

# La sonochimie, un domaine d'innovation sous-exploité ?

Par Dr Grégory CHATEL

Chimiste, Laboratoire EDYTEM, Université Savoie Mont Blanc/CNRS

La sonochimie, ou l'utilisation des ultrasons de puissance pour des applications en chimie, est fondée sur les effets physico-chimiques engendrés par la cavitation acoustique. Cette technologie de rupture fait l'objet de recherches académiques qui ont démontré récemment de nouvelles efficacités et réactivités, ainsi que des apports en termes de chimie verte, dans différentes applications en matière de chimie organique, de catalyse, de matériaux, de polymères, d'extraction ou encore de remédiation environnementale. La démonstration de procédés sonochimiques innovants à grande échelle permettrait de montrer le potentiel, peut-être sous-exploité, de la sonochimie pour l'industrie.

**A**fin de répondre aux nouveaux défis auxquels est confrontée l'industrie, d'augmenter la productivité ou encore d'innover pour faire émerger de nouveaux procédés, la chimie fait de plus en plus appel à des méthodes *d'activation non-conventionnelle* ou des *technologies dites de rupture*, en opposition à des méthodes plus classiques qui font intervenir le chauffage et l'agitation mécanique. Ces méthodes physiques, qui utilisent les ultrasons, les micro-ondes, le plasma froid, le broyage réactif, les fluides supercritiques ou d'autres technologies avancées, sont de plus en plus étudiées et utilisées pour leurs effets physiques et chimiques, permettant l'activation de synthèses chimiques ou de préparations de matériaux, ou encore de nouvelles applications dans des procédés de remédiation environnementale, d'extraction ou de valorisation de la biomasse végétale.

Les *ultrasons de puissance* utilisés en sonochimie, en opposition aux *ultrasons de diagnostic* utilisés en imagerie médicale, génèrent une énergie acoustique plus grande, dans une gamme de fréquences pouvant être comprises entre 20 kHz et 2 MHz, permettant ainsi la cavitation d'un milieu liquide.

## Un phénomène de cavitation à explorer et à exploiter

En effet, la sonochimie repose sur le phénomène de cavitation, qui correspond à la formation de microbulles de gaz en solution qui vont augmenter progressivement de volume sous l'effet de la propagation de l'onde ultrasonore et de l'alternance de la formation de zones de compression et de raréfaction (voir la Figure 1 de la page suivante). Cette croissance amène les bulles jusqu'à une taille critique où elles implosent en produisant localement des conditions extrêmes, à la fois physiques (ondes de choc, micro-jets,

phénomène de micro-convection, microémulsion, etc.), thermiques (températures supérieures à quelques milliers de degrés au cœur de la bulle de cavitation) et chimiques (production d'espèces radicalaires très réactives en solution). Ces effets locaux extrêmes sont à l'origine de toutes les applications de la sonochimie et sont généralement directement liés aux paramètres ultrasonores choisis, ainsi qu'aux conditions expérimentales utilisées [1].

La fréquence ultrasonore peut avoir un impact essentiel sur les effets sonochimiques produits. Dans l'eau, par exemple, les basses fréquences (20-80 kHz) conduisent préférentiellement à des effets physiques, alors qu'à hautes fréquences (150-2000 kHz), la cavitation favorise la production d'espèces radicalaires au travers des effets chimiques. La nature du solvant peut également fortement influencer sur les effets de la cavitation, tout comme la puissance acoustique, la pression, la température ainsi que les gaz dissous dans le solvant. Enfin, le type de sonoréacteur utilisé (dimensions, géométrie, positionnement des sources irradiantes, etc.) détermine la propagation et la réflexion des ondes ultrasonores et, par voie de conséquence, influence aussi les effets obtenus. Pour cette dernière raison, le génie des procédés et la modélisation des systèmes sont essentiels pour l'optimisation de sonoréacteurs adaptés à des applications données.

D'un point de vue théorique, même si les effets de la cavitation ont beaucoup été exploités en sonochimie, de nombreux phénomènes et mécanismes restent peu connus. En effet, au niveau fondamental, plusieurs théories pouvant expliquer les effets sonochimiques sont encore débattues au sein de la communauté scientifique : la théorie du « point chaud » (ou du « *hot-spot* »), la théorie « électrique », la théorie « supercritique » ou encore la théorie « de décharge de plasma » [2 et 3].

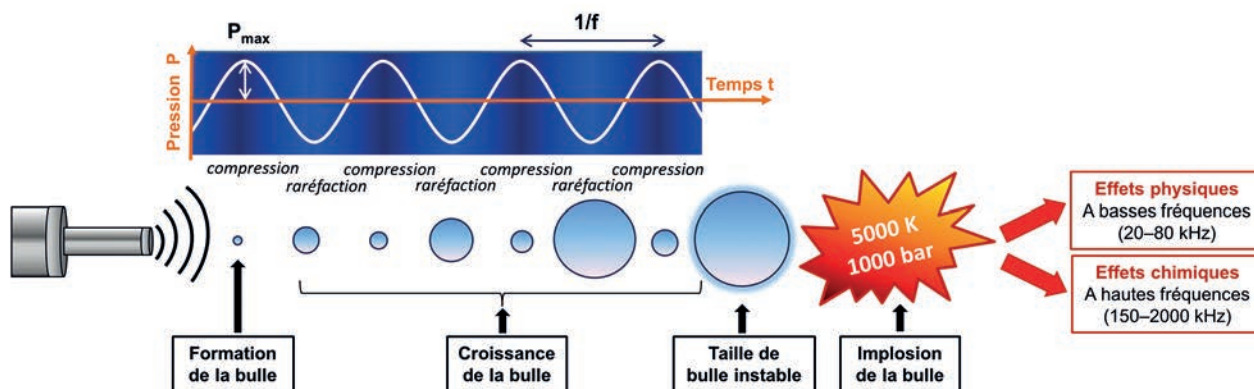


Figure 1 : Le phénomène de cavitation responsable des effets sonochimiques (reproduit de la référence bibliographique [1] avec l'autorisation de ©L'Actualité chimique).

## De nouvelles opportunités et de nouveaux défis à relever

Les applications de la sonochimie touchent de nombreux domaines et présentent souvent un ou plusieurs avantages, par rapport à des conditions dites *silencieuses* : la réalisation de réactions dans des conditions plus douces, avec de meilleurs rendements, présentant des sélectivités différentes, des temps de réaction plus courts, des températures plus basses, et, parfois, permettant l'obtention de molécules difficiles à produire en conditions classiques ou de matériaux avec des propriétés spécifiques. Ces avantages sont souvent en accord avec les douze principes de la chimie verte qui visent à réduire l'impact environnemental, énergétique et économique des procédés développés sous ultrasons [4]. Par exemple, des conditions optimisées sous ultrasons peuvent conduire à des réductions énergétiques du procédé, à l'activation d'un catalyseur permettant d'améliorer l'efficacité d'une réaction, de travailler en utilisant des solvants plus éco-compatibles ou même de réduire la production des coproduits ou des déchets. C'est dans ce contexte que les sonochimistes contribuent à développer de nouvelles recherches dans les domaines suivants [5] :

- **Sonocatalyse et sonochimie organique** : les réactions organiques et/ou catalytiques réalisées sous ultrasons dans l'eau ou dans des systèmes aqueux biphasiques sont prometteuses pour travailler dans des conditions plus douces, pour réduire les temps de réaction et pour améliorer les rendements. De plus, la cavitation est responsable d'effets mécaniques et chimiques conduisant à un meilleur accès des substrats aux catalyseurs, à la dépassivation de surface des catalyseurs ou encore à la formation d'espèces radicalaires réactives.
- **Préparation sonochimique des matériaux** : les effets mécaniques des ultrasons ont été largement étudiés pour la préparation de catalyseurs ou de matériaux spécifiques permettant notamment la modification des solides (délamination et exfoliation des solides stratifiés, agrégation de poudres métalliques ou céramiques, nettoyage et dépassivation de surface, etc.) et la synthèse de solides nanostructurés (réduction des temps de nucléation et meilleur contrôle de la taille des cristaux, meilleures pro-

priétés colloïdales, etc.). L'utilisation des ultrasons n'est pas seulement intéressante pour réduire le temps de préparation et la quantité de solvants utilisés ou pour changer la taille, la distribution et la structure des particules, elle l'est aussi pour produire des matériaux aux nouvelles propriétés et réactivités.

- **Sonochimie des polymères** : la sonochimie peut être impliquée dans la synthèse de polymères et de composites polymères ainsi que dans la dépolymérisation ou la coupure sélective des polymères. De récents travaux ont décrit les différents facteurs affectant la dégradation des polymères, ouvrant de nouvelles pistes notamment pour le recyclage des plastiques présents dans les déchets.
- **Conversion de la biomasse lignocellulosique sous ultrasons** : les ultrasons peuvent fournir un environnement physico-chimique efficace pour traiter une biomasse récalcitrante, multi-composante et hétérogène. L'introduction de l'énergie ultrasonore a été testée à l'échelle laboratoire essentiellement pour la production de biocarburants ou le prétraitement de la biomasse. La production de molécules d'intérêt à haute valeur ajoutée à partir de cette biomasse non comestible est également un sujet de recherche dont l'exploration s'est développée ces dernières années.
- **Extraction sous ultrasons** : l'extraction ultrasonore (UAE, pour Ultrasound-Assisted Extraction) est devenue une technologie verte attrayante pour le domaine considéré. En effet, l'utilisation des ultrasons permet dans de nombreux cas d'améliorer le rendement d'extraction, de réaliser l'extraction en phase aqueuse ou en recourant à des solvants éco-compatibles au lieu d'utiliser des solvants organiques, d'améliorer l'extraction de composés thermosensibles en travaillant à des températures plus basses sous ultrasons et de transformer *in situ* des molécules en composés d'intérêt.
- **Remédiation environnementale** : les ultrasons ont également été utilisés dans des procédés de dégradation de polluants organiques présents dans des effluents liquides, car les fortes conditions oxydantes produites par la technologie, parfois en combinaison avec d'autres procédés d'oxydation avancés, permettent la minéralisation totale des espèces à traiter.

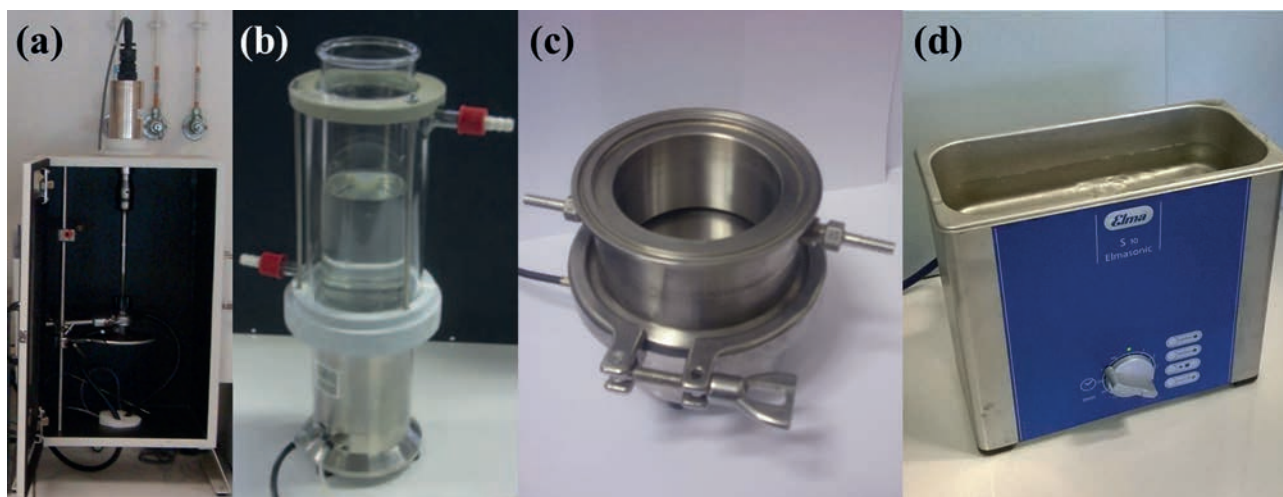


Figure 2 : Exemples de réacteurs utilisés à l'échelle laboratoire : (a) sonde irradiante plongeante ; (b) réacteur *cup-horn* en verre ; (c) réacteur *cup-horn* en acier inoxydable ; (d) bain à ultrasons (Photo©Grégory Chatel).

## Du laboratoire à l'échelle industrielle

Depuis les années 2000, les recherches en laboratoire portant sur l'utilisation des ultrasons dans le domaine de la chimie ont augmenté de façon exponentielle. La sonochimie organique a souffert d'un « effet de mode », puisqu'une grande partie de la chimie organique a été revue sous ultrasons, parfois avec des effets très intéressants. Mais le manque de rigueur des études rapportées (aucune information sur les paramètres ultrasonores) ou l'utilisation d'un équipement non adapté (parfois l'utilisation d'un vieux bac à ultrasons, sans en connaître les caractéristiques) ont conduit à une absence de reproductibilité des expérimentations menées, et surtout à l'impossibilité de comparer de façon globale les résultats expérimentaux entre eux, puisqu'aucune condition n'était similaire, ni même précisée. Aujourd'hui, les recherches académiques réalisées dans le domaine considéré permettent d'acquérir de nouvelles données, fiables, à partir de réacteurs normés ou totalement décrits, par exemple des sondes plongeantes ou des réacteurs de type *cup-horn* (réacteurs cylindriques dimensionnés spécifiquement avec une irradiation par le bas du réacteur), avec des géométries adaptées et des conditions caractérisées (voir la Figure 2 ci-dessus).

Cependant, la conception de sonoréacteurs, permettant le passage à l'échelle industrielle des résultats démontrés en laboratoire, reste aujourd'hui l'un des principaux défis de la sonochimie [6]. La technologie « ultrasons » est très bien connue des différents secteurs industriels, qu'ils mobilisent essentiellement pour du soudage industriel, du nettoyage de composés industriels ou encore de la découpe agroalimentaire. Cette technologie ne constitue donc pas un frein au développement de procédés à une plus grande échelle. Mais très peu d'applications en sonochimie ont été développées pour le moment. En effet, à l'instar de la plupart des technologies innovantes de transformation, les ultrasons ne constituent pas une technologie standard nécessitant un développement et une mise à l'échelle spécifiques pour chaque application développée.

On peut néanmoins citer de nombreux exemples de l'utilisation des ultrasons dans les domaines de l'extraction ultrasonore et sonochimique [7 et 8], de la production et du dépôt simultané et en continu de nanoparticules d'oxydes de zinc sur des textiles [9], de la cristallisation ultrasonore afin de produire des corticostéroïdes à grande échelle (procédé UMAX®) [6] ou encore dans celui de la production en flux continu de nanoémulsions pharmaceutiques (production de l'adjuvant immunologique MF59 de haute qualité) [10].

Actuellement, nombre de chercheurs académiques, de concepteurs d'équipements et de fabricants sont activement engagés dans le développement à grande échelle de ces procédés, car ils sont un paramètre crucial de l'exploitation de la sonochimie au niveau industriel.

## Une thématique structurée dans le paysage de la recherche

Les recherches en sonochimie ont débuté dans les années 1980, au travers notamment de la grande contribution apportée par le chimiste français, Jean-Louis Luche. Celui-ci a rassemblé autour de lui une communauté de scientifiques, dont le nombre n'a cessé de grandir, pour travailler sur l'utilisation des ultrasons pour des applications chimiques. Ils ont également participé à la création de la Société européenne de sonochimie (ESS, pour European Society of Sonochemistry) et à l'organisation du premier congrès international placée sous l'égide de cette société en 1990, à Grenoble (département de l'Isère). Depuis, des congrès de l'ESS sont organisés tous les deux ans, dans toute l'Europe (Avignon en 2014, Istanbul en 2016, Besançon en 2018), et enregistrent une forte participation des laboratoires français [11]. Des écoles d'été organisées par l'ESS en lien avec des industriels permettent de former régulièrement des doctorants et des jeunes chercheurs dans le domaine.

Les résultats de la recherche sur la sonochimie sont publiés non seulement dans le *Ultrasonics Sonochemistry*, un journal (Elsevier Science, Royaume-Uni) dédié depuis

1994 à des travaux se situant à l'interface de la chimie et des ultrasons, mais aussi dans différents journaux internationaux à comité de lecture moins spécialisés.

Au niveau national, les scientifiques et les ingénieurs travaillant sur l'étude et l'application des ultrasons de puissance, de la cavitation et de la sonochimie ont organisé en 2011, à Grenoble, les premières Journées scientifiques Ultrasons et Procédés (JSUP). Ces échanges scientifiques ont été renouvelés depuis, tous les deux ans (en 2013 à Chambéry, en 2015 à Besançon, en 2017 à Toulouse, en 2019 à Orange et en 2021 à Lille).

En 2019, un groupement de recherche (GDR Cavitation), porté par le CNRS, a été créé afin de favoriser l'avancée des connaissances portant sur les mécanismes réactionnels générés sous l'effet de la cavitation, d'élargir les applications potentielles de la sonochimie, de renforcer l'interaction entre les équipes du GDR au travers de projets collaboratifs, d'aider à l'organisation de réunions annuelles et à la mise en place d'écoles thématiques, ou encore d'apporter un soutien aux jeunes chercheurs [12]. De plus, la création du GDR, composé d'une quarantaine d'entités membres dont plusieurs constructeurs et industriels, a aussi pour objectif d'augmenter la visibilité de la communauté sonochimique française à l'échelle internationale, au travers de six axes thématiques clairement identifiés (voir la Figure 3 ci-dessous).

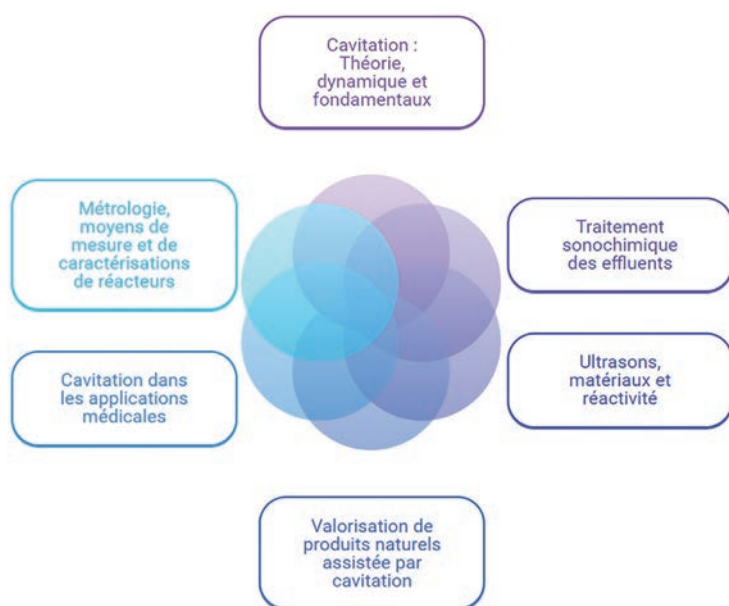


Figure 3 : Les six axes thématiques du GDR – Source : CavitationGDR, <https://gdr-cavitation.cnrs.fr/axes-recherche/>

## Conclusions

La sonochimie fait intervenir les ultrasons de puissance, une technologie connue du monde de l'industrie, notamment pour ses applications en matière de soudage, de nettoyage industriel et de découpe alimentaire. Une technologie dont le potentiel en matière d'application dans le domaine de la chimie est encore sous-exploité. Les résultats obtenus en laboratoire confirment pourtant son important potentiel au regard de certains procédés en matière

de chimie organique, de catalyse, de préparation de matériaux, de synthèse et de dégradation de polymères, d'extraction ou encore de remédiation environnementale. Il faut bien avoir à l'esprit que les ultrasons ne constituent pas qu'un simple outil d'agitation, ils représentent également une source d'innovation dans ces différents domaines. Afin de lever les principaux verrous au développement de cette technologie à une plus large échelle, les approches suivantes sont particulièrement recommandées [13] :

- **Concevoir des réacteurs optimisés** présentant une cavitation uniforme et efficace, offrant une meilleure distribution énergétique et permettant d'assurer une reproductibilité des expérimentations ;
- **Développer des paramètres d'intensification des procédés**, à travers l'utilisation de réacteurs adaptés, tubulaires, ou *via* des systèmes microfluidiques ;
- **Développer des transducteurs de puissance élevée et des sonoréacteurs plus résistants à l'érosion** ;
- **Développer des réacteurs hybrides** capables de fonctionner avec d'autres technologies en fonction de l'application visée, à partir des synergies observées récemment en laboratoire (en combinaison avec les micro-ondes, l'électrochimie, la photocatalyse, les liquides ioniques, les enzymes, etc.) ;
- **Mettre à disposition *via* des plateformes technologiques plus de sonoréacteurs à l'échelle semi-pilote ou pilote** afin de tester de nouvelles applications et d'évaluer les coûts d'une montée en échelle et les coûts en termes d'investissement ;
- **Suivre en conditions réelles les paramètres sonochimiques** afin d'évaluer et de modéliser la montée en échelle ;
- **Mettre en place des simulations numériques et des modélisations** pour prédire les effets physiques et chimiques attendus en fonction des paramètres de fonctionnement retenus ;
- **Poursuivre les études fondamentales** sur la sonochimie, la cavitation et les effets des ultrasons pour mieux comprendre et connaître les systèmes.

En conclusion, ces verrous ne pourront être levés sans une interdisciplinarité importante et une forte association entre les laboratoires de recherche académique, les plateformes technologiques et les partenaires industriels. Les appels à projets adossés à des financements régionaux, nationaux ou européens commencent à intégrer ces méthodes d'activation non conventionnelles, telles que les ultrasons. Cependant, seule une stratégie nationale associant l'État, les entreprises, les territoires, les chercheurs, les pôles de compétitivité et les plateformes technologiques existantes pourra favoriser davantage le développement de ces technologies de rupture par un accroissement du volume des financements de la R&D académique et industrielle.

## Références bibliographiques

- [1] BEHLING R., ARAJI N. & CHATEL G. (2016), « Qu'est-ce que la sonochimie ? », *L'Actualité chimique* 410, pp. 11-20.
- [2] SUSLICK K. S., HAMMERTON D. A. & JR CLINE R. E. (1986), "The sonochemical hot-spot J", *Am. Chem. Soc.* 108, pp. 5641-5642.

- [3] NIKITENKO S. I. (2014), "Plasma formation during acoustic cavitation: toward a new paradigm for sonochemistry", *Adv. Phys. Chem.* 12, ID 173878.
- [4] CHATEL G. (2018), "How sonochemistry contributes to green chemistry?", *Ultrason. Sonochem.* 40, pp. 117-122.
- [5] CHATEL G. (2017), *Sonochemistry – New opportunities for Green Chemistry*, World Scientific, 188 p., ISBN: 978-1-78634-127-3.
- [6] LEONELLI C. & MASON T. J. (2010), "Microwave and ultrasonic processing: now a realistic option for industry", *Chem. Eng. Process.* 49, pp. 885-900.
- [7] VINATORU M. (2015), "Ultrasonically assisted extraction (UAE) of natural products some guidelines for good practice and reporting", *Ultrason. Sonochem.* 25, pp. 94-95.
- [8] CHATEL G., DUWALD R., DRAYE M., FANGET P. & PIOT C., « Dispositif d'extraction solide/liquide par irradiation ultrasonore radiale, et procédé d'extraction associé », brevet FR20 06171, 12 juin 2020.
- [9] ABRAMOV V. O., GEDANKEN A., KOLTYPIN Y., PERKAS N., PERLSHTEIN I., JOYYCEN E. & MASON T. J. (2009), "Pilot scale sonochemical coating of nanoparticles onto textiles to produce biocidal fabrics", *Surf. Coat. Tech.* 204, pp. 718-722.
- [10] PESHKOVSKY A. S. & BYSTRYAK S. (2014), "Continuous-flow production of a pharmaceutical nanoemulsion by high-amplitude ultrasound: Process scale-up", *Chem. Eng. Process.* 82, pp. 132-136.
- [11] European Society of Sonochemistry, site Internet : <http://www.europeansocietyofsonochemistry.eu/>
- [12] Groupement de Recherche CNRS Cavitation, site Internet : <https://gdr-cavitation.cnrs.fr/>
- [13] DRON D. & PAVEL I., auteurs du rapport du Conseil général de l'Économie intitulé « Innover avec les ondes non ionisantes électromagnétiques et acoustiques (ONIEA/NIEAW) », septembre 2020.