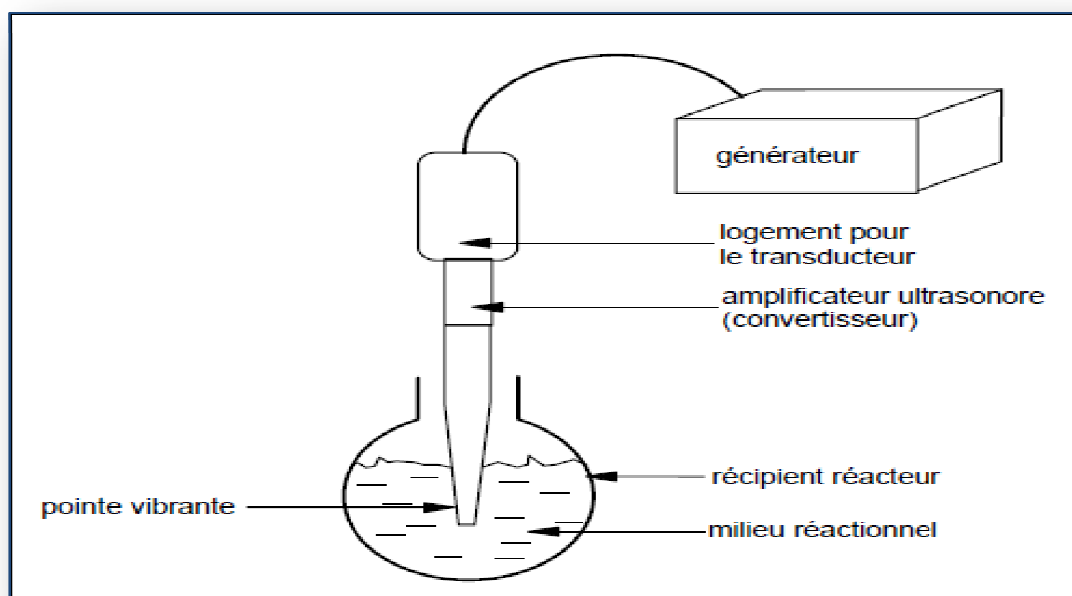


Figure 3.3. Système de la sonde à ultrason.

Les puissances acoustiques dans le cas de sonde à ultrason peuvent atteindre jusqu'à 100 fois supérieures à celles des bacs (plusieurs centaines de W.cm^{-2}). Le convertisseur électromécanique ou transducteur contient l'élément piézoélectrique qui est, en général, conçu à base de céramiques du type titanate de baryum. Il permet de transformer l'énergie électrique de haute fréquence en énergie de vibration mécanique de même fréquence.

3.5. Phénomène de la cavitation

3.5.1. Définition

Lorsque des ultrasons sont émis dans un milieu liquide, un phénomène physique peut être induit : il s'agit de la cavitation acoustique, les molécules du milieu subissent alternativement des compressions et des dépressions. Quand l'énergie est capable de vaincre les forces d'attraction entre les molécules du liquide, la cohésion du liquide est rompue et on assiste donc à la création, la croissance puis l'implosion de microbulles de gaz. L'implosion des

bulles est un changement brutal de la phase gaz-vapeur à la phase liquide, qui a pour effet la libération de forces moléculaires élevées provoquant une onde de choc dans le milieu. La cavitation entraîne des effets violents et imprévisibles qui provoquent une augmentation de la température et génère une grande énergie qui est à l'origine de diverses applications des ultrasons.

3.5.2. Dynamique d'une bulle de cavitation

La cavitation ultrasonore comporte trois étapes : la formation de la bulle, puis sa croissance et enfin son implosion.

- **Naissance**

Il existe une pression minimale à partir de laquelle une bulle peut se former dans le liquide : c'est le seuil de cavitation. Les liquides très purs sont capables de résister à des dépressions de plusieurs dizaines de mégapascals et la cavitation semble difficile à générer dans ce cas¹⁹. Il est rapporté dans une étude, que grâce aux impuretés présentes dans le liquide qu'elle apparaît. Il s'agit de minuscules particules solides ou de gaz dissous, appelés nucléi, qui favorisent l'apparition de la cavitation à des tensions plus faibles²⁰.

- **Croissance**

Une fois les bulles de cavitation formées, la majeure partie d'entre elles oscillent dans le champ ultrasonore, quand la pression à l'intérieur de la bulle est supérieure à celle de l'extérieur du liquide, la surface de la bulle augmente, la différence de concentration entre la bulle et le liquide constitue une force motrice du transfert de matière vers l'intérieur de la bulle. Ainsi, les bulles ont une durée de vie de plusieurs cycles acoustiques pendant lesquels elles croissent par diffusion rectifiée, coalescent puis remontent à la surface du liquide²¹. C'est ce que l'on appelle la cavitation stable. Il existe un autre type de cavitation dit transitoire du fait que les bulles ont une durée de vie très courte, guère plus d'un cycle acoustique²².

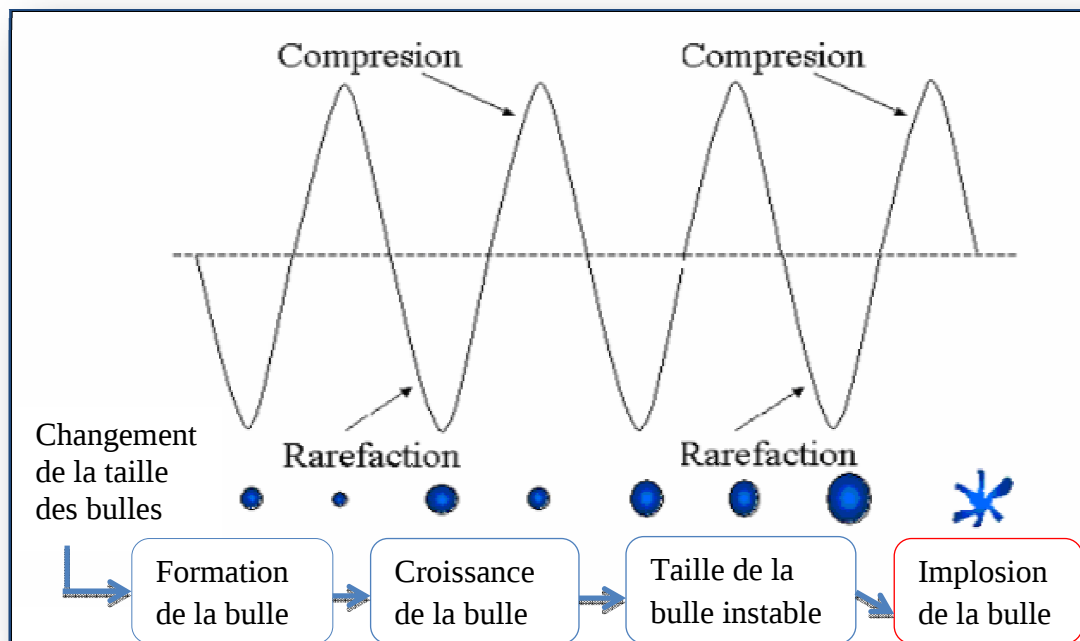


Figure 3.4. Dynamique d'une microbulle soumise aux ultrasons.

- **Implosion et sonoluminescence**

Sous l'action de la pression, les bulles transitoires s'effondrent brusquement. La bulle de cavitation libère alors toute l'énergie accumulée et concentrée durant sa croissance. L'implosion s'accompagne des jets de liquide se déplaçant à une vitesse de 100 m.s^{-1} ²³. De même, la cavitation acoustique s'accompagne de l'émission d'un flash lumineux dont le spectre se situe dans la lumière ultraviolette jusqu'à 193 nm ^{24,25}.

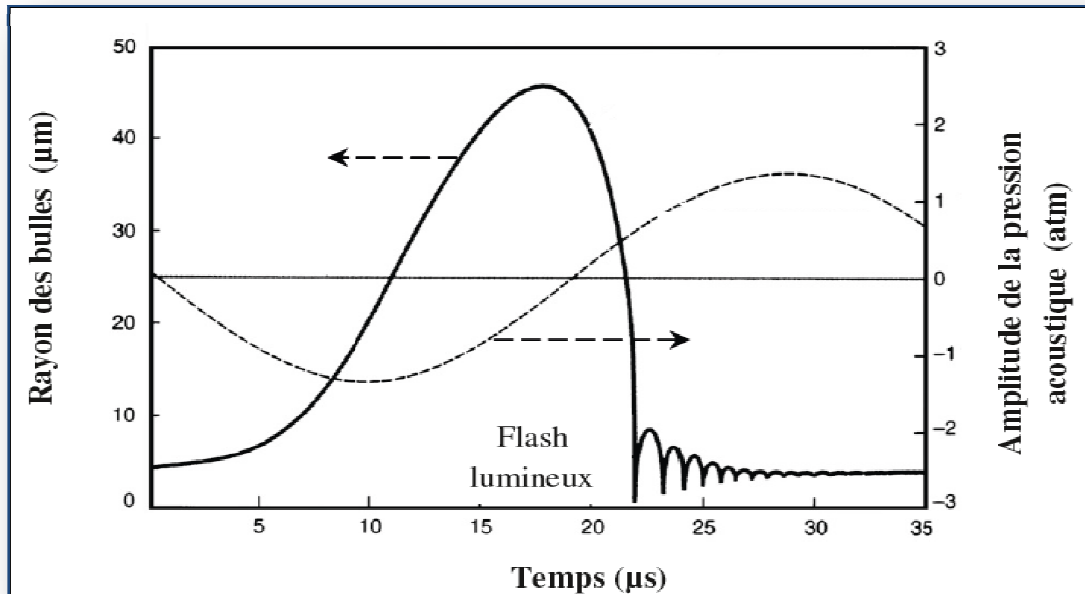


Figure 3.5. Évolution de la taille d'une bulle de cavitation transitoire²⁴.

3.5.3. Type de la cavitation

Il existe quatre types de cavitation :

- La cavitation thermique : plus connue sous le nom d'ébullition.
- La cavitation optique : crée par application d'un faisceau laser de forte intensité, cette méthode est utilisée pour l'étude des effets de la cavitation.
- La cavitation hydrodynamique : Ce type de cavitation est provoqué par l'écoulement d'un liquide à forte vitesse.
- La cavitation acoustique : crée par un son d'intensité très fort, généralement par les ultrasons de puissance, qui est le domaine d'intérêt de cette étude.

Ces différents types de cavitation, bien que provoqués par des phénomènes différents ont des origines similaires²⁶. Physiquement, pour qu'un tel phénomène se produise, il faut fournir une énergie capable de vaincre les forces de cohésion du liquide, c'est-à-dire que la pression du liquide doit devenir inférieure à sa tension de vapeur^{27,28}.

3.5.4. Paramètres influençant la cavitation

La cavitation est influencée par des paramètres propres à l'onde (fréquence, puissance), mais aussi par les propriétés du milieu irradié et les conditions opératoires.

- **Puissance**

La puissance est le paramètre qui a l'effet le plus important. Pour que la cavitation ait lieu une puissance minimale est requise (seuil de cavitation). L'effet des ultrasons augmente avec la puissance fournie. Cependant, il existe une limite physique : lorsque la cavitation devient trop intense, un bouclier de bulles de cavitation se forme sur la surface émettrice²⁹.

- **Fréquence**

Etant donné le large domaine de fréquence ultrasonore couvert par les ultrasons, le choix de la fréquence est primordial. D'une manière générale, les auteurs ne sont pas tous d'accord sur l'effet de la fréquence^{2,16}. Une tendance est souvent admise que les basses fréquences favorisent les effets physiques et les hautes fréquences les effets chimiques des ultrasons. Augmenter la fréquence diminue la profondeur de pénétration de l'onde, donc le volume soniqué, mais elle diminue aussi la pression maximale atteinte lors de l'implosion et donc la violence de la cavitation.

- **Température**

La température également a une influence sur la cavitation. L'augmentation de la température diminue la solubilité des gaz dans les liquides, et augmente la tension de la pression de vapeur saturante du solvant, donc le seuil de cavitation est abaissé ce qui facilite la création de bulles. Cependant il est prouvé qu'une augmentation de la température diminue l'efficacité des ultrasons³⁰.

- **Pression**

L'augmentation de la pression conduit à l'augmentation des forces de cohésion du liquide et donc l'énergie nécessaire pour vaincre ces forces est accrue résultant une augmentation du seuil de cavitation. Cependant, augmenter la pression intensifie l'effet de l'implosion³¹. Par conséquent la température et la pression maximales lors du collapse sont accrues, et l'implosion a des effets plus violents³².

- **Liquide**

Les propriétés du liquide en termes de la tension de vapeur, la tension interfaciale et la viscosité peuvent influencer sur la cavitation acoustique. Une augmentation de la tension de vapeur du liquide facilite l'apparition de bulles, la tension interfaciale et la viscosité affectent

aussi le seuil de cavitation. Plus elles sont élevées, plus la cohésion du fluide est forte et donc la cavitation sera plus difficile à obtenir^{1,33}.

- **Géométrie**

La géométrie du réacteur : sa forme et la hauteur de liquide sont de premier ordre ; Il en va de même pour la position et le type d'appareillage ultrasonore choisi. Tout cela a un effet principalement sur la propagation de l'onde dans le milieu et sa réflexion sur les parois et donc la répartition de l'onde dans le réacteur^{34,35}.

Références bibliographiques

- (1) Henglein A., Herburger D., G. M. *J. Phys. Chem.*, **1992**, 96, 1126–1130.
- (2) Ashokkumar M., G. F. *Ultrasound assisted chemical processes*; Reviews in chemical engineering, 1999.
- (3) Leonelli, C., Mason, T. J. *Chem Eng. Process* **2010**, 49, 885–900.
- (4) Bouziane. A. Effet des ultrasons sur des réactions de transfert de phase solide- liquide et liquide-liquide, INPT, Toulouse, 1995.
- (5) Cadwell, F. S. *CEP Symp. Ser.* **1971**, 67, 124–127.
- (6) Tuan, L. N.; Chau, P. N. *Chem Eng. Process* **2014**, 52 (3), 373–388.
- (7) Shweta, S., Munishwar, N. G. *Chem Cent J.* **2008**, 36, 561–570.
- (8) Adulkar, T. V.; Rathod, V. K. *Ultrason. Sonochem.* **2014**, 21 (3), 1083–1089.
- (9) Hafez, Z. The role of microstreaming in ultrasound-enhanced thrombolysis, 2008.
- (10) Richards W.T., L. A. . *Am. Chem. Soc* **1927**, 49, 3086–3100.
- (11) Pedersen, M. H. *New Digital Techniques in Medical Ultrasound Scanning*, University of Copenhagen, 2003.
- (12) Kumar A., Wilhelm A.M., Delmas H., Gogate P.R., P. A. B. In *9th congress of European Society of Sonochemistry in Badajoz; Spain*, 2004; p 152.
- (13) O.A., K. *Degassing of liquids in Physical principle of ultrasonic technology*, Plenum pre.; L.D.Rosenberg, Ed.; New-York, 1973.
- (14) Mulet, A.; Cárcel, J. A.; García-pérez, J. V.; Riera, E. *Ultrasound Technologies for Food and Bioprocessing*; 2011.
- (15) Sreedhar, B.; Arundhati, R.; Amarnath Reddy, M.; Parthasarathy, G. *App Clay Sci* **2009**, 43, 425–431.
- (16) Cum G., Gallo R., S. A. *Ultrasonics* **1992**, 30, 267–270.
- (17) Pugin, B. *Ultrasonics* **1987**, 25, 49–55.
- (18) T. J. Mason. *Sonochemistry*, Chemistry.; Oxford, 1999.
- (19) F.G. Blake. Acoustics Research Laboratory, Harvard University: Massachusetts, 1949.
- (20) Cravotto, G., Cintas, P. *Chem. Soc. Rev* **2006**, 35, 180–196.
- (21) Crum, L. A. *Ultrasonics* **1984**, 22, 215–223.
- (22) Eller A., F. H. G. *J. Acoust. Soc. Am.* **1964**, 37, 493–503.
- (23) K. Yasuda, T. Torii, K. Yasui, Y. Iiad, T. Tuziuti, M. Nakamura, Y. A. *Ultrason. Sonochem.* **2007**, 14, 699–704.
- (24) Putterman, S. J. *Sci. Am.* **1995**, 14, 32–37.

- (25) R. Hiller, S.J. Putterman, B. B. *Am. Phys. Soc.* **1992**, 69, 1182–1184.
- (26) Zhao, H.; Baker, G. A.; Song, Z.; Olubajo, O.; Zanders, L.; Campbell, S. M. *J. Mol. Catal. B Enzym.* **2009**, 57 (1–4), 149–157.
- (27) Huang, J.; Liu, Y.; Song, Z.; Jin, Q.; Liu, Y.; Wang, X. *Ultrason. Sonochem.* **2010**, 17 (3), 521–525.
- (28) Disselkamp R.S., Hart Ya-Huei Chin, P. C. H. F. *J Catal.* **2004**, 227, 552–555.
- (29) Gole, V. L.; Gogate, P. R. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* **2012**, 53, 1–9.
- (30) Mason T.J., L. J. . *Sonochemistry: theory, application and uses of ultrasound in chemistry*, Ellis Horw.; 1988.
- (31) Neppiras. E.A. *Ultrasonics* **2008**, 18, 201–209.
- (32) Chendke P. K., F. H. S. *J. Phys. Chem.*, **1983**, 87, 1644–1648.
- (33) LAUGIER, F. Les Ultrasons En Procédés Polyphasiques: Transfert Gaz-Liquide Et Réaction Liquide-Liquide., National, D E L Institut Toulouse, Polytechnique D E Anne-marie, Mme Wilhelm, 2007.
- (34) S. I. Nikitenko, C. Le Naour, P. M. *Ultrason. Sonochem.* **2007**, 14, 330–336.
- (35) S. Rochebrochard, J-F. Blais, E. N. *Ultrason. Sonochem.* **2010**, 17, 547–554.