HAL open science

Réactivité sonochimique à l'interface solide-liquide

Ayoub Barchouchi

To cite this version:

Ayoub Barchouchi. Réactivité sonochimique à l'interface solide-liquide. Mécanique des matériaux [physics.class-ph]. Université Grenoble Alpes [2020-..], 2020. Français. NNT : 2020GRALI036 . tel-03001642

HAL Id: tel-03001642

https://theses.hal.science/tel-03001642v1

Submitted on 12 Nov 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES

Spécialité : MEP : Mécanique des fluides Energétique, Procédés

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

Ayoub BARCHOUCHI

Thèse dirigée par **Stéphane BAUP**, Professeur des Universités, et codirigée par **Sonia MOLINA-BOISSEAU**, Maître de Conférences

préparée au sein du **Laboratoire Rhéologie et Procédés et CEntre de Recherches sur les Macromolécules Végétales**

dans **l'École Doctorale I-MEP2 - Ingénierie - Matériaux, Mécanique, Environnement, Energétique, Procédés, Production**

Réactivité sonochimique à l'interface solide-liquide

Sonochemical reactivity at the solid-liquid interface

Thèse soutenue publiquement le **23 septembre 2020**, devant le jury composé de :

Monsieur Laurent DUCLAUX
PROFESSEUR DES UNIVERSITES, UNIVERSITE SAVOIE MONT BLANC, Président
Madame Laurie BARTHE
MAITRE DE CONFERENCES, HDR, INP-ENSIACET - TOULOUSE, Rapportrice
Monsieur François DELATTRE
PROFESSEUR DES UNIVERSITES, UNIVERSITE DU LITTORAL-COTE-D'OPALE, Rapporteur
Monsieur Nicolas GONDREXON
PROFESSEUR DES UNIVERSITES, UNIVERSITE GRENOBLE ALPES, Examinateur
Monsieur Olivier LOUISNARD
MAITRE ASSISTANT, HDR, ECOLE DES MINES D'ALBI-CARMAUX, Examinateur
Monsieur Stéphane BAUP
PROFESSEUR DES UNIVERSITES, UNIVERSITE GRENOBLE ALPES, Directeur de thèse
Madame Sonia MOLINA-BOISSEAU
MAITRE DE CONFERENCES, UNIVERSITE GRENOBLE ALPES, Co-directrice de thèse
Monsieur Jean-Marc LEVEQUE
MAITRE DE CONFERENCES, UNIVERSITE DE SAVOIE MONT BLANC, Invité

Remerciements

Ce travail de thèse, réalisé en partenariat entre le Laboratoire de Rhéologie et des Procédés (LRP) et le CEntre de Recherches sur les Macromolécules Végétales (Cermav), est pour moi l'aboutissement d'une vie. Il n'aurait pas vu le jour sans l'aide et le soutien de plusieurs personnes que j'aimerai remercier.

Mes remerciements les plus sincères s'adressent tout d'abord à mes directeurs de thèse Pr. Stéphane BAUP et Mme. Sonia Molina BOISSEAU pour leurs contributions dans ce travail, leurs soutiens, leurs aides précieuses et pour leurs disponibilités. Merci de m'avoir fait confiance, j'espère que j'ai été à la hauteur de vos attentes.

Je suis très reconnaissant envers Pr. Nicolas GONDREXON pour sa participation active au bon déroulement de cette thèse, pour ses conseils, pour m'avoir donné l'opportunité de découvrir le métier d'enseignant, en m'acceptant comme DCE.

J'adresse mes remerciements aux membres du jury de m'avoir fait l'honneur d'accepter d'évaluer cette thèse. Je remercie ainsi Pr. Laurent DUCLAUX d' avoir présidé ma soutenance, Mme. Laurie BARTHE et Pr. François DELATTRE d' avoir rapporté mon travail, M. Olivier LOUISNARD et Pr. Jean-Marc LEVEQUE d'avoir examiné cette étude et accepté de faire partie de mon comité de suivi individuel (CSI).

Je tiens à témoigner ma gratitude envers M. Sébastien Marc et Mme. Isabelle PERNIN-WETZEL pour m'avoir aidé à mener à bien mon service d'enseignement et de m'avoir fait confiance.

Mes sincères remerciements à Mme. Nadia EL KISSI, directrice du Laboratoire Rhéologie et Procédés (LRP) et Mme. Anne IMBERTY, directrice du CEntre de Recherches sur les MAcromolécules Végétales (CERMAV) pour leurs accueils. Mes remerciements vont également à leurs équipes respectives d'avoir mis à ma disposition tous les moyens nécessaires au bon déroulement de ma thèse. M. Pierre SAILLER merci pour votre disponibilité et la rapidité de l'exécution de mes demandes techniques. Mme Stéphanie PRADEAU un grand merci pour avoir effectué les mesures de surfaces spécifiques des différentes billes de verre. Je remercie également Mme Christine LANCELON-PIN pour les beaux clichés MEB et Pr. Sylvain COTTAZ pour son aide avec la spectrofluorimétrie.

Je remercie mes amis et collègues doctorants. Merci ! William pour ton aide précieuse, t'es l'homme de la situation ! Je remercie Mathilde pour les pauses café. Alice, Diego, Candice, Hugues et Moctar merci les gars pour les bons moments passés en votre compagnie.

Je remercie également Anrifani et Fiorella, les stagiaires qui ont travaillé sur ce sujet.

Enfin, je tiens à remercier ma chère mère, ma sœur et mon frère pour leur attention et leur encouragement qui m'ont accompagné tout au long de ces années. Sans oublier mon défunt père, que dieu t'accorde sa miséricorde. Je remercie également ma femme qui m'a beaucoup soutenu, aidé et su me réconforter dans mes moments de doute.

Sommaire

Liste des figures.....i
Liste des tableaux.....vii
Introduction générale.....1

Chapitre I : État de l'art

I. Les ultrasons en milieu homogène.....4
I.1. Ultrasons.....4
I.1.1. Définition et paramètres caractéristiques.....4
I.1.2. Classification.....7
I.1.3. Génération des ultrasons.....8
I.1.4. Propagation de l'onde ultrasonore et son interaction avec le milieu.....10
I.1.4.1. Propagation des ultrasons.....10
I.1.4.2. Interaction onde milieu.....11
I.2. Cavitation acoustique.....13
I.2.1. Cycle de vie des bulles de cavitation.....14
I.2.1.1. Nucléation - Génération des bulles de cavitation.....14
I.2.1.2. Croissance des bulles de cavitation.....16
I.2.1.3. Implosion des bulles de cavitation.....18
I.2.2. Les différents types de cavitation acoustique.....20
I.3. Effets induits par les ultrasons de puissance.....21
I.3.1. Effets physiques.....21
I.3.2. Effets chimiques.....23
I.4. Caractérisation de l'activité ultrasonore.....27
I.4.1. Caractérisations physiques.....27
I.4.2. Caractérisations chimiques.....31
I.4.2.1. Dosimétrie de l'iodure de potassium.....31
I.4.2.2. Dosimétrie de Fricke.....32
I.4.2.3. Dosimétrie de l'acide téréphtalique.....33
I.4.2.4. Comparaison entre les différentes techniques dosimétriques.....33
I.5. Applications des ultrasons.....34
II. Les ultrasons en milieu hétérogène.....36

II.1. Origine de la sonochimie et ses applications 36
II.1.1. Origine de la sonochimie 36
II.1.2. Applications 39
II.2. Impact de l'hétérogénéité sur l'activité ultrasonore 42
II.2.1. Interaction onde-milieu hétérogène 42
II.2.2. Cycle de vie des bulles de cavitation en milieu hétérogène 42
II.3. Influence des solides divisés sur l'activité sonochimique dans la littérature 45
II.4. Compréhension des phénomènes influençant l'activité ultrasonore en milieu hétérogène 54
Conclusion 58
Références bibliographiques 60

Chapitre II : MATERIELS ET METHODES

I. Matériels 72
I.1. Produits chimiques et solides divisés 72
I.2. Dispositifs expérimentaux 74
II. Méthodes de caractérisations des dispositifs ultrasonores 78
II.1. Caractérisations physiques 78
II.1.1. Calorimétrie 78
II.1.2. Mesure de la force de radiation 81
II.2. Caractérisations chimiques 82
II.2.1. Dosimétrie de l'iodure de potassium 83
II.2.2. Dosimétrie de Fricke 84
II.2.3. Dosimétrie de l'acide téréphtalique 85
II.2.4. Elimination du diméthylphénol 86
II.2.5. Cartographie de l'activité sonochimique 88
II.2.5.1. Les zones d'activité lumineuse 88
II.2.5.2. Intensité apparente de la sonochimiluminescence 90
Conclusion 92
Références bibliographiques 93

<u>Chapitre III</u> : INFLUENCE DES SOLIDES DIVISES SUR LA PUISSANCE ULTRASONORE ET SUR L'ACTIVITE SONOCHIMIQUE MESUREE PAR IODOMETRIE

I. Caractérisations des sonoréacteurs en milieu homogène 97

I.1. Caractérisation physique : puissance ultrasonore 97

I.2. Caractérisation chimique 101

I.2.1. Cinétique de formation 101

I.2.2. Paramètres influençant l'activité chimique 104

I.2.2.1. Influence de la fréquence 104

I.2.2.2. Influence de la puissance 106

I.2.2.3. Influence de l'argon sur l'activité sonochimique 110

II. Caractérisations des sonoréacteurs en milieu hétérogène 113

II.1. Choix des solides divisés et des conditions d'agitation 113

II.2. Calorimétrie en présence de billes de verre 115

II.3. Activité chimique 118

II.3.1. Dosimétrie de l'iodure de potassium en milieu hétérogène 118

II.3.2. Influence du diamètre des billes de verre sur l'activité sonochimique 124

II.3.3. Paramètre caractéristique de l'hétérogénéité 128

II.3.4. Paramètres influençant l'activité sonochimique en milieu hétérogène 131

II.3.4.1. Influence de la puissance 131

II.3.4.2. Influence des gaz dissous 132

II.3.4.3. Influence de la fréquence 134

II.3.5. Puissance ultrasonore dédiée à l'activité chimique 135

II.3.6. Alternative à la caractérisation physique par calorimétrie en milieu hétérogène 139

Conclusion 142

Références bibliographiques 144

<u>Chapitre IV</u> : INFLUENCE DES BILLES DE VERRE SUR LES MECANISMES ET LA DISTRIBUTION DE L'ACTIVITE SONOCHIMIQUE

I. Influence des billes de verre sur les espèces radicalaires 151

I.1. Dosimétrie de Fricke en milieu hétérogène 151

I.2. Dosimétrie de l'acide téréphtalique en milieu hétérogène 157

II. Influence des billes de verre sur la nature des zones réactionnelles de l'activité sonochimique 161
II.1. Choix et validation de l'indicateur chimique 162
II.2. Influence des solides divisés sur la dégradation du diméthylphénol 165
III. Influence des billes de verre sur la répartition spatiale de l'activité sonochimique 169
III.1. Cartographie de l'activité sonochimique en milieu hétérogène 170
III.2. Influence de l'hydrodynamique du réacteur sur la distribution de la sonochimiluminescence 175
III.3. Quantification de la sonochimiluminescence par traitement d'image 180
Conclusion 184
Références bibliographiques 186

Conclusion générale et perspectives 190

Listes des figures

Chapitre I

Figure I-1. Caractéristique d'une onde acoustique [5] 5
Figure I-2. Eléments de base d'un dispositif ultrasonore 7
Figure I-3. Mécanisme de l'effet piézoélectrique inverse [15] 9
Figure I-4. Propagation de l'onde dans un milieu continu [5] 10
Figure I-5. Schéma de la propagation de l'onde à l'interface de deux milieux d'impédance acoustique différente [11] 12
Figure I-6. Propagation de l'onde à travers trois milieux distincts [16] 13
Figure I-7. Cycle de vie d'une bulle de cavitation ultrasonore [25] 14
Figure I-8. Pression négative au sein d'un liquide sous ultrasons [5] 15
Figure I-9. Mécanismes de croissance des bulles de cavitation [31] 16
Figure I-10. Mécanisme de croissance des bulles par diffusion rectifiée [32] 17
Figure I-11. Mécanisme de la coalescence [35] 17
Figure I-12. Taille et distribution de bulle en fonction de la fréquence [42] 19
Figure I-13. Image d'implosion d'une bulle générée par un laser au voisinage d'un solide [43] 19
Figure I-14. Différenciation entre cavitation gazeuse et cavitation vapeur [49] 21
Figure I-15. Courant acoustique généré par un transducteur plat à 32 MHz [53] 22
Figure I-16. Micro-écoulements formés autour d'une bulle de diamètre 272 µm excitée à la fréquence de 3 kHz [56] 22
Figure I-17. Onde de choc émise par une bulle [58] 23
Figure I-18. Les 3 zones réactionnelles d'une bulle de cavitation [64] 25
Figure I-19. Intensité lumineuse induite par les ultrasons [83] ; a : sonoluminescence ; b : sonochimi-luminescence 27
Figure I-20. Exemple de deux types d'hydrophone ; a : hydrophone à aiguille ; b : hydrophone à membrane [93] 30
Figure I-21. Exemple de l'érosion d'une feuille d'aluminium dans un bain ultrasonore de 25 kHz pendant 2 min [98] 30
Figure I-22. Mécanisme simplifié de l'oxydation de l'acide téréphtalique [102] 33
Figure I-23. Exemple d'applications des ultrasons [118] 35
Figure I-24. Nucléation de bulle au niveau d'une crevasse [28] 43
Figure I-25. Répartition des bulles de cavitation et des particules dans le cas d'une onde stationnaire [35] 44

Figure I-26. Formation de micro-jet lors de l'implosion d'une bulle de cavitation ($Ø_{max\ bulle} \approx 2$ mm) oscillante dans un champ acoustique de 60 Hz [182]..... 44
Figure I-27. Modèle d'implosion et de rebond d'une bulle de cavitation au voisinage d'une surface solide en deux cycles acoustiques [183]..... 45
Figure I-28. Dépendance de la cinétique de dégradation du chlorobenzène vis-à-vis du ratio masse/diamètre (W/D) et la surface développée par les particules d'alumine (20 kHz) [191] **.....** 46
Figure I-29. Vitesse initiale de H_2O_2 en présence de particules de quartz (3 µm) à 206 et 353 kHz sous un mélange argon oxygène (Ar/O_2 = 4:1) [130]..... 47
Figure I-30. Influence de la concentration et du diamètre des solides sur la cinétique de formation du hydroxytéréphtalate [194] 48
Figure I-31. Impact des solides sur l'activité sonochimique à 140 kHz ; a : spectre d'absorbance ; b : évolution de la pression acoustique mesurée par hydrophone [195]..... 48
Figure I-32. Activité ultrasonore en présence de particules d'alumine de 10 µm à 42 kHz ; a : dépendance de l'absorbance du triiodure en milieu hétérogène normalisée par celle en milieu homogène vis-à-vis de la concentration, b : évolution de la température pour la mesure calorimétrique [196] 49
Figure I-33. Elimination du phénol en présence de dioxyde de titane à 22,7 kHz [198] 50
Figure I-34. Elimination du 4-Nitrophénol en présence de solide à 25 kHz ; a : oxyde de titane ; b : oxyde de cuivre [200]..... 51
Figure I-35. Cavitation en milieu hétérogène ; a : implosion en présence de solide ; b : interférence billes de verre-onde acoustique [201]..... 52
Figure I-36. Impact de la concentration en résine (625 µm) sur la production du triiodure à différent temps d'irradiation et à 20 kHz [206]..... 53
Figure I-37. Sonochimiluminescence en présence et absence de particules pour trois ratios liquide-solide différents (L:S) [207] 54
Figure I-38. Schématisation des modèles expliquant la sonoluminescence engendrée par les composés non volatiles [189]..... 57
Figure I-39. Effets induits par des particules inertes sur l'activité ultrasonore 58

Chapitre II

Figure II-1. Influence des ultrasons sur la structure des billes 8-12 µm ; a : billes de verre avant US, b : billes de verre après 30 minutes d'irradiation dans une solution d'iodure de potassium (f = 575 kHz ; $P_{US\ calo}$ = 51,5± 0,5 W ; $V_{réactionnel}$ = 500 mL et T = 20±1 °C) 74
Figure II-2. Réacteurs ultrasonores ; a : haute fréquence ; b: basse fréquence 75
Figure II-3. Réacteur thermiquement isolé par de la laine de verre 78

Figure II-4. Exemple d'évolution de la température sous irradiation ultrasonore à 575 kHz dans de l'eau pure ($P_{US\ calo}$= 14,8 ± 0,1 W ; $V_{réactionnel}$ = 500 mL) 79
Figure II-5. Dispositif expérimental pour mesurer la pression de radiation 81
Figure II-6. Evolution temporelle de la concentration en triiodure (f=575 kHz; $P_{US\ calo}$= 51,5 ±0,5W; V=500 mL; T =20 ±1°C ; milieu hétérogène : billes de verre de 8-12 µm à 5 $g.L^{-1}$)..... 83
Figure II-7. Evolution temporelle de la concentration du fer III (f = 575 kHz; $P_{US\ calo}$ = 51,5 ±0,5W; V=500 mL ; T=20 ± 1°C ; milieu hétérogène : billes de verre de 8-12 µm à 5 $g.L^{-1}$)..... 85
Figure II-8. Evolution temporelle de l'intensité du 2-hydroxytéréphtalate (f =575 kHz ; $P_{US\ calo}$ = 51,5±0,5 W ; V=500 mL ; T=20 ±1 °C ; milieu hétérogène : billes de verre de 8-12 µm à 5 g.L-1) ... 86
Figure II-9. Chromatogramme du diméthylphénol ; a : avant irradiation, b : après 60 min d'irradiation à 575 kHz et $P_{US\ calo}$ = 51,5 ± 0,5 W ([DMP]=50,3 ± 0,1 ppm ; $V_{réactionnel}$ = 500 mL ; T = 20 ± 1°C) ... 87
Figure II-10. Principe de la sonochimiluminescence [43] 88
Figure II-11. Sonochimiluminescence ; a : milieu homogène ; b : milieu hétérogène simulé par des billes à 1,3 $g.L^{-1}$ (d_p=8-12 µm ; [luminol]=1 mM; pH ≈ 11,5 ; f = 575 kHz ; $P_{US\ calo}$ = 51,5 ± 0,5 W ; $V_{réactionnel}$ = 500 mL ; T=20 ± 1 °C) 89
Figure II-12. Etape de segmentation de l'image de la figure 11a ; a : image prétraitée , b : image segmentée ([luminol]=1 mM ; pH ≈ 11,5 ; f = 575 kHz ; $P_{US\ calo}$ = 51,5 ± 0,5 W; $V_{réactionnel}$ = 500 mL ; T=20 ± 1 °C) 89
Figure II-13. Images traitées et obtenues à partir de celles de la figure 11; a: milieu homogène, b : milieu hétérogène simulé par des billes de verre de 8-12 µm à 1,3 $g.L^{-1}$ 90
Figure II-14. Intensité apparente de la sonochimiluminescence ; a : étape de délimitation ; b : étape d'estimation de l'intensité lumineuse ([luminol]=1 mM ; pH ≈ 11,5; f = 575 kHz ; $P_{US\ calo}$ = 51,5 ± 0,5 W ; $V_{réactionnel}$ = 500 mL ; T=20 ± 1 °C)..... 91

Chapitre III

Figure III-1. Evolution de la température au sein du réacteur sous irradiation ultrasonore (f=575 kHz ; consigne du générateur = 90 % ; $V_{réactionnel}$ = 500 mL) 98
Figure III-2. Evolution de la puissance ultrasonore en fonction de la puissance électrique fournie par le générateur ($V_{réactionnel}$ = 500 mL) 99
Figure III-3. Evolution temporelle de la concentration en triiodure ($\delta_{US\ calo}$ = 94 ± 3,5 $W.L^{-1}$; $V_{réactionnel}$ = 500 mL ; T= 20 ± 1 °C)..... 102
Figure III-4. Influence de la fréquence sur l'activité sonochimique, a : vitesse de formation du triiodure; b : rendement d'un cycle de compression-dépression ($\delta_{US\ calo}$ 94,4 ±3,5 $W.L^{-1}$; $V_{réactionnel}$ = 500 mL ; T=20 ± 1 °C) 105

Figure III-5. Effet de la puissance calorimétrique sur l'activité sonochimique mesurée par iodométrie ($V_{réactionnel}$ = 500 mL ; T=20 ± 1 °C)..... 106
Figure III-6. Impact des gaz dissous sur l'activité sonochimique mesurée par iodométrie (f = 575 kHz ; $P_{US\ calo}$ = 51,5 ± 0,5 W ; $V_{réactionnel}$ = 500 mL ; T=20 ± 1 °C)..... 111
Figure III-7. Dynamique des billes de verre sous ultrasons de puissance ; a : diamètre 8-12 µm, b : diamètre 90-150 µm (f=575 kHz ; [particules] = 5 $g.L^{-1}$; $P_{US\ calo}$ =51,5 ± 0,5 W ; $V_{réactionnel}$ = 500 mL ; T=20 ± 1 °C) 114
Figure III-8. Influence de l'agitation sur l'activité sonochimique mesurée par iodométrie en milieu homogène (Agitateur demi-lune en téflon; $P_{US\ calo}$ =51,5 ± 0,5 W ; $V_{réactionnel}$ = 500 mL ; T=20 ± 1 °C) 115
Figure III-9. Influence des solides divisés sur la puissance ultrasonore mesurée par calorimétrie (d_p= 8-12 µm ; $\delta_{US\ calo}$ = 94,4 ± 3,5 $W.L^{-1}$; $V_{réactionnel}$ = 500 mL) 116
Figure III-10. Influence des billes de verre de 90-150 µm sur la puissance ultrasonore mesurée par calorimétrie ($\delta_{US\ calo}$ = 94,4 ± 3,5 $W.L^{-1}$; $V_{réactionnel}$ = 500 mL) 117
Figure III-11. Influence des billes de verre 8-12 µm sur les faibles puissances ultrasonores mesurées par calorimétrie ($\delta_{US\ calo}$= 43,4 ± 0,2 $W.L^{-1}$; Vréactionnel = 500 mL)..... 118
Figure III-12. Influence de la concentration des billes de verre sur l'activité sonochimique mesurée par iodométrie (d_p = 8-12 µm ; $\delta_{US\ calo}$ = 94,4 ± 3,5 $W.L^{-1}$; $V_{réactionnel}$ = 500 mL ; T= 20 ± 1 °C)..... 119
Figure III-13. Evolution temporelle de la concentration du I_3^- en présence de billes de verre (d_p = 8-12 µm ; f = 575 kHz ; $P_{US\ calo}$ = 51,5 ± 0,5 W ; $V_{réactionnel}$ = 500 mL ; T= 20 ± 1 °C) 121
Figure III-14. Influence des gaz dissous sur l'évolution temporelle de la concentration en triiodure en milieu hétérogène (d_p = 8-12 µm ; f = 575 kHz ; $P_{US\ calo}$ = 51,5 ± 0,5 W ; $V_{réactionnel}$ = 500 mL ; T= 20 ± 1 °C) 122
Figure III-15. Influence du diamètre des billes de verre sur l'activité chimique des ultrasons mesurée par iodométrie (f = 575 kHz ; $P_{US\ calo}$ = 51,5 ± 0,5 W ; $V_{réactionnel}$ = 500 mL ; T= 20 ± 1 °C)..... 125
Figure III-16. Influence du diamètre des solides divisés sur l'activité chimique mesurée par iodométrie pour différentes fréquences ([particules] = 5 $g.L^{-1}$; $\delta_{US\ calo}$ = 94,4 ± 3,5 $W.L^{-1}$;$V_{réactionnel}$ = 500 mL ; T= 20 ± 1 °C) 126
Figure III-17. Influence de la surface développée sur l'activité sonochimique mesurée par iodométrie (f = 575 kHz ; $P_{US\ calo}$ = 51,5 ± 0,5 W ; $V_{réactionnel}$ = 500 mL ; T= 20 ± 1 °C) 128
Figure III-18. Hydrodynamique du réacteur ultrasonore en présence des billes de verre ; a : 35-45 µm (5 $g.L^{-1}$) ; b : 400-500 µm (5 $g.L^{-1}$) et c : 500-800 µm (80 $g.L^{-1}$) (f = 575 kHz ; $P_{US\ calo}$ = 51,5 ± 0,5 W ; $V_{réactionnel}$ = 500 mL ; T= 20 ± 1 °C) 130
Figure III-19. Influence de la puissance ultrasonore sur l'activité sonochimique en fonction de la surface développée (d_p = 8-12 µm ; f = 575 kHz ; $V_{réactionnel}$ = 500 mL ; T= 20 ± 1 °C)..... 131

Figure III-20. Impact des gaz dissous sur l'évolution de l'activité sonochimique en fonction de la surface développée (d_p = 8-12 µm ; f = 575 kHz ; $P_{US\ calo}$=51,5 ± 0,5 W ; $V_{réactionnel}$ = 500 mL ; T= 20 ± 1 °C) 132
Figure III-21. Influence de la fréquence sur l'activité sonochimique en milieu hétérogène ($\delta_{US\ calo}$ = 94,4 ± 3,5 $W.L^{-1}$; $V_{réactionnel}$ = 500 mL ; T= 20 ± 1 °C) 134
Figure III-22. Estimation de la puissance ultrasonore dédiée à la chimie en milieu hétérogène à partir de la courbe de calibration issue de l'influence de la puissance ultrasonore sur l'activité sonochimique en milieu homogène (d_p=8-12 µm ; f=575 kHz ; $V_{réactionnel}$ = 500 mL ; T=20 ± 1 °C) 136
Figure III-23. Evolution de la puissance ultrasonore équivalente en fonction de la surface développée (f=575 kHz ; $V_{réactionnel}$ = 500 mL ; T=20 ± 1 °C) 137
Figure III-24. Evolution de la puissance ultrasonore dédiée à la chimie normalisée par la puissance mesurée via la calorimétrie en fonction de la surface développée ($\delta_{US\ calo}$ = 94,4 ± 3.5 $W.L^{-1}$;$V_{réactionnel}$ = 500 mL ; T= 20 ± 1 °C) 138
Figure III-25. Comparaison des valeurs de puissance mesurée par calorimétrie et par force de radiation en milieu hétérogène (d_p=8-12 µm ; f=575 kHz; consigne générateur = 90% ; $V_{réactionnel}$ = 500 mL ; T=20 ± 1 °C) 140
Figure III-26. Influence de la surface développée sur la puissance ultrasonore mesurée via la force de radiation (d_p=8-12 µm ; f=575 kHz ; consigne générateur = 90% ; $V_{réactionnel}$ = 500 mL ; T=20 ± 1 °C) 141

Chapitre IV

Figure IV-1. Evolution temporelle de formation du fer III (Fe^{3+}), en absence ou en présence des billes de verre (d_p = 8-12 µm; f = 575 kHz ; $P_{US\ calo}$ =51,5 ± 0,5 W ; $V_{réactionnel}$ = 500 mL ; T=20 ± 1 °C) ... 151
Figure IV-2. Comparaison des vitesses de formation des indicateurs chimiques en fonction de la technique dosimétrique en milieu hétérogène (d_p = 8-12 µm ; f = 575 kHz ; $P_{US\ calo}$ =51,5 ± 0,5 W ; $V_{réactionnel}$ = 500 mL ; T=20 ± 1 °C) 153
Figure IV-3. Impact de la présence des billes de verre sur l'évolution de l'activité sonochimique (d_p = 8-12 µm ; f = 575 kHz ; $P_{US\ calo}$ =51,5 ± 0,5 W ; $V_{réactionnel}$ = 500 mL ; T = 20 ± 1 °C) 154
Figure IV-4. Influence de la fréquence et du diamètre des billes de verre sur l'activité sonochimique estimée par dosimétrie de Fricke ($P_{US\ calo}$ =51,5 ± 0,5 W ; $V_{réactionnel}$ = 500 mL ; T = 20 ± 1 °C) 156
Figure IV-5. Evolution temporelle de formation du HTA, en présence de solides divisés (d_p = 8-12µm ; f = 575 kHz ; $P_{US\ calo}$ =51,5 ± 0,5 W ; $V_{réactionnel}$ = 500 mL; T = 20 ± 1 °C) 158
Figure IV-6. Effets des particules sur la production des différentes espèces oxydantes (d_p = 8-12µm ; f = 575 kHz ; $P_{US\ calo}$ =51,5 ± 0,5 W ; $V_{réactionnel}$ = 500 mL ; T = 20 ± 1 °C) 159
Figure IV-7. Les 3 zones réactionnelles d'une bulle de cavitation [32] 161

Figure IV-8. Chromatogrammes du diméthylphénol. a : avant irradiation ; b : après 60 min d'irradiation (f = 575 kHz ; $P_{US\ calo}$=51,5 ± 0,5 W ; [DMP]=50,3 ± 0,1 ppm ; $V_{réactionnel}$ = 500 mL ; T=20 ± 1 °C) 163
Figure IV-9. Influence des billes de verre de 8-12 µm sur l'activité sonochimique selon la localisation supposée des réactions mises en œuvre (f = 575 kHz ; $P_{US\ calo}$ =51,5 ± 0,5 W ; $V_{réactionnel}$ = 500 mL ; T = 20 ± 1 °C) 166
Figure IV-10. Impact de l'hydrodynamique du réacteur en milieu hétérogène sur l'élimination du diméthylphénol (f = 575 kHz; $P_{US\ calo}$ =51,5 ± 0,5 W; $V_{réactionnel}$ = 500 mL ; T=20 ± 1 °C) 167
Figure IV-11. Sonochimiluminescence en milieu homogène ([luminol]=1 mM ; pH ≈ 11,5 ; f = 575 kHz ; $P_{US\ calo}$ = 51,5 ± 0,5 W ; $V_{réactionnel}$ = 500 mL ; T = 20 ± 1 °C) 171
Figure IV-12. Distribution de la sonochimiluminescence par le luminol à faible surface développée ([luminol]=1 mM ; pH ≈ 11,5; d_p= 8-12 µm ; f = 575 kHz ; $P_{US\ calo}$ =51,5 ± 0,5 W ; $V_{réactionnel}$ = 500 mL ; T = 20 ± 1 °C) 172
Figure IV-13. Distribution de la sonochimiluminescence par le luminol au-delà du seuil de surface défini par dosimétrie ([luminol]=1 mM; pH ≈ 11,5; d_p= 8-12 µm ; f = 575 kHz ; $P_{US\ calo}$ =51,5 ± 0,5 W ; $V_{réactionnel}$ = 500 mL ; T=20 ± 1 °C) 173
Figure IV-14. Activité sonochimique mesurée par iodométrie en milieu hétérogène (f = 575 kHz ; $P_{US\ calo}$ = 51,5 ± 0,5 W ; $V_{réactionnel}$ = 500 mL ; T = 20 ± 1 °C) 175
Figure IV-15. Hydrodynamique du sonoréacteur en présence de billes de verre à leur concentration maximale ; a : 500-800 µm (80 $g.L^{-1}$, $1,5.10^{-1}$ m^2) ; b : 90-150 µm (20 $g.L^{-1}$, $2,5.10^{-1}$ m^2) ; c : 35-45 µm (5 $g.L^{-1}$,$1,7.10^{-1}$ m^2) et d : 8-18 µm (5 $g.L^{-1}$, $9,5.10^{-1}$ m^2) (f = 575 kHz ; $P_{US\ calo}$ = 51,5 ± 0,5 W ; $V_{réactionnel}$ = 500 mL ; T = 20 ± 1 °C) 176
Figure IV-16. Distribution de la sonochimiluminescence en présence des billes de verre de 35-45 µm ([luminol]=1 mM ; pH ≈ 11,5; f = 575 kHz ; $P_{US\ calo}$ =51,5 ± 0,5 W ; $V_{réactionnel}$ = 500 mL ; T=20 ± 1 °C) 177
Figure IV-17. Distribution de la sonochimiluminescence en présence des billes de verre de 90-150 µm ([luminol]=1 mM ; pH ≈ 11,5 ; f = 575 kHz ; $P_{US\ calo}$ =51,5 ± 0,5 W ; $V_{réactionnel}$ = 500 mL ; T=20 ± 1 °C) 178
Figure IV-18. Distribution de la sonochimiluminescence en présence des billes de verre de 500-800 µm ([luminol]=1 mM ; pH ≈ 11,5 ; f = 575 kHz ; $P_{US\ calo}$ =51,5 ± 0,5 W ; $V_{réactionnel}$ = 500 mL ; T=20 ± 1 °C) 179
Figure IV-19. Détermination de l'intensité apparente de la sonochimiluminescence ([luminol]=1 mM ; pH ≈ 11,5 ; f = 575 kHz ; $P_{US\ calo}$ = 51,5 ± 0,5 W ; $V_{réactionnel}$ = 500 mL ; T=20 ± 1 °C) 180
Figure IV-20. Influence des billes de verre sur la sonochimiluminescence déterminée quantitativement par traitement numérique d'image ([luminol]=1 mM ; pH ≈ 11,5 ; f = 575 kHz ; $P_{US\ calo}$ =51,5 ± 0,5 W ; $V_{réactionnel}$ = 500 mL ; T=20 ± 1 °C) 182

Listes des tableaux

Chapitre I

Tableau I-1. Exemples de propriétés acoustiques de plusieurs milieux [11] 7
Tableau I-2. Exemple de coefficient d'atténuation [11] 11
Tableau I-3. Principales caractéristiques des techniques dosimétriques 34
Tableau I-4. Principaux travaux sur l'influence des solides divisés sur la sonochimie 55

Chapitre II

Tableau II-1. Liste des produits chimiques 72
Tableau II-2. Caractéristiques des solides divisés 73
Tableau II-3. Principales caractéristiques des réacteurs ultrasonores 75
Tableau II-4. Principales caractéristiques des équipements ultrasonores utilisés dans d'autres travaux qui traitent de la même problématique 77
Tableau II-5. Récapitulatif de l'étape de détermination de la masse équivalente en eau 80
Tableau II-6. Echelle de couleur en fonction de l'intensité du niveau de gris 90
Tableau II-7. Récapitulatif des techniques de caractérisation physico-chimique 92

Chapitre III

Tableau III-1. Puissance ultrasonore à 575 kHz en fonction de la consigne du générateur ($V_{réactionnel}$ = 500 mL) 99
Tableau III-2. Vitesse moyenne de formation du triiodure pour les différentes fréquences étudiées ($\delta_{US\ calo}$ = 94 ± 3,5 W.L-1 ; $V_{réactionnel}$ = 500 mL ; T= 20 ± 1 °C) 103
Tableau III-3. Réglage de consigne du générateur pour une puissance ultrasonore identique au sein des deux sonoréacteurs ($V_{réactionnel}$ = 500 mL ; T= 20 ± 1 °C) 104
Tableau III-4. Seuil de cavitation en fonction de la fréquence ($V_{réactionnel}$ =500mL; T=20±1 °C).....107
Tableau III-5. Comparaison entre les valeurs d'efficacité sonochimique (SE_{KI}) issues de la littérature [10] et celles obtenues dans notre étude ($\delta_{US\ calo}$ = 94,4 ± 3,5 W.L^{-1} ; $V_{réactionnel}$ = 500 mL ; T=20 ±1°C) et l'efficacité moyenne (SE_m) définie à partir des droites de régression de la **figure 5** 109
Tableau III-6. Coefficients de détermination de la régression linéaire en fonction du type de gaz dissous (d_p = 8-12 µm ; f = 575 kHz ; $P_{US\ calo}$ = 51,5 ± 0,5 W ; $V_{réactionnel}$ = 500 mL ; T= 20 ± 1 °C) 123
Tableau III-7. Détermination de la loi cinétique de la formation du triiodure de potassium (d_p = 8-12 µm ; f = 575 kHz; $P_{US\ calo}$ = 51,5 ± 0,5 W ; $V_{réactionnel}$ = 500 mL ; T= 20 ± 1 °C) 123
Tableau III-8. Vitesses de formation du triiodure de potassium en fonction des lois cinétiques (d_p = 8-12 µm ; f = 575 kHz ; $P_{US\ calo}$ = 51,5 ± 0,5 W ; $V_{réactionnel}$ = 500 mL ; T= 20 ± 1 °C) 124
Tableau III-9. Grandeurs caractéristiques du système ultrasonore employé 127

Tableau III-10. Reproductibilité de l'estimation de la puissance ultrasonore par mesure de la force de radiation (f=575 kHz ; consigne générateur = 90% ; $V_{réactionnel}$ = 500 mL ; T=20 ± 1 °C) 139

Chapitre IV

Tableau IV-1. Influence de l'hétérogénéité du milieu sur la linéarité de l'évolution de la concentration des indicateurs chimiques en fonction de la technique dosimétrique (d_p = 8-12 µm ; f = 575 kHz ; $P_{US\ calo}$ =51,5 ± 0,5 W ; $V_{réactionnel}$ = 500 mL; T=20 ± 1 °C) 153

Tableau IV-2. Influence de l'iodure de potassium sur l'élimination du diméthylphénol et réciproquement (d_p = 8-12µm ; $[DMP]_0$=50,3 ± 0,1 ppm ; $[KI]_0$= 10 $g.L^{-1}$; $P_{US\ calo}$ =51,5 ± 0,5 W ; $V_{réactionnel}$ = 500 mL ; T=20 ± 1 °C 164

Tableau IV-3. Choix des points pour la sonochimiluminescence pour les billes de verre de 8-12 µm..170

Tableau IV-4. Intensités apparentes de la sonochimiluminescence en milieu homogène estimées numériquement ([luminol]=1 mM ; pH ≈ 11,5 ; f = 575 kHz ; $P_{US\ calo}$ = 51,5 ± 0,5 W ; $V_{réactionnel}$ = 500 mL ; T=20 ± 1 °C) 181

Tableau IV-5. Intensités apparentes de la sonochimiluminescence en présence de billes de verre de 8-12 µm estimées numériquement ([luminol]=1 mM ; pH ≈ 11,5 ; f = 575 kHz ; $P_{US\ calo}$ = 51,5 ± 0,5 W ; $V_{réactionnel}$ = 500 mL ; T=20 ± 1 °C) 181

Introduction générale

Les ultrasons sont définis comme une onde mécanique, de même nature que les ondes sonores, mais inaudibles à l'oreille humaine du fait de leur fréquence qui est comprise entre 20 kHz environ et quelques MHz. Ils sont souvent classés en fonction de leur fréquence (ultrasons de basse, de haute ou de très haute fréquence) et de leur puissance (ultrasons de diagnostic ou de puissance). Bien que les premières expériences mettant en œuvre ces ondes acoustiques remontent au XIX ^{ème} siècle, leur utilisation ne s'est démocratisée qu'au cours du XXème siècle avec la mise au point des transducteurs piézoélectriques par Langevin en 1917. Les travaux de ce dernier ont élargi le champ d'application de ces ondes à de nombreuses applications en lien avec les domaines militaire, médical ou industriel.

L'atout majeur de ces vibrations mécaniques réside dans leur capacité à générer des phénomènes physico-chimiques lorsqu'elles irradient un milieu liquide. Ces effets peuvent être une conséquence directe de la propagation de l'onde dans le milieu, ou indirecte sous l'influence de la cavitation acoustique. Cette dernière est causée par la diminution de la pression au sein du liquide qui vainc ses forces de cohésion. Les bulles ainsi formées oscillent pendant un court laps de temps et finissent par imploser en libérant une grande quantité d'énergie. Ces microréacteurs sont à l'origine d'une nouvelle discipline, appelée la "sonochimie", qui exploite les effets physiques (micro-jets, ondes de choc et d'autres effets de mélange) et chimiques (génération d'espèces oxydantes) induits pour améliorer et intensifier les procédés. A ce jour, plusieurs exemples d'applications ont été rapportés, tout particulièrement en milieu hétérogène, parmi lesquels il est possible de citer la synthèse de nanomatériaux, la sono-cristallisation, l'extraction solide-liquide, la séparation et la sono-catalyse. Néanmoins, comme l'atteste la **Figure 1**, il existe peu de travaux fondamentaux déterminés en faisant un tri dans les articles en relation avec l'activité sonochimique en milieu hétérogène (points rouges sur la **Figure 1**). Ces travaux sont les rares à essayer de comprendre et de quantifier l'influence d'un milieu hétérogène sur l'activité sonochimique en utilisant des techniques de caractérisation classiquement employées en sonochimie du milieu homogène.

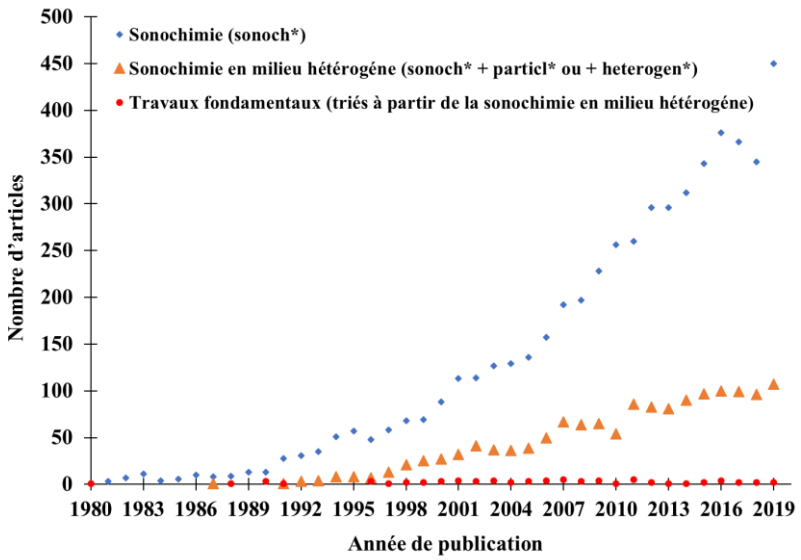


Figure 1. Nombre annuel de publications en lien avec la sonochimie en milieu hétérogène sur la période 1980-2019 (web of science - Analyze Results)

Une des applications de l'utilisation des ondes ultrasonores en milieu hétérogène relève du traitement de composés bio-sourcés, dans l'objectif d'améliorer les transferts et d'intensifier certaines réactions chimiques. Ainsi, dans ce contexte, de premiers travaux ont été effectués en partenariat entre le Laboratoire de Rhéologie et des Procédés (LRP) et le CEntre de Recherches sur les Macromolécules Végétales (Cermav), portant sur le traitement de microfibrilles de cellulose sous ultrasons de haute et de basse fréquences. Les résultats issus de cette étude ont démontré une amélioration de l'oxydation TEMPO de la cellulose observée sous certaines conditions expérimentales, notamment en matière de concentration en nanofibrilles de cellulose. Ils ont cependant révélé une perturbation de l'activité sonochimique mesurée par iodométrie imputable à la présence de la cellulose. La thématique de la présence de matériaux solides lors d'une irradiation ultrasonore a alors émergé. Le présent travail de recherche a été réalisé au sein de ces 2 laboratoires, et il s'inscrit dans l'axe d'intensification des procédés, des transferts et de la réactivité par des technologies ultrasonores.

L'objectif de cette thèse est de découpler les effets d'une hétérogénéité modèle sur l'activité ultrasonore, afin de mieux prédire l'activité sonochimique et pour une meilleure application des ultrasons dans un tel milieu. Dans la présente étude, l'hétérogénéité du milieu a été simulée par des billes de verre de différents diamètres (allant de 8 µm à 6 mm) et de différentes concentrations (allant de $3{,}2.10^{-3}$ à 80 $g.L^{-1}$). L'activité ultrasonore a été caractérisée par différentes méthodes, qu'elles soient physiques ou chimiques.

Le présent manuscrit est structuré en quatre chapitres. **Le premier chapitre** est une synthèse bibliographique, dont l'objectif est d'apporter les notions indispensables à la compréhension et à la maitrise du sujet. Cette synthèse met en lumière la problématique liée à l'influence des particules sur l'activité ultrasonore, et les interactions possibles entre l'onde, la matière, et les bulles de cavitation.

Le deuxième chapitre est consacré à la présentation des différents matériels utilisés et à la description des méthodes expérimentales employées afin de mener à bien cette recherche.

Le troisième chapitre correspond à la présentation et à la discussion des résultats de la caractérisation physico-chimique de l'activité ultrasonore. La quantification des effets physiques a été assurée par mesure de la puissance ultrasonore par calorimétrie ainsi que par la pression de radiation. L'activité chimique des ultrasons a été appréciée par iodométrie. Une première étape a consisté en la validation des techniques de caractérisation physico-chimique classiquement utilisées en milieu homogène, en conditions hétérogènes. La finalité de ce chapitre est d'étudier l'influence des principaux paramètres opératoires en lien avec les ultrasons (fréquence, puissance), le milieu (gaz dissous) et les solides divisés utilisés (concentration, diamètre) sur l'activité sonochimique. Finalement, une comparaison entre les effets physiques et les effets chimiques est effectuée.

Le quatrième et dernier chapitre, quant à lui, expose et discute les résultats issus des différentes techniques de caractérisation chimique afin d'étudier l'effet de la présence des billes de verre en solution sur l'activité ultrasonore. Pour ce faire, l'activité sonochimique a été étudiée, au cœur de la solution et au voisinage des bulles de cavitation actives, à l'aide de différents capteurs chimiques sensibles aux espèces oxydantes libérées lors de la sonolyse de l'eau. Des analyses complémentaires de cartographie du milieu irradié ont été également menées grâce à la sonochimiluminescence. Les trois objectifs principaux sont de répondre aux interrogations suivantes. Les billes de verre ont-elles une influence sur la production des différentes espèces oxydantes ? L'effet des billes de verre est-il le même au cœur de la solution et à proximité de la bulle de cavitation active ? Ces billes de verre modifient-elles la distribution spatiale de la cavitation ?

CHAPITRE I :
ÉTAT DE L'ART

I. Les ultrasons en milieu homogène 4
I.1. Ultrasons 4
I.1.1. Définition et paramètres caractéristiques 4
I.1.2. Classification 7
I.1.3. Génération des ultrasons 7
I.1.4. Propagation de l'onde ultrasonore et son interaction avec le milieu 10
I.2. Cavitation acoustique 13
I.2.1. Cycle de vie des bulles de cavitation 14
I.2.2. Les différents types de cavitation acoustique 20
I.3. Effets induits par les ultrasons de puissance 21
I.3.1. Effets physiques 21
I.3.2. Effets chimiques 23
I.4. Caractérisation de l'activité ultrasonore 27
I.4.1. Caractérisations physiques 27
I.4.2. Caractérisations chimiques 31
I.5. Applications des ultrasons 34
II. Les ultrasons en milieu hétérogène 36
II.1. Origine de la sonochimie et ses applications 36
II.1.1. Origine de la sonochimie 36
II.1.2. Applications 39
II.2. Impact de l'hétérogénéité sur l'activité ultrasonore 42
II.2.1. Interaction onde-milieu hétérogène 42
II.2.2. Cycle de vie des bulles de cavitation en milieu hétérogène 42
II.3. Influence des solides divisés sur l'activité sonochimique dans la littérature 45
II.4. Compréhension des phénomènes influençant l'activité ultrasonore en milieu hétérogène ... 54
Conclusion 58
Références bibliographiques 60

Chapitre I : État de l'art

Ce chapitre de synthèse bibliographique se décompose en deux grandes parties. La première partie présente les ultrasons en milieu homogène. L'objectif de cette partie est de rappeler les différents phénomènes induits par les ultrasons et de présenter leurs techniques de caractérisation. La seconde partie aborde, quant à elle, l'impact de l'hétérogénéité du milieu sur l'activité sonochimique. Elle est conclue en recensant les recherches menées, afin de mieux comprendre l'impact des solides divisés sur l'activité sonochimique.

I. Les ultrasons en milieu homogène

I.1. Ultrasons

I.1.1. Définition et paramètres caractéristiques

Les ultrasons sont définis comme étant des ondes mécaniques dont la fréquence est supérieure au seuil d'audibilité de l'oreille humaine, qui est de l'ordre de 20 kHz. Historiquement, les ultrasons ont été découverts en 1794 par le biologiste italien Lazzaro Spallanzani qui étudia le mode de navigation des chauves-souris et qui conclut que ces animaux utilisaient du son imperceptible aux humains pour se déplacer et éviter les obstacles [1]. Bien que les fondements de la discipline ultrasonore furent posés en 1880 avec la découverte de l'effet piézoélectrique de certains cristaux par Pierre et Jacques Curie [2] et le sifflet ultrasonore de Galton en 1883 [3], les premières applications commerciales des ultrasons n'ont vu le jour qu'après 1917 avec le développement de la technique d'échosondage de Langevin. Cette dernière consistait à émettre une onde sonore via un transducteur piézoélectrique et à détecter en retour l'onde réfléchie par les objets immergés [4].

Comme toute onde, les ultrasons sont définis via plusieurs grandeurs caractéristiques :

- La **fréquence** (notée **f**, exprimée en **Hz ou en kHz**) est considérée comme l'un des deux critères pris en compte pour la classification des ultrasons. Elle correspond au nombre de périodes par unité de temps. La **période** (notée **T,** exprimée en **s**) correspond à la durée entre deux vibrations identiques de l'onde acoustique (**Figure I-1**). Le lien entre fréquence et période est donné par l'équation (I.1).

$$f = \frac{1}{T} \tag{I.1}$$

Par ailleurs, la valeur de cette fréquence varie dans le cas de la réflexion ou lorsqu'elle est émise par un objet en mouvement. Ce phénomène porte le nom de l'effet Doppler-Fizeau et est utilisé notamment dans les débitmètres dits "débitmètres à ultrasons".

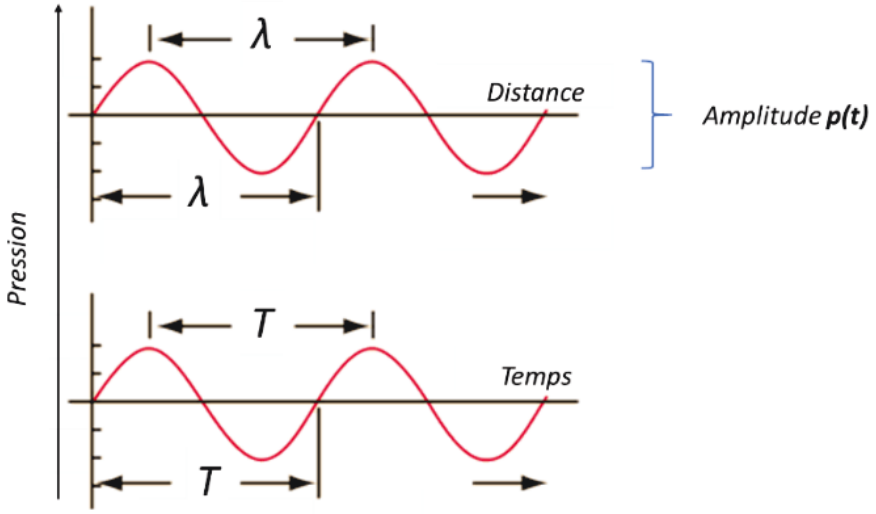


Figure I-1. Caractéristique d'une onde acoustique [5]

- L'**amplitude de la pression** (notée **p(t)**, exprimée en **Pa**) est l'étendue de la variation de pression induite par le passage des ultrasons dans un milieu (**Figure I-1**). En considérant une position donnée, sa valeur qui est fonction du temps, est déterminée grâce à la relation (I.2) [6].

$$p(t) = p_{max} \cdot \sin(2\pi f t) \tag{I.2}$$

avec - $\mathbf{p_{max}}$: amplitude maximale en **Pa**,

- **f** : fréquence en **Hz**
- **t** : temps en **seconde**.

Cependant, dans la littérature c'est la **puissance ultrasonore (**notée $\mathbf{P_{US}}$, exprimée en **W)** qui est souvent évoquée et dont la valeur constitue le deuxième critère de classification des ultrasons. Elle correspond à l'énergie transmise au fluide en une seconde par les ultrasons. Elle est souvent rapportée à la surface émettrice ($\mathbf{I_{US}}$) ou au volume irradié ($\boldsymbol{\delta_{US}}$). On parle respectivement d'intensité ultrasonore ($\mathbf{W.m^{-2}}$) et de densité de puissance ou puissance volumique ($\mathbf{W.m^{-3}}$). Ce paramètre a une grande importance, surtout dans le domaine médical où il est utilisé dans le diagnostic prénatal [7]. Sa valeur est généralement déterminée par calorimétrie [8,9].

- La **longueur d'onde (**notée **λ**, exprimée en **m)** correspond à la distance parcourue par l'onde acoustique pendant une période T (**Figure I-1**). Elle peut être déterminée à l'aide de la relation (I.3).

$$\lambda = 2 \cdot \frac{\pi}{k} \tag{I.3}$$

avec **k**, le nombre d'onde, exprimé en $\mathbf{m^{-1}}$.

Ce paramètre intervient dans le dimensionnement des réacteurs ultrasonores.

- La **célérité** (notée **c**, exprimée en $\mathbf{m.s^{-1}}$) est la vitesse de l'onde, qui est déterminée à partir de la fréquence et la longueur d'onde selon l'équation (I.4).

$$c = \lambda \cdot f \tag{I.4}$$

Dans le cas d'une onde acoustique se propageant dans un liquide ou gaz, cette vitesse dépend de la masse volumique du milieu (**ρ**, en $\mathbf{kg.m^{-3}}$) et de son module d'élasticité isostatique (**K**, en $\mathbf{N.m^{-2}}$) selon l'équation (I.5).

$$c = \sqrt{\frac{K}{\rho}} \tag{I.5}$$

Le module d'élasticité isostatique est relié au module d'Young (**E**) selon l'équation (I.6) [10].

$$E = K + \frac{4}{3} \cdot G \tag{I.6}$$

avec **G**, le module de cisaillement, exprimé en $\mathbf{N.m^{-2}}$.

Cette dépendance de la célérité vis-à-vis des propriétés du milieu va permettre la mise en place de techniques de caractérisation. De plus, ceci a permis la définition d'une nouvelle grandeur caractéristique du milieu qui est l'impédance acoustique (notée **Z**, exprimée en $\mathbf{kg.m^{-2}.s^{-1}}$). Elle correspond à la résistance du milieu à la propagation de l'onde acoustique. Sa valeur est déterminée selon l'équation (I.7).

$$Z = c \cdot \rho \tag{I.7}$$

Dans le cas de l'eau, qui est le fluide le plus couramment utilisé dans les applications des ultrasons, la célérité est égale à 1500 $m.s^{-1}$ et l'impédance Z vaut $1{,}5.10^{6}$ $kg.m^{-2}.s^{-1}$. D'autres valeurs de Z sont données dans le **Tableau I-1**. Ces dernières montrent une variation significative de l'impédance en fonction des matériaux [11].

Tableau I-1. Exemples de propriétés acoustiques de plusieurs milieux [11]

Milieu	Masse volumique ρ ($kg.m^{-3}$)	Célérité c ($m.s^{-1}$)	Impédance acoustique Z (10^6 $kg.m^{-2}.s^{-1}$)
Air	1,292	330	0,00043
Ethanol	790	1 180	0,9
Méthanol	790	1 120	0,9
Huile d'olive	900	1 380	1,2
Caoutchouc	950	1 500	1,4
Eau	1 000	1 500	1,5
Glycérine	1 260	1 920	2,4
Glace	1 000	3 980	4
Verre	2 700	5 660	14
Aluminium	2 700	6 260	17
Titane	4 500	6 100	27
Acier	7 700	5 850	45

I.1.2. Classification

Il existe une double classification des ultrasons, d'une part selon leur fréquence et d'autre part selon leur puissance. En fonction de leur fréquence, les ultrasons sont classés en ultrasons de basse (20 kHz - 100 kHz), de haute (100 kHz - 1 MHz) et de très haute fréquence (> 1MHz). Les premiers sont souvent utilisés dans des procédés demandant des effets physiques prononcés comme les procédés de nettoyage. Les deuxièmes, caractérisés par leurs effets chimiques, sont utilisés dans plusieurs procédés chimiques comme la synthèse de nanoparticules ou la cristallisation. Et les derniers sont employés dans les techniques d'analyses non destructives.

En fonction de leur puissance, les ultrasons sont catalogués en deux catégories. Les ultrasons, dits de diagnostic, ont une intensité qui ne dépasse pas 100 $mW.cm^{-2}$. Considérées comme non invasives, ces ondes acoustiques sont utilisées dans le domaine médical. Le deuxième type est relatif aux ultrasons de puissance (10 - 10 000 $W.cm^{-2}$) qui, contrairement aux précédents, sont invasifs et ont tendance à induire des effets extrêmes dans le milieu irradié [12].

I.1.3. Génération des ultrasons

D'une manière générale, la production des ultrasons nécessite trois éléments de base : le générateur électrique, le transducteur et l'émetteur (**Figure I-2**).

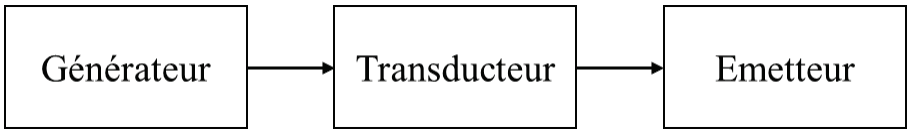


Figure I-2. Eléments de base d'un dispositif ultrasonore

- **<u>Générateur électrique</u>** : le générateur électrique est la source d'énergie d'un dispositif ultrasonore. Il permet le contrôle du transducteur, en délivrant un courant électrique avec une certaine puissance (**$P_{élec}$**). Le contrôle de cette dernière se fait souvent grâce à la variation de la tension (**U**) en volt et/ou de l'intensité du courant (**I**) en ampère, selon l'équation (I.8) :

$$P_{élec} = U \cdot I \; ; [P] = W \qquad (I.8)$$

- **<u>Transducteur</u>** : considéré comme l'organe central de génération des ultrasons, il a pour rôle de convertir une énergie primaire (électrique, magnétique ou mécanique) en énergie acoustique qui se manifeste sous la forme de vibration mécanique. Il existe trois principales technologies de transducteur :

  - **Les sifflets acoustiques** : cette technologie utilise directement l'énergie mécanique issue d'un fluide en écoulement pour produire des ultrasons. Deux types de sifflets peuvent être distingués, les sifflets pneumatiques et les sifflets hydrauliques. Les premiers font appel à du gaz pour produire les ultrasons. La première utilisation de ce genre de dispositif remonte à 1883 lorsque Francis Galton les a utilisés pour déterminer la limite de l'audibilité de l'homme [3]. Du fait de leur capacité à produire des sprays de microgouttelettes à faible fréquence ultrasonore, ces sifflets sont utilisés dans les brumisateurs, les procédés de revêtement, ou encore le contrôle d'humidité pour l'horticulture sous serre. Ce type de transducteur qui n'induit pas d'effet chimique notoire, peut à très haute puissance être utilisé dans des procédés comme l'élimination de la mousse, le séchage ou l'agglomération de poussières [6]. Le deuxième type de sifflets utilise l'écoulement du liquide pour générer de la cavitation. Cette dernière se forme soit par l'effet venturi, soit à cause d'une lame vibrante excitée par le passage du liquide. Il est souvent utilisé dans l'industrie alimentaire désireuse de procédés d'homogénéisation et de mélange [13].

  - **Le transducteur magnétostrictif** : il exploite l'effet magnétostrictif découvert par Joule en 1847 [14]. Ce phénomène correspond à la capacité de certains matériaux ferromagnétiques, plus particulièrement l'alliage fer-terres rares (Terfenol-D®), à se déformer sous l'influence d'un champ magnétique variable. L'énergie magnétique est ainsi convertie en vibration mécanique, qui donne à son tour naissance aux ultrasons. Malgré sa robustesse, son faible encombrement, cette technologie présente quelques limites qui la rendent incompatible avec le domaine sonochimique. On peut noter en

particulier, sa faible gamme de fréquence de fonctionnement, qui ne dépasse pas les 70 kHz, et son échauffement résultant d'un mauvais rendement énergétique [13].

- **Le transducteur piézo-électrique** : ce transducteur est le plus utilisé pour générer et détecter les ultrasons. Il tire profit des propriétés piézoélectriques, découvertes par Pierre et Jacques Curie en 1880 [2], que possèdent certains matériaux céramiques comme le quartz cristallisé, le titanate de baryum ou encore le titane-zirconate de plomb (PZT) pour produire des ondes acoustiques [13]. Comme schématisé sur la **Figure I-3**, lorsque ces cristaux sont soumis à un courant électrique, leurs ions chargés positivement se déplacent légèrement vers la borne négative et inversement pour les ions chargés négativement qui vont vers la borne positive. Ceci entraîne ainsi une déformation des cristaux. Ce phénomène est appelé "*effet piézoélectrique inverse*".

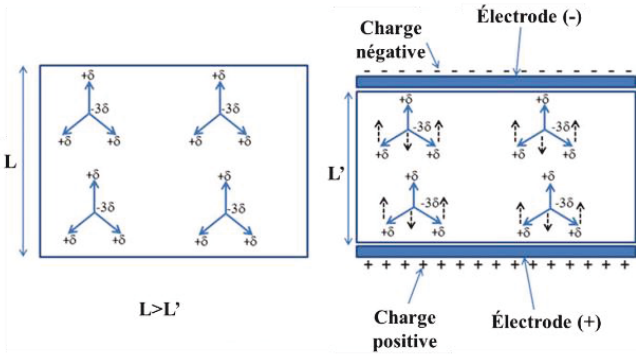


Figure I-3. Mécanisme de l'effet piézoélectrique inverse [15]

Généralement, un matériau piézoélectrique ne peut vibrer que si le courant alternatif qui l'excite est à la même fréquence que celle de sa fréquence fondamentale de résonance (f_0). La valeur de cette dernière est dépendante de la masse et la raideur du cristal. Pour un même matériau avec une densité maintenue constante, f_0 est inversement proportionnelle au volume du matériel piézoélectrique. Cependant, il faut savoir qu'un matériau piézoélectrique possède plusieurs sous-fréquences de résonance appelées "*fréquences harmoniques*". Elles sont souvent des multiples entiers de la fréquence de résonance fondamentale du cristal. Ce cas de figure permet d'avoir, pour un seul transducteur, plusieurs fréquences de fonctionnement [15].

- **Emetteur** : d'une manière générale, le rôle de l'émetteur est double : il s'agit de transmettre les ultrasons du transducteur vers le milieu à irradier et de protéger le transducteur. Il est important de bien dimensionner cette pièce vibrante pour assurer une transmission totale de l'onde dans le milieu irradié. Selon la littérature, l'épaisseur de cette plaque doit être égale

à la demi-longueur d'onde des ultrasons. Le choix de la dimension de l'émetteur sera justifié dans la partie "*Interaction onde milieu*" [16].

I.1.4. Propagation de l'onde ultrasonore et son interaction avec le milieu

I.1.4.1. Propagation des ultrasons

Les ultrasons se propagent dans n'importe quel milieu possédant des propriétés élastiques. Cette propagation génère une perturbation qui peut être parallèle au sens de déplacement de l'onde ou perpendiculaire. Le premier mode de propagation est principalement observé dans les milieux liquides et gazeux. Dans ce cas, l'onde est dite longitudinale. A contrario, le second mode de propagation est plutôt rencontré dans les solides, ce qui lui confère le caractère d'onde transversale.

En considérant uniquement les ondes longitudinales, lorsqu'un milieu continu et uniforme est soumis à une onde ultrasonore, les particules ou les molécules de fluide présentes dans ce dernier se mettent à osciller localement autour d'une position dite d'équilibre. Comme schématisé dans la **Figure I-4**, ce système peut être assimilé à des billes de même masse, reliées entre elles par des ressorts. Sous les effets des ultrasons, ces billes équimassiques se déplacent longitudinalement en créant des zones de forte densité, appelées zones de compression, où la pression (p) est supérieure à celle du milieu au repos (**p_0**) et des zones de faible densité, nommées zones de raréfaction caractérisées par une dépression vis-à-vis de p_0 [5].

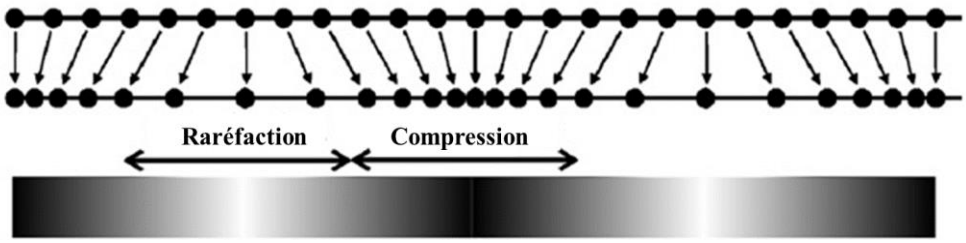


Figure I-4. Propagation de l'onde dans un milieu continu [5]

En considérant une onde monodirectionnelle selon l'axe des abscisses x, sa propagation, perçue comme une variation de pression dans le milieu, est décrite par l'équation d'Alembert (I.9) qui traduit la conservation de la masse et de la quantité de mouvement.

$$\frac{\partial^2 p}{\partial x^2} - \frac{1}{c^2} \cdot \frac{\partial^2 p}{\partial t^2} = 0 \qquad \text{(I.9)}$$

avec **c** la célérité du son dans le milieu en **$m.s^{-1}$**.

L'expression de la pression acoustique découlant de l'équation (I.9) est fonction de x ± ct. Dans la plupart des cas, cette représentation monodirectionnelle de la propagation de l'onde est suffisante pour appréhender l'aspect fondamental de l'onde acoustique [11].

I.1.4.2. Interaction onde milieu

Lorsque les ultrasons irradient un milieu liquide ou lorsqu'ils se propagent à l'interface de deux milieux, ils sont en proie à plusieurs phénomènes qui sont à l'origine de leur atténuation, transmission et réflexion [5,17].

- **Atténuation des ultrasons** : en irradiant un milieu, les ondes ultrasonores cèdent une partie de leur énergie. Cette atténuation se traduit par une diminution de la pression acoustique dans ce milieu. En considérant les ondes sonores planes, l'évolution de la pression sera donnée par l'équation (I.10) [11].

$$p = p_0 \cdot e^{-\alpha x} \tag{I.10}$$

avec $\mathbf{p_0}$, la pression à la position x = 0, et $\boldsymbol{\alpha}$ le coefficient d'atténuation exprimé en $\mathbf{m^{-1}}$.
Le coefficient $\boldsymbol{\alpha}$ dépend généralement du carré de la fréquence. Sa valeur est souvent donnée par rapport à une seule fréquence ou une moyenne de plusieurs fréquences (**Tableau I-2**). Dans le cas d'un milieu fluide, ce coefficient d'atténuation dépend aussi de la viscosité et la température du milieu [18]. Dans le cas d'un matériau solide, sa valeur dépendra de sa nature et de son processus de fabrication [19].

Tableau I-2. Exemple de coefficient d'atténuation [11]

Milieu	α/f^2 (10^{-5} $s^2.m^{-1}$)	Température (°C)
Eau	25	20
Méthanol	34	20
Ethanol	52	20
Glycérine	493	22
Toluène	93	20
Acétone	104	24
Huile d'olive	1 350	22

- **<u>Réflexion et transmission des ultrasons</u>** : deux cas de figure peuvent être cités ici. Premièrement, au niveau d'une interface séparant deux milieux d'impédance acoustique différente (Z_1 et Z_2) comme illustré sur la **Figure I-5**, une partie des ultrasons est réfléchie, ce qui est à l'origine de la formation d'ondes stationnaires. Ce type d'onde est généralement formé à l'interface liquide-air des réacteurs ultrasonores ouverts à l'atmosphère à cause du passage d'une impédance de l'ordre de **1,5.10^6** kg.m^{-2}.s^{-1} pour l'eau à **4,3.10^2** kg.m^{-2}.s^{-1} pour l'air.

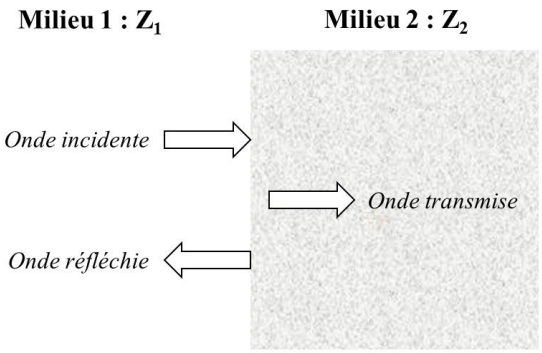


Figure I-5. Schéma de la propagation de l'onde à l'interface de deux milieux d'impédance acoustique différente [11]

L'autre partie, quant à elle, est transmise avec une moindre puissance. La proportion de chacune de ces ondes peut être estimée via les deux relations (I.11) et (I.12) qui représentent respectivement le coefficient de réflexion (**R**) et le coefficient de transmission (**T**) en amplitude de l'onde [5,11].

$$R = \frac{\text{Pression de l'onde réfléchie}}{\text{Pression de l'onde incidente}} = \frac{Z_2 - Z_1}{Z_1 + Z_2} \quad \text{(I.11)}$$

$$T = \frac{\text{Pression de l'onde transmise}}{\text{Pression de l'onde incidente}} = \frac{2 \cdot Z_2}{Z_1 + Z_2} \quad \text{(I.12)}$$

Ces deux coefficients vérifient la relation :

$$1 + R = T \quad \text{(I.13)}$$

A titre d'exemple, à l'interface eau-air, le calcul des coefficients de réflexion et de transmission donne R= -0,999 et T = 0,001. La valeur de R traduit une réflexion presque totale de l'onde à cette interface. Ceci justifie ainsi la réflexion de l'onde habituellement observée au niveau de la surface libre du réacteur ultrasonore. Par ailleurs, l'irradiation d'un milieu liquide par des ultrasons de puissance entraîne la formation de cavités. Ces bulles sont responsables de l'atténuation de l'onde [20]. Si elles sont trop nombreuses, elles peuvent même bloquer la propagation des ultrasons, ce phénomène est appelé phénomène d'écrantage [21].

Le deuxième cas, comme schématisé sur la **Figure I-6** , concerne la transmission de l'onde ultrasonore au travers d'un émetteur qui sépare la céramique piézoélectrique du milieu irradié.

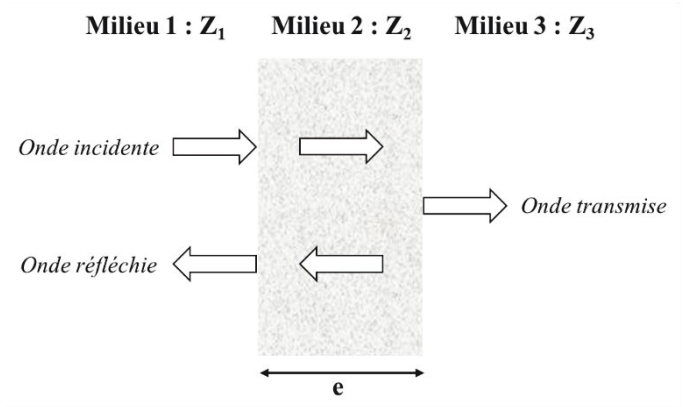


Figure I-6. Propagation de l'onde à travers trois milieux distincts [16]

Dans ce cas, le coefficient de réflexion R est défini selon la relation (I.14).

$$R = \frac{(Z_2-Z_1)\cdot(Z_2+Z_3)+\cos 2k_2 e\cdot(Z_1+Z_2)\cdot(Z_3-Z_2)}{(Z_1+Z_2)\cdot(Z_2+Z_3)+\cos 2k_2 e\cdot(Z_2-Z_1)\cdot(Z_3-Z_2)} \quad \text{(I.14)}$$

Avec - $\mathbf{k_2} = \frac{2\pi}{\lambda_2}$: nombre d'onde dans le milieu 2,

- **e** : épaisseur du milieu 2.

Si l'épaisseur du milieu 2 est un multiple entier de la demi-longueur d'onde ($e = n \cdot \frac{\lambda_2}{2}$), la relation (I.14) devient (I.15) et ce milieu n'a plus d'influence sur la réflexion de l'onde.

$$R = \frac{Z_3-Z_1}{Z_3+Z_1} \quad \text{(I.15)}$$

C'est pourquoi, lors du dimensionnement des transducteurs, il faut que l'épaisseur de l'émetteur, sur lequel est collé le matériau piézoélectrique, soit égale à un multiple entier de la demi-longueur d'onde des ultrasons. L'impédance de la plaque doit être préférablement proche de $\sqrt{Z_1 \cdot Z_3}$ [16].

I.2. Cavitation acoustique

La cavitation est définie comme étant la rupture de la continuité d'un liquide et ses effets associés. Ce phénomène a été rapporté la première fois par Newton en 1704, dans son ouvrage Optikis sur l'étude de la lumière sans qu'il ne connaisse son origine [22]. Il faudra attendre 1895 pour que la cavitation soit décrite et que l'une de ses origines soit identifiée par J. Thornycroft et S. Barnaby dans leurs travaux sur les destroyers britanniques [23]. C'est dans

leur article que le terme cavitation est apparu pour la première fois. Les premières équations décrivant ce phénomène ont été établies par le physicien Lord Rayleigh en 1917 lorsqu'il étudia le problème de cavitation rencontré par la marine britannique au niveau des propulseurs de ses navires [24]. Ces travaux ont permis d'établir les fondements de la dynamique des bulles moderne.

Le phénomène de cavitation a plusieurs origines, thermique par l'ébullition, optique par le laser, hydraulique par l'écoulement rapide du fluide ou acoustique par les ultrasons de puissance. C'est cette dernière origine que nous développerons, en décrivant le cycle de vie des bulles formées. Comme schématisé à la **Figure I-7**, les bulles de cavitation passent par trois phases : nucléation, croissance et implosion.

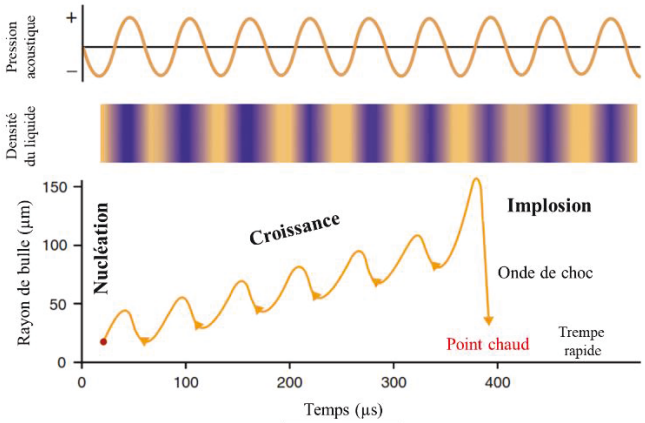


Figure I-7. Cycle de vie d'une bulle de cavitation ultrasonore [25]

I.2.1. Cycle de vie des bulles de cavitation

I.2.1.1. Nucléation - Génération des bulles de cavitation

Sous irradiation ultrasonore, la pression au sein d'un liquide oscille. Cette fluctuation entraîne la formation de zones de dépression où la pression passe en-dessous de la pression de vapeur saturante du liquide. Dans ces conditions, l'intensité ultrasonore est si forte qu'elle vainc les forces de cohésion du liquide. Cela engendre l'apparition de zones localisées où les forces intermoléculaires ne sont plus capables de maintenir l'intégrité de la structure liquide du milieu. Des microcavités de vapeur sont ainsi formées.

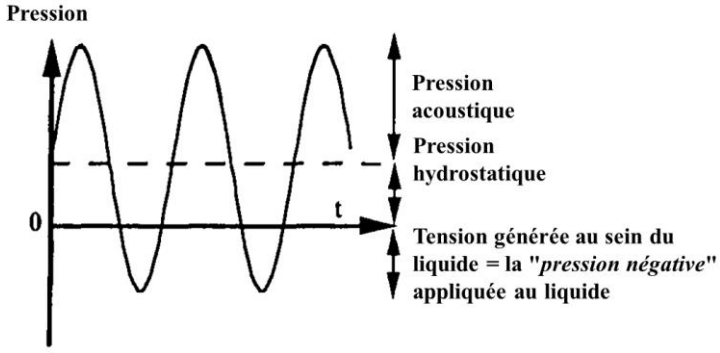


Figure I-8. Pression négative au sein d'un liquide sous ultrasons [5]

Ce processus n'est envisageable que si le liquide est soumis à une certaine valeur de pression négative (**Figure I-8**). Cette pression critique (**P_B**) est déterminée selon l'équation (I.16). Cette dernière n'est valable que si $\frac{2\sigma}{R_e} \ll \mathbf{P_h}$.

$$P_B \approx P_h + \frac{0.77 \cdot \sigma}{R_e} \tag{I.16}$$

avec - **P_h** : pression hydrostatique en **Pa**,

- **σ** : tension de surface du liquide en **$N.m^{-1}$**,

- **R_e** : rayon de la cavité en **m**.

A titre d'exemple, dans l'eau, il faut théoriquement appliquer une pression négative de l'ordre de mille atmosphères pour pouvoir générer une cavité. En pratique, cette valeur de pression est plus faible à cause de la présence d'impuretés, de particules, de gaz dissous et de microbulles qui réduisent localement la tension de surface du liquide et jouent le rôle de sites de nucléation [26,27].

Dans ce cas, la nucléation est initiée de trois manières différentes. Premièrement, les bulles se forment au niveau des crevasses continues sur ces impuretés, particules ou les parois des réacteurs [5,28]. Ce mécanisme sera détaillé dans la section ultrasons en milieu hétérogène.

Pour le deuxième mécanisme, les fines bulles initialement présentes dans un liquide peuvent être des supports de nucléation. Sous ultrasons, ces dernières vont grossir par coalescence et diffusion, déclenchant ainsi la cavitation. Il faut savoir que l'existence de ce type de bulle est due à la présence d'impuretés, de composés organiques/ inorganiques et même de surfactants dans le milieu qui vont créer une couche protectrice autour des bulles pour contrer leur dissolution [11]. Cependant, lorsque ces bulles sont trop petites (moins de 1 µm), elles se

dissolvent en quelques secondes en absence d'ultrasons, sauf en cas de solutions saturées en gaz [29]. Et dans le cas où leurs tailles sont importantes, ces bulles remontent à la surface du liquide.

Le troisième mécanisme fait appel aux bulles fragmentées d'une précédente cavitation pour en induire de nouvelles. Ces bulles sont issues d'une cavité instable, qui les génère en implosant. Cette instabilité est la conséquence d'un "environnement" acoustique asymétrique, de la présence de bulles voisines et d'obstacles solides, etc. Ce mécanisme est important pour la pérennité de la cavitation tout au long de l'irradiation [28].

I.2.1.2. Croissance des bulles de cavitation

Après l'étape de génération, les bulles de cavitation formées grossissent sous l'influence des ultrasons pour atteindre une taille dite critique ou de résonance (**R_{res}**). Dans le cas d'un système multi-bulles, cette étape de croissance peut se faire selon deux mécanismes, la diffusion rectifiée ou la coalescence [11,30,31], comme présenté à la **Figure I-9**.

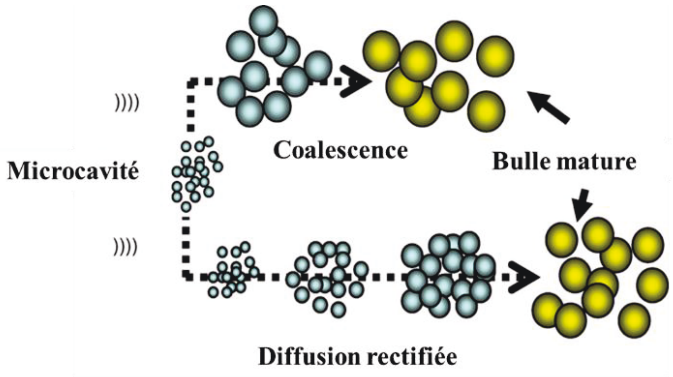


Figure I-9. Mécanismes de croissance des bulles de cavitation [31]

- **<u>La diffusion rectifiée</u>** : elle fait référence à l'augmentation de la taille de bulles causée par une inégalité de transfert de matière lors des cycles de compression et de raréfaction. Pendant la phase d'expansion de la cavité (dépression), les gaz et/ou vapeurs dissous vont diffuser lentement à l'intérieur de la bulle. Cet accroissement de la bulle, illustré sur la **Figure I-10.a**, entraîne une augmentation de la surface d'échange qui, à son tour, améliore le transfert. Lors de la phase de compression, la bulle se rétracte en vidant partiellement son contenu via la surface d'échange qui devient plus petite. La quantité de matière ainsi expulsée à l'extérieur de la bulle est inférieure à celle introduite.

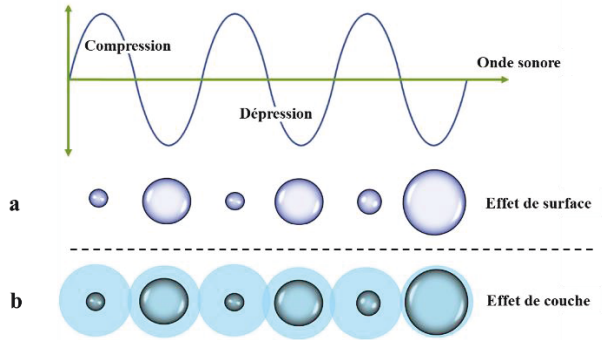


Figure I-10. Mécanisme de croissance des bulles par diffusion rectifiée [32]

Ce phénomène, nommé effet de surface, est dû à la différence de surface d'échange. Néanmoins, il ne peut pas à lui seul être à l'origine de la diffusion rectifiée. En effet, lors des phases de compression et dépression, l'épaisseur de la couche du liquide qui entoure les bulles et la concentration en gaz de cette dernière varient et modifient la diffusion. Comme schématisé dans la **Figure I-10.b**, pendant un cycle de compression, la couche du liquide qui entoure la bulle de cavitation augmente et voit sa concentration en gaz diminuer. Ceci crée un gradient de concentration entre le gaz à l'interface et la solution. Comme la cinétique de diffusion est proportionnelle au gradient, la diminution de ce dernier lors de la compression ralentit la diffusion. Dans le cas de la dépression, la couche limite s'amincit et devient chargée en gaz ce qui favorise la diffusion de ce dernier vers les bulles [32–34].

- **<u>La coalescence</u>** : des fines bulles contenues dans le milieu vont fusionner et former des bulles plus grosses, grâce à des forces attractives entre les bulles. Ces forces sont appelées deuxièmes forces de Bjerknes (**Figure I-11.a**). Elles correspondent aux forces d'interaction mutuelle entre les bulles oscillantes dans un champ ultrasonore.

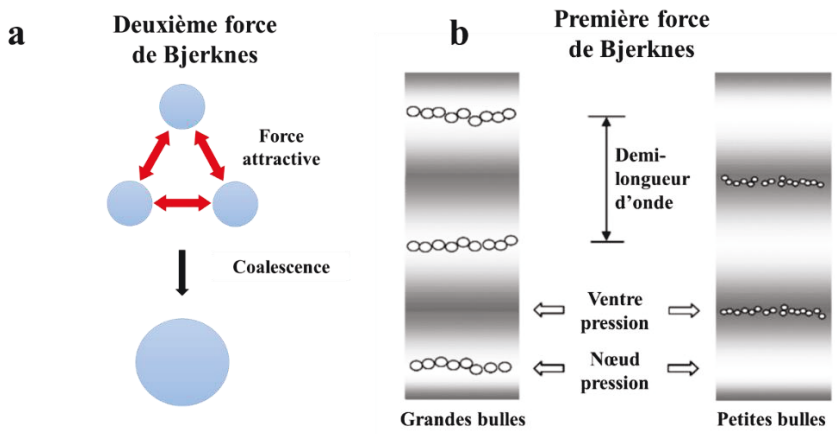


Figure I-11. Mécanisme de la coalescence [35]

Une autre force appelée première force de Bjerknes, générée par le champ ultrasonore externe sur les bulles [36], est responsable du rapprochement des fines bulles, en les obligeant à se mettre au niveau des ventres des ondes stationnaires (**Figure I-11.b**). Par ailleurs, ce mécanisme, plus rapide que la diffusion rectifiée, est à l'origine de la formation de grosses bulles ou bulles de dégazage visibles à l'œil nu [37]. Une partie de ces bulles est piégée dans les nœuds de l'onde, où elles ne subiront plus l'influence de la fluctuation de la pression acoustique et deviennent non actives et l'autre partie migre vers la surface du liquide (**Figure I-11.b**) [35,38].

La contribution de chacun de ces mécanismes dans cette étape de croissance n'est pas encore définitivement élucidée. Au début de la cavitation, la faible quantité de bulles rendrait le mécanisme de diffusion rectifiée dominant. Lorsque la cavitation est enclenchée, la coalescence peut être considérée comme le processus prédominant, car la vitesse du processus de coalescence est proportionnelle au carré de la densité des bulles de cavitation [28,39].

I.2.1.3. Implosion des bulles de cavitation

A maturation, les bulles atteignent une taille critique (**R_{res}**). En considérant que les bulles de cavitation soient de type monodisperse et sphérique, cette taille de résonance peut être estimée via la relation de Minnaert (I.17) qui lie le rayon à la fréquence ultrasonore [40].

$$f_0 \cdot R_{res} = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{3n \cdot p_0}{\rho_0}} \qquad \text{(I.17)}$$

Avec -**f_0** : fréquence en **Hz**,

- **n** : indice polytropique du gaz,

- **p_0** : pression ambiante totale (pression atmosphérique plus toute pression constante appliquée sur les bulles) en **Pa**,

- **ρ_0** : masse volumique du liquide en **$kg.m^{-3}$**.

Dans le cas d'une bulle d'air dans de l'eau, cette relation devient :

$$f_0 = \frac{3{,}29}{R_{res}} \qquad \text{(I.18)}$$

Cependant, la relation de Minnaert ne tient pas compte de plusieurs facteurs, comme les réactions chimiques, les phénomènes de transfert lors des cycles de compression et expansion, la viscosité du fluide, la tension de surface gaz-liquide, la vitesse du son ou encore l'influence des obstacles entourant la bulle (autres bulles et parois) [41]. Expérimentalement, Brotchie *et*

al. ont effectué un bilan de population des bulles de cavitation et ont conclu que ces dernières sont plutôt polydisperses [42]. Selon ces travaux, l'augmentation de la fréquence a deux effets principaux : d'une part, le diamètre des bulles de cavitation diminue et, d'autre part, la population de bulles de cavitation devient alors de plus en plus monodisperse, comme en atteste la **Figure I-12**.

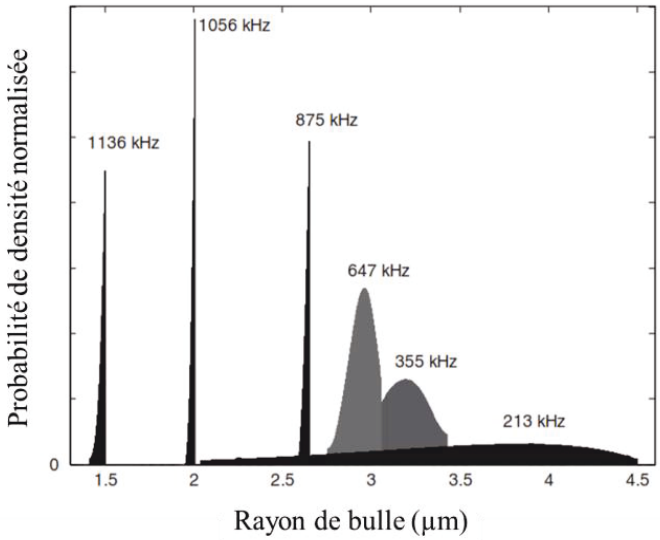


Figure I-12. Taille et distribution de bulle en fonction de la fréquence [42]

Après quelques cycles d'oscillation, les bulles finissent par s'effondrer sur elles-mêmes. Le terme de "collapse" est souvent utilisé pour décrire ce phénomène. Ce processus se fait d'une manière très rapide (de l'ordre de la µs) et de fait, quasi-adiabatique. Ainsi, cet effondrement des bulles entraîne la formation d'ondes de choc qui se propagent dans le liquide d'où la création de micro-jets au voisinage d'obstacles (**Figure I-13**).

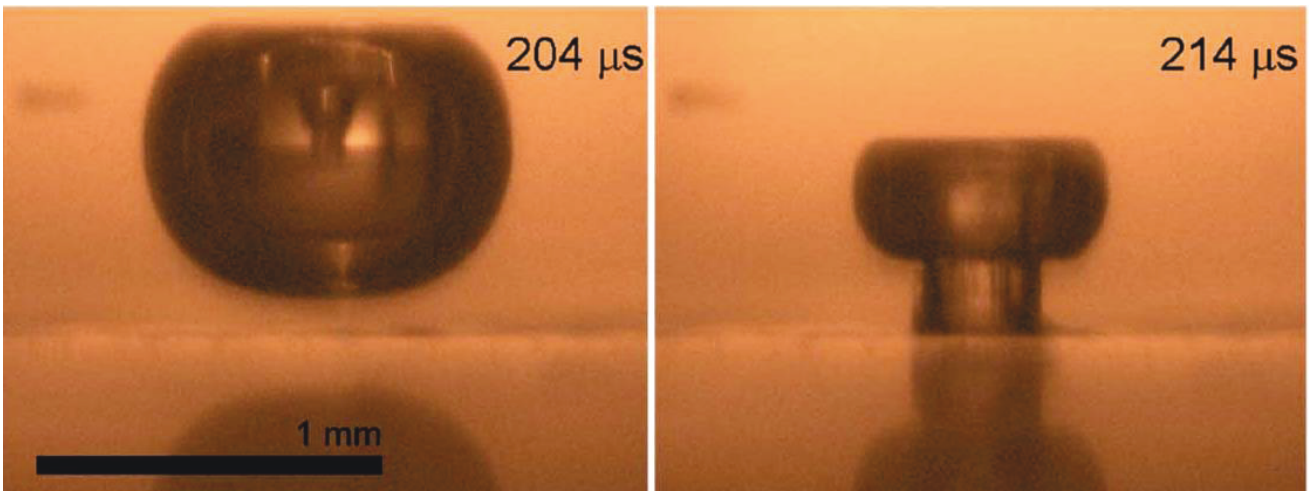


Figure I-13. Image d'implosion d'une bulle générée par un laser au voisinage d'un solide [43]

Par ailleurs, des phénomènes extrêmes de compression et d'augmentation de la température à l'intérieur de la bulle ont lieu, favorisant certaines réactions chimiques (sonochimie) et même l'émission de lumière (sonoluminescence) [44–47]. Ces phénomènes physico-chimiques seront détaillés dans le paragraphe " *Effets induits par les ultrasons de puissance*".

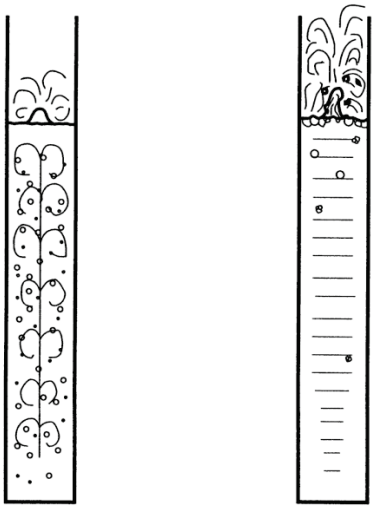
Expérimentalement, il est difficile d'explorer directement l'intérieur d'une bulle qui implose à cause du caractère extrêmement bref de ce processus (de l'ordre de la µs) et de la faible taille des bulles de cavitation (de l'ordre de quelques µm). Néanmoins, de façon numérique, il est possible d'approcher les conditions au sein de cette bulle [48]. Pour cela, des techniques indirectes ont vu le jour afin de sonder ce phénomène. Ces dernières se basent sur la quantification des effets physico-chimiques induits dans le milieu. Elles seront détaillées dans la partie "*Caractérisation de l'activité ultrasonore*".

I.2.2. Les différents types de cavitation acoustique

Généralement, la cavitation est différenciée selon deux critères, à savoir l'activité/stabilité des bulles et leur composition. Selon le premier critère, la cavitation est soit transitoire (ou inertielle), soit stable, tandis que le deuxième critère permet de différencier la cavitation gazeuse et la cavitation vapeur.

- **Cavitation transitoire (inertielle ou active) / cavitation stable** : ces deux modes de cavitation sont délicats à distinguer [5,30]. La cavitation stable possède deux définitions. La première définition se rapporte à des bulles ayant une structure stable et une longue durée de vie tandis que la seconde définition considère que les bulles sont inactives en matière d'émission de lumière ou d'activité chimique. La cavitation transitoire, appelée aussi inertielle, a également deux définitions, qui sont antagonistes à celles de la cavitation stable. Cependant, il y a des cas de figure où la cavitation est structurellement stable, mais active chimiquement ou émettrice de lumière. Pour s'affranchir de ce problème, en 1994, Leighton a subdivisé la cavitation transitoire en deux types : une cavitation transitoire fragmentée et une cavitation transitoire récurrente qui décrit le cas précédent et qui peut aussi être considérée comme une cavitation stable à haute énergie [5,28].
- **Cavitation gazeuse / cavitation vapeur** : comme schématisé sur la **Figure I-14** par Hiramatsu et Watanabe (1999), la cavitation est considérée gazeuse si de fines bulles apparaissent dans le milieu irradié, puis qu'une fraction de ces fines bulles coalesce et monte à la surface du liquide en générant une faible fontaine acoustique. A contrario, une

cavitation est dite vapeur, si peu de bulles sont formées et qu'une fontaine acoustique intense se forme [49].



Cavitation gazeuse **Cavitation vapeur**

Figure I-14. Différenciation entre cavitation gazeuse et cavitation vapeur [49]

Il existe une autre définition de ces deux types de cavitation qui tient compte de la composition du gaz contenu dans les bulles de cavitation. Elle suppose que les bulles de la cavitation gazeuse contiennent moins de 50 % de vapeur d'eau alors que les bulles de la cavitation vapeur contiennent plus de 50 % de vapeur d'eau à la fin du collapse [50]. Cette différence de constitution est susceptible d'orienter la production des espèces oxydantes. En effet, il a été rapporté par Yasui *et al.* que les bulles vapeurs produisent majoritairement des radicaux hydroxyles ($^{\bullet}OH$). Les bulles gazeuses, quant à elles, forment principalement du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) lorsque la température d'implosion est comprise entre 4000-6500 K ou un atome oxygène (O) pour une température de 6500 K [50].

I.3. Effets induits par les ultrasons de puissance

Un liquide irradié par des ultrasons de puissance est le siège de plusieurs phénomènes physico-chimiques. Ces derniers peuvent être une conséquence directe de la propagation de l'onde dans le milieu, ou indirecte du fait de la cavitation ultrasonore. Ces effets sont souvent classés en deux catégories : effets physiques et effets chimiques.

I.3.1. Effets physiques

Le principal effet physique direct engendré par les ultrasons est le courant acoustique. Il a été étudié pour la première fois par Rayleigh en 1889 [51] qui analysa le flux du liquide localement produit par les ultrasons entre deux plaques parallèles. Ce type d'écoulement local

est appelé "courant de Rayleigh". A plus grande échelle (**Figure I-15**), le courant formé dans un réacteur est préférentiellement appelé "courant d'Eckart" ou encore "quartz-wind", en raison des cristaux de quartz qui sont à l'origine des ultrasons [52,53].

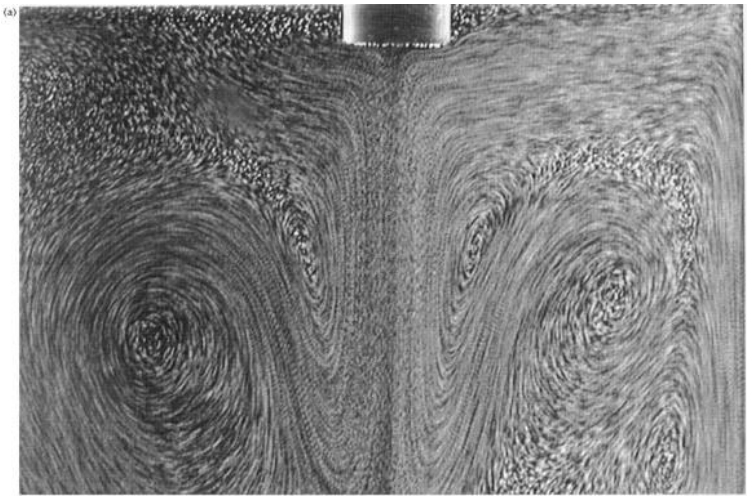


Figure I-15. Courant acoustique généré par un transducteur plat à 32 MHz [53]

Une autre conséquence directe est la formation d'une fontaine acoustique qui se forme à l'interface liquide-air. Son mécanisme a été décrit par Lang en 1962 dans son étude sur l'atomisation des liquides par ultrasons. Il expliqua que la brume formée sous ultrasons est due à une déstabilisation du film liquide à l'interface liquide-air et à sa désintégration en microgouttelettes [54].

Les effets physiques indirectement induits par les ultrasons sont dus à la cavitation. Comme cité précédemment, ce processus génère des microbulles qui en oscillant forment un mouvement de liquide local. Ce type d'écoulement, illustré sur la **Figure I-16**, est appelé "micro-écoulement". Il a été étudié pour la première fois par Kolb et Nyborg en 1956 [55,56].

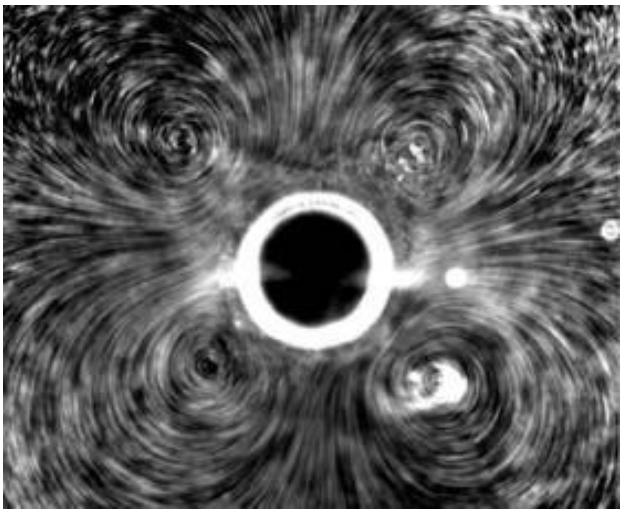


Figure I-16. Micro-écoulements formés autour d'une bulle de diamètre 272 µm excitée à la fréquence de 3 kHz [56]

Lors de l'étape d'implosion, deux autres phénomènes sont observés. Le premier est l'apparition de micro-jets dont la vitesse peut atteindre 100 $m.s^{-1}$ (**Figure I-13**). Ils sont la conséquence de l'implosion asymétrique des bulles qui survient au voisinage de parois rigides. Ce phénomène a été expérimentalement démontré pour la première fois par Benjamin et Ellis en 1966 [57]. Il est à l'origine de l'effet décapant des ultrasons.

Le deuxième phénomène est l'onde de choc (**Figure I-17**). Elle est le fruit de la perturbation de pression générée par l'implosion symétrique des bulles de cavitation.

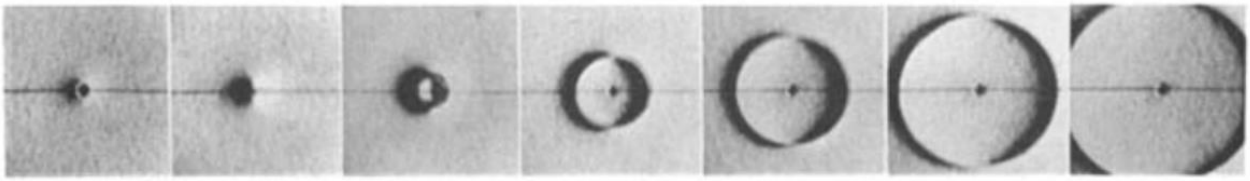


Figure I-17. Onde de choc émise par une bulle [58]

Les différents phénomènes rapportés dans cette partie sont à l'origine de micro et macromélange qui confèrent globalement aux réacteurs ultrasonores un comportement hydrodynamique proche de celui attendu d'un réacteur idéal parfaitement agité. En outre, ils sont susceptibles d'augmenter la température du milieu. C'est cet effet macroscopique qui est unanimement utilisé pour estimer la puissance ultrasonore (cf. paragraphe I.4.1).

I.3.2. Effets chimiques

Depuis les premiers travaux sur les effets chimiques des ultrasons de Wood et Loomis de 1927 [59], plusieurs théories ont été proposées pour expliquer les phénomènes observés : la théorie thermique, la théorie électrique, celle de la décharge plasma ou encore la théorie supercritique. Chacune d'elles a été étayée par différents modes d'action chimique : décomposition pyrolytique, attaque radicalaire, chimie du plasma et oxydation par eau supercritique [60].

- La théorie thermique, proposée par Noltingk et Neppiras en 1950 [61] stipule que l'implosion adiabatique et violente de la bulle de cavitation entraîne une augmentation importante de la température et de la pression. Ces grandeurs peuvent atteindre respectivement plusieurs milliers de kelvins et plusieurs centaines d'atmosphères [61–63]. Elles sont théoriquement déterminées avec les deux relations (I.19)et (I.20) [5,32].

$$T_{max} = T_0 \cdot \left(\frac{p_{\infty} \cdot (\gamma - 1)}{p_{gaz}}\right) \quad (I.19)$$

$$p_{max} = p_{gaz} \cdot \left(\frac{p_{\infty} \cdot (\gamma - 1)}{p_{gaz}}\right)^{\left(\frac{\gamma}{\gamma - 1}\right)} \quad (I.20)$$

Avec - $\mathbf{p_\infty}$: somme de la pression statique et acoustique du liquide en **Pa**,

- $\mathbf{T_0}$: température du liquide en **K**,
- $\mathbf{p_{gaz}}$: pression dans la phase gazeuse en **Pa**,
- $\boldsymbol{\gamma}$: indice adiabatique ($\frac{C_p}{C_v}$).

Du fait de la non-prise en compte de la déperdition thermique au niveau des bulles de cavitation vers la solution, de la conductivité thermique du gaz et de la consommation d'énergie par les réactions chimiques, la température donnée par la relation (I.19) est surestimée [64].

- Avancée par Margulis en 1985, la théorie électrique suggère que les effets induits par la cavitation dans le milieu sont dus à un champ électrique intense. Elle a permis d'expliquer plusieurs observations concernant l'émission de photons lors de la cavitation. En effet, les résultats issus de ce phénomène, appelé sonoluminescence (SL) par Harvey en 1939, sont parfois en contradiction avec la théorie thermique. A titre d'exemple, il est possible d'observer de la SL à faible température de cavitation [46,47,65,66]. Elle suppose que les bulles de cavitation matures se déstabilisent, se déforment et finissent par se désintégrer en fines bulles. Ce processus de fragmentation entraîne la création d'un courant électrique local et une décharge, dont l'intensité peut causer la rupture des liaisons moléculaires et une activité chimique [46,66,67].
- La théorie en lien avec la décharge plasma a été proposée plus récemment par Lepoint et Mullie en 1994 [67]. Elle est également basée sur l'établissement d'un champ électrique intense lors du processus de fragmentation des bulles de cavitation. Par ailleurs, les auteurs supposent que les phénomènes chimiques engendrés par les ultrasons sont comparables à ceux issus de l'effet corona et qu'il y a donc création d'un microplasma au sein des bulles de cavitation [68].
- La théorie supercritique a été suggérée par Hoffmann en 1995 [68]. Elle impute les effets chimiques causés par les ultrasons à la création d'une couche d'eau à l'état supercritique (T_C=647 °C, P_C= 221 bar) au niveau de l'interface des bulles de cavitation lors de leur implosion [69].

Malgré l'existence de diverses théories, la plupart des auteurs se sont fédérés autour de la théorie thermique. Ils considèrent donc qu'en fin de vie, les bulles inertielles implosent violemment et créent des points chauds ("hot spot" theory) assimilables à des microréacteurs, au sein desquels la pression (de l'ordre de 500 atm) et la température (de l'ordre de 5000 K) sont extrêmes pendant un très court laps de temps (de l'ordre de la micro ou de la nanoseconde)

[62,70]. Ces conditions de pression et de température sont à l'origine de plusieurs phénomènes chimiques qui varient en fonction de leur localisation par rapport à la bulle inertielle qui implose. Trois zones réactionnelles peuvent ainsi être identifiées dont deux de haute température, à savoir (i) l'intérieur de la bulle de cavitation, (ii) l'interface liquide-gaz et (iii) le cœur du liquide, comme présenté sur la **Figure I-18** [71,72].

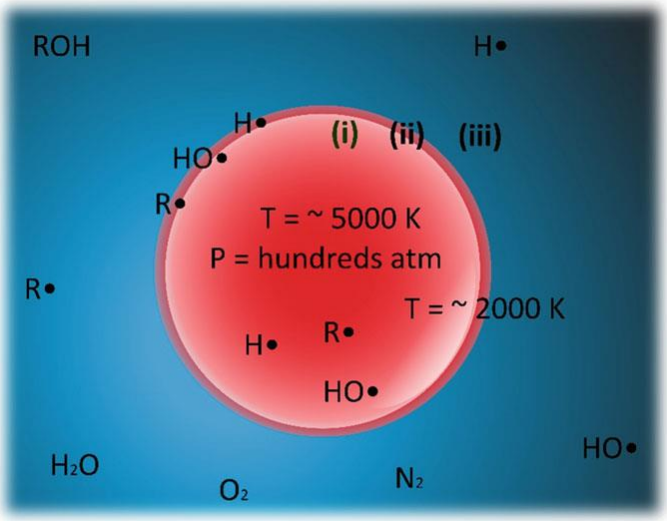


Figure I-18. Les 3 zones réactionnelles d'une bulle de cavitation [64]

A l'intérieur de la bulle de cavitation (**Figure I-18**, zone(i)), les composés volatils et hydrophobes sont majoritairement présents du fait de leurs caractéristiques physico-chimiques. Ce type de composés est alors pyrolysé par la très haute température [72,73] qui règne au sein de la bulle. Dans le cas de la cavitation vapeur inertielle, les molécules d'eau contenues dans la cavité sont clivées en radicaux dits primaires selon diverses réactions, notamment en radicaux hydroxyles (I.21). Instables par nature, ces radicaux se recombinent au cours d'une série de réactions (I.22-I.24) pour former notamment du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) (I.24).

$$H_2O \rightarrow {}^{\bullet}H + {}^{\bullet}OH \qquad (I.21)$$

$${}^{\bullet}H + {}^{\bullet}H \rightarrow H_2 \qquad (I.22)$$

$${}^{\bullet}OH + {}^{\bullet}H \rightarrow H_2O \qquad (I.23)$$

$${}^{\bullet}OH + {}^{\bullet}OH \rightarrow H_2O_2 \qquad (I.24)$$

En solution saturée d'air, le dioxygène, contenu dans les bulles actives, favorise également la formation des radicaux selon les réactions (I.25-29) [32,74,75]. Cependant, le diazote est susceptible de consommer les radicaux formés pour produire des composés indésirables comme HNO_3, HNO_2, NO et NO_2 [76].

$$^{\bullet}H + O_2 \rightarrow {}^{\bullet}OOH \quad (I.25)$$

$$^{\bullet}OOH + {}^{\bullet}OOH \rightarrow H_2O_2 + O_2 \quad (I.26)$$

$$^{\bullet}H + O_2 \rightarrow {}^{\bullet}OH + O \quad (I.27)$$

$$O_2 \rightarrow 2\ O \quad (I.28)$$

$$O + H_2O \rightarrow 2\ {}^{\bullet}OH \quad (I.29)$$

Dans la zone de l'interface gaz-liquide (**Figure I-18**, zone (ii)), les composés hydrophobes et non volatils sont soumis d'une part à l'action des radicaux très réactifs (notamment $^{\bullet}OH$ et $^{\bullet}OOH$) et d'autre part à l'action de la température issue du cœur de la bulle de cavitation. Même si sa valeur n'est pas connue avec précision, elle est estimée être aux alentours de 2000 K. Cet effet combiné a servi par exemple à la production de structures phénoliques oligomères [64].

Enfin, dans le cœur du liquide (**Figure I-18**, zone (iii)), prédominent les composés hydrophiles et peu volatils. Ces composés vont alors être exposés à l'action des radicaux les plus stables, éjectés de la bulle de cavitation. De plus, le peroxyde d'hydrogène, généré lors de la recombinaison des radicaux hydroxyles (équation I.24 et I.26), permet également d'oxyder ce type de composés [28,72].

Par ailleurs, des réactions chimiques entre l'air et l'eau contenus dans les cavités sont à l'origine d'une émission de lumière [11]. Ce phénomène de sonoluminescence (SL) a été découvert accidentellement par Marinesco et Trillat en 1933 [77], alors qu'ils travaillaient sur le développement accéléré de photographies en les plongeant dans une solution sous ultrasons. La SL a permis de mieux comprendre les mécanismes de la cavitation [78]. Actuellement, il existe deux types de sonoluminescence. La SL à bulle unique (SBSL pour Single Bubble Sono Luminescence) est étudiée depuis les années 90 et est caractérisée par une émission de lumière stable et facilement visible dans le noir [79]. Le deuxième type, la SL à multibulles (MBSL pour Multi Bubbles Sono Luminescence) est connu depuis les années 30, et est caractérisé par une faible lumière émise difficilement observable à l'œil nu [11]. L'intensité de la lumière peut être améliorée par ajout de luminol. Ce composé chimique va réagir avec les espèces radicalaires libérées lors de l'implosion pour scintiller en bleu (**Figure I-19**). Cette émission est nommée sonochimiluminescence (SCL). Elle est généralement utilisée pour la localisation des zones de cavitation inertielle [30,80]. Néanmoins, les bulles de cavitation sondées en SCL sont différentes de celles observées en SL. En effet, pour devenir sonoluminescentes, les bulles

doivent atteindre une température bien supérieure de celle nécessaire à l'obtention de l'activité chimique [30,81,82].

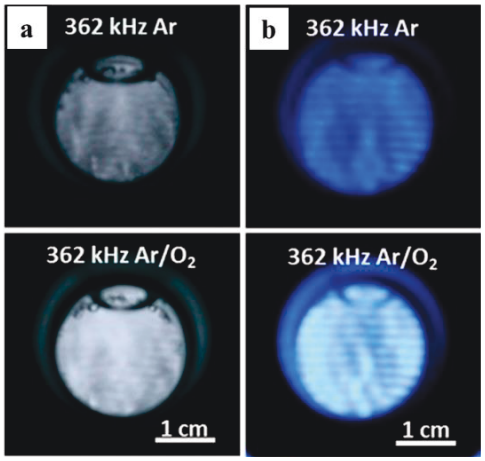


Figure I-19. Intensité lumineuse induite par les ultrasons [83] ; a : sonoluminescence ; b : sonochimiluminescence

Pour mieux comprendre et exploiter les différents phénomènes physico-chimiques précédemment présentés, plusieurs techniques ont été développées. Elles seront détaillées dans la partie suivante.

I.4. Caractérisation de l'activité ultrasonore

Seules les techniques couramment utilisées dans la littérature seront développées dans cette partie. Tout comme les effets induits dont elles dépendent, ces techniques seront classées en termes de caractérisation physique ou en termes de caractérisation chimique.

I.4.1. Caractérisations physiques

Dans la littérature, plusieurs techniques de caractérisation de l'activité ultrasonore via les effets physiques induits dans le milieu irradié sont répertoriées. Les plus connues sont celles qui renseignent sur la puissance ultrasonore, la répartition du champ acoustique ou encore sur l'intensité de la cavitation. Ces techniques sont détaillées dans cette partie. D'autres techniques de caractérisation physique sont moins fréquemment utilisées ou visent un caractère spécifique comme la quantification du transfert de matière par sonde électrochimique, l'appréciation de la qualité décapante des ultrasons (en couvrant des solides par des marqueurs (peinture, métal, etc.) et en suivant leur relargage en solution), la cartographie du champ de vitesse par PIV (Vélocimétrie par Images de Particules) et d'autres techniques optiques [84].

- **Puissance ultrasonore P_{US}** : Lorsqu'un milieu est irradié par les ultrasons, sa température augmente. Cette augmentation est due à l'absorption de l'énergie apportée par les ultrasons, si le milieu est adiabatique, c'est-à-dire isolé de l'extérieur de sorte qu'il n'y ait pas de perte

thermique. Ainsi, la détermination de cette quantité de chaleur revient à déterminer la puissance ultrasonore transmise au milieu irradié. Expérimentalement, cela se fait moyennant une technique dite "calorimétrie" qui consiste à suivre l'évolution de la température du fluide irradié au sein du réacteur au cours du temps et à calculer la puissance cédée au milieu selon l'équation :

$$P_{US\,calo} = m \cdot C_p \cdot \frac{\Delta T}{\Delta t} \qquad (I.31)$$

avec - **m** : masse du milieu irradié en **kg**,

- $\mathbf{C_p}$: capacité calorifique en $\mathbf{J.kg^{-1}.°C^{-1}}$,
- $\frac{\Delta T}{\Delta t}$: vitesse d'augmentation de la température en $\mathbf{°C.s^{-1}}$.

Cette méthode est très couramment utilisée dans la littérature pour sa mise en œuvre aisée, sa fiabilité, son faible coût et sa rapidité [85,86]. En effet, aucune modification du dispositif expérimental n'est nécessaire, une simple sonde de température suffit. Malgré ces avantages, cette technique souffre de plusieurs inconvénients liés soit à la perte d'énergie avec l'extérieur, soit à l'échauffement du transducteur, conduisant à une absorption par le milieu des calories dégagées. Cela fausse donc la mesure de la puissance ultrasonore. Par ailleurs, la puissance ultrasonore mesurée par calorimétrie ne permet pas de quantifier l'énergie induisant le phénomène de cavitation. Selon Vichare *et al.,* ce dernier ne consomme pas plus de 20% de l'énergie fournie au système [87].

- **Pression de radiation** : A l'interface entre deux milieux d'impédance acoustique différente soumis aux ultrasons, une force de pression apparait. Cette force, souvent appelée "pression de radiation", dépend de l'intensité du champ ultrasonore et de sa forme. Dans le cas d'un corps immergé dans un liquide sous irradiation, cette force dépend également de la surface, de la forme et de la composition du corps [11]. L'existence de cette pression a été prouvée par Dovrak en 1876. En 1878, Rayleigh a donné les bases théoriques de ce phénomène [84]. Par la suite, plusieurs travaux ont été réalisés sur ce sujet, dont certains étaient controversés [88]. Ces derniers sont la conséquence d'une confusion liée aux différentes définitions, aux hypothèses erronées et aux simplifications non appropriées de certains facteurs d'influence [89,90]. De surcroit, une grande partie des études sur la pression de radiation sont traitées mathématiquement sans qu'on s'attarde sur les aspects physiques du phénomène [91].

Selon la littérature, deux types de pression de radiation sont définis, la première étant appelée "pression de Rayleigh". Elle traduit la pression de radiation ressentie dans les milieux confinés et elle est accessible à partir de l'équation suivante (I.32) :

$$P_{rad_Rayleigh} = \frac{(1+\gamma)\cdot I_a}{2c} \quad (I.32)$$

avec $\mathbf{I_a}$, c et $\boldsymbol{\gamma}$ qui sont respectivement l'intensité acoustique, la célérité et le coefficient adiabatique ($\gamma = \frac{c_p}{c_v}$).

Le deuxième type de pression de radiation est la "pression de Langevin". Elle correspond à la pression observée dans les systèmes ouverts (I.33). Cette dernière est la plus adaptée aux réacteurs ultrasonores qui sont souvent ouverts à l'air libre.

$$P_{rad_Langevin} = \frac{(1+r_E)\cdot I_a}{c} \quad (I.33)$$

où $\mathbf{r_E}$ est le coefficient de réflexion en énergie.

Expérimentalement, c'est la puissance de radiation qui est mesurée à l'aide de la méthode de la "balance de force de rayonnement" selon la norme (IEC 61161) [92]. Sa valeur est donnée par la relation (I.34) qui est une traduction de la troisième loi de Newton.

$$F_{rad} = \Delta m \cdot g \quad (I.34)$$

avec **Δm** la différence entre la masse d'un flotteur mesurée en présence d'ultrasons et la masse du même flotteur mesurée en absence d'ultrasons (exprimée en **kg**) et **g**, l'accélération de la pesanteur (exprimée en $\mathbf{m.s^{-2}}$).

La mesure de cette force constitue une autre façon de déterminer la puissance acoustique ($P_{US\ rad}$) selon la relation (I.35) [11,92].

$$P_{US\ rad} = c\cdot F_{rad} \quad (I.35)$$

- **<u>Champ acoustique</u> :** Le champ acoustique est généralement déterminé à l'aide d'un hydrophone calibré. Ce dernier est un microphone immersible dans les liquides (**Figure I-20**). Il permet de cartographier le champ ultrasonore d'un réacteur sonochimique, en mesurant la pression acoustique en tout point de ce dernier.

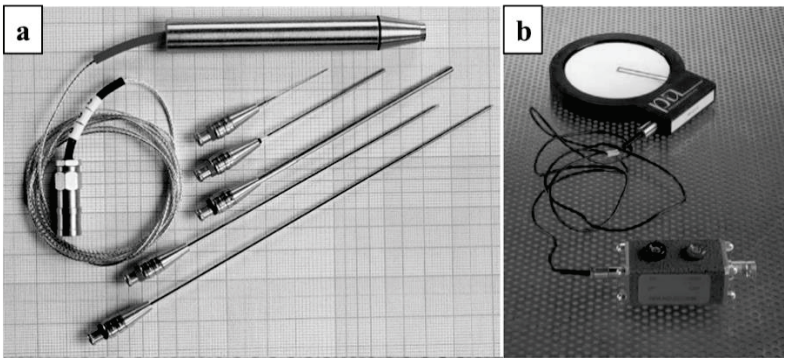


Figure I-20. Exemple de deux types d'hydrophones ; a : hydrophone à aiguille ; b : hydrophone à membrane [93]

Comme illustré sur la **Figure I-20**, il existe deux types d'hydrophones qui sont largement employés, à savoir les hydrophones à membrane et ceux à aiguille. Les hydrophones à aiguille (**Figure I-20.a**) sont plus avantageux, puisqu'ils ont un faible encombrement idéal pour les mesures *in situ* dans des endroits confinés [93]. Leur mesure est d'autant plus précise que la taille du capteur est petite par rapport à la longueur d'onde des ultrasons. A titre d'exemple, un hydrophone aiguille d'un diamètre de 2 mm à une sensibilité stable dans la gamme 10 à 150 kHz [94]. Cette miniaturisation a ses limites, ce qui rend impossible la mesure de champ à très hautes fréquences. Par ailleurs, l'hydrophone est fragile face à la forte intensité des ultrasons et à la cavitation inertielle [11].

- **<u>Détection de la cavitation</u> :** Comme indiqué dans la partie "*Effets chimiques*", lorsque les bulles de cavitation implosent au voisinage d'un solide, elles créent des micro-jets qui viennent percuter et endommager sa surface. Cet effet d'érosion peut être utilisé comme méthode de caractérisation qualitative de la cavitation [95–97]. Simple de mise en œuvre, l'exemple le plus connu est celui du test à la feuille d'aluminium, qui a l'avantage de fournir qualitativement une idée sur l'intensité de la cavitation acoustique ainsi que sur sa localisation (**Figure I-21**).

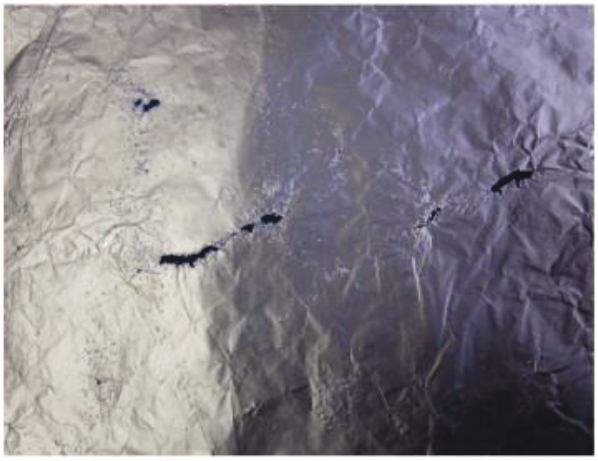


Figure I-21. Exemple de l'érosion d'une feuille d'aluminium dans un bain ultrasonore de 25 kHz pendant 2 min [98]

Pour avoir une mesure quantitative, il est possible de mesurer la masse de solide perdue au cours de l'irradiation. Dans certains cas rapportés dans la littérature, la quantité perdue est très faible, de l'ordre de 400 $mg.h^{-1}$ [95].

I.4.2. Caractérisations chimiques

Les phénomènes chimiques, observés lors de la cavitation inertielle (ou active), constituent un bon moyen d'étudier ce processus. Cela a donné naissance à plusieurs techniques de caractérisation. Ces méthodes héritées de la radiochimie, s'accordent toutes sur le fait que l'appréciation de l'activité chimique passe par la quantification indirecte des radicaux formés lors de la cavitation inertielle [99–103]. Pour atteindre cet objectif, les méthodes les plus fréquemment utilisées font appel à un indicateur chimique, qui s'oxyde et donne naissance à un ou des produits facilement analysables. Parmi ces indicateurs chimiques, citons l'iodure de potassium [104], l'ion ferreux (Fe^{2+}) [105] ou l'acide téréphtalique [106]. Ces techniques seront détaillées par la suite. Néanmoins, il existe d'autres techniques moins populaires, notamment le piégeage de spin utilisé par Makino *et al.,* en 1982 pour prouver l'existence de radicaux hydroxyles $^{\bullet}OH$ et hydrogènes $^{\bullet}H$, libérés lors de la sonolyse de l'eau [100] et qui demande des équipements de pointe, dans ce cas un spectromètre à résonance paramagnétique électronique. Citons également l'oxydation de l'acide salicylique, ou bien l'oxydation de l'hydrure de titane Ti(IV) [107].

I.4.2.1. Dosimétrie de l'iodure de potassium

Grâce à la simplicité de sa mise en œuvre et sa fiabilité, cette technique est la plus utilisée pour la caractérisation de l'activité chimique des ultrasons. Comme évoqué précédemment, les radicaux libérés lors de la sonolyse de l'eau, principalement le radical hydroxyle $^{\bullet}OH$, oxydent l'ion iodure (I^-) selon la réaction (I.36) en diiodure (I_2), qui réagit selon la réaction (I.37) avec I^- en excès pour donner l'ion I_3^-.

$$2\ ^{\bullet}OH + 2I^- \rightarrow I_2 + 2\ OH^- \qquad (I.36)$$

$$I_2 + I^- \rightleftarrows I_3^- \qquad (I.37)$$

La molécule de I_2 formée peut aussi réagir avec le radical $^{\bullet}H$ issu de la sonolyse de l'eau selon la réaction (I.38) réduisant ainsi le rendement de formation de I_3^-. Cette réaction est cependant négligeable du fait de la conversion du $^{\bullet}H$ en H_2, H_2O et $^{\bullet}OH$ [15,108].

$$^{\bullet}H + I_2 \rightarrow {}^{\bullet}I + HI \qquad (I.38)$$

En solution acide, l'oxygène dissous en solution peut oxyder l'iodure selon la réaction (I.39). Pour cette raison, Iida *et al.,* (2005) préconisent de travailler avec un pH compris entre 4 et 7 [102]. A contrario, en solution basique, une éventuelle réaction (I.40) entre le triiodure et le peroxyde d'hydrogène peut avoir lieu [109].

$$2H^+ + 2I^- + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow I_2 + H_2O \quad (I.39)$$

$$H_2O_2 + I_3^- \rightarrow 3I^- + O_2 + 2H^+ \quad (I.40)$$

L'iodure peut aussi réagir très lentement avec le peroxyde d'hydrogène issu de la recombinaison des radicaux hydroxyles selon la réaction (I.41). Cette réaction est catalysée par l'ajout de molybdate [110]. Cela permet ainsi de déterminer en même temps la quantité de radicaux hydroxyles et de peroxyde d'hydrogène.

$$H_2O_2 + 2I^- + 2H^+ \rightarrow I_2 + 2\ H_2O \quad (I.41)$$

En plus du pH, la dosimétrie du KI est sensible à la variation de la concentration en iodure et la puissance ultrasonore. Merouani *et al.* ont observé une hausse de la vitesse de formation du triiodure avec l'augmentation de la concentration jusqu'à un certain seuil (1 M), où un palier était atteint. Cette amélioration est la conséquence d'un changement dans les conditions de l'implosion des bulles de cavitation, induit par la modification des propriétés physiques du liquide. En effet, selon les auteurs l'augmentation de la concentration en iodure de potassium entraîne une hausse de la tension de surface et de la force ionique dans la phase aqueuse, ainsi qu'une réduction de la pression de vapeur. Ceci permet d'avoir une cavitation plus violente qui favorise l'oxydation du KI. Concernant l'influence de la puissance ultrasonore sur la vitesse de formation du I_3^-, Merouani *et al.* ont noté aussi une amélioration de la cinétique causée par l'augmentation du nombre des bulles de cavitation actives [109]. A contrario, selon les auteurs, la dosimétrie du KI est peu sensible à la variation de la température, puisqu'ils ont constaté une faible diminution de la production de triiodure avec l'augmentation de la température. De même, le volume réactionnel a très peu d'effet pour une même densité de puissance [86,109].

I.4.2.2. Dosimétrie de Fricke

En solution acide, le fer II (Fe^{2+}) est oxydé en fer III (Fe^{3+}) par les radicaux hydroxyles (I.42) et le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 (I.43) [102,105,108,111].

$$^{\bullet}OH + Fe^{2+} + H^+ \rightarrow H_2O + Fe^{3+} \quad (I.42)$$

$$H_2O_2 + Fe^{2+} + H^+ \rightarrow H_2O + Fe^{3+} + {}^{\bullet}OH \quad (I.43)$$

En présence d'oxygène, les radicaux $^{\bullet}H$ sont convertis en radicaux $^{\bullet}OOH$ selon la réaction (I.44). En milieu acide, ces radicaux oxyderont à leur tour Fe^{2+} en Fe^{3+} (I.45).

$$^{\bullet}H + O_2 \rightarrow {}^{\bullet}OOH \quad (I.44)$$

$$^{\bullet}OOH + Fe^{2+} + H^{+} \rightarrow H_2O_2 + Fe^{3+} \quad (I.45)$$

Il est ainsi évident que la détermination de la quantité du Fe^{3+} n'est pas une mesure directe des radicaux hydroxyles, mais elle renseigne plutôt sur l'activité radicalaire globale, due aux radicaux $^{\bullet}OH$ et $^{\bullet}OOH$ et à H_2O_2.

La dosimétrie de Fricke est principalement affectée par la puissance ultrasonore et la température du milieu, et dans une moindre mesure, par le volume pour une même puissance volumique [86,102,109].

I.4.2.3. Dosimétrie de l'acide téréphtalique

En solution neutre (pH=7,4), l'acide téréphtalique (TA) est converti par les radicaux hydroxyles en acide 2-hydroxytérephtalique (HTA) qui a la particularité d'être hautement fluorescent. Le mécanisme complexe de cette opération a été élucidé par Fang *et al.,* en 1996 [112]. Le schéma réactionnel simplifié (**Figure I-22**) montre deux étapes, la seconde étant lente. Cette dernière peut être catalysée par l'ajout de $IrCl_6^-$ qui induit une augmentation de l'activité de deux ou trois ordres de grandeur [102,111].

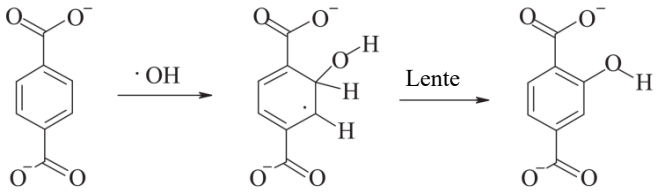


Figure I-22. Mécanisme simplifié de l'oxydation de l'acide téréphtalique [102]

Comme pour les autres techniques dosimétriques, la dosimétrie de l'acide téréphtalique est influencée favorablement par la puissance ultrasonore et le temps de réaction. Cependant, l'augmentation de la température induit une diminution de l'intensité fluorescente mesurée [102,113].

I.4.2.4. Comparaison entre les différentes techniques dosimétriques

Toutes les techniques présentées précédemment ont le même objectif qui est la quantification de l'activité chimique des ultrasons via les effets des radicaux générés lors de l'implosion de la

bulle de cavitation. Cependant, les espèces radicalaires mesurées ne sont pas toujours les mêmes comme en atteste le **Tableau I-3**. Ainsi, cela rend complémentaires ces différentes techniques.

Tableau I-3. Principales caractéristiques des techniques dosimétriques

Technique	Composés initiaux	Composés dosés	pH du milieu	Espèces oxydantes en jeu	Méthode analytique
Iodométrie	I^-	I_3^-	4-7	$^{\bullet}OH$ et H_2O_2 (lente)	Spectrophotométrie λ = 355 nm
Dosimétrie de Fricke	Fe^{2+}	Fe^{3+}	Acide	$^{\bullet}OH$, $^{\bullet}OOH$ et H_2O_2	Spectrophotométrie λ = 304 nm
Dosimétrie de l'acide téréphtalique	TA	HTA	Neutre	$^{\bullet}OH$	Spectrofluorométrie λ_{ex}=310 nm ; λ_{em}=427 nm

Iida *et al.* ont fait un travail remarquable sur la comparaison des principales techniques de dosimétrie de l'activité sonochimique en 2005 [102]. Ils ont montré que les échantillons issus de la dosimétrie du KI et celle de l'acide téréphtalique étaient stables dans le temps, tandis que les échantillons issus de la dosimétrie de Fricke avaient une absorbance qui augmentait un peu dans le temps. Ils ont aussi montré que la dosimétrie par l'acide téréphtalique est la technique la plus sensible à la variation de la quantité de radicaux [86,102,105,114].

I.5. Applications des ultrasons

Depuis plus d'un siècle, l'utilisation des ultrasons n'a cessé d'augmenter et de gagner plusieurs domaines, très diversifiés (**Figure I-23**). Citons par exemple le domaine militaire pour lequel le sonar, équipement de détection des sous-marins, a permis le développement de toute une panoplie de techniques de contrôle non destructif. Ces techniques ultrasonores se sont ainsi étendues au domaine médical, où une telle technologie a permis à la fois le développement d'équipements d'imagerie médicale (2-10 MHz) et thérapeutique (20-50 kHz). Dans le domaine géologique et géographique, les ultrasons ont permis la cartographie des sols et des fonds marins, et ils ont aussi été employés dans la prospection pétrolière et minière [115–117].

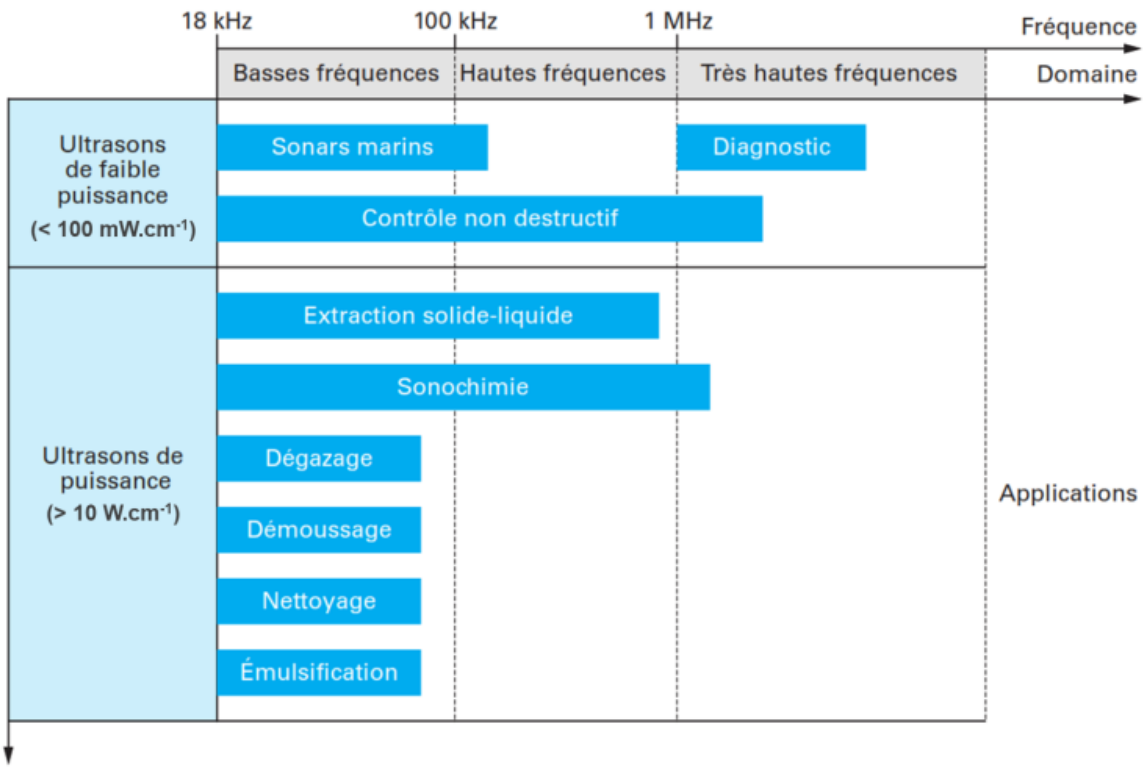


Figure I-23. Exemple d'applications des ultrasons [118]

Enfin, le domaine qui a tiré le plus d'avantages de cette technologie est celui de l'industrie. Par exemple, les ultrasons ont été utilisés dans le nettoyage et la décontamination de surface [119], la soudure thermoplastique [120], la découpe de précision et bien d'autres procédés [6]. Enfin, le développement du matériel ultrasonore a permis l'émergence et la mise en place d'une nouvelle discipline, la sonochimie [11,63].

Le point fort de cette discipline est qu'elle permet de lever certains verrous rencontrés en milieu hétérogène. A titre d'exemple, l'application des ultrasons permet d'améliorer l'extraction des principes actifs à température ambiante avec moins de solvant toxique [121,122], ou la synthèse de nanoparticules à température douce avec un meilleur contrôle de la taille et la surface des solides formés [123]. Cependant, la question reste posée de savoir comment est impactée l'activité ultrasonore dans un tel milieu.

II. Les ultrasons en milieu hétérogène

Pour essayer de répondre à l'interrogation concernant l'impact de l'hétérogénéité du milieu irradié sur l'activité sonochimique, les origines de la sonochimie et les principales applications seront présentées dans un premier temps. Par la suite, l'influence de solides divisés sur les ultrasons sera abordée. Enfin, une synthèse des différentes recherches sur l'influence d'un tel milieu sur l'activité sonochimique sera présentée.

II.1. Origine de la sonochimie et ses applications

II.1.1. Origine de la sonochimie

La sonochimie est une branche de la chimie qui utilise les effets physico-chimiques induits par les ultrasons via le phénomène de cavitation pour améliorer des processus chimiques [124]. Historiquement, les premiers travaux sur la sonochimie sont ceux de Wood et Loomis qui étudièrent en 1927 les effets physiques et biologiques des ultrasons [59]. Cependant, le terme de sonochimie n'est apparu qu'un peu plus tard, avec les travaux de Weissler de 1953 sur les effets chimiques engendrés par les ultrasons [125]. En 1964, El'piner publie le premier ouvrage sur cette discipline en russe, qui est traduit par la suite par Sinclar [126]. Depuis cette époque, de nombreux autres livres et articles ont été publiés. Parmi ceux-ci, citons ceux de T.J. Mason et de ses collaborateurs [6,84,108] qui sont considérés comme références. Cet auteur a été l'un des fondateurs du journal spécialisé en ultrasons/sonochimie "Ultrasonics Sonochemistry" en 1994. Il a aussi participé à la mise en place de la société européenne de sonochimie (ESS) en 1990. En 1998, J.-L. Luche a introduit la notion de vraie et de fausse sonochimie pour distinguer l'amélioration de processus due aux effets chimiques et celle due aux effets physiques [17]. Selon lui, la "vraie sonochimie" correspond à la voie radicalaire décrite dans la partie (I.3.2) qui est souvent observée en milieu homogène. Le second type, "fausse sonochimie", est observé en milieu hétérogène où des micro-jets et ondes de choc sont créés. Ces derniers sont à l'origine de l'activation de la surface de certains solides et l'amélioration des mélanges, induisant ainsi un effet chimique. Il faut savoir que dans un tel milieu chargé en particules, il y a aussi de la "vraie sonochimie". En effet, Ando *et al.* ont observé un changement du chemin réactionnel en milieu hétérogène sous l'action des ultrasons qui ne peut pas être expliqué que par les effets physiques [127].

De nombreux paramètres peuvent affecter l'activité sonochimique. Cependant, peu d'entre eux ont des effets quantifiables. Ils sont liés, soit aux conditions de sonication (puissance, fréquence

et conception du réacteur), soit aux caractéristiques de la solution irradiée (propriétés physico-chimiques et type de gaz dissous).

- **<u>La puissance</u>** : l'activité sonochimique est étroitement liée à ce paramètre. C'est lui qui déclenche le phénomène de cavitation lorsque sa valeur dépasse un certain seuil. Généralement, l'activité sonochimique est proportionnelle à la puissance dont l'augmentation induit un décuplement du nombre de bulles actives [128]. Brotchie *et al.* ont reporté aussi qu'une intensification des ultrasons entraîne une augmentation de la taille de bulles jusqu'à un plateau [42]. Cependant, une élévation de la puissance peut s'avérer fatale pour un équipement ultrasonore. Elle induit également dans le milieu une agitation intense qui perturbe la transmission des ultrasons ainsi que la cavitation [19].
- **<u>La fréquence</u>** : ce facteur a un impact important sur l'activité sonochimique. A lui seul, ce paramètre peut contrôler les effets physico-chimiques des ultrasons. En effet, l'augmentation de la fréquence entraîne une réduction de la durée des phases de raréfaction et de compression. Les bulles n'ont plus le temps de grossir et leur implosion a moins d'effet physique. Par ailleurs, le phénomène d'atténuation des ultrasons est plus intense à haute fréquence. En parallèle, l'augmentation de la fréquence conduit à des effets chimiques majeurs. En accélérant de cycle de vie et en augmentant leur nombre, les bulles libèrent davantage de radicaux. Cet effet bénéfique est cependant limité, car au-delà d'une certaine fréquence (de l'ordre du MHz), la durée de vie d'une bulle est si faible qu'elle ne peut plus emmagasiner assez de matière pour produire les radicaux [129]. Pour cela, dans la littérature, il est évoqué l'existence d'un intervalle de fréquence pour lequel la sonochimie est optimale. Selon Koda *et al*., la fréquence idéale pour avoir de l'activité sonochimique est comprise entre 300 et 500 kHz [86] alors que pour Keck *et al*., elle est plutôt située entre 400 et 600 kHz [130].
- **<u>La conception du réacteur</u>** : la forme de la cuve du réacteur, son volume, le type de transducteur, sa surface active et sa position influent sur la répartition de la cavitation et sur l'amélioration de la sonochimie. Par exemple, il a été démontré par Nanzai et *al.,* en 2009, qu'une augmentation du diamètre de la cuve du réacteur ultrasonore, pour une même hauteur de liquide, entraînait une hausse de l'activité sonochimique et que pour un dispositif ultrasonore donné, il y a un diamètre de cuve optimal pour avoir la meilleure activité [131]. De même, pour la hauteur du liquide irradié, Laborde *et al.* ont noté une hausse de la cavitation quand la hauteur du liquide était égale à un multiple impair du quart de la longueur d'onde. A cette hauteur, l'interface du liquide coïncide avec les ventres des ondes,

ce qui favorise la formation d'ondes stationnaires responsables de l'amélioration de la cavitation [132]. Par ailleurs, pour une fréquence donnée, Asakura *et al.* ont montré l'existence d'une hauteur optimale. Il est possible d'améliorer la sonochimie à faible fréquence et d'avoir la même efficacité sonochimique que les ultrasons de haute fréquence [133].

- **Les gaz dissous** : le type de gaz dissous dans un liquide irradié a une influence sur l'intensité de l'implosion des bulles de cavitation, ainsi que sur la quantité de radicaux générés. En effet, comme évoqué dans la partie "*Effets chimiques*", les conditions extrêmes de température et de pression, caractéristiques d'une cavitation active, dépendent du coefficient adiabatique ($\gamma = \frac{c_p}{c_v}$) de la phase gazeuse contenue dans la bulle de cavitation (équation : I.19 et I.20). Plus ce ratio est important, plus la pression et la température sont élevées. Typiquement, sous argon ($\gamma = 1,66$), la température et la pression atteintes au sein des bulles à leur implosion seront plus importantes que celles en présence de diazote (N_2) ($\gamma = 1,44$). Par ailleurs, certains gaz dissous peuvent soit capter des radicaux (c'est le cas du N_2), soit jouer le rôle d'auxiliaire pour la formation de radicaux (c'est le cas du dioxygène qui contribue à la formation du radical superoxyde $^{\bullet}OOH$) [134].
- **Les propriétés physico-chimiques** : les principales propriétés du solvant influençant l'activité sonochimique sont la pression de la vapeur, la viscosité et la tension de surface. En règle générale, lorsque la pression de vapeur d'un liquide croît, l'activité sonochimique décroît. Cela est dû à une augmentation de la quantité de vapeur contenue dans les bulles de cavitation, ce qui rend leur implosion moins violente comme le prédit l'équation de la température (I.19 partie "*Effets chimiques*"). Néanmoins, le seuil de cavitation est réduit avec la hausse de la pression de vapeur. Ceci entraîne une augmentation de la population des bulles de cavitation, laissant ainsi présager l'existence d'une pression de vapeur optimale pour la sonochimie. Une hausse de la viscosité du liquide engendre à la fois une augmentation du seuil de cavitation et une atténuation des ultrasons [6,135]. Enfin, l'effet de la tension de surface est plus difficile à appréhender. En effet, une faible tension de surface favorise la nucléation de bulles de cavitation comme le prévoit l'équation de la pression critique (I.16 partie "*Nucléation - Génération des bulles de cavitation*") [129]. Toutefois, les travaux de Plesset sur l'effet d'érosion de la cavitation en liquide non aqueux ont montré que la violence de l'implosion croît lorsque la tension de surface est élevée [136].

- **<u>Paramètres opératoires</u>** : quant aux paramètres opératoires, principalement la température et la pression, ils impactent également l'activité ultrasonore. Ainsi l'activité sonochimique est fortement réduite dès que la valeur de la température dépasse un certain seuil. Cette réduction s'explique entre autres par une augmentation de la pression de vapeur et une hausse de la quantité de gaz à l'intérieur des bulles, qui modifie l'implosion. De même, la pression influence l'activité ultrasonore en modifiant le seuil de cavitation qui dans certaines conditions évolue linéairement en fonction de cette dernière [137]. Par ailleurs, l'augmentation de la pression est susceptible de rendre la cavitation plus violente avec des ondes de choc et de la sonoluminescence plus intense [138].

II.1.2. Applications

Considérée comme une curiosité à ses débuts, la sonochimie est aujourd'hui une discipline à part entière. Elle a pour objectif l'amélioration et l'optimisation de procédés chimiques en exploitant les effets physiques et chimiques des ultrasons. C'est pourquoi de nombreuses applications ont vu le jour, particulièrement en milieu hétérogène. Parmi ces applications, il est possible de citer la synthèse de nanomatériaux, la sono-cristallisation, l'extraction solide-liquide, la séparation et la sono-catalyse en milieu hétérogène.

- **<u>La synthèse de nanomatériaux</u>** : les effets induits par les ultrasons de puissance sont une aubaine pour la préparation et la modification des nanoparticules. Ils permettent la synthèse des nanomatériaux de morphologie, structure et composition contrôlées dans des conditions douces [123].

  En prenant l'exemple des nanomatériaux métalliques, plusieurs méthodes sont envisageables pour leur production. En effet, en 1987, Gutiérrez *et al.* ont démontré qu'il est possible de synthétiser des nanoparticules de thallium colloïdal sous ultrasons de 1 MHz. Le mécanisme de cette synthèse se base sur la réduction des ions thallium (Tl^+) par des radicaux ($^{\bullet}H$) libérés lors de la cavitation [139]. Une autre méthode consiste à pyrolyser, au sein des bulles actives, les solutions de précurseurs pour former des nanomatériaux. Les travaux de Okitsu *et al.* sont un bon exemple de ce processus. Ces auteurs ont réussi à produire des nano-tiges d'or de diamètre inférieur à 50 nm en irradiant une solution aqueuse d'or à 200 kHz [140]. Enfin, des nanométaux peuvent être aussi produits en exploitant les effets physiques induits par la cavitation, micro-jets, micro-écoulements et ondes de choc. Cette méthode est considérée comme étant la plus simple, puisqu'elle consiste à irradier une suspension pour produire les nanoparticules. Viculis *et al.* ont montré que l'irradiation d'une suspension de nanoplaquettes de graphite exfolié entraîne la formation de nanotubes de

carbone par enroulement de ces dernières. Le diamètre moyen de ces nanotubes est de l'ordre de 40 nm [141].

- **La sono-cristallisation** : elle correspond au processus de cristallisation induit par les ultrasons et possède plusieurs atouts par rapport à la cristallisation classique [142,143]. Elle affecte le polymorphisme des cristaux en promouvant les formes les plus thermodynamiquement favorables au lieu de celles cinétiquement favorables. Historiquement, les premières traces de ce type de cristallisation remontent à 1927 avec Richards et Loomis sur l'utilisation des ultrasons de haute fréquence (200 - 500 kHz) afin d'initier le processus de cristallisation [144]. Au fil des ans, la sono-cristallisation a gagné en notoriété. Aujourd'hui, elle est couramment employée dans l'élaboration de cristaux pour l'industrie chimique [145] et pharmaceutique [146].

  Par ailleurs, la sono-cristallisation tire profit des conditions extrêmes de température et de pression, ainsi que des forces de cisaillement engendrées par les bulles de cavitation. En effet, en appliquant des ultrasons de basse fréquence (20 kHz) au procédé de synthèse de la roxithromycine par cristallisation anti-solvant, Guo *et al.* ont noté une diminution du temps d'induction qui correspond à la durée entre la sursaturation et la formation des cristaux. Ils ont aussi constaté une réduction de la zone de sursaturation (également appelée zone métastable, où la vitesse de nucléation est négligeable). Cela leur a permis de conclure que, sous ultrasons, les solutions sursaturées sont instables. Ces effets induits par les ondes sonores sur le temps d'induction et la zone métastable entraînent une augmentation de la cinétique de nucléation [147].

- **L'extraction assistée par ultrasons** : l'utilisation des ultrasons pour extraire des composés à forte valeur ajoutée a plusieurs avantages. En effet, les ultrasons permettent d'améliorer le rendement d'extraction, d'augmenter sa cinétique, de réduire la quantité de solvants organiques utilisés et de travailler en solution aqueuse [121,122,148,149]. Par exemple, en 2008, Zhang *et al*. ont constaté une amélioration de l'extraction de l'huile de lin sous irradiation ultrasonore à 20 kHz. Ils ont aussi noté une réduction du temps d'extraction qui passe de 180 min pour l'extraction par macération à 30 min pour l'extraction sous ultrasons et une augmentation du rendement qui atteint 83% à 30°C [150]. En 2010, en travaillant sur l'extraction de polyphénol à partir des épluchures d'orange assistée par des ultrasons de 25 kHz, Khan *et al*. ont observé eux aussi une accélération de l'extraction avec une amélioration du rendement [151]. Ces avantages sont principalement dus à l'implosion asymétrique des bulles de cavitation au voisinage des cellules, ce qui entraîne leur destruction, en favorisant ainsi leur hydratation et la pénétration du solvant. En outre, le

brassage créé par les ultrasons améliore le transfert de matière de l'intérieur de la matrice vers le solvant [11].

- **<u>Les procédés séparatifs</u>** : les opérations de filtration sont souvent perturbées par le phénomène de colmatage, qui réduit la quantité de perméat récolté [152,153]. Les méthodes classiquement employées, pour résoudre ce problème, consistent à nettoyer le média filtrant hydrauliquement, mécaniquement, chimiquement ou électriquement. Or ces techniques nécessitent l'arrêt de l'opération de filtration. Pour cela, les ultrasons ont été utilisés comme une alternative à ces méthodes de traitement. L'intérêt de l'utilisation des ultrasons dans la filtration a fait l'objet de plusieurs études. En effet, Okahata et Noguchi ont noté que la vitesse de transfert d'une solution de NaCl au travers d'une capsule filtrante en nylon est affectée par l'utilisation des ultrasons de 20 kHz [154]. En 2004, en utilisant des ultrasons de basse fréquence (50 kHz) pour le nettoyage des membranes filtrantes dans l'industrie laitière, Muthukumaran *et al.* ont constaté une amélioration du flux de perméat tout en gardant l'intégrité du média filtrant. Les mêmes résultats ont été rapportés par Jin et ses collègues dans leurs travaux sur l'ultrafiltration du lait écrémé sous ultrasons (20 kHz) en 2014 et ceux sur l'ultrafiltration des nanoparticules de cellulose et de l'amidon en 2015 [155,156].

  Généralement, ces effets bénéfiques des ultrasons résultent de deux mécanismes [157]. Le premier relève de l'implosion asymétrique des bulles de cavitation au voisinage de la membrane qui vient déstabiliser la couche limite qui se forme et repousse ainsi l'échéance du colmatage. Le second mécanisme est en lien avec la présence de micro-écoulement qui réduit localement la concentration du soluté au voisinage de la membrane filtrante [11]

- **<u>L'activation catalytique sous ultrasons</u>** : de nombreux travaux ont fait part des avantages du couplage procédé catalytique et ultrasons [158–163]. A titre d'exemple, Suslick *et al.* ont indiqué que l'irradiation ultrasonore (20 kHz) de poudre de nickel (Ni) a augmenté sa réactivité. Cette amélioration de l'activité catalytique du Ni est due selon les auteurs à une modification de l'agrégation des particules, de la morphologie de la surface et celle de l'épaisseur de la couche d'oxyde [161]. Plus récemment, les travaux de Dehghan *et al*. sur l'élimination catalytique (nanocomposite de $ZnO@Fe_3O_4$) de l'amoxicilline sous ultrasons de 20 kHz [164], ou ceux de Khataee *et al*. sur la dégradation catalytique (nanoparticule de séléniure de cadmium dopé au dysprosium) de l'anazolène de sodium sous ultrasons de 36 kHz [165], ont montré une amélioration du processus d'élimination des contaminants.

  Ces avantages de la sono-catalyse sont induits par la cavitation acoustique qui donne naissance à des espèces radicalaires qui sont plus difficilement produites par photocatalyse.

En implosant, les bulles créent les conditions d'autoclave à l'échelle microscopique [124]. Par ailleurs, le transfert de matière est également amélioré par les phénomènes physiques observés lors de l'implosion, comme les micro-courants, les micro-jets qui activent efficacement la surface des catalyseurs et permettent leur dispersion et leur fragmentation. Tous ces phénomènes participent à l'augmentation de la surface réactionnelle [163].

Il ne faut pas oublier que les ultrasons sont également utilisés dans l'émulsification [166], la stérilisation [167] ou encore la sonoélectrochimie [168–170].

II.2. Impact de l'hétérogénéité sur l'activité ultrasonore

L'introduction d'hétérogénéité dans un milieu irradié induit une modification du comportement des ultrasons. En effet, la présence de solides divisés modifie l'interaction des ondes avec leur milieu. D'autre part, elle impacte le cycle de vie des bulles de cavitation.

II.2.1. Interaction onde-milieu hétérogène

La présence de solides divisés constitue un obstacle à la propagation des ultrasons. Cela se traduit par une augmentation de l'atténuation des ultrasons. En effet, plusieurs travaux, comme ceux de Urick (1948) ou de Harker et Temple (1988), ont montré que cette atténuation est d'autant plus accentuée que le milieu est chargé en particules (fraction volumique comprise entre 0 et 50 %) [171–174]. En étudiant l'absorption des ultrasons dans une suspension de particules non sphériques (sable et kaolin), Urick a conclu que cette absorption est principalement due aux forces de frottement entre les particules et le liquide [172]. Quant à Harker et Temple dans leur étude sur l'atténuation des ultrasons, ils ont démontré une dépendance de l'atténuation des ultrasons vis-à-vis de la fraction volumique, mais également du diamètre du solide en suspension [171]. Par ailleurs, la différence d'impédance entre les particules et le liquide est responsable de la réflexion de l'onde. Ce phénomène est souvent mis à profit pour la prospection des fonds marins [175–177].

II.2.2. Cycle de vie des bulles de cavitation en milieu hétérogène

Lors du processus de cavitation, les particules qui ensemencent le liquide irradié sont capables de modifier les mécanismes rencontrés tout au long de la vie de ces bulles formées.

- **Etape de nucléation** : les solides divisés favorisent la cavitation, en jouant le rôle de site de nucléation, où les bulles se forment au niveau de leur porosité [5,28,178]. L'amélioration de la cavitation est d'autant plus importante que les particules sont rugueuses et hydrophobes [178].

Comme schématisé sur la **Figure I-24**, il y a toujours des poches de gaz stables à l'intérieur des porosités.

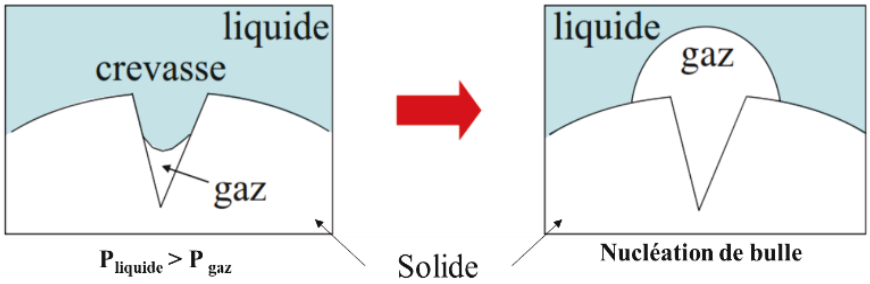


Figure I-24. Nucléation de bulle au niveau d'une crevasse [28]

Sous irradiation ultrasonore, ces poches de gaz se dilatent, au cours de la phase de dépression et se remplissent du gaz dissous dans la solution. Cependant, pendant la phase de compression, les poches de gaz se compriment et une partie du gaz diffuse vers la solution. La quantité de gaz qui diffuse à l'intérieur des poches est plus importante que celle qui en sort, d'une part à cause de la différence de surface d'échange qui est plus grande en phase de dépression et plus petite en phase de compression, et d'autre part à cause de l'augmentation de l'épaisseur de la couche limite pendant la phase de compression. Ces poches de gaz ne cessent de grossir au fur et à mesure de l'irradiation et finissent par se détacher du solide, formant ainsi une bulle [28].

- **Etape de croissance** : à ce stade, la présence de particules peut gêner la croissance des bulles de cavitation, puisque les fines particules sont susceptibles d'occuper les ventres des ondes, zone de maturation des bulles de cavitation. En effet, comme l'a illustré Mitome sur la **Figure I-25**, après l'étape de nucléation, les bulles de cavitation se positionnent au niveau des ventres de l'onde pour croître et imploser sous l'influence de la fluctuation de la pression. Or l'auteur a rapporté que les particules légères et «molles», c'est-à-dire de faible densité et compressibles, se positionnent aussi sous l'effet de la force de Bjerknes dans ces zones de maturation. Ceci peut ainsi créer une concurrence sur ces lieux d'activation [35].

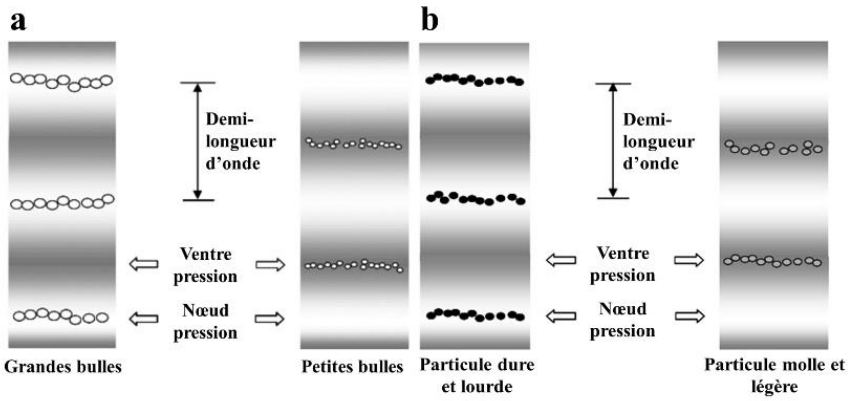


Figure I-25. Répartition des bulles de cavitation et des particules dans le cas d'une onde stationnaire [35]

- **<u>Etape d'implosion</u>** : dans un milieu hétérogène, les bulles de cavitation ont tendance à imploser d'une manière non symétrique [179]. Comme illustré par la **Figure I-26**, une telle asymétrie entraîne une accélération vers l'intérieur de la portion de la surface de la bulle qui est opposée au solide. Ceci induit la formation d'un micro-jet de haute vitesse qui pénètre dans la bulle et endommage la surface du solide [57,178,180]. Ce comportement n'est pas limité qu'aux surfaces étendues, mais il est aussi observé en présence d'obstacles de faible taille [181].

Figure I-26. Formation de micro-jet lors de l'implosion d'une bulle de cavitation ($Ø_{max\ bulle} \approx 2$ mm) oscillante dans un champ acoustique de 60 Hz [182]

Par ailleurs, Bai *et al.,* en étudiant la cavitation au voisinage d'une surface rigide, ont constaté que le processus d'implosion se fait en deux cycles acoustiques (**Figure I-27**). Dans le premier cycle, la bulle de cavitation sphérique implose en créant des micro-jets et ensuite, elle rebondit et grandit en bulle toroïdale (ou en deux bulles individuelles) tout en restant collée sur le solide. Finalement, cette bulle implose au cours du deuxième cycle en libérant une onde de choc et finit par grandir en bulle sphérique qui subira les mêmes étapes [183].

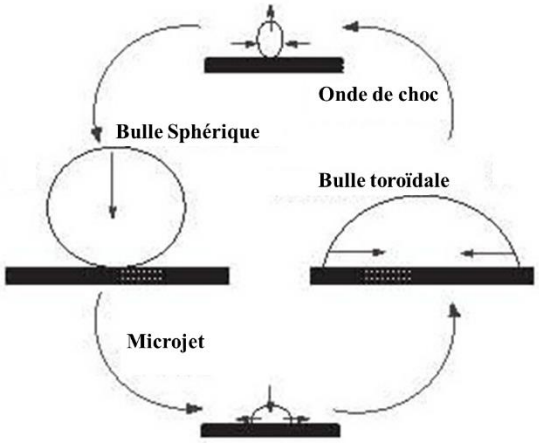


Figure I-27. Modèle d'implosion et de rebond d'une bulle de cavitation au voisinage d'une surface solide en deux cycles acoustiques [183]

Malgré des effets physiques avérés de l'implosion asymétrique [45,57,161,180], il existe encore des zones d'ombre quant aux effets chimiques apportés par ce type d'implosion. En effet, lorsqu'on évoque l'implosion des bulles actives ou inertielles, on fait toujours allusion à l'implosion sphérique de Rayleigh qui engendre des conditions extrêmes de température et de pression [11,24,44,72]. Les améliorations chimiques induites par l'implosion asymétrique, sont généralement considérées comme la conséquence de la hausse du transfert de matière et de l'augmentation de la surface active. Ces derniers viennent ainsi pallier la faible intensité de ce type d'implosion non symétrique [41,64,184,185]. Néanmoins, plusieurs travaux et en particulier en sonoluminescence, ont mis en évidence une amélioration de l'activité sonochimique induite par l'implosion asymétrique des bulles de cavitation, qui permettrait d'alimenter le noyau de ces bulles par des microgouttes de liquide [186–190]. A titre d'exemple, ce modèle d'injection de microgouttelettes est à l'origine de l'excitation du sodium qui ne peut se faire qu'à l'intérieur de la bulle de cavitation, où sont ressenties les conditions extrêmes de température et de pression [189].

II.3. Influence des solides divisés sur l'activité sonochimique dans la littérature

Aujourd'hui, l'utilisation de la sonochimie en milieu hétérogène suscite un engouement pour ses applications. Cependant, peu de travaux fondamentaux ont été menés pour comprendre l'influence d'un tel milieu sur l'activité sonochimique. Il faut noter que la majorité de ces travaux a été menée uniquement en se basant sur des ultrasons de basse fréquence.

Dans ce cadre, en 2001, Sekiguchi et Saita, ont étudié l'impact de l'ajout de particules d'alumine (Al_2O_3) relativement grosses, de diamètre compris entre 1,2 et 4 mm, sur le rendement de l'élimination du chlorobenzène sous ultrasons (20 kHz).

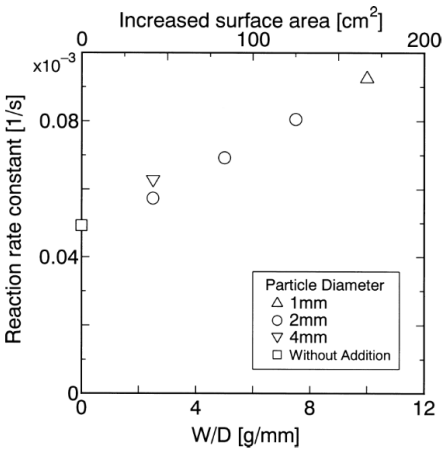


Figure I-28. Dépendance de la cinétique de dégradation du chlorobenzène vis-à-vis du ratio masse/diamètre (W/D) et la surface développée par les particules d'alumine (20 kHz) [191]

Ils ont constaté une proportionnalité entre la surface développée par les particules et la quantité du chlorobenzène éliminé (**Figure I-28**). Ces auteurs suggèrent que cet effet bénéfique est dû à une augmentation du nombre de bulles de cavitation, qui serait la conséquence d'un accroissement du nombre de sites de nucléation. Ces sites de nucléation seraient apportés soit par les aspérités au niveau des surfaces des solides, soit par des fragments de bulles issues de la cavitation asymétrique au voisinage de ces solides. Cette dernière a créé à son tour des micro-jets responsables de la formation d'autres crevasses [191]. D'autres auteurs ont préférentiellement suggéré que ce type de composé pourrait être adsorbé puis détruit par pyrolyse lors de l'implosion des bulles de cavitation localisées à la surface du matériau divisé [192].

Un an après, Keck *et al*. ont étudié l'influence de fines particules de quartz (de 2 à 25 µm) sur l'activité sonochimique pour différentes fréquences (68, 206, 353, 620 et 1 028 kHz) et différents gaz dissous (argon/dioxygène et diazote/dioxygène). Cette étude est une des rares à avoir travaillé avec une large gamme de fréquences, allant de la basse fréquence (68 kHz) à la haute fréquence (1 028 kHz).

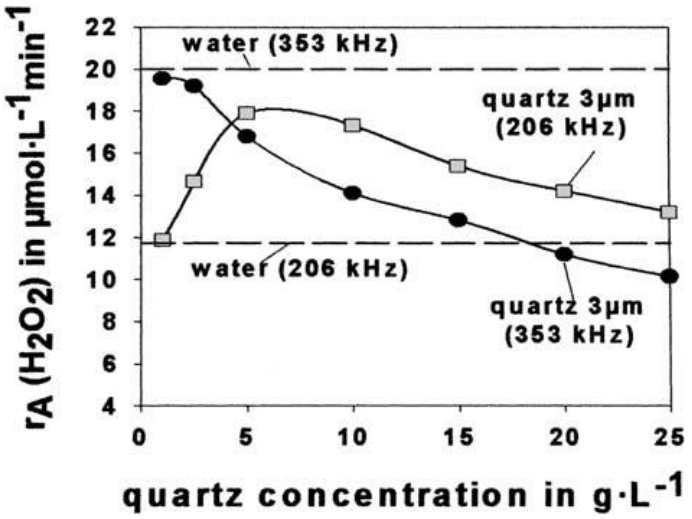


Figure I-29. Vitesse initiale de formation de H_2O_2 en présence de particules de quartz (3 µm) à 206 et 353 kHz sous un mélange argon oxygène (Ar/O_2 = 4:1) [130]

Les auteurs ont observé une amélioration de l'activité à 206 kHz visible sur la **Figure I-29**. Ils ont émis l'hypothèse que cette amélioration est due à une modification de la structure de la bulle de cavitation qui devient asymétrique. Possédant une surface plus importante, les bulles asymétriques libèrent davantage de radicaux en solution. Une diminution de l'activité sonochimique est observée pour toutes les autres fréquences (68, 353, 620 et 1 028 kHz), qui est probablement liée à une atténuation des ultrasons dont la valeur du coefficient d'atténuation est proportionnelle au carré de la fréquence [130].

En 2002, Lu et Weavers ont travaillé sur l'influence des sédiments simulés par des particules de silice (2, 60 et 130 µm) ou d'alumine (130 µm) sur la dégradation du 4-chlorobiphényle. Ils ont observé une diminution de l'élimination du polluant cible avec l'augmentation de la charge en particules du milieu. Ils supposent que cette diminution est due à une atténuation et une diffraction de l'onde, causées par la différence d'impédance acoustique entre les particules et l'eau, qui est d'un facteur 10. De plus, la présence de particules affecte la formation et l'implosion des bulles de cavitation. Selon ces auteurs, les grosses particules entraînent une implosion asymétrique des bulles de cavitation qui est moins violente avec des températures plus faibles [193].

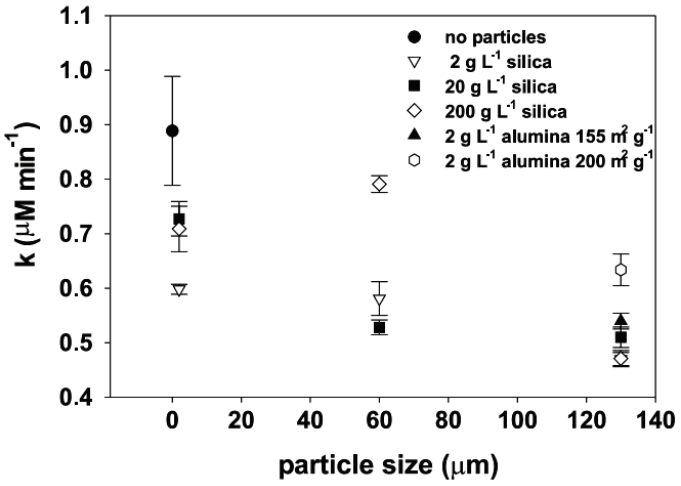


Figure I-30. Influence de la concentration et du diamètre des solides sur la cinétique de formation de l'hydroxytéréphtalate [194]

Dans un autre article et dans les mêmes conditions opératoires, les mêmes auteurs ont mesuré, par la dosimétrie de l'acide téréphtalique, la quantité de radicaux libérés. Ils ont constaté, comme en témoigne la **Figure I-30**, le même comportement que précédemment, à l'exception notable d'un cas (à 200 $g.L^{-1}$ de silice) où l'augmentation de la concentration en particules a provoqué une amélioration de l'activité sonochimique, qui reste néanmoins inférieure à celle observée en milieu homogène. Ils ont attribué cette augmentation à une concurrence entre l'atténuation des ultrasons et l'augmentation des sites de nucléation apportés par le solide [194].

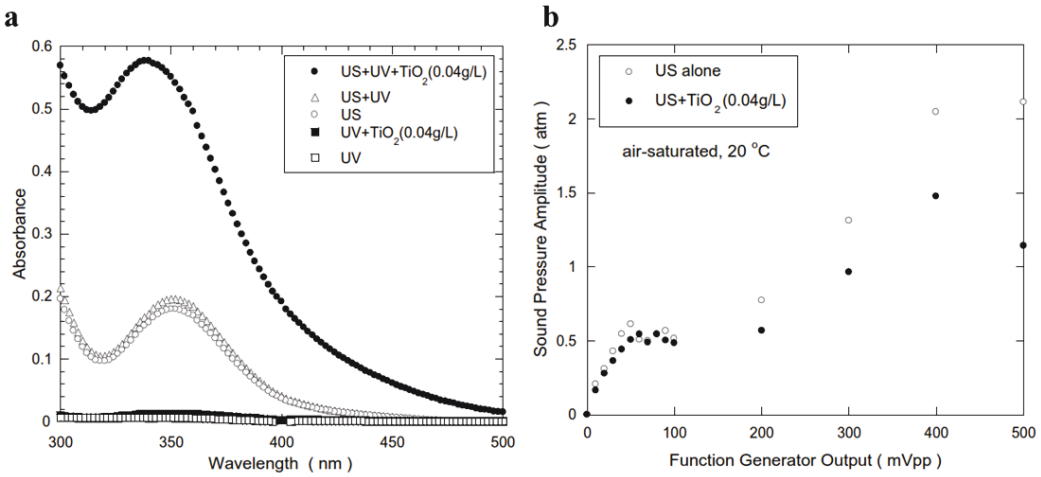


Figure I-31. Impact des solides sur l'activité sonochimique à 140 kHz ; a : spectre d'absorbance ; b : évolution de la pression acoustique mesurée par hydrophone [195]

Entre 2004 et 2007, T. Tuziuti et ses collègues ont publié trois articles sur l'influence des particules en sonochimie. Dans le premier, ils ont utilisé du dioxyde de titane pour ensemencer le milieu. En mesurant l'absorbance du triiodure formé à 140 kHz (**Figure I-31**.a), ils ont

constaté une amélioration de l'activité sonochimique induite selon eux, d'une part par la formation du TiO_3 qui peut entraîner de l'oxydation, et d'autre part grâce à une augmentation de la cavitation induite par les solides qui jouent le rôle de sites de nucléation. Ils ont aussi noté une diminution de la puissance acoustique, mesurée par un hydrophone, causée selon eux par l'atténuation des ultrasons (**Figure I-31**.b) [195].

Dans leur article de 2005, en essayant de corréler le bruit acoustique dû à la cavitation et l'amélioration de la sonochimie par ajout de particules d'alumine (0,7-80 µm), ces auteurs ont observé qu'à une certaine concentration massique (20 $g.L^{-1}$) et pour une certaine taille de particules (10 µm) (**Figure I-32**.a), l'activité sonochimique croît.

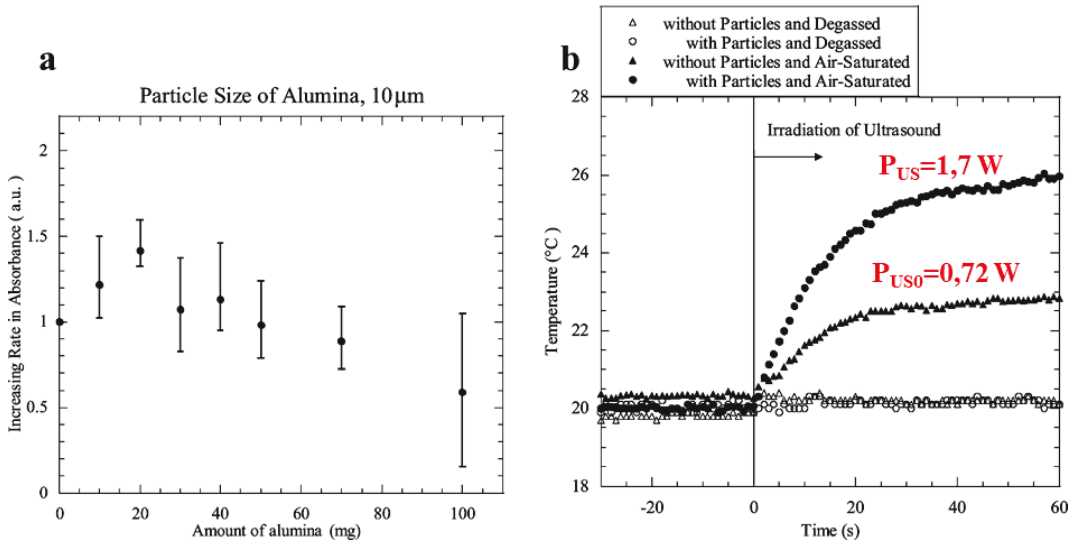


Figure I-32. Activité ultrasonore en présence de particules d'alumine de 10 µm à 42 kHz ; a : dépendance de l'absorbance du triiodure en milieu hétérogène normalisée par celle en milieu homogène vis-à-vis de la concentration ; b : évolution de la température pour la mesure calorimétrique [196]

Cette amélioration est due à une hausse du nombre de bulles de cavitation. Cette dernière est induite par une élévation du nombre de sites de nucléation apportés par les aspérités sur la surface des solides ou les fragments des bulles qui implosent asymétriquement au voisinage de ces solides. Ils reprennent ainsi la même explication que Sekiguchi et Saita (2001) [191]. Par ailleurs, dans le cas d'un liquide saturé en air, ils ont constaté une augmentation de la puissance ultrasonore mesurée par calorimétrie en présence des solides qui traduit selon eux une hausse de la cavitation (**Figure I-32**.b) [196]. Enfin, dans leur dernière publication, en étudiant l'influence de la présence d'alumine (10 µm) et de téflon (10 µm) sur la sonochimiluminescence observée à haute puissance ultrasonore définie par une grande amplitude acoustique, Tuziuit *et al.* (2007) ont noté une intensification de la luminescence causée par une hausse du nombre des sites de nucléation. En outre, ils ont aussi remarqué une réduction du seuil de cavitation et une

réduction de la vibration de la surface libre du liquide qui favorisent la réflexion des ultrasons et ainsi la formation d'ondes stationnaires [197].

Dans la même période, Gogate *et al.,* (2004) ont aussi travaillé sur la même thématique. En cherchant une éventuelle intensification de la sonochimie par ajout de dioxyde de titane, les auteurs ont relevé une amélioration de l'élimination du phénol à faible concentration en particule (0,05 $g.L^{-1}$) quelle que soit la durée d'irradiation (**Figure I-33**) à basse fréquence. Cet effet bénéfique de la présence des particules est perdu avec l'augmentation de la concentration.

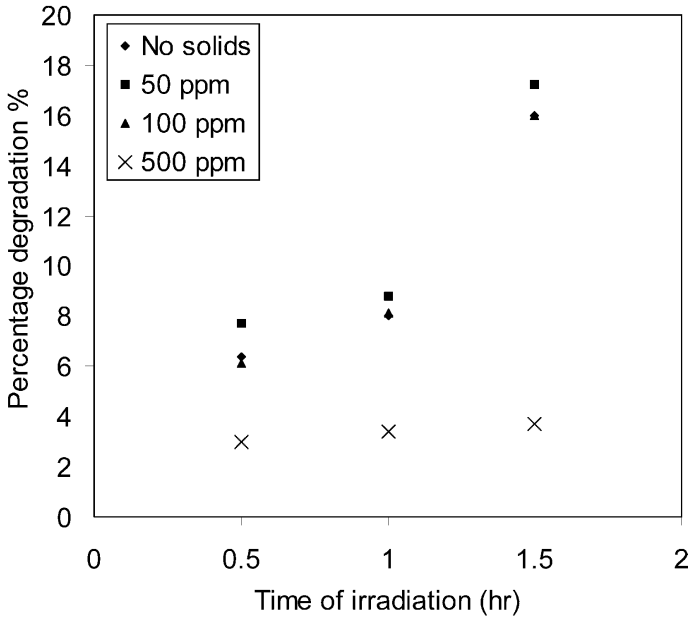


Figure I-33. Elimination du phénol en présence de dioxyde de titane à 22,7 kHz [198]

Selon eux, ce comportement est dû à une concurrence entre deux mécanismes opposés. L'un est l'accroissement de la population de bulles de cavitation du fait du décuplement du nombre de sites de nucléation. Le second est l'atténuation des ultrasons causée par un effet d'écrantage de la part des particules [198].

Après quelques années, Gogate a réaffirmé avec Shirwas cet effet bénéfique de l'ajout du TiO_2 sur la dégradation du trichlorophénol avec les mêmes conclusions [199]. Par ailleurs, en 2012, avec Mishra, il a démontré l'impact de la nature du solide sur l'activité sonochimique en comparant l'influence de l'oxyde de titane et de cuivre sur l'élimination de p-nitrophénol (**Figure I-34**). Ils ont noté une activité plus intense en présence du TiO_2 qui est majoritairement due à son effet catalytique [200].

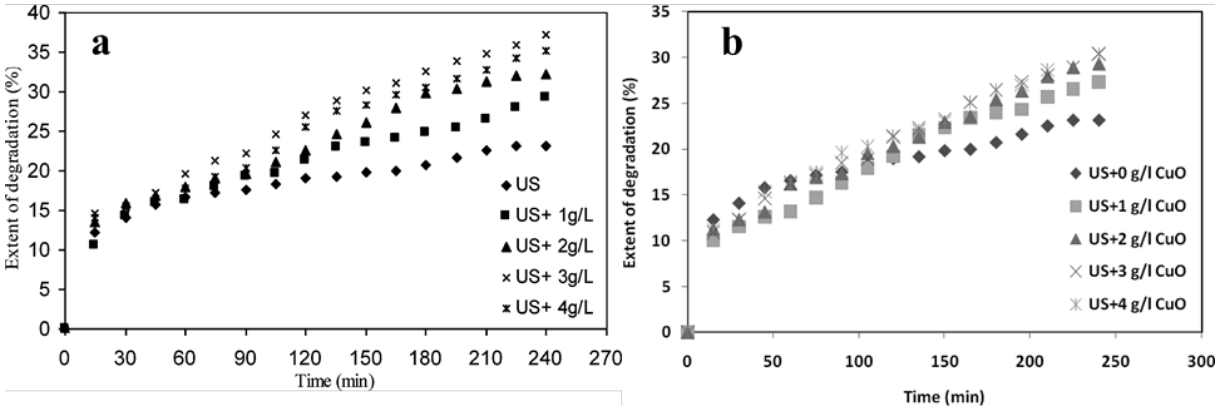


Figure I-34. Elimination du 4-Nitrophénol en présence de solide à 25 kHz ; a : oxyde de titane ; b : oxyde de cuivre [200]

En 2011, Her *et al.* ont étudié l'influence des solides sur l'activité sonochimique. Pour cela, ils ont utilisé des billes de verre de différents diamètres (0,05 à 5 mm) et d'autres avec un revêtement en dioxyde de titane (5 mm). L'évolution de la production du peroxyde d'hydrogène a été suivie par dosimétrie du KI catalysée par du molybdate d'ammonium. Dans le cas des ultrasons basse fréquence (28 kHz), les auteurs ont constaté une amélioration de la production de peroxyde d'hydrogène. La hausse de production de H_2O_2 est la conséquence d'une augmentation de la vitesse de formation des bulles de cavitation induites par la hausse des sites de nucléation apportés par les billes. Par ailleurs, comme schématisé sur la **Figure I-35.a** par les auteurs, l'hétérogénéité favorise l'implosion des bulles de cavitation d'une manière asymétrique. Cette implosion crée un vortex qui expulse les radicaux au voisinage de la surface des solides. Cela induirait une adsorption du H_2O_2 sur les billes, susceptible d'entraîner une hausse de la réactivité du H_2O_2. Dans le cas des ultrasons haute fréquence (580 et 1 000 kHz), les auteurs ont noté une dégradation de cette production des radicaux, qui serait due selon eux à une interférence onde-particules (**Figure I-35.b**).

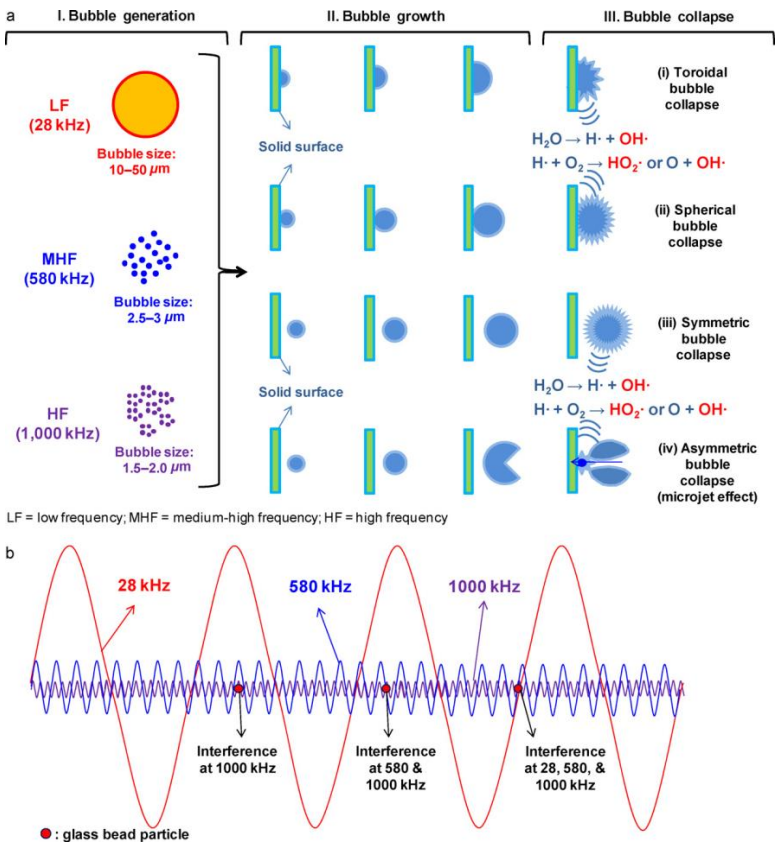


Figure I-35. Cavitation en milieu hétérogène ; a : implosion en présence de solide ; b : interférence billes de verre-onde acoustique [201]

D'une manière générale, en présence de billes de verre, les auteurs ont conclu que la surface développée par ces solides est à l'origine de l'amélioration ou de la dégradation de la réactivité sonochimique du système solide-H_2O_2. Selon eux les mécanismes responsables sont : (i) l'effet catalytique de la surface, (ii) la croissance/ décroissance de la durée de vie du peroxyde, (iii) la modification de la couche de solvatation du H_2O_2, (iv) la hausse de production de H_2O_2 induite par la densification de la population de bulles de cavitation au niveau des ondes stationnaires.

A propos de l'effet du revêtement en titane, les auteurs ont observé une accentuation de l'activité à faible fréquence. Cela est dû d'une part, à l'effet sono-catalytique de l'oxyde de titane causé par la charge légèrement positive de sa surface qui attire les molécules d'eau, les turbulences qui favorisent le transfert de matière et les nombreux sites actifs sur les billes. D'autre part, cette amélioration résulte d'une intensification de la cavitation qui entraîne la formation de plusieurs autres espèces actives, entre autres le TiO_3 [201].

Cette étude est basée sur la présence de dioxyde de titane comme hétérogénéité, tout comme les recherches de Gogate et Shirwas (2011), de Mishra et Gogate (2012), de Gogate *et al.* (2004) ou de T. Tuziuit *et al.* (2004, 2007). Même s'il est d'un intérêt indéniable pour ses applications,

notamment environnementales, le TiO_2 a une activité catalytique, encore plus marquée en présence d'ultrasons. Par conséquent, il est difficile de découpler les effets des ultrasons, les effets du TiO_2 en tant que catalyseur, et les effets du TiO_2 en tant que simple solide divisé. Ceci est illustré notamment par l'article de Mishra et Gogate (2012) qui compare l'effet de TiO_2 et de CuO. Les auteurs ont conclu que TiO_2, grâce à sa surface active, élimine mieux le nitrophénol que CuO [200]. Par ailleurs, Morosini *et al.* préconisent le dosage de l'hydrogène pour sonder l'activité sonochimique dans un tel milieu contenant des solides de nature catalytique (ThO_2, ZrO_2, TiO_2) [202].

En 2016 et 2017, des biologistes et médecins ont aussi étudié l'influence des solides divisés sur la cavitation. Ils ont constaté que les nanoparticules (silice, or ou polytétrafluoroéthylène) sont susceptibles d'augmenter le nombre de bulles de cavitation grâce à leur surface qui contient des sites de nucléation, en particulier les particules hydrophobes [203–205].

Plus récemment, en 2018, Stoain *et al.* ont étudié l'influence de l'ajout de particules neutres (bille de verre, sable, résine) de différente taille (309-1290 µm) et concentrations massiques (12,2 - 610 $g.L^{-1}$) sur l'activité sonochimique mesurée par dosimétrie du KI à 20 kHz sous agitation mécanique. Comme l'atteste la **Figure I-36** , les auteurs ont remarqué une fluctuation de l'activité sonochimique.

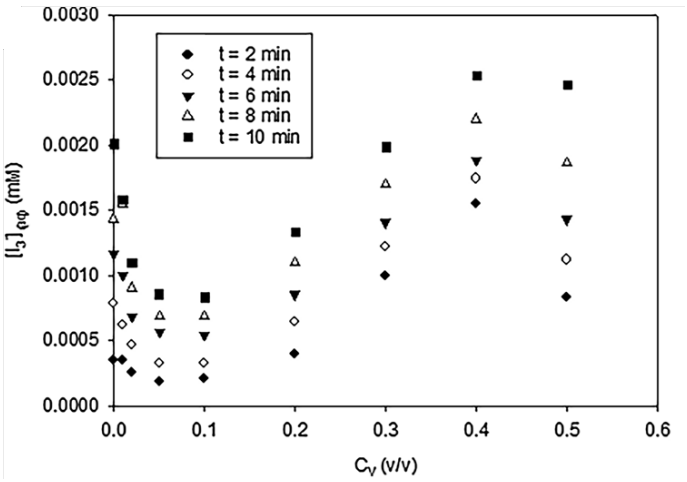


Figure I-36. Impact de la concentration en résine (625 µm) sur la production du triiodure à différents temps d'irradiation et à 20 kHz [206]

Elle est due à la concurrence entre deux phénomènes antagonistes induits par l'hétérogénéité qui sont l'atténuation des ultrasons d'un côté et l'augmentation des sites de nucléation de l'autre. A faible concentration en solide, c'est l'atténuation qui prédomine. Puis l'augmentation de la quantité de particules entraîne une hausse du nombre de sites de nucléation. Cette amélioration prend fin à des concentrations au-delà de 40 % en masse. Les auteurs mettent alors

en cause la modification de la viscosité du milieu [206]. Il faut noter que l'agitation mécanique utilisée dans cette étude peut également perturber la propagation des ondes, et avoir indirectement une influence sur l'activité sonochimique.

Enfin, en 2019, Son *et al.,* en étudiant la calorimétrie et la sonochimiluminescence (SCL) en milieu hétérogène (billes de verre de 75 µm et 2 mm et particules de sol argileux de 75 µm), ont rapporté que la puissance ultrasonore totale mesurée par calorimétrie est constante en présence de solide. Ils ont conclu que jusqu'à aujourd'hui, aucune technique appropriée n'a été proposée pour quantifier l'énergie ultrasonore dans un tel milieu hétérogène. Cependant, comme illustré sur la **Figure I-37**, les auteurs ont constaté que la présence de billes de verre réduit l'intensité lumineuse maximale issue de l'oxydation du luminol en atténuant les ultrasons.

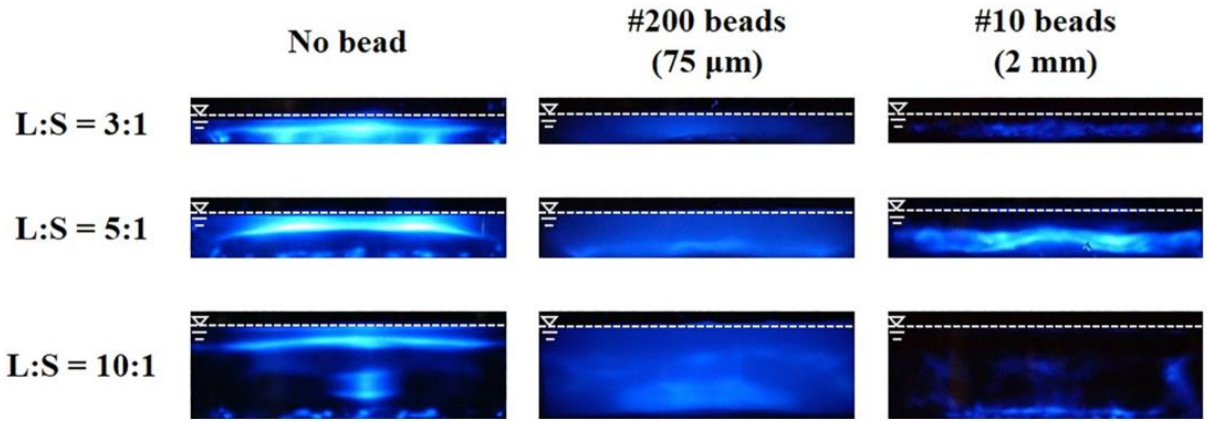


Figure I-37. Sonochimiluminescence en présence et absence de particules pour trois ratios liquide-solide différents (L:S) [207]

En outre, ils ont observé une homogénéisation de la SCL sur la totalité du réacteur dans le cas des fines particules (75 µm) en suspension qui constitueraient des sites de nucléation. Quant aux billes de 2 mm qui ont tendance à sédimenter, ils ont noté une localisation de l'activité lumineuse au niveau du lit formé qui serait causée à la fois par une atténuation des ultrasons et par une localisation de la cavitation au niveau des surfaces des solides [207].

II.4. Compréhension des phénomènes influençant l'activité ultrasonore en milieu hétérogène

A la lumière des rares articles concernant l'influence des solides divisés sur l'activité ultrasonore, deux niveaux de compréhension du problème sont distingués. En effet, comme résumé dans le **Tableau I-4**, les sonochimistes, généralement utilisateurs des ultrasons, se limitent dans leur appréhension de l'influence des particules sur l'activité ultrasonore à l'échelle

Tableau I-4. Principaux travaux sur l'influence des solides divisés sur la sonochimie

Auteurs	Type de particule	Diamètre (µm)	Concentration ($g.L^{-1}$)	Surface développée (m^2)*	Fréquence (kHz)	Caractérisation de l'activité sonochimique	Commentaires
Sekiguchi et Saita., [191]	Al_2O_3	1000-4000	140-426	0,04-0,17	20	Mesure potentiométrique de la quantité de chlorure (Cl^-) libérée lors de la dégradation du chlorobenzène	L'élimination du chlorobenzène croît linéairement avec l'augmentation de la surface développée
Keck *et al.*, [130]	Quartz	2-25	1-25	0,15-9,4	68, 206, 353, 620, 1028	- Mesure de la production du H_2O_2, du nitrile et du nitrate - Dosimétrie de l'acide téréphtalique - HPLC (acide salicylique) et isotachophorèse (acides chlorobenzoïque et paratoluènesulfonique)	L'augmentation de la surface entraîne une diminution de la cinétique de production du H_2O_2
Lu et Weavers., [193]	Silice Al_2O_3	2-130 130	2-20 2-200	0,001-0,56 7,75-1000	20	Suivi de l'élimination du chlorobiphénol par CPG	Pour une granulométrie donnée, l'élimination du 4-chlorobiphényle diminue avec l'augmentation de la surface
Lu *et al.*, [194]	Silice Al_2O_3	2-130 130	2-200 2	0,001-5,6 7,75-10	20	Dosimétrie de l'acide téréphtalique	Pour une granulométrie donnée, la quantité de radicaux libérés décroît avec la croissance de la surface
Tuziuit *et al.*, [195]	TiO_2	NR	0,04-0,8	0,5-10	140	Iodométrie par spectrophotométrie	L'absorbance du triiodure diminue avec l'augmentation de la surface
Gogate *et al.*, [198]	TiO_2	NR	0,05-0,5	NR	22.7 20-30-50	Suivi de la dégradation du phénol par spectrophotométrie.	Dans le cas d'une sonde ultrasonore (22.7 kHz), la dégradation du phénol atteint un optimum puis diminue avec l'augmentation de la surface développée
Tuziuit *et al.*, [196]	Al_2O_3	0.7-80	10-100	$3,8.10^{-4}$-$1,5.10^{-2}$	42	Iodométrie par spectrophotométrie	Pour une granulométrie de 10 µm, l'activité sonochimique présente un optimum en fonction de la surface développée
Tuziuit *et al.*, [197]	Al_2O_3 Téflon	10	3,9-24,2	0,04-0,23 0,07-0,41	154	Sonochimiluminescence	Présence d'un optimum de sonochimiluminescence en fonction de la surface développée par les particules d'alumine
Her *et al.*, [201]	Verre Verre + TiO_2	50-5.10^{-3} 5.10^{-3}	10-200 100	0,05-4,8 0,05	28-580-1000	Iodométrie catalysé par du molybdate d'ammonium	Dépendance entre la surface développée et la quantité de peroxyde mesurée
Shriwas et Gogate [199]	TiO_2	NR	1-51	NR	20	Spectrophotométrie et Carbone Organique Total	Le pourcentage de dégradation du 2,4,6-trichlorophénol est inversement proportionnel à la surface développée
Mishra et Gogate [200]	TiO_2 CuO	NR	1-4 1-4	NR	25	Suivi de la dégradation du p-nitrophénol par spectrophotométrie.	Existence d'un optimum de dégradation du p-nitrophénol en fonction de la surface développée par TiO_2. Même constat avec le CuO mais moins intense
Stoian *et al.*, [206]	Résine Sable Bille de verre	625 309 207-1290	12,2-610 25 15,2	0,6-30 1,2 0,3-1,8	20	Iodométrie par spectrophotométrie	L'activité sonochimique présente un optimum puis décroît à cause de deux phénomènes concurrents: augmentation du nombre de sites de nucléation et atténuation de l'onde
Son *et al.*, [207]	Billes de verre	75-2.10^3	100-333	0,12-3,2	28	Sonochimiluminescence	Une diminution de l'intensité lumineuse maximale en présence des particules dont la distribution serait liée à la dispersion de ces solides divisés

*En fonction des données fournies, la surface développée a été déterminée soit à l'aide de la formule $S=\frac{6}{\rho_p \cdot d_p} \cdot m_p$, soit à partir de la surface spécifique ($S=S_{spé} \cdot m_p$)

macroscopique. D'après ces auteurs, selon les conditions opératoires, les solides sont capables d'améliorer l'activité sonochimique, en jouant le rôle de sites de nucléation, ou de la dégrader en entravant la propagation des ultrasons. Quant à la compréhension des phénomènes physiques qui existent dans un tel milieu hétérogène à l'échelle microscopique, il faut plutôt se référer aux travaux des physiciens qui ont contribué à la quête de quantification et de formalisme de ces phénomènes. Il est ainsi possible de quantifier l'atténuation des ultrasons en milieu hétérogène, notamment avec les travaux de Sewell et al. et ceux de Epstein et al., sur l'absorption du son dans le brouillard [173,208]. L'atténuation des ultrasons dans les suspensions liquides a également été étudiée par Urick, ainsi que par Harker et Temple [171,172,209]. Par ailleurs, ces travaux étaient parmi les premiers à mettre en évidence l'existence d'implosion asymétrique des bulles de cavitation au voisinage des surfaces solides [57,180], même de taille micrométrique [181]. Ce type d'implosion est à l'origine de la formation de micro-jets et d'ondes de choc qui confèrent aux ultrasons leur pouvoir nettoyant et de mélange.

D'un point de vue chimique, une implosion asymétrique est moins efficace qu'une implosion symétrique [193,194,210]. En effet, d'après Lu et al., une implosion asymétrique, promue par l'hétérogénéité du milieu, est moins violente avec des températures plus faibles qui engendrent une production minime de radicaux [193,194]. Huang et al., ont eux aussi indiqué que la pression atteinte lors de l'implosion décroît en présence de particules [210]. De même, des travaux sur l'influence de la sphéricité des bulles sur la luminescence, ont démontré que la déformation des bulles entraîne une réduction de l'intensité lumineuse émise lorsqu'on commençait à observer des micro-jets [211–213]. Néanmoins, il a également été rapporté que l'implosion non symétrique est bénéfique pour la sonochimie, en particulier lors de l'utilisation des composés chimiques non volatils tels que les métaux, les sels, etc. [186,188–190]. Contrairement au modèle de la couche limite issue de l'implosion symétrique (**Figure I-38**), la cavitation asymétrique permet l'injection des microgouttelettes de liquide dans le cœur de la bulle, où sont ressenties les conditions extrêmes de température et de pression.

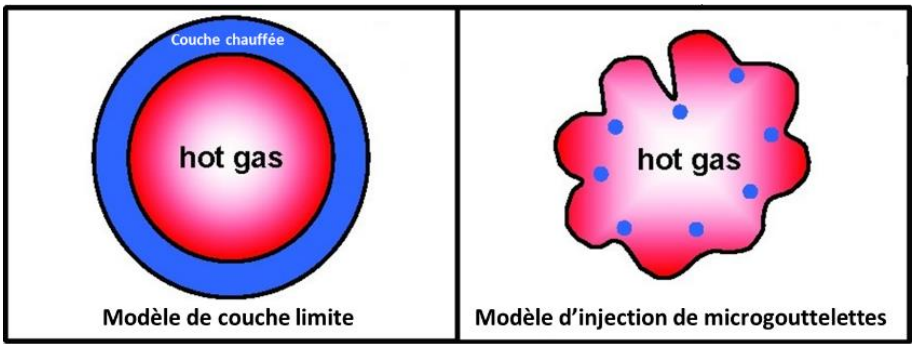


Figure I-38. Schématisation des modèles expliquant la sonoluminescence engendrée par les composés non volatils [189]

A titre d'exemple, ce modèle d'injection de microgouttelettes dans les bulles de cavitation est à l'origine de l'observation d'un spectre d'émission orange du sodium qui ne peut pas avoir lieu avec le modèle de la couche limite, où la température est faible comparée à celle du cœur de la bulle (**Figure I-38**) [189]. Par ailleurs, Keck *et al.* ont même supposé qu'une telle implosion asymétrique améliore la production de radicaux en augmentant l'interface gaz-liquide, ce qui facilite la libération de radicaux [130].

D'après ce qui vient d'être présenté, l'ajout de solides divisés dans un milieu irradié par des ultrasons impacte l'activité sonochimique sur plusieurs niveaux. Selon les conditions opératoires, ils peuvent améliorer l'activité ultrasonore comme la réduire. En outre, cette hétérogénéité est à l'origine de la modification du type d'implosion des bulles de cavitation en favorisant une implosion asymétrique. Cette implosion non symétrique est un sujet à controverse qui peut améliorer l'activité sonochimique pour certains, et la dégrader pour d'autres.

Conclusion

Il a été démontré au travers de ce chapitre que les ultrasons, définis comme étant une onde mécanique dont la fréquence est supérieure au seuil d'audibilité de l'oreille humaine, sont de puissants outils d'optimisation et d'amélioration des procédés. Ils ont même permis l'émergence d'une nouvelle discipline : la "sonochimie". Leurs effets physico-chimiques sont principalement induits par le phénomène de cavitation acoustique et l'implosion des bulles de cavitation qui en découle. La cavitation génère d'une part des conditions extrêmes de température (~5000 K) et de pression (~500 atm) qui font que la bulle de cavitation peut être considérée comme un véritable microréacteur. Elle crée également de bonnes conditions de mélange et de transfert de matière via les micro-écoulements, les micro-jets, les ondes de choc, et les courants acoustiques induits par la propagation des ondes ultrasonores.

Actuellement, la sonochimie est utilisée dans plusieurs procédés chimiques, en particulier en milieu hétérogène pour la synthèse de nanoparticules, la catalyse hétérogène, la cristallisation, l'adsorption, etc. Néanmoins, il existe très peu de travaux fondamentaux relatifs à l'influence d'un tel milieu sur l'activité ultrasonore. Leur synthèse permet de distinguer deux types d'interaction dans ce milieu ensemencé tel que schématiquement représenté sur la ***Figure I-39****.*

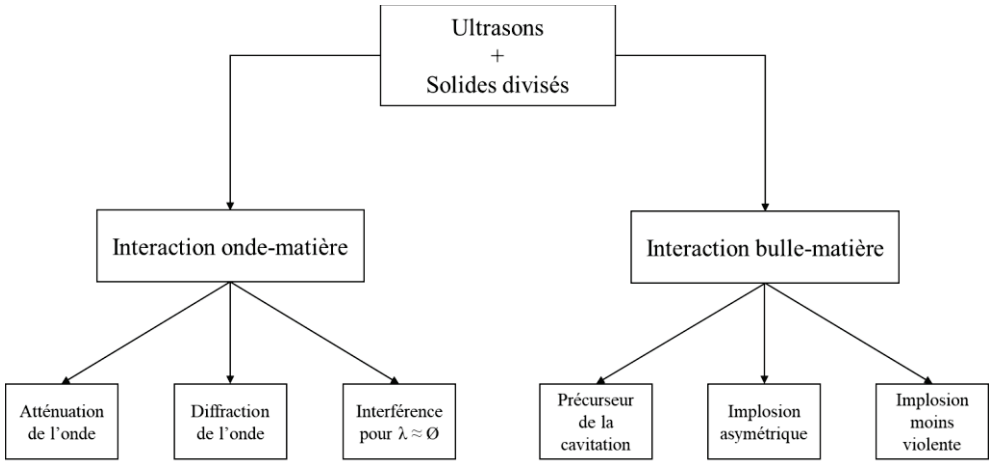


Figure I-39. Effets induits par des particules inertes sur l'activité ultrasonore

Une interaction entre l'onde ultrasonore et le milieu se traduit généralement par une atténuation ou diffraction de l'onde. Dans le cas où les particules sont du même ordre de grandeur que la longueur d'onde, on peut aussi observer une interférence. Ces effets tendent généralement à diminuer l'efficacité de la sonochimie en milieu hétérogène. Une interaction

entre les bulles de cavitation et le milieu réactionnel peut influencer le cycle de vie des bulles de cavitation. Un effet qui semble souvent cité dans la littérature est que ce type d'interaction intervient au début de la vie des bulles de cavitation, au niveau du stade de nucléation, pour jouer un rôle de sites de nucléation. Au moment de l'implosion, en rendant asymétrique la bulle de cavitation, cette interaction favorise selon certaines études la libération de radicaux, alors que selon d'autres recherches, elle forme de fines bulles précurseurs de la cavitation. Enfin, certains auteurs ont montré que ce type d'interaction bulle/matière peut rendre l'implosion moins violente avec des conditions plus douces de température et de pression, ce qui se traduit par de moindres effets sonochimiques.

En somme, il existe peu d'études systématiques disponibles sur l'influence de ces solides divisés sur l'activité sonochimique. Il est donc d'autant plus délicat de les comparer entre elles, car elles sont souvent réalisées dans des conditions opératoires différentes (fréquence, puissance, volume, nature des particules, taille, concentration, etc.) comme c'est déjà le cas pour la sonochimie homogène. La littérature fait donc état de deux interactions : onde-matière et bulle-matière dont les effets sont principalement les mêmes. Il est ainsi ardu de les étudier de façon séparée afin de discrétiser leurs impacts respectifs dans la mesure où ces deux mécanismes sont interdépendants.

Références bibliographiques

[1] R. Galambos, The Avoidance of Obstacles by Flying Bats: Spallanzani's Ideas (1794) and Later Theories, Isis. 34 (1942) 132–140. https://doi.org/10.1086/347764.

[2] J. Curie, P. Curie, Développement par compression de l'électricité polaire dans les cristaux hémièdres à faces inclinées, Bull. Minéralogie. 3 (1880) 90–93. https://doi.org/10.3406/bulmi. 1880.1564.

[3] F. Galton, Inquiries into human faculty and its development, (1883) 295.

[4] S. Katzir, Who knew piezoelectricity? Rutherford and Langevin on submarine detection and the invention of sonar, Notes Rec. R. Soc. 66 (2012) 141–157. https://doi.org/10.1098/rsnr.2011.0049.

[5] T.G. Leighton, The acoustic bubble, Acad. Press, London, 1994.

[6] T.J. Mason, J.P. Lorimer, Applied Sonochemistry, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, FRG, 2002. https://doi.org/10.1002/352760054X.

[7] P.R. Hoskins, K. Martin, A. Thrush, eds., Diagnostic ultrasound: physics and equipment, 2nd ed, Cambridge University Press, Cambridge, UK ; New York, 2010.

[8] R.F. Contamine, A.M. Wilhelm, J. Berlan, H. Delmas, Power measurement in sonochemistry, Ultrason. Sonochem. 2 (1995) S43–S47. https://doi.org/10.1016/1350-4177(94)00010-P.

[9] T.L. Zapf, M.E. Harvey, N.T. Larsen, R.E. Stoltenberg, Ultrasonic calorimeter for beam power measurements, (1976) 42.

[10] D.J. McClements, Ultrasonic characterisation of emulsions and suspensions, Adv. Colloid Interface Sci. 37 (1991) 33–72. https://doi.org/10.1016/0001-8686(91)80038-L.

[11] F. Grieser, ed., Sonochemistry and the acoustic bubble, Elsevier, Amsterdam ; Boston, 2015.

[12] S. Martini, Sonocrystallization of fats, Springer, New York, NY, 2013.

[13] T. Mason, D. Peters, Uses and Applications of Ultrasound, 2nd Edition, (2002) 166.

[14] J.P. Joule, XVII. On the effects of magnetism upon the dimensions of iron and steel bars, Lond. Edinb. Dublin Philos. Mag. J. Sci. 30 (1847) 76–87. https://doi.org/10.1080/14786444708645656.

[15] K. Yasui, Acoustic Cavitation and Bubble Dynamics, Springer International Publishing, Cham, 2018. https://doi.org/10.1007/978-3-319-68237-2.

[16] N. Gondrexon, Etude d'un nouveau concept de réacteur ultrasonore continu : Application à la décomposition de polluants organiques en milieu aqueux, thesis, Université Savoie Mont Blanc, 1994.

[17] J.-L. Luche, Synthetic Organic Sonochemistry, Springer US, Boston, MA, 1998. https://doi.org/10.1007/978-1-4899-1910-6.

[18] J.D.N. Cheeke, Fundamentals and Applications of Ultrasonic Waves, CRC Press, 2017.

[19] S.C. Ameta, R. Ameta, G. Ameta, eds., Sonochemistry: an emerging green technology, Apple Academic Press, Toronto, 2018.

[20] O. Louisnard, A simple model of ultrasound propagation in a cavitating liquid. Part I: Theory, nonlinear attenuation and traveling wave generation, Ultrason. Sonochem. 19 (2012) 56–65. https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2011.06.007.

[21] D. Chen, L.K. Weavers, H.W. Walker, Ultrasonic control of ceramic membrane fouling: Effect of particle characteristics, Water Res. 40 (2006) 840–850. https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.12.031.

[22] I. Newton, Opticks, Dover Publications, New York, 1953.

[23] J.I. Thornycroft, S.W. Barnaby, Torpedo-boat destroyers. (including appendix and plate at back of volume)., Minutes Proc. Inst. Civ. Eng. 122 (1895) 51–69. https://doi.org/10.1680/imotp.1895.19693.

[24] Lord Rayleigh, VIII. On the pressure developed in a liquid during the collapse of a spherical cavity, Lond. Edinb. Dublin Philos. Mag. J. Sci. 34 (1917) 94–98. https://doi.org/10.1080/14786440808635681.
[25] J.H. Bang, K.S. Suslick, Applications of Ultrasound to the Synthesis of Nanostructured Materials, Adv. Mater. 22 (2010) 1039–1059. https://doi.org/10.1002/adma.200904093.
[26] J.P. Lorimer, T.J. Mason, Sonochemistry. Part 1—The physical aspects, Chem Soc Rev. 16 (1987) 239–274. https://doi.org/10.1039/CS9871600239.
[27] L.A. Crum, Tensile strength of water, Nature. 278 (1979) 148–149. https://doi.org/10.1038/278148a0.
[28] Pankaj, M. Ashokkumar, eds., Theoretical and Experimental Sonochemistry Involving Inorganic Systems, Springer Netherlands, Dordrecht, 2011. https://doi.org/10.1007/978-90-481-3887-6.
[29] D.E. Yount, E.W. Gillary, D.C. Hoffman, A microscopic investigation of bubble formation nuclei, J. Acoust. Soc. Am. 76 (1984) 1511–1521. https://doi.org/10.1121/1.391434.
[30] M. Ashokkumar, The characterization of acoustic cavitation bubbles – An overview, Ultrason. Sonochem. 18 (2011) 864–872. https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2010.11.016.
[31] M. Ashokkumar, J. Lee, S. Kentish, F. Grieser, Bubbles in an acoustic field: An overview, Ultrason. Sonochem. 14 (2007) 470–475. https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2006.09.016.
[32] W. Li, C.J. Gamlath, R. Pathak, G.J.O. Martin, M. Ashokkumar, Ultrasound – The Physical and Chemical Effects Integral to Food Processing, in: Ref. Module Food Sci., Elsevier, 2021. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100596-5.22679-6.
[33] J.C. Colmenares, G. Chatel, eds., Sonochemistry, Springer International Publishing, Cham, 2017. https://doi.org/10.1007/978-3-319-54271-3.
[34] F. Caruso, Colloids and Colloid Assemblies: Synthesis, Modification, Organization and Utilization of Colloid Particles, John Wiley & Sons, 2006.
[35] H. Mitome, Action of Ultrasound on Particles and Cavitation Bubbles, (2003) 5.
[36] T.J. Matula, S.M. Cordry, R.A. Roy, L.A. Crum, Bjerknes force and bubble levitation under single-bubble sonoluminescence conditions, J. Acoust. Soc. Am. 102 (1997) 1522–1527. https://doi.org/10.1121/1.420065.
[37] K. Yasui, Unsolved Problems in Acoustic Cavitation, in: M. Ashokkumar (Ed.), Handb. Ultrason. Sonochemistry, Springer Singapore, Singapore, 2015: pp. 1–34. https://doi.org/10.1007/978-981-287-470-2_1-1.
[38] H. Mitome, Micro Bubble and Sonoluminescence, Jpn. J. Appl. Phys. 40 (2001) 3484–3487. https://doi.org/10.1143/JJAP.40.3484.
[39] Y. Iida, M. Ashokkumar, T. Tuziuti, T. Kozuka, K. Yasui, A. Towata, J. Lee, Bubble population phenomena in sonochemical reactor: II. Estimation of bubble size distribution and its number density by simple coalescence model calculation, Ultrason. Sonochem. 17 (2010) 480–486. https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2009.08.017.
[40] M. Minnaert, XVI. On musical air-bubbles and the sounds of running water, Lond. Edinb. Dublin Philos. Mag. J. Sci. 16 (1933) 235–248. https://doi.org/10.1080/14786443309462277.
[41] H. Feng, G. Barbosa-Canovas, J. Weiss, eds., Ultrasound Technologies for Food and Bioprocessing, Springer New York, New York, NY, 2011. https://doi.org/10.1007/978-1-4419-7472-3.
[42] A. Brotchie, F. Grieser, M. Ashokkumar, Effect of Power and Frequency on Bubble-Size Distributions in Acoustic Cavitation, Phys. Rev. Lett. 102 (2009). https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.102.084302.
[43] C.-D. Ohl, M. Arora, R. Dijkink, V. Janve, D. Lohse, Surface cleaning from laser-induced cavitation bubbles, Appl. Phys. Lett. 89 (2006) 074102. https://doi.org/10.1063/1.2337506.

[44] K.S. Suslick, D.J. Flannigan, Inside a collapsing bubble: sonoluminescence and the conditions during cavitation, Annu Rev Phys Chem. 59 (2008) 659–683.
[45] K.S. Suslick, S.J. Doktycz, E.B. Flint, On the origin of sonoluminescence and sonochemistry, Ultrasonics. 28 (1990) 280–290.
https://doi.org/10.1016/0041-624X(90)90033-K.
[46] M.A. Margulis, Sonoluminescence and sonochemical reactions in cavitation fields. A review, Ultrasonics. 23 (1985) 157–169.
https://doi.org/10.1016/0041-624X(85)90024-1.
[47] R. Pflieger, S.I. Nikitenko, C. Cairós, R. Mettin, Characterization of Cavitation Bubbles and Sonoluminescence, Springer International Publishing, Cham, 2019.
https://doi.org/10.1007/978-3-030-11717-7.
[48] M. Ashokkumar, Handbook of ultrasonics and sonochemistry, Springer Berlin Heidelberg, New York, NY, 2016.
[49] S. Hiramatsu, Y. Watanabe, On the mechanism of relaxation oscillation in sonoluminescence, Electron. Commun. Jpn. Part III Fundam. Electron. Sci. (1999).
[50] K. Yasui, T. Tuziuti, T. Kozuka, A. Towata, Y. Iida, Relationship between the bubble temperature and main oxidant created inside an air bubble under ultrasound, J. Chem. Phys. 127 (2007) 154502.
https://doi.org/10.1063/1.2790420.
[51] Lord Rayleigh, On the Circulation of Air Observed in Kundt's Tubes, and on Some Allied Acoustical Problems, Philos. Trans. R. Soc. Lond. 175 (1884) 1–21.
[52] C. Eckart, Vortices and Streams Caused by Sound Waves, Phys. Rev. 73 (1948) 68–76.
https://doi.org/10.1103/PhysRev.73.68.
[53] A. Nowicki, T. Kowalewski, W. Secomski, J. Wójcik, Estimation of acoustical streaming: theoretical model, Doppler measurements and optical visualisation, Eur. J. Ultrasound. 7 (1998) 73–81.
https://doi.org/10.1016/S0929-8266(98)00020-2.
[54] R.J. Lang, Ultrasonic Atomization of Liquids, J. Acoust. Soc. Am. 34 (1962) 6–8.
https://doi.org/10.1121/1.1909020.
[55] J. Kolb, W.L. Nyborg, Small-Scale Acoustic Streaming in Liquids, J. Acoust. Soc. Am. 28 (1956) 1237–1242.
https://doi.org/10.1121/1.1908603.
[56] P. Tho, R. Manasseh, A. Ooi, Cavitation microstreaming patterns in single and multiple bubble systems, J. Fluid Mech. 576 (2007) 191–233.
https://doi.org/10.1017/S0022112006004393.
[57] T.B. Benjamin, A.T. Ellis, The Collapse of Cavitation Bubbles and the Pressures thereby Produced against Solid Boundaries, Philos. Trans. R. Soc. Lond. Ser. Math. Phys. Sci. 260 (1966) 221–240.
[58] Y. Tomita, A. Shima, T. Ohno, Collapse of multiple gas bubbles by a shock wave and induced impulsive pressure, J. Appl. Phys. 56 (1984) 125–131.
https://doi.org/10.1063/1.333745.
[59] R.W. Wood, A.L. Loomis, The physical and biological effects of high-frequency sound-waves of great intensity, J. Frankl. Inst. 205 (1928) 151–153.
https://doi.org/10.1016/S0016-0032(28)92379-0.
[60] Y.G. Adewuyi, Sonochemistry: Environmental Science and Engineering Applications, Ind. Eng. Chem. Res. 40 (2001) 4681–4715.
https://doi.org/10.1021/ie010096l.
[61] B.E. Noltingk, E.A. Neppiras, Cavitation produced by Ultrasonics, Proc. Phys. Soc. Sect. B. 63 (1950) 674–685.
https://doi.org/10.1088/0370-1301/63/9/305.
[62] E.B. Flint, K.S. Suslick, The temperature of cavitation, Science. 253 (1991) 1397–1399.
[63] K.S. Suslick, The chemical effects of ultrasound, Sci. Am. 260 (1989) 80–87.
[64] B.G. Pollet, M. Ashokkumar, Introduction to ultrasound, sonochemistry and sonoelectrochemistry, 2019.
[65] M.A. Margulis, Investigation of electrical phenomena connected with cavitation. II. On theory of appearance of sonoluminescence and sonochemical reactions, Russ J Phys Chem. 58 (1984) 1450.

[66] M.A. Margulis, Fundamental aspects of sonochemistry, Ultrasonics. 30 (1992) 152–155. https://doi.org/10.1016/0041-624X(92)90065-T.
[67] T. Lepoint, F. Mullie, What exactly is cavitation chemistry?, Ultrason. Sonochem. 1 (1994) S13–S22. https://doi.org/10.1016/1350-4177(94)90020-5.
[68] I. Hua, R.H. Hoechemer, M.R. Hoffmann, Sonolytic Hydrolysis of p-Nitrophenyl Acetate: The Role of Supercritical Water, J. Phys. Chem. 99 (1995) 2335–2342. https://doi.org/10.1021/j100008a015.
[69] M. Hoffmann, Application of ultrasonic irradiation for the degradation of chemical contaminants in water, Ultrason. Sonochem. 3 (1996) S163–S172. https://doi.org/10.1016/S1350-4177(96)00022-3.
[70] S. Merouani, O. Hamdaoui, Y. Rezgui, M. Guemini, Theoretical estimation of the temperature and pressure within collapsing acoustical bubbles, Ultrason. Sonochem. 21 (2014) 53–59. https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2013.05.008.
[71] A. Henglein, Chemical effects of continuous and pulsed ultrasound in aqueous solutions, Ultrason. Sonochem. 2 (1995) S115–S121. https://doi.org/10.1016/1350-4177(95)00022-X.
[72] K.S. Suslick, D.A. Hammerton, R.E. Cline, Sonochemical hot spot, J. Am. Chem. Soc. 108 (1986) 5641–5642. https://doi.org/10.1021/ja00278a055.
[73] K. Yasui, Effect of volatile solutes on sonoluminescence, J. Chem. Phys. 116 (2002) 2945–2954. https://doi.org/10.1063/1.1436122.
[74] K. Al-Zaydi, C. Petrier, S. Mousally, S. Arab, M. Refat, Sonochemical Degradation of Benzothiophene (BT) in Deionized Water, Natural Water and Sea Water, Molecules. 24 (2019) 257. https://doi.org/10.3390/molecules24020257.
[75] M. Ashokkumar, Ultrasonic Synthesis of Functional Materials, in: M. Ashokkumar (Ed.), Ultrason. Synth. Funct. Mater., Springer International Publishing, Cham, 2016: pp. 17–40. https://doi.org/10.1007/978-3-319-28974-8_2.
[76] Supeno, P. Kruus, Sonochemical formation of nitrate and nitrite in water, Ultrason. Sonochem. 7 (2000) 109–113. https://doi.org/10.1016/S1350-4177(99)00043-7.
[77] N. Marinesco, Action des ultrasons sur les plaques photographiques, Proc R Acad Sci Amst. 196 (1933) 858–860.
[78] R. Pflieger, H.-P. Brau, S.I. Nikitenko, Sonoluminescence from OH(C2Σ+) and OH(A2Σ+) Radicals in Water: Evidence for Plasma Formation during Multibubble Cavitation, Chem. – Eur. J. 16 (2010) 11801–11803. https://doi.org/10.1002/chem.201002170.
[79] A. Brotchie, J. Schneider, R. Pflieger, D. Shchukin, H. Möhwald, Sonochemiluminescence from a Single Cavitation Bubble in Water, Chem. – Eur. J. 18 (2012) 11201–11204. https://doi.org/10.1002/chem.201200340.
[80] D. Fernandez Rivas, M. Ashokkumar, T. Leong, K. Yasui, T. Tuziuti, S. Kentish, D. Lohse, H.J.G.E. Gardeniers, Sonoluminescence and sonochemiluminescence from a microreactor, Ultrason. Sonochem. 19 (2012) 1252–1259. https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2012.04.008.
[81] D. Sunartio, K. Yasui, T. Tuziuti, T. Kozuka, Y. Iida, M. Ashokkumar, F. Grieser, Correlation between Na* Emission and "Chemically Active" Acoustic Cavitation Bubbles, ChemPhysChem. 8 (2007) 2331–2335. https://doi.org/10.1002/cphc.200700426.
[82] M. Ashokkumar, J. Lee, Y. Iida, K. Yasui, T. Kozuka, T. Tuziuti, A. Towata, Spatial Distribution of Acoustic Cavitation Bubbles at Different Ultrasound Frequencies, ChemPhysChem. 11 (2010) 1680–1684. https://doi.org/10.1002/cphc.200901037.

[83] R. Ji, R. Pflieger, M. Virot, S.I. Nikitenko, Multibubble Sonochemistry and Sonoluminescence at 100 kHz: The Missing Link between Low- and High-Frequency Ultrasound, J. Phys. Chem. B. 122 (2018) 6989–6994.
https://doi.org/10.1021/acs.jpcb.8b04267.
[84] T.J. Mason, Advances in sonochemistry a research annual. Volume 4 Volume 4, Jai Press, Londres, 1993.
[85] T. Kimura, Standardization of ultrasonic power for sonochemical reaction, Ultrason. Sonochem. 3 (1996) S157–S161.
https://doi.org/10.1016/S1350-4177(96)00021-1.
[86] S. Koda, T. Kimura, T. Kondo, H. Mitome, A standard method to calibrate sonochemical efficiency of an individual reaction system, Ultrason. Sonochem. 10 (2003) 149–156.
https://doi.org/10.1016/S1350-4177(03)00084-1.
[87] N.P. Vichare, P. Senthilkumar, V.S. Moholkar, P.R. Gogate, A.B. Pandit, Energy Analysis in Acoustic Cavitation, Ind. Eng. Chem. Res. 39 (2000) 1480–1486.
https://doi.org/10.1021/ie9906159.
[88] C.P. Lee, T.G. Wang, Acoustic radiation pressure, (1993) 12.
[89] J.H. Cantrell, Acoustic Radiation Pressure, 2018.
https://ntrs.nasa.gov/search.jsp?R=20180002538 (accessed March 4, 2020).
[90] R.T. Beyer, Radiation pressure—the history of a mislabeled tensor, J. Acoust. Soc. Am. 63 (1978) 1025–1030.
https://doi.org/10.1121/1.381833.
[91] G.R. Torr, The acoustic radiation force, Am. J. Phys. 52 (1984) 402–408.
https://doi.org/10.1119/1.13625.
[92] IEC 61161 : Ultrasonics – Power measurement – Radiation force balances and performance requirements, 2006.
[93] T.L. Szabo, Diagnostic ultrasound imaging: inside out, Elsevier, Amsterdam, 2004.
[94] V. Grosjean, C. Julcour, O. Louisnard, L. Barthe, Axial acoustic field along a solid-liquid fluidized bed under power ultrasound, Ultrason. Sonochem. 56 (2019) 274–283.
https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2019.04.028.
[95] A.E. Crawford, The measurement of cavitation, Ultrasonics. 2 (1964) 120–123.
https://doi.org/10.1016/0041-624X(64)90224-0.
[96] B. Zeqiri, M. Hodnett, A.J. Carroll, Studies of a novel sensor for assessing the spatial distribution of cavitation activity within ultrasonic cleaning vessels, Ultrasonics. 44 (2006) 73–82.
https://doi.org/10.1016/j.ultras.2005.08.004.
[97] Z. Chen, L. Huang, L. Yi, X. Mai, H. Li, Q. Li, T. Ma, Aluminum Foil Lattice Method for Characterizing Performance of Bath-Type Ultrasonic-Assisted Extraction Equipment, J. AOAC Int. 102 (2019) 286–296.
https://doi.org/10.5740/jaoacint.18-0139.
[98] H. Kiani, Z. Zhang, A. Delgado, D.-W. Sun, Ultrasound assisted nucleation of some liquid and solid model foods during freezing, Food Res. Int. 44 (2011) 2915–2921.
https://doi.org/10.1016/j.foodres.2011.06.051.
[99] K.S. Suslick, P.F. Schubert, J.W. Goodale, Chemical Dosimetry of Ultrasonic Cavitation, in: 1981 Ultrason. Symp., 1981: pp. 612–616.
https://doi.org/10.1109/ULTSYM.1981.197696.
[100] K. Makino, M.M. Mossoba, P. Riesz, Chemical effects of ultrasound on aqueous solutions. Evidence for hydroxyl and hydrogen free radicals (.cntdot.OH and .cntdot.H) by spin trapping, J. Am. Chem. Soc. 104 (1982) 3537–3539.
https://doi.org/10.1021/ja00376a064.
[101] B. Kratochvíl, V. Mornstein, Use of Chemical Dosimetry for Comparison of Ultrasound and Ionizing Radiation Effects on Cavitation, 56 (2007) 8.
[102] Y. Iida, K. Yasui, T. Tuziuti, M. Sivakumar, Sonochemistry and its dosimetry, Microchem. J. 80 (2005) 159–164.
https://doi.org/10.1016/j.microc.2004.07.016.

[103] Y. Asakura, M. Maebayashi, T. Matsuoka, S. Koda, Characterization of sonochemical reactors by chemical dosimetry, Electron. Commun. Jpn. Part III Fundam. Electron. Sci. 90 (2007) 1–8. https://doi.org/10.1002/ecjc.20315.
[104] E.J. Hart, A. Henglein, Free radical and free atom reactions in the sonolysis of aqueous iodide and formate solutions, J. Phys. Chem. 89 (1985) 4342–4347. https://doi.org/10.1021/j100266a038.
[105] H. Fricke, E.J. Hart, The Oxidation of Fe ++ to Fe +++ by the Irradiation with X-Rays of Solutions of Ferrous Sulfate in Sulfuric Acid, J. Chem. Phys. 3 (1935) 60–61. https://doi.org/10.1063/1.1749558.
[106] T.J. Mason, J.P. Lorimer, D.M. Bates, Y. Zhao, Dosimetry in sonochemistry: the use of aqueous terephthalate ion as a fluorescence monitor, Ultrason. Sonochem. 1 (1994) S91–S95. https://doi.org/10.1016/1350-4177(94)90004-3.
[107] S. Nikitenko, Scavenging of OH· radicals produced from H2O sonolysis with nitrate ions, Ultrason. Sonochem. 11 (2004) 139–142. https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2004.01.009.
[108] T.J. Mason, Advances in sonochemistry. . Volume 5, 1999 Volume 5, 1999, Jai Press LTD, Greenwich, Connecticut, 1999.
[109] S. Merouani, O. Hamdaoui, F. Saoudi, M. Chiha, Influence of experimental parameters on sonochemistry dosimetries: KI oxidation, Fricke reaction and H2O2 production, J. Hazard. Mater. 178 (2010) 1007–1014. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.02.039.
[110] J.A. Ghormley, T.W. Davis, Decomposition of water and aqueous solutions under mixed fast neutron and gamma radiation, 56 (1952) 12.
[111] G. Mark, A. Tauber, R. Laupert, H.-P. Schuchmann, D. Schulz, A. Mues, C. von Sonntag, 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. 5 (1998) 41–52. https://doi.org/10.1016/S1350-4177(98)00012-1.
[112] X. Fang, G. Mark, C. von Sonntag, OH radical formation by ultrasound in aqueous solutions Part I: the chemistry underlying the terephthalate dosimeter, Ultrason. Sonochem. 3 (1996) 57–63. https://doi.org/10.1016/1350-4177(95)00032-1.
[113] A. Ebrahiminia, M. Mokhtari-Dizaji, T. Toliyat, Correlation between iodide dosimetry and terephthalic acid dosimetry to evaluate the reactive radical production due to the acoustic cavitation activity, Ultrason. Sonochem. 20 (2013) 366–372. https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2012.05.016.
[114] Y.F. Ronald, Cavitation, World Scientific, 1999.
[115] W.D. Chesterman, Geophysical exploration of the ocean floor using acoustic methods, Contemp. Phys. 9 (1968) 423–446. https://doi.org/10.1080/00107516808205816.
[116] L. Vernik, A. Nur, Ultrasonic velocity and anisotropy of hydrocarbon source rocks, GEOPHYSICS. 57 (1992) 727–735. https://doi.org/10.1190/1.1443286.
[117] D. Taylor Smith, W.N. Li, Echo-sounding and sea-floor sediments, Mar. Geol. 4 (1966) 353–364. https://doi.org/10.1016/0025-3227(66)90039-9.
[118] C. Pétrier, N. Gondrexon, P. Boldo, Ultrasons et sonochimie, (2008) 18.
[119] K.-V. Jenderka, C. Koch, Investigation of spatial distribution of sound field parameters in ultrasound cleaning baths under the influence of cavitation, Ultrasonics. 44 (2006) e401–e406. https://doi.org/10.1016/j.ultras.2006.05.042.
[120] A. Shoh, Industrial Applications of Ultrasound - A Review I. High-Power Ultrasound, IEEE Trans. Sonics Ultrason. 22 (1975) 60–70. https://doi.org/10.1109/T-SU.1975.30780.
[121] K. Vilkhu, R. Mawson, L. Simons, D. Bates, Applications and opportunities for ultrasound assisted extraction in the food industry — A review, Innov. Food Sci. Emerg. Technol. 9 (2008) 161–169. https://doi.org/10.1016/j.ifset.2007.04.014.

[122] F. Chemat, N. Rombaut, A.-G. Sicaire, A. Meullemiestre, A.-S. Fabiano-Tixier, M. Abert-Vian, Ultrasound assisted extraction of food and natural products. Mechanisms, techniques, combinations, protocols and applications. A review, Ultrason. Sonochem. 34 (2017) 540–560. https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.06.035.
[123] H. Xu, B.W. Zeiger, K.S. Suslick, Sonochemical synthesis of nanomaterials, Chem Soc Rev. 42 (2013) 2555–2567. https://doi.org/10.1039/C2CS35282F.
[124] K.S. Suslick, Sonochemistry, Science. 247 (1990) 1439–1445. https://doi.org/10.1126/science.247.4949.1439.
[125] A. Weissler, Sonochemistry: The Production of Chemical Changes with Sound Waves, J. Acoust. Soc. Am. 25 (1953) 651–657. https://doi.org/10.1121/1.1907158.
[126] D.F. Hughes, Ultrasound—physical, chemical and biological effects: by IE El'piner, translated from the Russian by FL Sinclair, Consultants Bureau, New York (1964). 371 pp. $22.50, Elsevier, 1966.
[127] T. Ando, T. Kimura, Perspectives in Sonochemistry, Jpn. J. Appl. Phys. 42 (2003) 2897–2900. https://doi.org/10.1143/JJAP.42.2897.
[128] P. Kanthale, M. Ashokkumar, F. Grieser, Sonoluminescence, sonochemistry (H2O2 yield) and bubble dynamics: Frequency and power effects, Ultrason. Sonochem. 15 (2008) 143–150. https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2007.03.003.
[129] P.R. Gogate, A.M. Wilhelm, A.B. Pandit, Some aspects of the design of sonochemical reactors, Ultrason. Sonochem. 10 (2003) 325–330. https://doi.org/10.1016/S1350-4177(03)00103-2.
[130] A. Keck, E. Gilbert, R. Köster, Influence of particles on sonochemical reactions in aqueous solutions, Ultrasonics. 40 (2002) 661–665. https://doi.org/10.1016/S0041-624X(02)00195-6.
[131] B. Nanzai, K. Okitsu, N. Takenaka, H. Bandow, N. Tajima, Y. Maeda, Effect of reaction vessel diameter on sonochemical efficiency and cavitation dynamics, Ultrason. Sonochem. 16 (2009) 163–168. https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2008.05.016.
[132] J.-L. Laborde, C. Bouyer, J.-P. Caltagirone, A. Gérard, Acoustic cavitation field prediction at low and high frequency ultrasounds, Ultrasonics. 36 (1998) 581–587. https://doi.org/10.1016/S0041-624X(97)00106-6.
[133] Y. Asakura, T. Nishida, T. Matsuoka, S. Koda, Effects of ultrasonic frequency and liquid height on sonochemical efficiency of large-scale sonochemical reactors, Ultrason. Sonochem. 15 (2008) 244–250. https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2007.03.012.
[134] J.-M. Lévêque, G. Cravotto, F. Delattre, P. Cintas, Organic Sonochemistry: Challenges and Perspectives for the 21st Century, Springer International Publishing, Cham, 2018. https://doi.org/10.1007/978-3-319-98554-1.
[135] B.A. Martin, S.W. Wenzel, R.M. White, Viscosity and density sensing with ultrasonic plate waves, Sens. Actuators Phys. 22 (1990) 704–708. https://doi.org/10.1016/0924-4247(89)80062-7.
[136] M.S. Plesset, Cavitation Erosion in Nonaqueous Liquids, J. Basic Eng. 92 (1970) 807–813. https://doi.org/10.1115/1.3425145.
[137] K.B. Bader, J.L. Raymond, J. Mobley, C.C. Church, D. Felipe Gaitan, The effect of static pressure on the inertial cavitation threshold, J. Acoust. Soc. Am. 132 (2012) 728–737. https://doi.org/10.1121/1.4733539.
[138] D.F. Gaitan, R.A. Tessien, R.A. Hiller, J. Gutierrez, C. Scott, H. Tardif, B. Callahan, T.J. Matula, L.A. Crum, R.G. Holt, C.C. Church, J.L. Raymond, Transient cavitation in high-quality-factor resonators at high static pressures, J. Acoust. Soc. Am. 127 (2010) 3456. https://doi.org/10.1121/1.3377062.
[139] Maritza. Gutierrez, Arnim. Henglein, J.K. Dohrmann, Hydrogen atom reactions in the sonolysis of aqueous solutions, J. Phys. Chem. 91 (1987) 6687–6690. https://doi.org/10.1021/j100311a026.

[140] K. Okitsu, K. Sharyo, R. Nishimura, One-Pot Synthesis of Gold Nanorods by Ultrasonic Irradiation: The Effect of pH on the Shape of the Gold Nanorods and Nanoparticles, Langmuir. 25 (2009) 7786–7790.
https://doi.org/10.1021/la9017739.
[141] L.M. Viculis, A Chemical Route to Carbon Nanoscrolls, Science. 299 (2003) 1361–1361.
https://doi.org/10.1126/science.1078842.
[142] H. Harzali, F. Espitalier, O. Louisnard, A. Mgaidi, Sono-crystallization of ZnSO4 · 7H20, Phys. Procedia. 3 (2010) 965–970.
https://doi.org/10.1016/j.phpro.2010.01.124.
[143] N. Lyczko, F. Espitalier, O. Louisnard, J. Schwartzentruber, Effect of ultrasound on the induction time and the metastable zone widths of potassium sulphate, Chem. Eng. J. 86 (2002) 233–241.
https://doi.org/10.1016/S1385-8947(01)00164-4.
[144] W.T. Richards, A.L. Loomis, The chemical effects of high frequency sound waves i. a preliminary survey, J. Am. Chem. Soc. 49 (1927) 3086–3100.
https://doi.org/10.1021/ja01411a015.
[145] G. Ruecroft, D. Hipkiss, T. Ly, N. Maxted, P.W. Cains, Sonocrystallization: The Use of Ultrasound for Improved Industrial Crystallization, Org. Process Res. Dev. 9 (2005) 923–932.
https://doi.org/10.1021/op050109x.
[146] L. de los S. Castillo-Peinado, M.D.L. de Castro, The role of ultrasound in pharmaceutical production: sonocrystallization, J. Pharm. Pharmacol. 68 (2016) 1249–1267. https://doi.org/10.1111/jphp.12614.
[147] Z. Guo, M. Zhang, H. Li, J. Wang, E. Kougoulos, Effect of ultrasound on anti-solvent crystallization process, J. Cryst. Growth. 273 (2005) 555–563.
https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2004.09.049.
[148] F. Chemat, Zill-e-Huma, M.K. Khan, Applications of ultrasound in food technology: Processing, preservation and extraction, Ultrason. Sonochem. 18 (2011) 813–835.
https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2010.11.023.
[149] G. Cravotto, L. Boffa, S. Mantegna, P. Perego, M. Avogadro, P. Cintas, Improved extraction of vegetable oils under high-intensity ultrasound and/or microwaves, Ultrason. Sonochem. 15 (2008) 898–902.
https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2007.10.009.
[150] Z.-S. Zhang, L.-J. Wang, D. Li, S.-S. Jiao, X.D. Chen, Z.-H. Mao, Ultrasound-assisted extraction of oil from flaxseed, Sep. Purif. Technol. 62 (2008) 192–198.
https://doi.org/10.1016/j.seppur.2008.01.014.
[151] M.K. Khan, M. Abert-Vian, A.-S. Fabiano-Tixier, O. Dangles, F. Chemat, Ultrasound-assisted extraction of polyphenols (flavanone glycosides) from orange (Citrus sinensis L.) peel, Food Chem. 119 (2010) 851–858.
https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2009.08.046.
[152] D. Elzo, I. Huisman, E. Middelink, V. Gekas, Charge effects on inorganic membrane performance in a cross-flow microfiltration process, Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp. 138 (1998) 145–159.
https://doi.org/10.1016/S0927-7757(96)03957-X.
[153] G. Rudolph, T. Virtanen, M. Ferrando, C. Güell, F. Lipnizki, M. Kallioinen, A review of in situ real-time monitoring techniques for membrane fouling in the biotechnology, biorefinery and food sectors, J. Membr. Sci. 588 (2019) 117221.
https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117221.
[154] Y. Okahata, H. Noguchi, Ultrasound-responsive permeability control of bilayer-coated capsule membranes, Chem. Lett. 12 (1983) 1517–1520.
https://doi.org/10.1246/cl.1983.1517.
[155] Y. Jin, N. Hengl, S. Baup, F. Pignon, N. Gondrexon, M. Sztucki, G. Gésan-Guiziou, A. Magnin, M. Abyan, M. Karrouch, D. Blésès, Effects of ultrasound on cross-flow ultrafiltration of skim milk: Characterization from macro-scale to nano-scale, J. Membr. Sci. 470 (2014) 205–218.
https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.07.043.

[156] Y. Jin, N. Hengl, S. Baup, F. Pignon, N. Gondrexon, M. Sztucki, A. Romdhane, A. Guillet, M. Aurousseau, Ultrasonic assisted cross-flow ultrafiltration of starch and cellulose nanocrystals suspensions: Characterization at multi-scales, Carbohydr. Polym. 124 (2015) 66–76. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.01.073.
[157] H.M. Kyllönen, P. Pirkonen, M. Nyström, Membrane filtration enhanced by ultrasound: a review, Desalination. 181 (2005) 319–335. https://doi.org/10.1016/j.desal.2005.06.003.
[158] P. Gholami, A. Khataee, R.D.C. Soltani, A. Bhatnagar, A review on carbon-based materials for heterogeneous sonocatalysis: Fundamentals, properties and applications, Ultrason. Sonochem. 58 (2019) 104681. https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2019.104681.
[159] P. Qiu, B. Park, J. Choi, B. Thokchom, A.B. Pandit, J. Khim, A review on heterogeneous sonocatalyst for treatment of organic pollutants in aqueous phase based on catalytic mechanism, Ultrason. Sonochem. 45 (2018) 29–49. https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2018.03.003.
[160] G. Bram, J. Sansoulet, H. Galons, Y. Bensaid, C. Combet-Farnoux, M. Miocque, Catalyse par transfert de phase solide-liquide sans solvant : application a la reaction de michael, Tetrahedron Lett. 26 (1985) 4601–4602. https://doi.org/10.1016/S0040-4039(00)98762-8.
[161] K.S. Suslick, D.J. Casadonte, Heterogeneous sonocatalysis with nickel powder, J. Am. Chem. Soc. 109 (1987) 3459–3461. https://doi.org/10.1021/ja00245a047.
[162] L. Hou, H. Zhang, X. Xue, Ultrasound enhanced heterogeneous activation of peroxydisulfate by magnetite catalyst for the degradation of tetracycline in water, Sep. Purif. Technol. 84 (2012) 147–152. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2011.06.023.
[163] E. Kuna, R. Behling, S. Valange, G. Chatel, J.C. Colmenares, Sonocatalysis: A Potential Sustainable Pathway for the Valorization of Lignocellulosic Biomass and Derivatives, Top. Curr. Chem. 375 (2017) 41. https://doi.org/10.1007/s41061-017-0122-y.
[164] S. Dehghan, B. Kakavandi, R.R. Kalantary, Heterogeneous sonocatalytic degradation of amoxicillin using ZnO@Fe3O4 magnetic nanocomposite: Influential factors, reusability and mechanisms, J. Mol. Liq. 264 (2018) 98–109. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.05.020.
[165] A. Khataee, F.T. Mohamadi, T.S. Rad, B. Vahid, Heterogeneous sonocatalytic degradation of anazolene sodium by synthesized dysprosium doped CdSe nanostructures, Ultrason. Sonochem. 40 (2018) 361–372. https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.07.021.
[166] J.P. Canselier, H. Delmas, A.M. Wilhelm, B. Abismaïl, Ultrasound Emulsification—An Overview, J. Dispers. Sci. Technol. 23 (2002) 333–349. https://doi.org/10.1080/01932690208984209.
[167] R.M.G. Boucher, M.A. Pisano, G. Tortora, E. Sawicki, Sonochemical sterilization, Ultrasonics. 5 (1967) 168–172. https://doi.org/10.1016/S0041-624X(67)80063-5.
[168] J.-Y. Hihn, M.-L. Doche, L. Hallez, A.E. Taouil, B.G. Pollet, Sonoelectrochemistry: Both a Tool for Investigating Mechanisms and for Accelerating Processes, Electrochem. Soc. Interface. 27 (2018) 47–51. https://doi.org/10.1149/2.F05183if.
[169] B.G. Pollet, J.-Y. Hihn, T.J. Mason, Sono-electrodeposition (20 and 850kHz) of copper in aqueous and deep eutectic solvents, Electrochimica Acta. 53 (2008) 4248–4256. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.12.059.
[170] M.-L. Doche, A. Mandroyan, M. Mourad-Mahmoud, V. Moutarlier, J.-Y. Hihn, An ultrasonic-assisted process for copper recovery in a des solvent: Leaching and re-deposition, Chem. Eng. Process. Process Intensif. 121 (2017) 90–96. https://doi.org/10.1016/j.cep.2017.08.006.

[171] A.H. Harker, J.A.G. Temple, Velocity and attenuation of ultrasound in suspensions of particles in fluids, J. Phys. Appl. Phys. 21 (1988) 1576–1588.
https://doi.org/10.1088/0022-3727/21/11/006.
[172] R.J. Urick, The Absorption of Sound in Suspensions of Irregular Particles, J. Acoust. Soc. Am. 20 (1948) 283–289.
https://doi.org/10.1121/1.1906373.
[173] P.S. Epstein, R.R. Carhart, The Absorption of Sound in Suspensions and Emulsions. I. Water Fog in Air, J. Acoust. Soc. Am. 25 (1953) 553–565.
https://doi.org/10.1121/1.1907107.
[174] A.K. Holmes, R.E. Challis, D.J. Wedlock, A Wide-Bandwidth Ultrasonic Study of Suspensions: The Variation of Velocity and Attenuation with Particle Size, J. Colloid Interface Sci. 168 (1994) 339–348.
https://doi.org/10.1006/jcis.1994.1429.
[175] A.I.M. Denneman, G.G. Drijkoningen, D.M.J. Smeulders, K. Wapenaar, Reflection and transmission of waves at a fluid/porous-medium interface, GEOPHYSICS. 67 (2002) 282–291.
https://doi.org/10.1190/1.1451800.
[176] R.D. Stoll, T. -K. Kan, Reflection of acoustic waves at a water–sediment interface, J. Acoust. Soc. Am. 70 (1981) 149–156. https://doi.org/10.1121/1.386692.
[177] R.D. Stoll, Acoustic waves in ocean sediments, GEOPHYSICS. 42 (1977) 715–725.
https://doi.org/10.1190/1.1440741.
[178] Y. Zhang, Y. Zhang, Z. Qian, B. Ji, Y. Wu, A review of microscopic interactions between cavitation bubbles and particles in silt-laden flow, Renew. Sustain. Energy Rev. 56 (2016) 303–318.
https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.11.052.
[179] L.A. Crum, Comments on the evolving field of sonochemistry by a cavitation physicist, Ultrason. Sonochem. 2 (1995) S147–S152.
https://doi.org/10.1016/1350-4177(95)00018-2.
[180] C.F. Naude´, A.T. Ellis, On the Mechanism of Cavitation Damage by Nonhemispherical Cavities Collapsing in Contact With a Solid Boundary, J. Basic Eng. 83 (1961) 648–656.
https://doi.org/10.1115/1.3662286.
[181] W. Montes-Quiroz, F. Baillon, O. Louisnard, B. Boyer, F. Espitalier, Perturbation of a radially oscillating single-bubble by a micron-sized object, Ultrason. Sonochem. 35 (2017) 285–293.
https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.10.004.
[182] L.A. Crum, Surface oscillations and jet development in pulsating bubbles, J. Phys. Colloq. 40 (1979) C8-285-C8-288.
https://doi.org/10.1051/jphyscol:1979849.
[183] L. Bai, W. Xu, Z. Tian, N. Li, A High-Speed Photographic Study of Ultrasonic Cavitation Near Rigid Boundary, J. Hydrodyn. 20 (2008) 637–644.
https://doi.org/10.1016/S1001-6058(08)60106-7.
[184] D. Peters, Ultrasound in materials chemistry, J. Mater. Chem. 6 (1996) 1605–1618. https://doi.org/10.1039/JM9960601605.
[185] V. Sáez, A. Frías-Ferrer, J. Iniesta, J. González-García, A. Aldaz, E. Riera, Characterization of a 20 kHz sonoreactor. Part II: analysis of chemical effects by classical and electrochemical methods, Ultrason. Sonochem. 12 (2005) 67–72.
https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2004.06.010.
[186] W. Lauterborn, C.-D. Ohl, Cavitation bubble dynamics, Ultrason. Sonochem. (1997) 11.
[187] K.S. Suslick, N.C. Eddingsaas, D.J. Flannigan, S.D. Hopkins, H. Xu, The Chemical History of a Bubble, Acc. Chem. Res. 51 (2018) 2169–2178.
https://doi.org/10.1021/acs.accounts.8b00088.
[188] K.S. Suslick, Y. Didenko, M.M. Fang, T. Hyeon, K.J. Kolbeck, W.B. McNamara, M.M. Mdleleni, M. Wong, Acoustic cavitation and its chemical consequences, Philos. Trans. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci. 357 (1999) 335–353.
https://doi.org/10.1098/rsta.1999.0330.

[189] H. Xu, N.C. Eddingsaas, K.S. Suslick, Spatial Separation of Cavitating Bubble Populations: The Nanodroplet Injection Model, J. Am. Chem. Soc. 131 (2009) 6060–6061.
https://doi.org/10.1021/ja900457v.
[190] R. Mettin, C. Cairós, A. Troia, Sonochemistry and bubble dynamics, Ultrason. Sonochem. 25 (2015) 24–30.
https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2014.08.015.
[191] H. Sekiguchi, Y. Saita, Effect of Alumina Particles on Sonolysis Degradation of Chlorobenzene in Aqueous Solution, J. Chem. Eng. Jpn. 34 (2001) 1045–1048.
https://doi.org/10.1252/jcej.34.1045.
[192] A.F. Collings, P.B. Gwan, Ultrasonic destruction of pesticide contaminants in slurries, Ultrason. Sonochem. 17 (2010) 1–3.
https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2009.05.001.
[193] Y. Lu, L.K. Weavers, Sonochemical Desorption and Destruction of 4-Chlorobiphenyl from Synthetic Sediments, Environ. Sci. Technol. 36 (2002) 232–237.
https://doi.org/10.1021/es010641+.
[194] Y. Lu, N. Riyanto, L.K. Weavers, Sonolysis of synthetic sediment particles: particle characteristics affecting particle dissolution and size reduction, Ultrason. Sonochem. 9 (2002) 181–188.
https://doi.org/10.1016/S1350-4177(02)00076-7.
[195] T. Tuziuti, K. Yasui, Y. Iida, H. Taoda, S. Koda, Effect of particle addition on sonochemical reaction, Ultrasonics. 42 (2004) 597–601.
https://doi.org/10.1016/j.ultras.2004.01.082.
[196] T. Tuziuti, K. Yasui, M. Sivakumar, Y. Iida, N. Miyoshi, Correlation between Acoustic Cavitation Noise and Yield Enhancement of Sonochemical Reaction by Particle Addition, J. Phys. Chem. A. 109 (2005) 4869–4872.
https://doi.org/10.1021/jp0503516.
[197] T. Tuziuti, K. Yasui, T. Kozuka, A. Towata, Y. Iida, Suppression of Sonochemiluminescence Reduction at High Acoustic Amplitudes by the Addition of Particles, J. Phys. Chem. A. 111 (2007) 12093–12098.
https://doi.org/10.1021/jp077319r.
[198] P.R. Gogate, S. Mujumdar, J. Thampi, A.M. Wilhelm, A.B. Pandit, Destruction of phenol using sonochemical reactors: scale up aspects and comparison of novel configuration with conventional reactors, Sep. Purif. Technol. 34 (2004) 25–34.
https://doi.org/10.1016/S1383-5866(03)00171-0.
[199] A.K. Shriwas, P.R. Gogate, Intensification of Degradation of 2,4,6-Trichlorophenol Using Sonochemical Reactors: Understanding Mechanism and Scale-up Aspects, Ind. Eng. Chem. Res. 50 (2011) 9601–9608.
https://doi.org/10.1021/ie200817u.
[200] K.P. Mishra, P.R. Gogate, Ultrasonic Degradation of p-Nitrophenol in the Presence of Additives at Pilot Scale Capacity, Ind. Eng. Chem. Res. 51 (2012) 1166–1172.
https://doi.org/10.1021/ie2023806.
[201] N. Her, J.-S. Park, Y. Yoon, Sonochemical enhancement of hydrogen peroxide production by inert glass beads and TiO2-coated glass beads in water, Chem. Eng. J. 166 (2011) 184–190.
https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.10.059.
[202] V. Morosini, T. Chave, M. Virot, P. Moisy, S.I. Nikitenko, Sonochemical water splitting in the presence of powdered metal oxides, Ultrason. Sonochem. 29 (2016) 512–516.
https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2015.11.006.
[203] Q. Jin, S.-T. Kang, Y.-C. Chang, H. Zheng, C.-K. Yeh, Inertial cavitation initiated by polytetrafluoroethylene nanoparticles under pulsed ultrasound stimulation, Ultrason. Sonochem. 32 (2016) 1–7.
https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.02.009.
[204] A. Yildirim, R. Chattaraj, N.T. Blum, A.P. Goodwin, Understanding Acoustic Cavitation Initiation by Porous Nanoparticles: Toward Nanoscale Agents for Ultrasound Imaging and Therapy, Chem. Mater. 28 (2016) 5962–5972.
https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b02634.

[205] A. Shanei, M.M. Shanei, Effect of gold nanoparticle size on acoustic cavitation using chemical dosimetry method, Ultrason. Sonochem. 34 (2017) 45–50. https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.05.010.
[206] D. Stoian, N. Eshtiaghi, J. Wu, R. Parthasarathy, Intensification of sonochemical reactions in solid-liquid systems under fully suspended condition, Chem. Eng. Process. Process Intensif. 123 (2018) 34–44. https://doi.org/10.1016/j.cep.2017.10.025.
[207] Y. Son, D. Lee, W. Lee, J. Park, W. Hyoung Lee, M. Ashokkumar, Cavitational activity in heterogeneous systems containing fine particles, Ultrason. Sonochem. 58 (2019) 104599. https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2019.05.016.
[208] C.J.T. Sewell, H. Lamb, VII. The extinction of sound in a viscous atmosphere by small obstacles of cylindrical and spherical form, Philos. Trans. R. Soc. Lond. Ser. Contain. Pap. Math. Phys. Character. 210 (1911) 239–270. https://doi.org/10.1098/rsta.1911.0007.
[209] R.J. Urick, A Sound Velocity Method for Determining the Compressibility of Finely Divided Substances, J. Appl. Phys. 18 (1947) 983–987. https://doi.org/10.1063/1.1697584.
[210] S. Huang, A. Ihara, H. Watanabe, H. Hashimoto, Effects of Solid Particle Properties on Cavitation Erosion in Solid-Water Mixtures, J. Fluids Eng. 118 (1996) 749–755. https://doi.org/10.1115/1.2835505.
[211] C. Cairós, R. Mettin, Simultaneous High-Speed Recording of Sonoluminescence and Bubble Dynamics in Multibubble Fields, Phys. Rev. Lett. 118 (2017) 064301. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.118.064301.
[212] O. Supponen, D. Obreschkow, P. Kobel, M. Farhat, Luminescence from cavitation bubbles deformed in uniform pressure gradients, Phys. Rev. E. 96 (2017) 033114. https://doi.org/10.1103/PhysRevE.96.033114.
[213] O. Supponen, D. Obreschkow, P. Kobel, M. Tinguely, N. Dorsaz, M. Farhat, Shock waves from nonspherical cavitation bubbles, Phys. Rev. Fluids. 2 (2017) 093601. https://doi.org/10.1103/PhysRevFluids.2.093601.

CHAPITRE II :
MATERIELS ET METHODES

I. Matériels 72
I.1. Produits chimiques et solides divisés 72
I.2. Dispositifs expérimentaux 74
II. Méthodes de caractérisations des dispositifs ultrasonores 78
II.1. Caractérisations physiques 78
II.1.1. Calorimétrie 78
II.1.2. Mesure de la force de radiation 81
II.2. Caractérisations chimiques 82
II.2.1. Dosimétrie de l'iodure de potassium 83
II.2.2. Dosimétrie de Fricke 84
II.2.3. Dosimétrie de l'acide téréphtalique 85
II.2.4. Elimination du diméthylphénol 86
II.2.5. Cartographie de l'activité sonochimique 88
Conclusion 92
Références bibliographiques 93

Chapitre II : Matériels et méthodes

L'objectif de ce travail de thèse est d'acquérir des connaissances fondamentales sur l'influence des solides divisés sur l'activité ultrasonore. C'est pourquoi un intérêt particulier a été porté sur les techniques de caractérisation de cette activité. Ce chapitre a pour but de recenser et détailler les différents matériels et méthodes employés au cours de cette étude.

I. Matériels

I.1. Produits chimiques et solides divisés

Les différents produits chimiques utilisés sont de qualité analytique et n'ont subi aucun traitement complémentaire de purification (**Tableau II-1**). Leurs masses ont été pesées par deux balances analytiques, une pour les quantités inférieures à 1 g (Ohaus Pioneer-PA64) et une pour celles supérieures à 1 g (Sartoris-BP2100 S). Par la suite, les produits ont été dissous dans de l'eau ultrapure de 18,2 mΩ (Purelab option Q-DV 25).

Tableau II-1. Liste des produits chimiques

Produits chimiques	Pureté (%)	Fournisseurs
Acide téréphtalique	98	Sigma-Aldrich
Acide sulfurique	95-98	Sigma-Aldrich
Chlorure de sodium	99	Prolabo
Hydrogénophosphate de sodium	-	Prolabo
Hydroxyde de sodium	≥ 98	Carl Roth
Dihydrogénophosphate de potassium	≥ 99	Carl Roth
2,6-diméthylphénol	99,5	Sigma-Aldrich
Iodure de potassium	≥ 99	Carl Roth
Luminol	97	Sigma-Aldrich
Sulfate de fer (II)	≥ 84	Prolabo

Le choix du solide simulant l'hétérogénéité du milieu a été fait en se basant sur quatre critères. D'abord, il fallait que le matériau soit chimiquement inerte pour éviter tout effet synergique. Par exemple, les solides à base d'oxyde de titane (TiO_2) ont été écartés, puisque plusieurs études ont démontré que ce type de particules avait apporté un effet chimique bénéfique. En particulier, Tuziuti et *al.* ont suggéré que la poudre de TiO_2 favorisait la formation de radicaux grâce au TiO_3 qui se formait sur la surface de ces solides sous ultrasons [1]. Le deuxième critère est la morphologie. Le solide choisi devait avoir une forme et une surface bien

déterminées, afin de contrôler la surface développée qui peut impacter l'activité sonochimique en jouant le rôle de support à la nucléation [2,3]. Un autre critère est la nature du solide, qui doit avoir un faible pouvoir adsorbant, pour ne pas affecter les résultats de la dosimétrie chimique qui fait appel à des capteurs chimiques comme l'iodure. Enfin, les particules doivent avoir une bonne résistance mécanique pour éviter une fragmentation et/ou une usure prématurée sous ultrasons. A l'issue de ce processus de sélection, des billes de verre, de différents diamètres (**Tableau II-2**) ont été choisies. En effet, le verre est connu pour être chimiquement inerte. Sa forme sphérique (**Figure II-1.a**) a facilité la détermination de ses grandeurs caractéristiques, résumées dans le **Tableau II-2**.

Tableau II-2. Caractéristiques des solides divisés

Références	Diamètre moyen (d_p ; µm)	Surface spécifique calculée avec la formule (II.1) ($m^2.g^{-1}$)	Fournisseur
BV 8-12 µm	10	0,24	Cospheric
BV 35-45 µm	40	0,06	Cospheric
BV 90-150 µm	120	0,02	Centraver
BV 400-500 µm	450	$5,33.10^{-3}$	Centraver
BV500-800 µm	650	$3,69.10^{-3}$	Centraver
BV 1 mm	1.10^3	$2,40.10^{-3}$	Cospheric
BV 2 mm	2.10^3	$1,20.10^{-3}$	Fisher Scientific
BV 3 mm	3.10^3	$2,40.10^{-3}$	Fisher Scientific
BV 4 mm	4.10^3	$6,00.10^{-4}$	Fisher Scientific
BV 6 mm	6.10^3	$4,00.10^{-4}$	Fisher Scientific

Les résultats issus de mesures par BET (Quantachrome NOVA4000) des surfaces spécifiques des billes de 8-12, 35-45 et 90-150 µm sont respectivement de 0,38, 0,07 et 0,03 $m^2.g^{-1}$. Cela a ainsi permis de valider les valeurs de surface calculées par la relation (II.1).

$$S_{spé} = \frac{6}{d_p \cdot \rho_{verre}} \qquad \text{(II.1)}$$

avec - $\mathbf{d_p}$: diamètre des particules en **m**,

- $\boldsymbol{\rho_{verre}}$: masse volumique du verre en $\mathbf{kg.m^{-3}}$.

Concernant la nature du verre, des expériences d'adsorption du triiodure ont été effectuées en ajoutant des billes de verre dans une solution de triiodure à 70 ± 3 µmol.L^{-1}. Au bout de 40 minutes d'agitation, la valeur moyenne adsorbée obtenue était de l'ordre de 0,2 µmol.g^{-1}, soit moins de 1% de la quantité initiale du triiodure. Ceci a donc confirmé le faible pouvoir d'adsorption de ce matériau. Quant à la résistance, les clichés MEB des billes de verre 8-12 µm n'ont décelé aucune modification structurale après irradiation par ultrasons (**Figure II-1.b**).

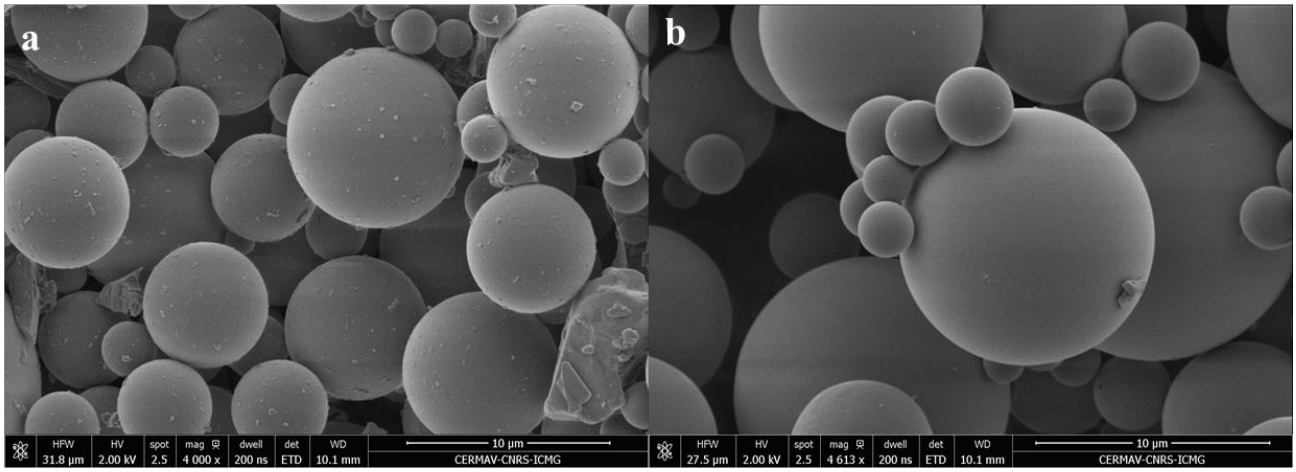


Figure II-1. Influence des ultrasons sur la structure des billes 8-12 µm ; a : billes de verre avant US, b : billes de verre après 30 minutes d'irradiation dans une solution d'iodure de potassium (f = 575 kHz ; $P_{US\ calo}$ = 51,5± 0,5 W ; $V_{réactionnel}$ = 500 mL et T = 20±1 °C)

Par ailleurs, le choix des différents diamètres testés a été fait de telle sorte qu'ils soient du même ordre de grandeur que les dimensions caractéristiques soit de l'onde, soit des bulles, à savoir la longueur d'onde ou la taille des bulles de cavitation respectivement. La première grandeur, dont la valeur est comprise entre 1,3 et 75 mm, est déterminée grâce à la relation (I.3) du chapitre I. Quant à la seconde, les travaux de Brotchie *et al* ont montré qu'elle était comprise entre 1,5 et 150 µm [4].

I.2. Dispositifs expérimentaux

Compte tenu de la dépendance de l'activité ultrasonore vis-à-vis de la fréquence, deux systèmes ultrasonores, dont les caractéristiques sont résumées dans le **Tableau II-3**, ont été utilisés pour couvrir une large gamme de fréquences allant de 20 kHz à 1 135 kHz.

Tableau II-3. Principales caractéristiques des réacteurs ultrasonores

Dispositifs	Haute fréquence (HF)	Basse fréquence (BF)
Volume (mL)	500	500
Surface active (cm^2)	19,64 (Ø = 50 mm)	4,91 (Ø = 25 mm)
Fréquence (kHz)	575 - 858 – 1 135	20
	376 - 984 – 1 174	
Puissance électrique maximale (W)	250	500
Fabricant	MEINHARDT® ULTRASONICS High Frequency Power Ultrasound since 1950	SONICS® SONICS & MATERIALS, INC.

Le premier système ultrasonore est un dispositif de haute fréquence. Le générateur de puissance (MFG, Meinhardt Ultrasonics) est un générateur multifréquence qui permet de fournir, moyennant deux transducteurs distincts (E/805/T/M, Meinhardt Ultrasonics), des ultrasons avec une fréquence allant de 376 kHz à 1 174 kHz (**Figure II-2.a**).

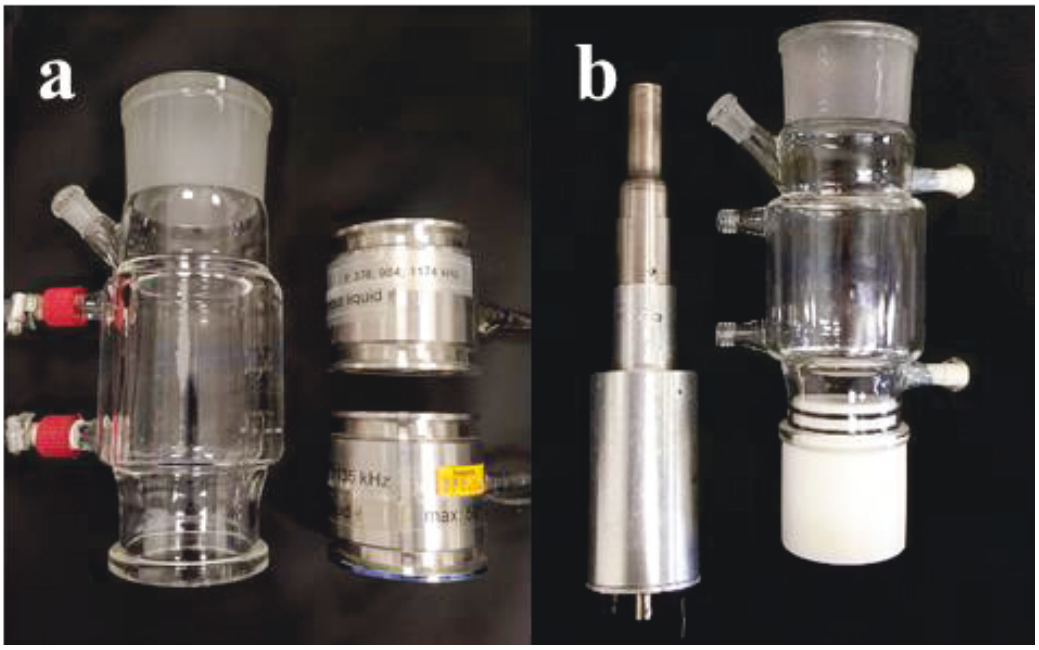


Figure II-2. Réacteurs ultrasonores ; a : haute fréquence, b: basse fréquence

Le second est un système de basse fréquence (**BF**) de type "CupHorn" (**Figure II-2.b**). Il est constitué d'un générateur et d'une sonde ultrasonore de 20 kHz (Sonics Vibracell), positionnée en bas d'un réacteur en verre. La jonction est assurée par une pièce en téflon usinée au CEntre de Recherches sur les Macromolécules Végétales (CERMAV).

Il est important de mentionner que les deux dispositifs sont reliés au même corps de réacteur en verre (UST 02/50, Meinhardt Ultrasonics). Par conséquent, quel que soit le système utilisé, les mêmes caractéristiques géométriques et le même volume réactionnel sont mis en œuvre. Ceci permet ainsi de s'affranchir des effets induits par une différence de géométrie [5–7]. A titre d'exemple, dans le cas des sondes immergées, une modification de la taille de réacteur est susceptible de modifier la population de bulles de cavitation même avec une densité ultrasonore identique [8,9].

Afin de maintenir constante la température au sein du réacteur, celui-ci est muni d'une double enveloppe en verre, dans laquelle circule un fluide mis en mouvement et refroidi grâce à un cryothermostat (Thermo Fisher-1704251B). Le fluide utilisé est de l'eau glycolée à 30% massique.

Pour finir, l'avantage de notre montage expérimental est qu'il permet de couvrir à la fois les ultrasons de basse fréquence et de haute fréquence avec un volume réactionnel identique, au contraire des dispositifs expérimentaux présentés dans les travaux de la littérature s'intéressant au même sujet (**Tableau II-4**).

Tableau II-4. Principales caractéristiques des équipements ultrasonores utilisés dans d'autres travaux qui traitent de la même problématique

Type de système ultrasonore	Fréquence (kHz)	Volume (mL)	Puissance ultrasonore mesurée par calorimétrie (W)	Puissance électrique (W)	Auteurs
Sonde immergée	20	35	NR	300	Sekiguchi et Saita., [10]
Sonde immergée	20	100	34,2	180	Shriwas et Gogate., [11]
Sonde immergée	20	25	11,5	1 650	Lu et Weavers., [12]
Sonde immergée	20	25	11,5	1 650	Lu *et al*., [2]
Sonde immergée	20	6 200	131	1 500	Stoian *et al*., [13]
Sonde immergée **Triple transducteur plat**	22,7 20-30-50	50 7 500	NR	240 300	Gogate *et al*., [14]
Transducteur plat	68; 206; 353; 620; 1 028	500	NR	100	Keck *et al*., [15]
Transducteur plat	28-580-1 000	1 000	NR	200	Her *et al*., [3]
Transducteur plat	140	250	9	70	Tuziuit *et al*., [1]
Bain ultrasonore	25	7 000	195	1 000	Mishra et Gogate., [16]
Bain ultrasonore	42	1	0,72	70	Tuziuit *et al*., [17]
Bain ultrasonore	28	300-1 000	132,9-148,6	170	Son *et al*., [18]

II. Méthodes de caractérisations des dispositifs ultrasonores

Pour quantifier l'influence des solides divisés précédemment présentés sur l'activité sonochimique, plusieurs techniques ont été utilisées. Ces dernières ont permis de caractériser physiquement et chimiquement l'activité ultrasonore.

II.1. Caractérisations physiques

II.1.1. Calorimétrie

Cette méthode, rapide et simple à mettre en œuvre, permet de mesurer la puissance ultrasonore ($P_{US\ calo}$) totale dissipée dans l'eau, en considérant que tous les effets induits par l'activité ultrasonore finissent par se manifester sous la forme d'une augmentation de la température du milieu irradié.

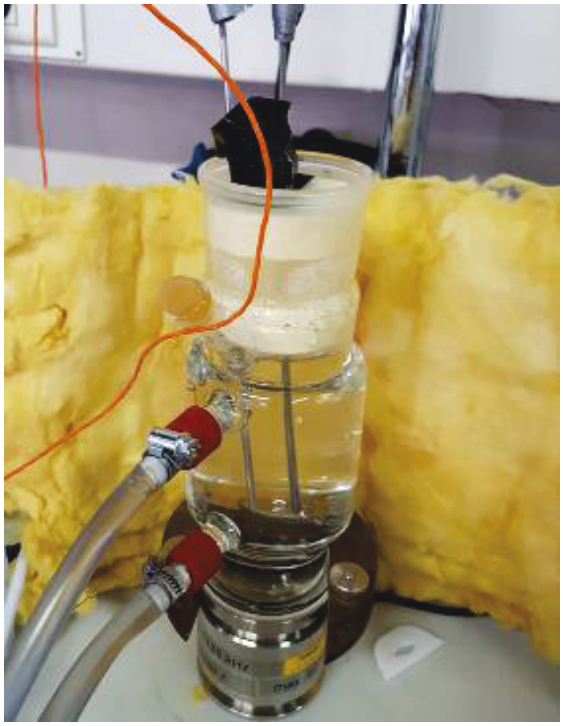


Figure II-3. Réacteur thermiquement isolé par de la laine de verre

Pour pouvoir faire cette étude, il convient tout d'abord d'isoler thermiquement les cuves des réacteurs sur les côtés (par de la laine de verre) et de les couvrir (par deux couvercles en polystyrène expansé) pour éviter toute déperdition thermique (**Figure II-3**). Par la suite, deux sondes Pt100 sont introduites au sein du réacteur, et sont reliées à un système d'acquisition afin de suivre l'évolution temporelle de la température, désignée par T_1 et T_2. L'utilisation de 2 sondes de température permet de vérifier la bonne homogénéité de la température au sein du réacteur testé.

Comme illustré sur la **Figure II-4** avant chaque campagne de mesure (à t = 0), la température du liquide contenu dans le réacteur est abaissée d'environ 5°C par rapport à la température ambiante (en bleu sur la **Figure II-4**) grâce au bain cryothermostat qui refroidit la double enveloppe du réacteur. L'enregistrement, quant à lui, est arrêté lorsque la température du milieu dépasse de 5°C celle du milieu ambiant. Lorsque la température du liquide irradié est égale à celle du milieu environnant, le système est en équilibre thermique et les pertes présentées dans l'expression du bilan thermique (II.2) sont négligeables. Dans ce cas, la puissance ultrasonore (P_{US}) sera égale à celle absorbée par l'eau (P_{eau}) [19].

$$P_{US\ calo} = P_{eau} + \text{Pertes} \qquad \text{II.2}$$

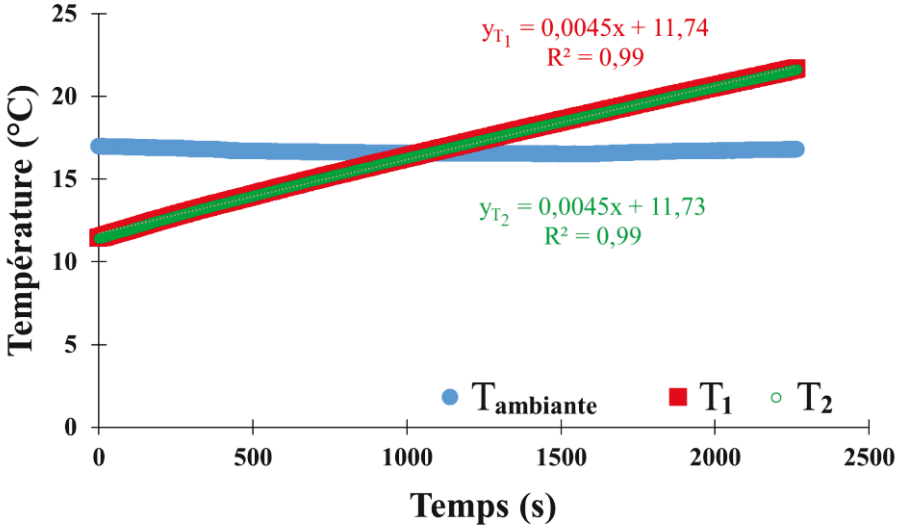


Figure II-4. Exemple d'évolution de la température sous irradiation ultrasonore à 575 kHz dans de l'eau pure ($P_{US\ calo}$= 14,8 ± 0,1 W ; $V_{réactionnel}$ = 500 mL)

Comme montré dans la **Figure II-4** , l'évolution de la température de l'eau est linéaire sur la durée d'acquisition utilisée, cela permet de déterminer la puissance absorbée moyennant la relation (II.3).

$$P_{US\ calo} \approx P_{eau} = m_{eau} \cdot C_{p\ eau} \cdot \frac{\Delta T_{eau}}{\Delta t} \qquad \text{II.3}$$

avec - $\mathbf{m_{eau}}$: masse de l'eau contenue dans le réacteur en **kg**,

- $\mathbf{C_{peau}}$: chaleur spécifique de l'eau à température ambiante en $\mathbf{J.kg^{-1}.°C^{-1}}$,
- $\frac{\Delta T_{eau}}{\Delta t}$: pente de la droite obtenue expérimentalement en $\mathbf{°C.s^{-1}}$.

En procédant ainsi, il faut noter que la valeur $P_{US\ calo}$ obtenue sous-estime la puissance ultrasonore transmise car elle ne tient pas compte de la chaleur absorbée par le réacteur lui-même ($P_{réacteur}$). Compte tenu de la complexité de sa constitution, il est impossible de connaitre

la puissance absorbée par le réacteur. Il a donc fallu la déterminer expérimentalement, en apportant une puissance thermique (P_T) connue et en déterminant la puissance utilisée pour chauffer l'eau (P_{eau}). Puis, en soustrayant la puissance absorbée par l'eau à la puissance thermique totale apportée au système, la puissance absorbée ($P_{réacteur}$) par le réacteur est ainsi déterminée (II.4). Pour ceci, une résistance électrique calibrée de 11,5 Ω est placée dans le réacteur rempli de 500 mL d'eau. Cette résistance est alimentée par un générateur de courant continu (Française d'Instrumentation FI 3610) dont les réglages sont présentés dans le **Tableau II-5**. L'enregistrement de l'évolution de la température de l'eau contenue dans le réacteur permet le calcul de la puissance absorbée par le réacteur.

Tableau II-5. Récapitulatif de l'étape de détermination de la masse équivalente en eau

Réacteur	Intensité (A)	Tension (V)	$P_T = R \cdot I^2$ (W)	$P_{absorbée}$ (W)	$P_{réacteur} = P_T - P_{eau}$ (W)	Masse équivalente d'eau (kg)
HF	2,97	34	101,44	64,05	37,40	0,292
BF	3,39	37,9	132,16	96,76	35,40	0,276

Pour s'affranchir de la dépendance de la puissance absorbée par le réacteur vis-à-vis des conditions opératoires, cette puissance est convertie en masse d'eau équivalente (**Tableau II-5**). Cette masse est ensuite additionnée à celle contenue dans le réacteur pour pouvoir déterminer la puissance ultrasonore réellement fournie au système selon la relation (II.3).

$$P_{réacteur} = P_T - P_{eau} = m_{eqeau} \cdot C_{peau} \cdot \frac{\Delta T_{eau}}{\Delta t} \qquad \text{II.4}$$

Bien que cette technique soit facile à mettre en œuvre, précise, peu onéreuse, elle présente certaines limites. En effet, en fonctionnement, le transducteur est susceptible de chauffer. Les calories ainsi dégagées seront absorbées par l'eau, ce qui fausserait la mesure de la puissance ultrasonore. Par ailleurs, la puissance ultrasonore mesurée par calorimétrie ne permet pas de quantifier l'énergie qui sert au phénomène de cavitation. D'après les simulations numériques réalisées par Vichare et *al.,* ce dernier ne consomme pas plus de 20% de l'énergie fournie au système [20].

II.1.2. Mesure de la force de radiation

Lorsqu'un objet est immergé dans un liquide sous irradiation ultrasonore, il est soumis à une force appelée "force de radiation" et abusivement dénommée "pression de radiation" [21]. Cette pression, dont la mesure est normalisée (IEC 61161), est une indication de l'intensité des ultrasons [22].

Comme illustré dans la **Figure II-5**, une cible (Ø = 6,5 cm) en silicone est positionnée de manière à couvrir la quasi-totalité de la surface libre du réacteur ultrasonore. Cette cible est suspendue, via une accroche située sous une balance de précision (Kern-PCB 2500-2) et immergée dans l'eau préalablement dégazée pendant 5 minutes dans un bain ultrasonore (SinKlair-201040), puis 5 minutes dans le réacteur à 575 kHz. Cette étape de dégazage est nécessaire pour éviter la formation de poche de gaz sous la cible qui fausserait les mesures.

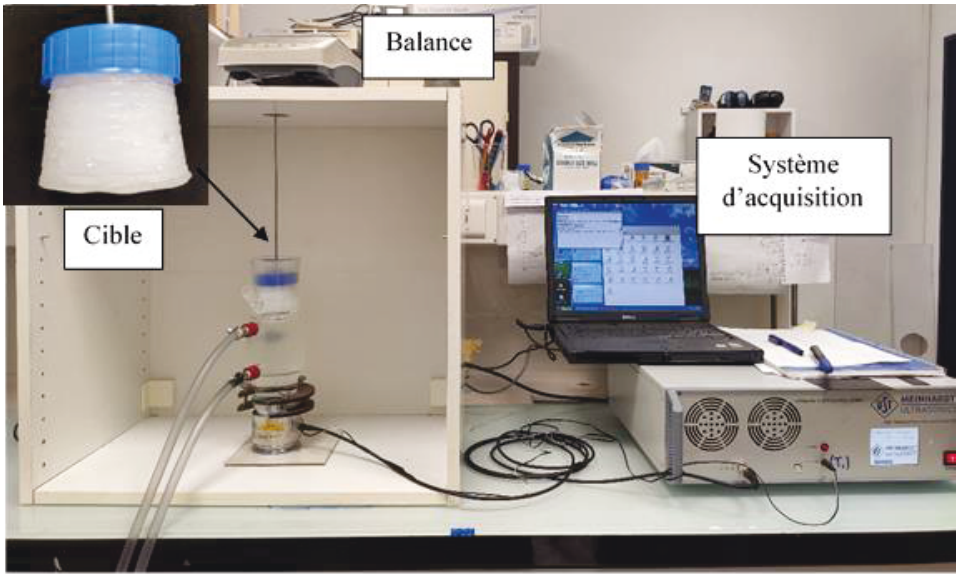


Figure II-5. Dispositif expérimental pour mesurer la pression de radiation

Après la mise à zéro de la balance pour indiquer l'état initial d'équilibre, l'évolution de la masse de la cible soumise aux ultrasons, est enregistrée. La force de radiation (F_{rad}) peut alors être calculée grâce à la valeur Δm prise à 25 secondes d'irradiation moyennant la relation (II.5).

$$F_{rad} = \Delta m \cdot g \qquad \text{II.5}$$

Avec - **g** : l'accélération de pesanteur en **m.s^{-2}**,

- **Δm** : la différence de masse relevée avec et sans ultrasons en **kg**.

Cette force ou pression de radiation permet d'accéder à une puissance acoustique ($P_{US\ rad}$) qui, contrairement à la calorimétrie, donne une idée de la puissance ultrasonore induite par le faisceau d'ondes ultrasonores planes (II.6).

$$P_{US\,rad} = F_{rad} \cdot c = \Delta m \cdot g \cdot c \qquad \text{II.6}$$

avec **c** : célérité du son dans l'eau (**1500 m.s^{-1}**).

Cette puissance dépend de différents paramètres, à savoir la nature de la cible, sa taille et sa position par rapport au transducteur. Néanmoins, selon la littérature, les valeurs de puissance obtenues par la mesure de la force de radiation et celle calorimétrique sont du même ordre de grandeur en milieu homogène [23–25]. Par ailleurs, cette technique est préconisée dans la calibration et/ou homologation de la puissance ultrasonore des dispositifs de diagnostic médical, où les puissances ultrasonores mesurées sont faibles (inférieures à 20-30 W). Cette limitation est due à un risque accru de dégradation de la cible [24,26,27].

II.2. Caractérisations chimiques

Dans cette partie, l'intérêt est porté sur les principales techniques de caractérisation couramment employées pour évaluer l'activité sonochimique. Cette dernière est appréciée par des capteurs chimiques sensibles aux radicaux libérés lors de la sonolyse de l'eau par les bulles de cavitation actives. En fonction du type d'indicateur chimique utilisé, il est possible de quantifier différentes espèces radicalaires. En effet, l'iodure de potassium est capable de doser principalement les radicaux hydroxyles ($^{\bullet}OH$) et en moindre quantité le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2). Le fer II de la dosimétrie de Fricke réagit plutôt avec les radicaux hydroxyles et hydroperoxyles ($^{\bullet}OOH$), ainsi qu'avec le peroxyde d'hydrogène. Quant à l'acide téréphtalique, il n'est sensible qu'aux radicaux hydroxyles. En prenant comme repère une bulle de cavitation, il est aussi possible de quantifier l'activité sonochimique à plusieurs niveaux. Loin de la bulle, la dosimétrie de l'iodure de potassium et celle de Fricke permettent la détermination de la quantité des espèces oxydantes présentes en solution. Au voisinage de la bulle, l'acide téréphtalique est capable de doser les radicaux hydroxyles via son capteur de nature hydrophobe. Et à l'interface bulle-liquide, grâce à son caractère hydrophobe et peu soluble, le diméthylphénol est un bon candidat pour sonder l'activité dans cette région. Par ailleurs, l'emploi du luminol permet de repérer spatialement la position des bulles de cavitation actives.

II.2.1.Dosimétrie de l'iodure de potassium

Cette technique consiste à oxyder l'iodure en triiodure grâce aux espèces oxydantes libérées, principalement les radicaux hydroxyles ($^{\bullet}OH$), lors de l'implosion des bulles de cavitation actives. De plus, en absence de catalyseur, l'iodure est susceptible de réagir lentement avec le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2). Le I_3^- formé est quantifié par spectrophotométrie [28–30].

Pour ce faire, une solution d'iodure de potassium (KI) à 0,06 M est préparée en dissolvant 10 g de KI dans 1 litre d'eau distillée et en le laissant sous agitation magnétique pendant au moins 30 minutes. Par la suite, 500 mL de la solution sont introduits dans le réacteur et irradiés pendant 30 minutes. Un échantillonnage est réalisé toutes les 5 minutes pour suivre l'évolution de la concentration du triiodure par spectrophotométrie visible (Shimadzu UV mini 1240) à la longueur d'onde d'absorption maximale de 355 nm, propre à I_3^-. Ceci permet de remonter à la concentration du I_3^- via la loi de Beer Lambert qui s'écrit sous la forme :

$$A = \varepsilon_\lambda \cdot l \cdot C \qquad \text{II.7}$$

Où - ε_λ: le facteur d'extinction molaire en **$L.mol^{-1}.cm^{-1}$**, **$\varepsilon_{355\ nm}$ = 26 303 $L.mol^{-1}.cm^{-1}$**,

- **C** : la concentration du composé en **mol. L^{-1}**,

- **l** : la longueur du trajet optique en **cm**, dans notre cas, **l = 1 cm**.

A titre d'exemple, la **Figure II-6** présente l'évolution temporelle de formation de I_3^- pour une fréquence de 575 kHz, en milieu homogène et en présence de billes de verre de diamètre 8-12 µm à une concentration de 5 $g.L^{-1}$.

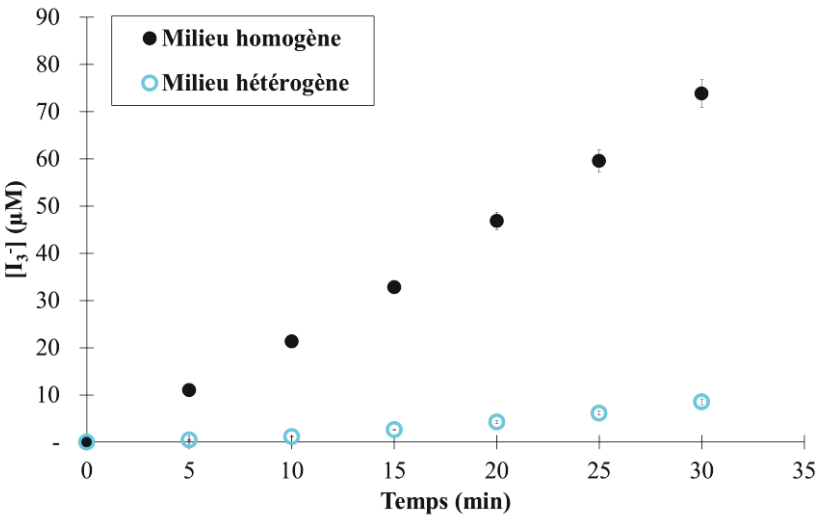


Figure II-6. Evolution temporelle de la concentration en triiodure
(f=575 kHz ; $P_{US\ calo}$= 51,5 ±0,5W ; V=500 mL; T =20 ±1°C ; milieu hétérogène : billes de verre de 8-12 µm à 5 $g.L^{-1}$)

Comme présenté dans la **Figure II-6**, la concentration du I_3^- formé augmente linéairement en fonction du temps d'irradiation. Cette tendance a été évoquée dans plusieurs travaux [28,31,32]. La vitesse de formation du triiodure, définie selon la relation (II.8), a été sélectionnée pour apprécier l'activité sonochimique en milieu homogène **($r(I_3^-)_0$)** et en milieu hétérogène **($r(I_3^-)$)**.

$$r(I_3^-) = \frac{\Delta[I_3^-]}{\Delta t} = \frac{[I_3^-]_f - [I_3^-]_0}{\text{durée de l'irradiation}} \quad \text{(II.8)}$$

Enfin, des essais de reproductibilité en milieu homogène ainsi qu'en milieu hétérogène ont donné respectivement des erreurs moyennes de 4% et 7%.

II.2.2. Dosimétrie de Fricke

La dosimétrie de Fricke se base elle aussi sur la quantification d'espèces oxydantes ($^{\bullet}OH$, $^{\bullet}OOH$ et H_2O_2). Dans ce cas, le fer II (Fe^{2+}) en milieu acide s'oxyde en fer III (Fe^{3+}) dont la concentration est déterminée par spectrophotométrie [28].

D'abord une solution de Fe II, appelée solution de Fricke, est élaborée en mélangeant une masse de 0,153 g de sulfate de fer ($FeSO_4,1,5H_2O$; 0,85 mM) avec 0,059 g de chlorure de sodium (NaCl ; 1 mM) et 23 mL d'acide sulfurique (H_2SO_4 ; 0,4 M) dans une fiole jaugée d'un litre. Le mélange est laissé sous agitation jusqu'à dissolution totale des réactifs.

Par la suite, la solution de Fricke de volume 500 mL est irradiée pendant 30 min. Comme pour l'iodométrie, l'évolution du fer III formé est suivie par la mesure de l'absorbance à 304 nm toutes les 5 minutes, avec le même spectrophotomètre que pour la dosimétrie du KI [28] et en utilisant la loi de Beer Lambert ($\varepsilon_{304\ nm}$ = 2 197 $L.mol^{-1}.cm^{-1}$) (II.7). Un exemple de résultats caractéristiques est donné à la **Figure II-7**.

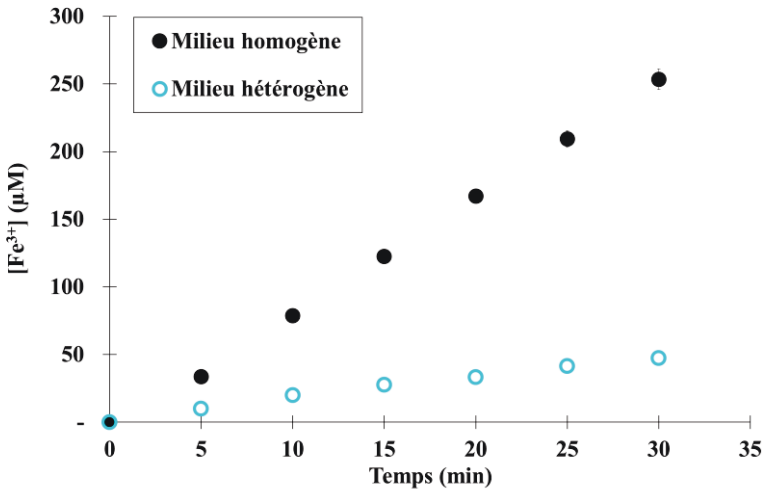


Figure II-7. Evolution temporelle de la concentration du fer III
(f = 575 kHz ; $P_{US\ calo}$ = 51,5 ±0,5W ; V=500 mL; T=20 ± 1°C ; milieu hétérogène : billes de verre de 8-12 µm à 5 g.L^{-1})

L'évolution de la concentration du fer III en fonction du temps présentée sur la **Figure II-7** est linéaire. Cette tendance est également rapportée dans la littérature [33–36]. Elle est la conséquence d'une cinétique limitée par la libération de radicaux [36]. Comme dans le cas de la dosimétrie du KI, deux vitesses de formation ont été définies selon la relation (II.9) : une correspondante à la vitesse obtenue en milieu homogène **($r(Fe^{3+})_0$)** et l'autre à celle observée en milieu hétérogène **($r(Fe^{3+})$)**.

$$r(Fe^{3+}) = \frac{\Delta[Fe^{3+}]}{\Delta t} = \frac{[Fe^{3+}]_f - [Fe^{3+}]_0}{\text{durée de l'irradiation}} \qquad \text{(II.9)}$$

L'erreur moyenne de cette technique, sans et en présence de billes de verre, est de 3 %.

II.2.3.Dosimétrie de l'acide téréphtalique

Cette technique de dosimétrie utilise l'acide téréphtalique (TA) comme indicateur chimique de l'activité sonochimique. Effectivement, le TA se transforme, sous l'action des radicaux hydroxyles, en acide 2-hydroxytérephtalique (HTA). Ce dernier est un composé hautement fluorescent dont la quantification se fait par spectrofluorimétrie [29,37].

Pour obtenir une solution neutre (pH=7,3) d'acide téréphtalique (TA) à 2 mM, il faut dissoudre une masse de 0,333 g d'acide téréphtalique, 0,208 g de soude (NaOH ; 5 mM), 0,993 g d'hydrogénophosphate de sodium (Na_2HPO_4 ; 7,6 mM) et 0,592 g de dihydrogénophosphate de potassium (KH_2PO_4 ; 4,4 mM) dans une fiole jaugée d'un litre.

Après une nuit sous agitation magnétique, un volume de 500 mL de la solution est soumis aux ultrasons de puissance, où les radicaux hydroxyles libérés lors d'une cavitation active oxydent

l'acide téréphtalique en HTA. Un volume de 3 mL de la solution irradiée est prélevé toutes les 5 minutes et stocké à l'obscurité jusqu'à la fin des 30 minutes d'irradiation. Les échantillons sont alors passés au spectrofluorimètre (Perkin Elmer-LS50B) réglé aux longueurs d'onde d'excitation (λ_{ex}) et d'émission (λ_{em}) valant respectivement 310 et 427 nm. Un exemple de résultats de cette dosimétrie est présenté à la **Figure II-8**.

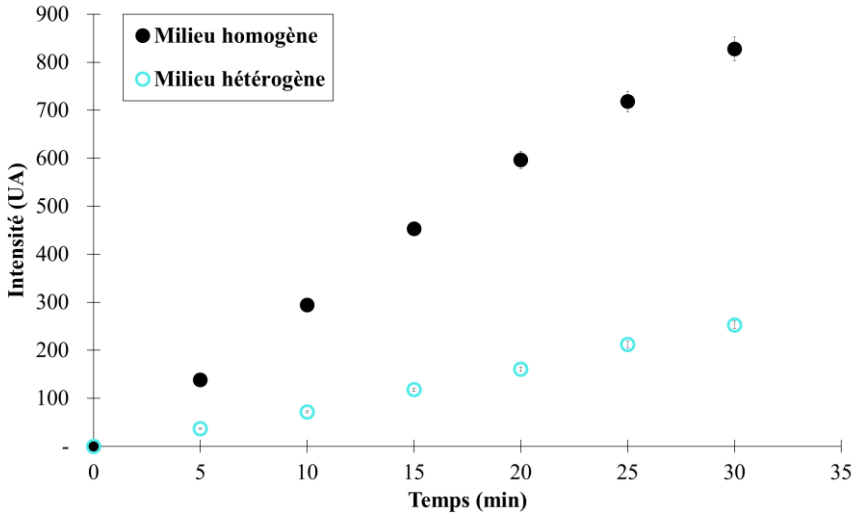


Figure II-8. Evolution temporelle de l'intensité du 2-hydroxytéréphtalate
(f =575 kHz ; $P_{US\ calo}$ = 51,5±0,5 W ; V=500 mL ; T=20 ±1 °C ; milieu hétérogène : billes de verre de 8-12 µm à 5 g.L^{-1})

L'évolution temporelle de l'intensité de la fluorescence (**Figure II-8**) présente une tendance linéaire. Cela permet ainsi de définir une intensité par unité de temps qui correspond à la pente de la droite. Comme pour les autres techniques dosimétriques, deux intensités ont été spécifiées, une en présence d'hétérogénéité (**I**) et l'autre en milieu homogène (**I_0**), avec une erreur moyenne de l'ordre de 3 %.

II.2.4.Elimination du diméthylphénol

Comme pour beaucoup de composés hydrophobes et non volatils rapportés dans la littérature [38–40], le diméthylphénol (Log K_{ow}= 2,36 ; Hi=0.66 Pa.m^3.mol^{-1}) a tendance à se dégrader au voisinage des bulles de cavitation [41], ce qui en fait un bon candidat pour étudier l'activité sonochimique au niveau de l'interface bulle-milieu.

La préparation de la solution de 2-6-diméthylphénol (DMP) consiste à dissoudre 50 mg de ce composé dans un litre d'eau ultrapure en le laissant sous agitation pendant une nuit. Par la suite, un volume de 500 mL de la solution est irradié pendant 60 minutes afin de mieux percevoir la dégradation du DMP avec un échantillonnage toutes les 10 minutes. A terme, la concentration

résiduelle du diméthylphénol contenue dans les échantillons est quantifiée par Chromatographie Liquide à Haute Performance (HPLC). A cet effet, le système utilisé comprend une pompe (Perkin Elmer series 200) permettant le flux de l'éluant (mélange 50/50 v/v, eau et acétonitrile) à un débit de 1 $mL.min^{-1}$. La séparation est assurée par une colonne de type C18 Thermo Scientific Hypersil (longueur 25 cm, diamètre interne 4,6 mm, diamètre des particules 5 µm). La détection est assurée par un spectrophotomètre UV-visible (Perkin Elmer series 200) réglé à 269 nm. Le logiciel AZUR permet l'enregistrement du signal, le tracé du chromatogramme et son intégration, tel qu'illustré sur la **Figure II-9**.

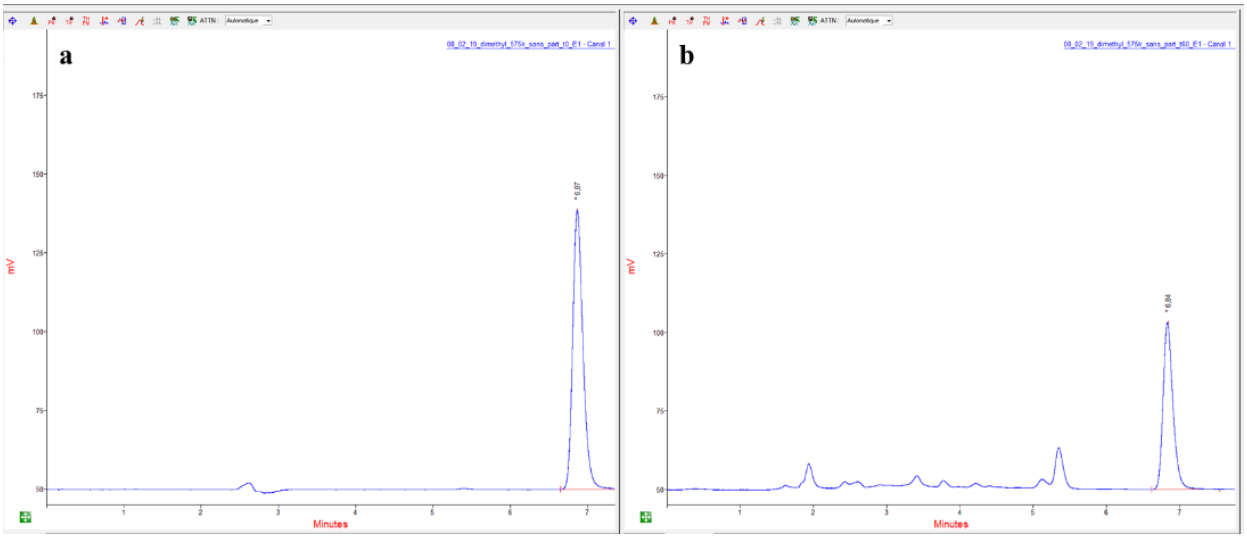


Figure II-9. Chromatogramme du diméthylphénol ; a : avant irradiation, b : après 60 min d'irradiation à 575 kHz et $P_{US\ calo}$ = 51,5 ± 0,5 W
([DMP]=50,3 ± 0,1 ppm; $V_{réactionnel}$ = 500 mL ; T = 20 ± 1°C)

Dans nos conditions, le temps de rétention caractéristique du DMP est de l'ordre de 7 minutes. La mesure de l'aire du pic du diméthylphénol a permis de définir un rendement de dégradation (η) selon l'équation (II.10).

$$\eta\,(\%) = \frac{\mathrm{Aire}_0 - \mathrm{Aire}}{\mathrm{Aire}_0} \cdot 100 \qquad \text{II.10}$$

avec - **$Aire_0$** : aire du pic de DMP avant la dégradation à t_0,

- **Aire** : aire du pic après 60 min d'irradiation ultrasonore.

Comme pour les autres techniques de caractérisation, deux types de rendements ont été définis, un pour le milieu homogène (η_0) et l'autre en présence d'hétérogénéité (η) avec une erreur moyenne de l'ordre de 5%.

II.2.5. Cartographie de l'activité sonochimique

Contrairement aux techniques dosimétriques quantitatives employées précédemment, la sonochimiluminescence est une technique qualitative qui permet de localiser spatialement les zones d'activité sonochimique [42]. Le luminol (ou 3-aminophthalhydrazide) s'oxyde à pH basique (11,5) sous l'influence des radicaux hydroxyles en émettant une lumière bleue caractéristique (**Figure II-10**).

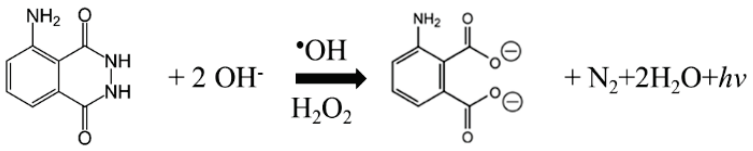


Figure II-10. Principe de la sonochimiluminescence [43]

Pour préparer un litre de cette solution à pH proche de 11,5, une masse de 177 mg de luminol est introduite dans une fiole jaugée de 1 litre, avec 127 mg de soude. Dans un premier temps, un faible volume d'eau a été ajouté pour favoriser la dissolution du luminol. Par la suite, la fiole a été complétée et laissée sous agitation jusqu'à disparition totale du solide. La solution est ainsi placée dans le réacteur. Sous irradiation ultrasonore, on observe l'émission d'une lumière bleue (longueur d'onde proche de 430 nm). Cette dernière est captée à l'aide d'un appareil photo Canon EOS 100D doté d'un objectif (Canon EF-S 18-55mm IS STM) dont la vitesse d'obturation est fixée à 10 secondes avec une sensibilité de 6400 ISO et une ouverture maximale (F4). Pour réduire les interférences dues à la réflexion de la lumière, un filtre polarisé a été utilisé. Les photos ainsi obtenues subissent un processus de traitement d'image afin de déterminer leurs différentes zones d'activité lumineuse et de quantifier la sonochimi-luminescence.

II.2.5.1. Les zones d'activité lumineuse

La détermination des différentes zones d'activité est faite à l'aide du logiciel Fiji, une variante du logiciel open source connu "ImageJ". A titre d'exemple, le traitement de la **Figure II-11** est réalisé en trois étapes [44,45] :

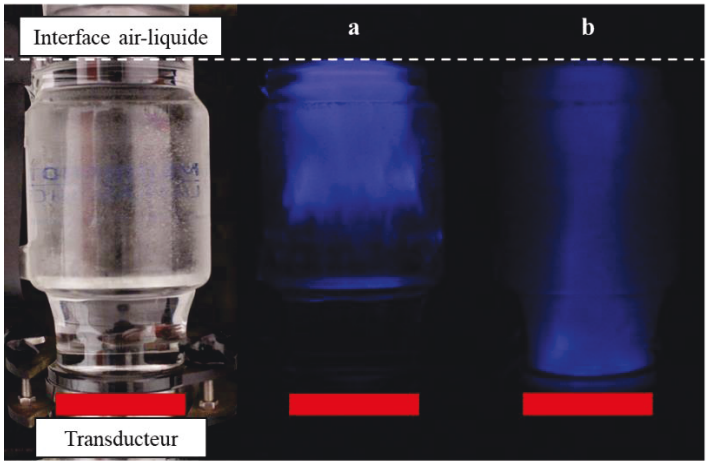


Figure II-11. Sonochimiluminescence ; a : milieu homogène ; b : milieu hétérogène simulé par des billes à 1,3 g.L^{-1} (d_p=8-12 µm ; [luminol]=1 mM; pH ≈ 11,5 ; f = 575 kHz ; $P_{US\ calo}$ = 51,5 ± 0,5 W ; $V_{réactionnel}$ = 500 mL ; T=20 ± 1 °C)

- **<u>Pré-traitement</u>** : cette étape consiste à supprimer les interférences dues au milieu environnant en réalisant un cliché dans le noir sans ultrasons. Ce dernier est alors soustrait de l'image prise au cours d'un essai de sonochimiluminescence.
- **<u>Segmentation</u>** : comme son nom l'indique, dans cette étape les zones de couleur bleue sont fragmentées ou segmentées en région d'iso-intensité (**Figure II-12.b**).

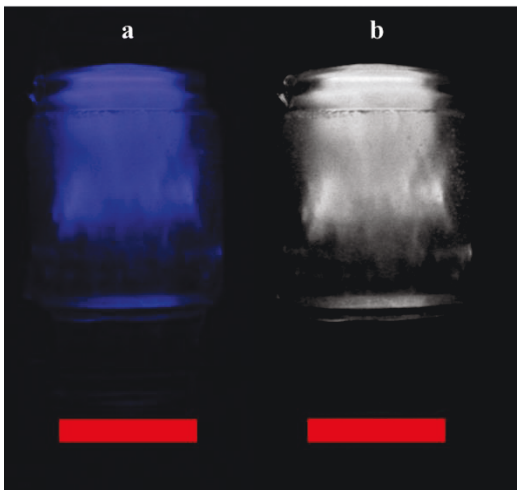


Figure II-12. Etape de segmentation de l'image de la figure 11a ; a : image prétraitée ; b : image segmentée ([luminol]=1 mM ; pH ≈ 11,5 ; f = 575 kHz ; $P_{US\ calo}$ = 51,5 ± 0,5 W ; $V_{réactionnel}$ = 500 mL ; T=20 ± 1 °C)

- **<u>Pseudo-coloration</u>** : lors de cette dernière étape, une couleur est attribuée pour chaque intervalle d'intensité constituant l'image de telle sorte qu'on puisse distinguer visuellement les différentes nuances de bleu émises par le luminol (**Tableau II-6**).

Tableau II-6. Echelle de couleur en fonction de l'intensité du niveau de gris

Intensités des niveaux de gris ($I_{x,y}$) [Index]	R	G	B	Couleurs correspondantes
0-27	0	0	0	
28-32	127	0	255	
33-46	138	43	226	
47-63	0	0	255	
79-84	13	152	186	
85-106	0	255	0	
107-127	154	205	50	
128-148	255	255	0	
149-170	255	204	0	
171-191	255	165	0	
192-212	255	83	73	
213-233	255	0	0	
234-255	199	21	133	

Un exemple d'image traitée est illustré sur la **Figure II-13**, en absence (a) et en présence de solides divisés (b), où une échelle de couleur permet de visualiser chaque niveau d'intensité.

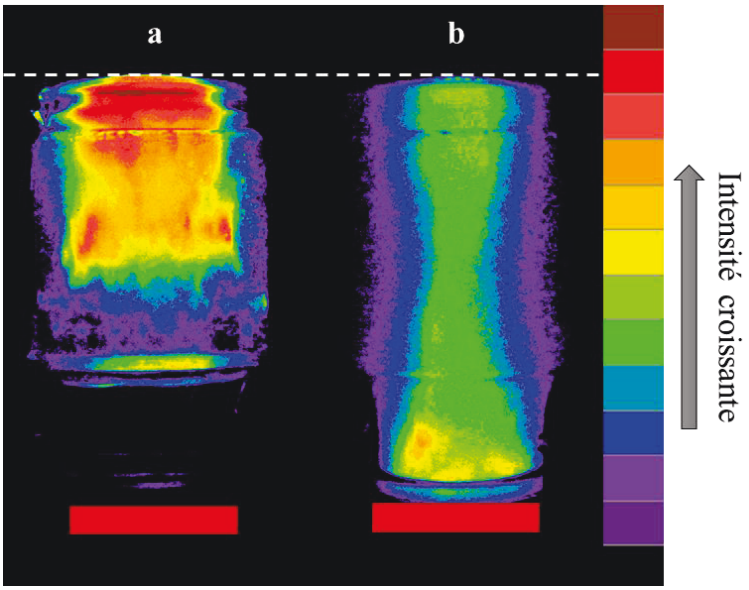


Figure II-13. Images traitées et obtenues à partir de celles de la figure 11 ; a: milieu homogène, b : milieu hétérogène simulé par des billes de verre de 8-12 µm à 1,3 g.L^{-1}

II.2.5.2. Intensité apparente de la sonochimiluminescence

La quantification de la sonochimiluminescence est réalisée en lui attribuant une intensité apparente de sonochimiluminescence, notée I_{SCL}. Cette intensité fictive correspond à la somme des valeurs de gris de tous les pixels rapportée à leur nombre. Ces valeurs de gris ne sont que les luminosités des pixels qui constituent les photos. Leurs valeurs sont comprises entre 0 et 255. Cette I_{SCL} est déterminée par rapport à une fenêtre d'observation préalablement délimitée

(**Figure II-14**). Comme indiqué sur la **Figure II-14,** l'estimation de l'intensité apparente de la SCL se fait en deux étapes.

D'abord, les limites du réacteur sont définies, cette étape est automatisée sous la forme d'une macro exécutable par le logiciel Fiji (**Figure II-14.a**).

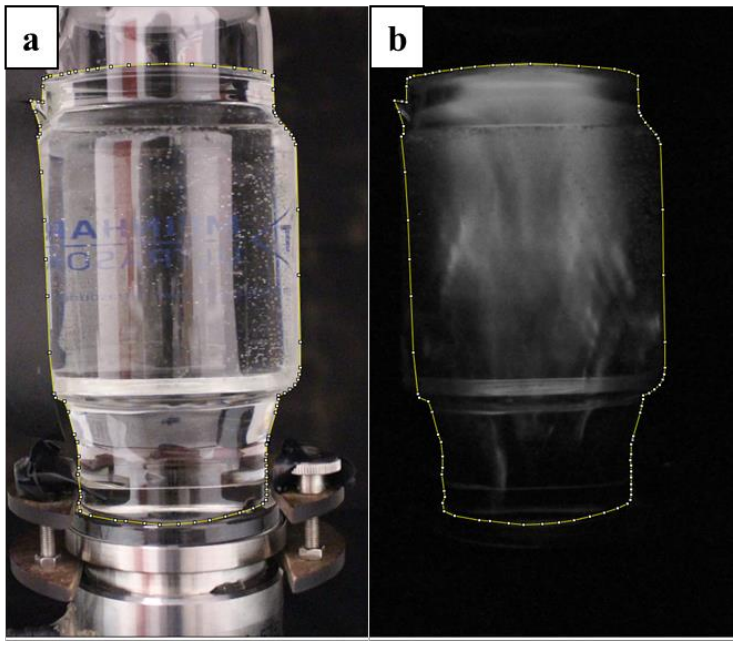


Figure II-14. Intensité apparente de la sonochimiluminescence ; a : étape de délimitation ; b : étape d'estimation de l'intensité lumineuse
([luminol]=1 mM ; pH ≈ 11,5; f = 575 kHz ; $P_{US\ calo}$ = 51,5 ± 0,5 W ; $V_{réactionnel}$ = 500 mL ; T=20 ± 1 °C)

Par la suite, après la conversion des clichés de la sonochimiluminescence en niveau de gris avec la commande "8-bit", la valeur moyenne de gris de chaque photo est mesurée en utilisant la commande "Measure" du logiciel de traitement (**Figure II-14.b**). Cette valeur ainsi mesurée correspondra à l'intensité apparente de la sonochimiluminescence de la surface du réacteur préalablement délimitée.

Comme déjà souligné pour les autres techniques de caractérisation employées dans cette étude, deux intensités apparentes sont définies, une pour le milieu homogène notée $I_{SCL\ 0}$ et une autre pour le milieu hétérogène, notée I_{SCL}.

Conclusion

*Dans ce chapitre ont tout d'abord été listés les produits utilisés avec une attention particulière pour les billes de verre qui vont servir de milieu hétérogène. Par la suite, les deux sonoréacteurs ont été présentés en détail. Enfin, les différentes techniques employées dans ce travail pour caractériser l'activité ultrasonore ont été décrites (**Tableau II-7**). Ces méthodes sont classées en deux volets : physique et chimique. Le volet physique porte sur la calorimétrie et la mesure de la pression de radiation [19,22,27]. Quant au volet chimique, plusieurs techniques de caractérisation ont été utilisées, allant des méthodes conventionnelles de quantification et de cartographie de l'activité sonochimique jusqu'à la dégradation d'un polluant chimique [28,29,37].*

Tableau II-7. Récapitulatif des techniques de caractérisation physico-chimique

Techniques	***Grandeurs mesurées***	***Symboles***	***Unités***	***Références***
Calorimétrie	*Puissance ultrasonore*	$P_{US\ calo}$	*W*	*[19]*
Pression de radiation	*Puissance acoustique de radiation*	$P_{US\ rad}$	*W*	*[21,22]*
Iodométrie	*Vitesse de formation du triiodure*	$r(I_3^-)$	$\mu M.min^{-1}$	*[28,29]*
Dosimétrie de Fricke	*Vitesse de formation du fer III*	$r(Fe^{3+})$	$\mu M.min^{-1}$	*[29,32]*
Dosimétrie de TA	*Intensité émise par unité de temps de l'acide hydroxytéréphtalique formé*	*I*	$UA.min^{-1}$	*[37]*
Dégradation du DMP	*Rendement d'élimination du diméthylphénol*	η	-	*[41]*
Sonochimiluminescence	*Cartographie de la cavitation inertielle*	-	-	*[42,45]*
	Intensité apparente de la SCL	I_{SCL}	-	-

Il est à noter que les résultats obtenus en milieu hétérogène ont été systématiquement normalisés par ceux obtenus en milieu homogène, notés par un indice zéro.

Références bibliographiques

[1] T. Tuziuti, K. Yasui, Y. Iida, H. Taoda, S. Koda, Effect of particle addition on sonochemical reaction, Ultrasonics. 42 (2004) 597–601.
https://doi.org/10.1016/j.ultras.2004.01.082.

[2] Y. Lu, N. Riyanto, L.K. Weavers, Sonolysis of synthetic sediment particles: particle characteristics affecting particle dissolution and size reduction, Ultrasonics Sonochemistry. 9 (2002) 181–188.
https://doi.org/10.1016/S1350-4177(02)00076-7.

[3] N. Her, J.-S. Park, Y. Yoon, Sonochemical enhancement of hydrogen peroxide production by inert glass beads and TiO2-coated glass beads in water, Chemical Engineering Journal. 166 (2011) 184–190.
https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.10.059.

[4] A. Brotchie, F. Grieser, M. Ashokkumar, Characterization of Acoustic Cavitation Bubbles in Different Sound Fields, J. Phys. Chem. B. 114 (2010) 11010–11016.
https://doi.org/10.1021/jp105618q.

[5] R. Viennet, J.-Y. Hihn, M. Jeannot, R. Berriet, Study of Ultrasound Transmission through an Immersed Glass Plate in view of Sonochemical Reactor Design Optimisation, Advances in Acoustics and Vibration. (2009).
https://doi.org/10.1155/2009/512839.

[6] K. Thangavadivel, G. Owens, P.J. Lesniewski, K. Okitsu, Influence of Reactor Shapes on Residence Time Distribution and Methyl Orange Degradation Efficiency in a Continuous Process under Indirect 200 kHz Sonication, Industrial & Engineering Chemistry Research. 52 (2013) 18175–18183.
https://doi.org/10.1021/ie402579a.

[7] V.S. Sutkar, P.R. Gogate, Design aspects of sonochemical reactors: Techniques for understanding cavitational activity distribution and effect of operating parameters, Chemical Engineering Journal. 155 (2009) 26–36.
https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.07.021.

[8] A. Kumar, T. Kumaresan, A.B. Pandit, J.B. Joshi, Characterization of flow phenomena induced by ultrasonic horn, Chemical Engineering Science. 61 (2006) 7410–7420.
https://doi.org/10.1016/j.ces.2006.08.038.

[9] B. Nanzai, K. Okitsu, N. Takenaka, H. Bandow, N. Tajima, Y. Maeda, Effect of reaction vessel diameter on sonochemical efficiency and cavitation dynamics, Ultrasonics Sonochemistry. 16 (2009) 163–168.
https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2008.05.016.

[10] H. Sekiguchi, Y. Saita, Effect of Alumina Particles on Sonolysis Degradation of Chlorobenzene in Aqueous Solution, J. Chem. Eng. Japan / JCEJ. 34 (2001) 1045–1048.
https://doi.org/10.1252/jcej.34.1045.

[11] A.K. Shriwas, P.R. Gogate, Intensification of Degradation of 2,4,6-Trichlorophenol Using Sonochemical Reactors: Understanding Mechanism and Scale-up Aspects, Ind. Eng. Chem. Res. 50 (2011) 9601–9608.
https://doi.org/10.1021/ie200817u.

[12] Y. Lu, L.K. Weavers, Sonochemical Desorption and Destruction of 4-Chlorobiphenyl from Synthetic Sediments, Environ. Sci. Technol. 36 (2002) 232–237.
https://doi.org/10.1021/es010641+.

[13] D. Stoian, N. Eshtiaghi, J. Wu, R. Parthasarathy, Intensification of sonochemical reactions in solid-liquid systems under fully suspended condition, Chemical Engineering and Processing: Process Intensification. 123 (2018) 34–44.
https://doi.org/10.1016/j.cep.2017.10.025.

[14] P.R. Gogate, S. Mujumdar, J. Thampi, A.M. Wilhelm, A.B. Pandit, Destruction of phenol using sonochemical reactors: scale up aspects and comparison of novel configuration with conventional reactors, Separation and Purification Technology. 34 (2004) 25–34.
https://doi.org/10.1016/S1383-5866(03)00171-0.

[15] A. Keck, E. Gilbert, R. Köster, Influence of particles on sonochemical reactions in aqueous solutions, Ultrasonics. 40 (2002) 661–665. https://doi.org/10.1016/S0041-624X(02)00195-6.
[16] K.P. Mishra, P.R. Gogate, Ultrasonic Degradation of p-Nitrophenol in the Presence of Additives at Pilot Scale Capacity, Ind. Eng. Chem. Res. 51 (2012) 1166–1172. https://doi.org/10.1021/ie2023806.
[17] T. Tuziuti, K. Yasui, M. Sivakumar, Y. Iida, N. Miyoshi, Correlation between Acoustic Cavitation Noise and Yield Enhancement of Sonochemical Reaction by Particle Addition, The Journal of Physical Chemistry A. 109 (2005) 4869–4872. https://doi.org/10.1021/jp0503516.
[18] Y. Son, D. Lee, W. Lee, J. Park, W. Hyoung Lee, M. Ashokkumar, Cavitational activity in heterogeneous systems containing fine particles, Ultrasonics Sonochemistry. 58 (2019) 104599. https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2019.05.016.
[19] P. Boldo, C. Pétrier, Ni. Gondrexon, New operating method improves calorimetric measurement of ultrasonic power, (2004).
[20] N.P. Vichare, P. Senthilkumar, V.S. Moholkar, P.R. Gogate, A.B. Pandit, Energy Analysis in Acoustic Cavitation, Ind. Eng. Chem. Res. 39 (2000) 1480–1486. https://doi.org/10.1021/ie9906159.
[21] J. Zieniuk, R.C. Chivers, Measurement of ultrasonic exposure with radiation force and thermal methods, Ultrasonics. 14 (1976) 161–172. https://doi.org/10.1016/0041-624X(76)90048-2.
[22] IEC 61161 : Ultrasonics – Power measurement – Radiation force balances and performance requirements, 2006.
[23] T. Kikuchi, T. Uchida, Calorimetric method for measuring high ultrasonic power using water as a heating material, J. Phys.: Conf. Ser. 279 (2011) 012012. https://doi.org/10.1088/1742-6596/279/1/012012.
[24] T. Uchida, T. Kikuchi, Effect of Heat Generation of Ultrasound Transducer on Ultrasonic Power Measured by Calorimetric Method, Jpn. J. Appl. Phys. 52 (2013) 07HC01. https://doi.org/10.7567/JJAP.52.07HC01.
[25] G. Morgado, S. Miqueleti, R.P.B. Costa-Felix, Measurement of ultrasound power using a calorimeter, J. Phys.: Conf. Ser. 975 (2018) 012010. https://doi.org/10.1088/1742-6596/975/1/012010.
[26] R.T. Hekkenberg, K. Beissner, B. Zeqiri, R.A. Bezemer, M. Hodnett, Validated ultrasonic power measurements up to 20 w, Ultrasound in Medicine & Biology. 27 (2001) 427–438. https://doi.org/10.1016/S0301-5629(00)00344-6.
[27] Y. Sutton, A. Shaw, B. Zeqiri, Measurement of ultrasonic power using an acoustically absorbing well, Ultrasound in Medicine & Biology. 29 (2003) 1507–1513. https://doi.org/10.1016/S0301-5629(03)01036-6.
[28] S. Koda, T. Kimura, T. Kondo, H. Mitome, A standard method to calibrate sonochemical efficiency of an individual reaction system, Ultrasonics Sonochemistry. 10 (2003) 149–156. https://doi.org/10.1016/S1350-4177(03)00084-1.
[29] Y. Iida, K. Yasui, T. Tuziuti, M. Sivakumar, Sonochemistry and its dosimetry, Microchemical Journal. 80 (2005) 159–164. https://doi.org/10.1016/j.microc.2004.07.016.
[30] A. Weissler, H.W. Cooper, S. Snyder, Chemical Effect of Ultrasonic Waves: Oxidation of Potassium Iodide Solution by Carbon Tetrachloride, J. Am. Chem. Soc. 72 (1950) 1769–1775. https://doi.org/10.1021/ja01160a102.
[31] Z. Xu, C.Y. Ma, J.Y. Xu, X.J. Liu, Dynamical properties of iodine release in potassium iodide solution under combination of ultrasound and light irradiations, Ultrasonics Sonochemistry. 16 (2009) 475–480. https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2008.12.008.
[32] S. Merouani, O. Hamdaoui, F. Saoudi, M. Chiha, Influence of experimental parameters on sonochemistry dosimetries: KI oxidation, Fricke reaction and H2O2 production, Journal of Hazardous Materials. 178 (2010) 1007–1014. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.02.039.

[33] S. Koda, T. Kimura, T. Kondo, H. Mitome, A standard method to calibrate sonochemical efficiency of an individual reaction system, Ultrasonics Sonochemistry. 10 (2003) 149–156. https://doi.org/10.1016/S1350-4177(03)00084-1.
[34] A.K. Jana, S.N. Chatterjee, Estimation of hydroxyl free radicals produced by ultrasound in Fricke solution used as a chemical dosimeter, Ultrasonics Sonochemistry. 2 (1995) S87–S91. https://doi.org/10.1016/1350-4177(95)00025-2.
[35] S. Merouani, O. Hamdaoui, F. Saoudi, M. Chiha, Influence of experimental parameters on sonochemistry dosimetries: KI oxidation, Fricke reaction and H2O2 production, Journal of Hazardous Materials. 178 (2010) 1007–1014. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.02.039.
[36] G.J. Price, E.J. Lenz, The use of dosimeters to measure radical production in aqueous sonochemical systems, Ultrasonics. 31 (1993) 451–456. https://doi.org/10.1016/0041-624X(93)90055-5.
[37] A. Ebrahiminia, M. Mokhtari-Dizaji, T. Toliyat, Correlation between iodide dosimetry and terephthalic acid dosimetry to evaluate the reactive radical production due to the acoustic cavitation activity, Ultrasonics Sonochemistry. 20 (2013) 366–372. https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2012.05.016.
[38] P.S. Bapat, P.R. Gogate, A.B. Pandit, Theoretical analysis of sonochemical degradation of phenol and its chloro-derivatives, Ultrasonics Sonochemistry. 15 (2008) 564–570. https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2007.08.002.
[39] S. Goskonda, W. James Catallo, T. Junk, Sonochemical degradation of aromatic organic pollutants, Waste Management. 22 (2002) 351–356. https://doi.org/10.1016/S0956-053X(01)00035-6.
[40] Y.G. Adewuyi, Sonochemistry: Environmental Science and Engineering Applications, Ind. Eng. Chem. Res. 40 (2001) 4681–4715. https://doi.org/10.1021/ie010096l.
[41] M. Trapido, Y. Veressinina, R. Munter, Advanced Oxidation Processes for Degradation of 2,4-Dichlo- and 2,4-Dimethylphenol, Journal of Environmental Engineering. 124 (1998) 690–694. https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(1998)124:8(690).
[42] V. Renaudin, N. Gondrexon, P. Boldo, C. Pétrier, A. Bernis, Y. Gonthier, Method for determining the chemically active zones in a high-frequency ultrasonic reactor, Ultrasonics Sonochemistry. 1 (1994) S81–S85. https://doi.org/10.1016/1350-4177(94)90002-7.
[43] L. Hallez, J.-Y. Hihn, Caractérisation de transducteurs ultrasonores focalisés (HIFU) dédiés à la sonochimie: application à l'irradiation de polymères, (2009).
[44] T.J. Tiong, D.K.L. Liew, R.C. Gondipon, R.W. Wong, Y.L. Loo, M.S.T. Lok, S. Manickam, Identification of active sonochemical zones in a triple frequency ultrasonic reactor via physical and chemical characterization techniques, Ultrasonics Sonochemistry. 35 (2017) 569–576. https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.04.029.
[45] T.J. Tiong, T. Chandesa, Y.H. Yap, Comparison of sonochemiluminescence images using image analysis techniques and identification of acoustic pressure fields via simulation, Ultrasonics Sonochemistry. 36 (2017) 78–87. https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.11.003.

CHAPITRE III :

INFLUENCE DES SOLIDES DIVISES SUR LA PUISSANCE ULTRASONORE ET SUR L'ACTIVITE SONOCHIMIQUE MESUREE PAR IODOMETRIE

I. Caractérisations des sonoréacteurs en milieu homogène 97

I.1. Caractérisation physique : puissance ultrasonore 97

I.2. Caractérisation chimique 101

I.2.1. Cinétique de formation 101

I.2.2. Paramètres influençant l'activité chimique 104

II. Caractérisations des sonoréacteurs en milieu hétérogène 113

II.1. Choix des solides divisés et des conditions d'agitation 113

II.2. Calorimétrie en présence de billes de verre 115

II.3. Activité chimique 118

II.3.1. Dosimétrie de l'iodure de potassium en milieu hétérogène 118

II.3.2. Influence du diamètre des billes de verre sur l'activité sonochimique 124

II.3.3. Paramètre caractéristique de l'hétérogénéité 128

II.3.4. Paramètres influençant l'activité sonochimique en milieu hétérogène 131

II.3.5. Puissance ultrasonore dédiée à l'activité chimique 135

II.3.6. Alternative à la caractérisation physique par calorimétrie en milieu hétérogène 139

Conclusion 142

Références bibliographiques 144

Chapitre III : Influence des solides divisés sur la puissance ultrasonore et sur l'activité sonochimique mesurée par iodométrie

De basse ou de haute fréquence, les ultrasons de puissance sont connus pour leurs effets physico-chimiques principalement induits par la présence de bulles de cavitation qui, en implosant, libèrent une grande quantité d'énergie. Cette énergie est souvent exploitée pour améliorer et intensifier des procédés chimiques. Une grande partie des applications de la sonochimie se fait en milieu hétérogène, comme l'illustrent les exemples de la synthèse de nanoparticules, la catalyse hétérogène, la cristallisation, l'adsorption, etc. Néanmoins, il existe très peu de travaux fondamentaux relatifs à l'influence d'un tel milieu sur l'activité ultrasonore. L'objectif de ce chapitre est donc d'étudier l'impact de la présence de solides divisés sur l'activité ultrasonore, en la comparant à celle caractérisée, physiquement et chimiquement, en milieu homogène, toutes autres conditions expérimentales identiques par ailleurs.

Cette étude a nécessité l'utilisation de deux réacteurs ultrasonores : un fonctionnant à basse fréquence (20 kHz) et l'autre à haute fréquence (376, 575, 858 ou 1 135 kHz) tout en conservant une géométrie et un volume identiques pour éviter toute influence de ces deux paramètres.

Dans un premier temps, les réacteurs ont été caractérisés physiquement et chimiquement en milieu homogène, c'est-à-dire sans ajout de particules solides. Dans un deuxième temps, des billes de verre de différents diamètres (de 8 à 6.10^{+3} µm) et à différentes concentrations massiques (de 3.10^{-3} à 80 $g.L^{-1}$), ont été introduites dans le milieu pour simuler une hétérogénéité modèle. Dans ces conditions, les réacteurs ont été caractérisés par les mêmes techniques qu'en milieu homogène.

I. Caractérisations des sonoréacteurs en milieu homogène

Comme indiqué dans le "*chapitre I - 1.3 Effets induits par les ultrasons de puissance*", l'irradiation ultrasonore d'un liquide entraîne l'apparition de différents effets, qui sont de nature chimique ou de nature physique. Une étude de ces différents effets a donc été menée en absence de particules.

I.1. Caractérisation physique : puissance ultrasonore

A l'échelle macroscopique, lorsqu'un milieu liquide est irradié par des ultrasons, il voit sa température augmenter. Cette hausse de température, qui traduit une accumulation d'énergie au sein du système, permet d'accéder à la puissance ultrasonore dissipée à partir de la technique de calorimétrie [1,2].

Cette puissance ultrasonore est l'un des paramètres clés qui détermine l'intensité des effets induits par les ultrasons. Sa valeur est généralement rapportée à la surface de la source d'irradiation (puissance surfacique (I_{US}), exprimée en $W.cm^{-2}$) ou au volume irradié (puissance volumique (δ_{US}), exprimée en $W.L^{-1}$).

Dans cette étude, une première détermination de la puissance a été réalisée par calorimétrie en milieu homogène. Pour ce faire, le réacteur a été préalablement isolé thermiquement et sa puissance perdue a été estimée et convertie en masse équivalente d'eau (m_{eqeau}). La détermination de cette masse équivalente a été présentée dans le chapitre II "*Matériel et Méthodes"*.

Comme illustré sur la **Figure III-1**, l'évolution de la température du liquide contenu dans le réacteur, irradié à 575 kHz avec une consigne de générateur à 90 %, a été suivie par deux thermocouples (notés 1 et 2) afin de déterminer les valeurs des pentes des droites ainsi obtenues par régression linéaire.

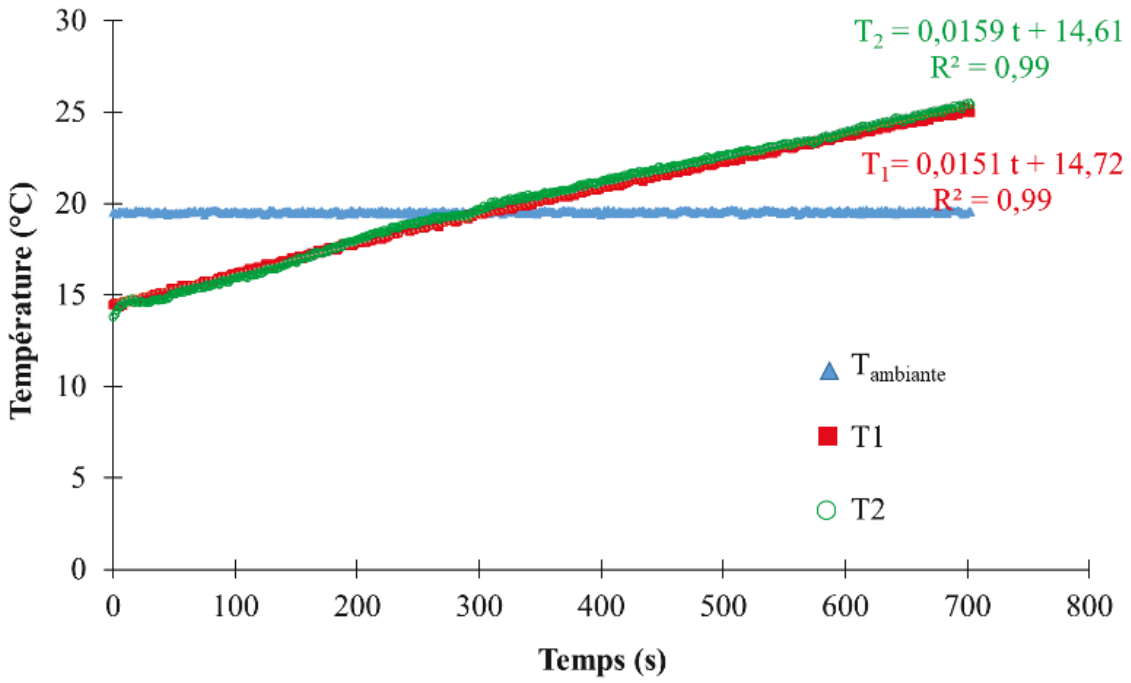


Figure III-1. Evolution de la température au sein du réacteur sous irradiation ultrasonore (f=575 kHz ; consigne du générateur = 90 % ; $V_{réactionnel}$ = 500 mL)

A partir de ces pentes qui correspondent au terme $\frac{\Delta T_{eau}}{\Delta t}$ de la relation (III.1), il est alors possible d'estimer la puissance ultrasonore réellement fournie par les ultrasons.

$$P_{US\ calo} = (m_{eau} + m_{eqeau}) \cdot C_{p\ eau} \cdot \frac{\Delta T_{eau}}{\Delta t} \qquad \text{(III.1)}$$

Par la suite, ce processus de détermination de la puissance ultrasonore a été réalisé pour les différentes fréquences ultrasonores disponibles et avec différentes consignes du générateur.

Le **Tableau III-1** regroupe les différentes puissances ultrasonores obtenues en faisant varier la consigne du générateur à la fréquence fixe de 575 kHz. L'erreur moyennée de la mesure de la puissance a été calculée sur la base de trois essais réalisés à 90% de la consigne. Sans aucune surprise, on constate une augmentation de la puissance ultrasonore mesurée par calorimétrie en fonction de l'augmentation de la consigne au générateur. Cela est dû à une hausse de la puissance électrique fournie par le générateur au transducteur. Nous avons également mesuré avec un wattmètre cette puissance électrique consommée par le transducteur (P_g) qui correspond à la différence de puissance mesurée aux bornes du générateur avec et sans ultrasons aux différentes consignes.

Tableau III-1. Puissance ultrasonore à 575 kHz en fonction de la consigne du générateur ($V_{réactionnel}$ = 500 mL)

Consigne du générateur (%)	50	60	65	70	75	80	90
Puissance électrique P_g (W)	73,0 ± 0,7	96 ± 1	109 ± 1,1	120 ± 1,2	135 ± 1,4	148 ± 1,5	176 ± 1,8
Puissance ultrasonore $P_{US\ calo}$ (W)	10 ± 0.1	14,8 ± 0,1	19,1 ± 0,2	22 ± 0,2	28,5 ± 0,3	34,5 ± 0,3	51,1 ± 0,5

Par la suite, ce même travail a été effectué pour les différentes fréquences à notre disposition. Ceci a permis de tracer les différentes courbes d'évolution de la puissance ultrasonore ($P_{US\ calo}$) en fonction de la puissance fournie par le générateur au transducteur (P_g) (**Figure III-2**).

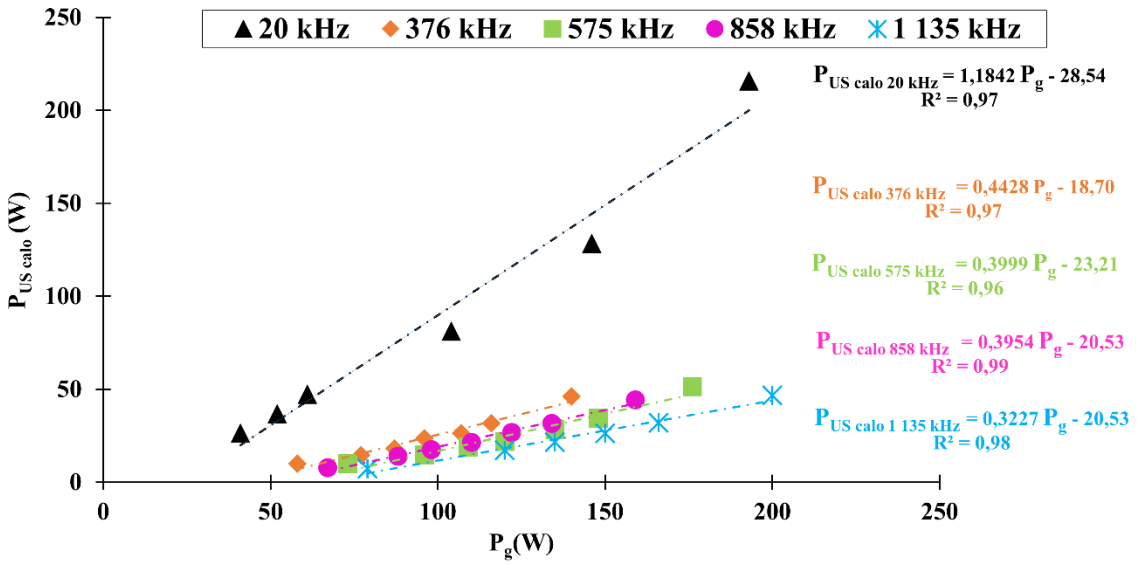


Figure III-2. Evolution de la puissance ultrasonore en fonction de la puissance électrique fournie par le générateur ($V_{réactionnel}$ = 500 mL)

Quelle que soit la fréquence, la puissance ultrasonore évolue linéairement avec l'augmentation de la puissance électrique fournie au transducteur (P_g). Les coefficients de régression linéaire sont compris entre 0,96 et 0,99. Cette tendance a été rapportée auparavant par plusieurs travaux. Kimura et *al.* ont indiqué l'existence d'une dépendance entre la puissance ultrasonore mesurée par calorimétrie dans trois systèmes ultrasonores de basse fréquence (sonde à 19 kHz, cup-horn à 20 kHz et bain ultrasonore à 48 kHz) et la puissance fournie par leurs différents générateurs [3]. De même, Toma *et al.* ont remarqué une linéarité dans l'évolution de la puissance ultrasonore à 490 kHz [4].

Ce résultat s'explique par le fait que la hausse de la puissance électrique induit une augmentation de l'amplitude de l'onde ultrasonore, entraînant une intensification des effets physico-chimiques des ultrasons responsables de l'augmentation de la température [5].

Dans le cas du réacteur HF (376 - 1 135 kHz), les différentes courbes correspondant aux différentes fréquences étudiées, sont très proches avec un pourcentage d'écart entre pentes de l'ordre de 9 %. Cela indique que, dans ce réacteur, le pilotage possible du transducteur à des fréquences distinctes (fréquence de résonance et harmoniques) n'induit pas d'écart majeur sur la puissance ultrasonore estimée par calorimétrie. Celle-ci se révèle relativement indépendante de la fréquence de travail utilisée.

Par ailleurs, on observe un écart de puissance ultrasonore entre les deux réacteurs BF et HF, qu'on peut apprécier par la valeur des pentes des régressions linéaires. En effet, dans le cas du réacteur BF, la pente de la droite est de l'ordre de 1,2, alors que dans le cas du réacteur HF, la pente moyenne de la droite est de l'ordre de 0,4. Les rendements énergétiques (η_E) de ces deux réacteurs déterminés selon la relation (III.2) montrent un mauvais rendement dans le cas du réacteur HF avec une valeur qui varie entre 14 et 33 % en fonction de la consigne et la fréquence appliquée.

$$\eta_E(\%) = \frac{P_{US\ calo}}{P_g} \cdot 100 \qquad \text{(III.2)}$$

Avec - $\mathbf{P_{US\ calo}}$: puissance ultrasonore mesurée par calorimétrie en **W**,

- $\mathbf{P_g}$: puissance électrique, fournie au transducteur et mesurée par un wattmètre en **W**.

Quant au rendement du réacteur BF, il présente une moyenne de l'ordre de 76% en fonction de la consigne. Cet écart ainsi observé est lié au type d'ultrasons utilisé. En effet, les ultrasons de basse fréquence sont connus pour leurs effets mécaniques plus marqués, ils produisent ainsi plus d'agitation dans le milieu, ce qui se traduit par une hausse plus prononcée de la température.

Enfin, il existe une puissance électrique minimale au-delà de laquelle les effets ultrasonores deviennent perceptibles par la méthode calorimétrique. Cette valeur de puissance est peut-être liée à un aspect technologique des générateurs, correspondant à la puissance électrique consommée par le générateur lorsqu'il est allumé sans sollicitation du transducteur ou à une valeur seuil qui pourrait éventuellement être associée au seuil de cavitation à partir duquel les effets physiques sont perceptibles.

Cette première étape de caractérisation physique par calorimétrie a permis de définir les conditions de réglage des consignes des générateurs nécessaires à l'obtention d'une iso-puissance ultrasonore volumique (de l'ordre de **94 ± 3,5 W.L^{-1})**. Ces réglages des deux générateurs HF et BF sont respectivement de **90 %** et **30%** pour un même volume réactionnel de **500 mL**. Par la suite, les deux sonoréacteurs ont été caractérisés chimiquement à l'aide de la dosimétrie de l'iodure de potassium.

I.2. Caractérisation chimique

Lors de l'implosion des bulles de cavitation actives dans l'eau, les conditions de température (des milliers de kelvins) et de pression (des centaines d'atmosphères) sont si intenses qu'elles conduisent à la sonolyse des molécules d'eau [6,7]. Ce phénomène est responsable en grande partie des effets chimiques des ultrasons en milieu aqueux. Il est aussi utilisé pour quantifier l'activité chimique des ultrasons en ajoutant un capteur chimique sensible aux espèces oxydantes libérées. La littérature fait état de plusieurs capteurs issus de la radiochimie qui sont à l'origine de différentes techniques dosimétriques, parmi lesquelles la dosimétrie de l'iodure de potassium [8–11].

Comme détaillé au chapitre 2, cette technique consiste à oxyder les ions iodures par les radicaux libérés lors de l'implosion des bulles de cavitation actives. Ces radicaux sont principalement les radicaux hydroxyles ($^{\bullet}OH$) [9,10].

La caractérisation a été réalisée en deux parties. Dans un premier temps, un intérêt particulier a été porté à la cinétique de formation du triiodure. Dans un deuxième temps, l'influence des principaux paramètres opératoires sur cette activité chimique a été étudiée.

I.2.1. Cinétique de formation

Le suivi de l'activité chimique des deux sonoréacteurs est réalisé en introduisant un volume de 500 mL d'une solution d'iodure de potassium à 10 g.L^{-1}. Conformément à la littérature, les solutions sont irradiées pendant 30 minutes [3,9,10,12]. Selon certains auteurs, il faut irradier suffisamment longtemps la solution pour pouvoir quantifier les produits d'oxydation [3], mais pas trop longtemps, sinon cela risquerait de réduire le rendement de la réaction d'oxydation causé par un éventuel dégazage de la solution [9,13,14], notamment le dioxygène [15], ce qui au bout d'un certain temps, stoppe la génération de radicaux initiés par ce gaz [16]. La concentration du triiodure formé est déterminée par mesure de l'absorbance par spectrophotométrie en utilisant la loi de Beer-Lambert. Tout au long des manipulations, la température de la solution dans les réacteurs a été maintenue à 20 ± 1 °C.

Les évolutions de la concentration du I_3^- formé au cours du temps pour les différentes fréquences testées avec une puissance volumique identique de 94 ± 3,5 $W.L^{-1}$ sont présentées sur la **Figure III-3**.

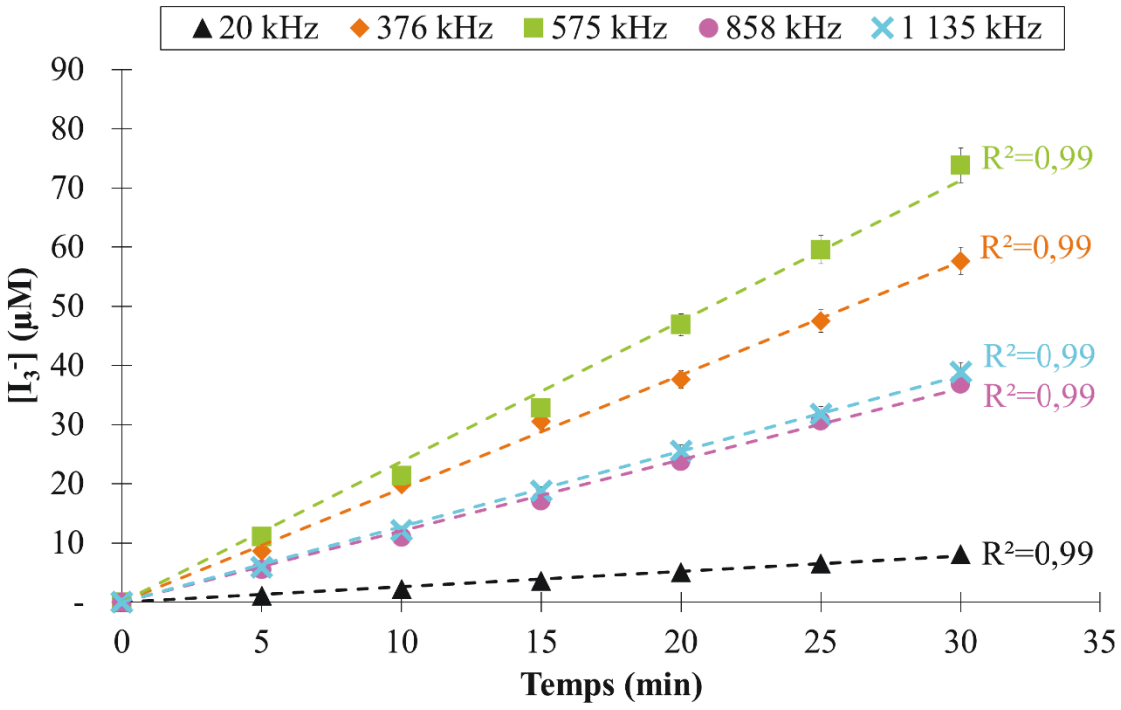


Figure III-3. Evolution temporelle de la concentration en triiodure
($\delta_{US\ calo}$ = 94 ± 3,5 $W.L^{-1}$; $V_{réactionnel}$ = 500 mL ; T= 20 ± 1 °C)

Quelle que soit la fréquence employée, la concentration du I_3^- formé croît linéairement en fonction du temps d'irradiation. Ce comportement a déjà été rapporté dans plusieurs travaux. Ainsi, Suslick et *al.,* en 1981, en travaillant sur la dosimétrie de l'activité chimique des ultrasons [17], ont noté une augmentation linéaire de l'absorbance du triiodure au cours du temps. De même, Merouani et *al.,* en étudiant les paramètres influençant la dosimétrie de l'iodure de potassium, ont relevé une linéarité de la production du triiodure avec le temps [12]. Cette augmentation de la quantité du triiodure est la conséquence de l'intensification du processus de cavitation grâce aux bulles fragmentées qui jouent le rôle de site de nucléation pour de nouvelles bulles. Par ailleurs, Xu et *al.* ont émis l'hypothèse d'une cinétique d'ordre zéro pour la formation du triiodure [18]. D'un point de vue cinétique chimique, un ordre zéro au sens strict traduit une indépendance de la cinétique vis-à-vis des concentrations des réactifs mis en jeu, ce qui dans notre cas correspondrait au fait que ni la concentration initiale en iodure, ni celle en radicaux n'impacteraient la formation du triiodure. Or il est clair que cette dernière dépend de la fréquence et par conséquent de la quantité de radicaux libérés (**Figure III-3**). C'est pourquoi il a été décidé de considérer la production de triiodure sur la base d'un bilan matière au sein

d'un réacteur fermé supposé parfaitement agité pour pouvoir déterminer la vitesse de formation du I_3^-. Pour ce faire, un bilan de matière a été dressé selon la relation (III.3).

$$\text{Entrée - sortie + transformation = accumulation} \qquad \text{(III.3)}$$

En considérant le bilan de matière portant sur le triiodure, les deux termes entrée et sortie peuvent être éliminés, puisque le réacteur est fermé par rapport au triiodure. Quant au terme transformation, il correspond à la quantité du triiodure produite. Il équivaut à la vitesse de formation du I_3^- multiplié par le volume réactionnel. On obtient alors la relation suivante :

$$V \cdot r(I_3^-) = \frac{dn_{I_3^-}}{dt} \qquad \text{(III.4)}$$

Avec - **V** : volume réactionnel en **L**,

- **$r(I_3^-)$** : vitesse de formation du triiodure en **$\mu M.min^{-1}$**.

Etant donné que le volume réactionnel est constant au cours de la réaction, l'expression (III.4) est simplifiée, ce qui a permis d'écrire la vitesse de formation du triiodure sous la forme de :

$$r(I_3^-) = \frac{d[I_3^-]}{dt} \qquad \text{(III.5)}$$

Compte tenu de la linéarité de l'évolution temporelle de la concentration du triiodure en fonction du temps, la relation (III.5) devient (III.6).

$$r(I_3^-) = \frac{\Delta[I_3^-]}{\Delta t} = \frac{[I_3^-]_f - [I_3^-]_0}{\text{durée de l'irradiation}} \qquad \text{III.6}$$

Nous avons ainsi choisi cette vitesse de formation du triiodure, notée $r(I_3^-)_0$, comme critère d'appréciation de l'activité chimique en milieu homogène, puisqu'elle décrit au mieux l'évolution temporelle de la formation du I_3^- au sein de notre réacteur batch. Le **Tableau III-2** résume les vitesses de formation de I_3^- observées dans nos conditions opératoires pour les différentes fréquences utilisées.

Tableau III-2. Vitesse moyenne de formation du triiodure pour les différentes fréquences étudiées ($\delta_{US\ calo}$ = 94 ± 3,5 W.L^{-1} ; $V_{réactionnel}$ = 500 mL ; T= 20 ± 1 °C)

Fréquence (kHz)	20	376	575	858	1 135
$r(I_3^-)_0$ (μM.min^{-1})	0,28 ± 0,01	2 ± 0,1	2,3 ± 0,1	1,20 ± 0,05	1,19 ± 0,05

Le **Tableau III-2** fait apparaitre, pour des conditions opératoires identiques, une dépendance de la vitesse de formation de I_3^-, et donc de l'activité sonochimique, vis-à-vis de la fréquence. Cette dépendance est étudiée dans la partie suivante.

I.2.2. Paramètres influençant l'activité chimique

La sonochimie est influencée par plusieurs paramètres dont une partie a des effets quantifiables (Chapitre I, partie II.1.1). Ces paramètres peuvent être liés à la fois aux conditions de sonication (puissance, fréquence, mode de l'irradiation et conception du réacteur) et aux caractéristiques de la solution irradiée (propriétés physico-chimiques, température et pression de la solution, type de gaz dissous).

Dans cette étude, nous nous sommes limités aux principaux paramètres que sont la fréquence, la puissance et la présence de différents gaz dissous.

I.2.2.1. Influence de la fréquence

La fréquence est un paramètre clé, qui permet de gouverner les effets physico-chimiques des ultrasons. Cela nous a amenés à investiguer son influence au sein des deux sonoréacteurs. Pour ce faire, quelle que soit la fréquence étudiée, la puissance ultrasonore a été réglée de manière à avoir une puissance volumique comparable pour s'affranchir de l'influence de ce paramètre sur l'activité ultrasonore. De l'ordre de **94,4 ± 3,5 W.L^{-1}**, cette puissance volumique moyenne (δ_{US}) a été obtenue en réglant la consigne de puissance du générateur selon les valeurs renseignées dans le **Tableau III-3** ci-dessous et en fixant le volume réactionnel à 500 mL. La température a été systématiquement maintenue à 20 ± 1°C.

Tableau III-3. Réglage de consigne du générateur pour une puissance ultrasonore identique au sein des deux sonoréacteurs
($V_{réactionnel}$ = 500 mL ; T= 20 ± 1 °C)

f (kHz)	20	376	575	858	1 135
Consigne du générateur (%)	30	90	90	90	90
Puissance ultrasonore $P_{US\ calo}$(W)	47,3 ± 0,5	46,2 ± 0,5	51,5 ± 0,5	44,3 ± 0,5	46,8 ± 0,5

L'activité chimique est quantifiée en calculant à chaque fois la vitesse de formation du triiodure $r(I_3^-)_0$. Etant donné que la concentration initiale du triiodure est nulle, cette vitesse correspond alors à la concentration finale du I_3^- divisée par la durée de l'irradiation, conformément à la relation III.6 définie dans le paragraphe précédent. Les résultats issus de cette série d'expériences sont résumés sur la **Figure III-4.a**, où est présentée la vitesse de formation du triiodure en fonction de la fréquence.

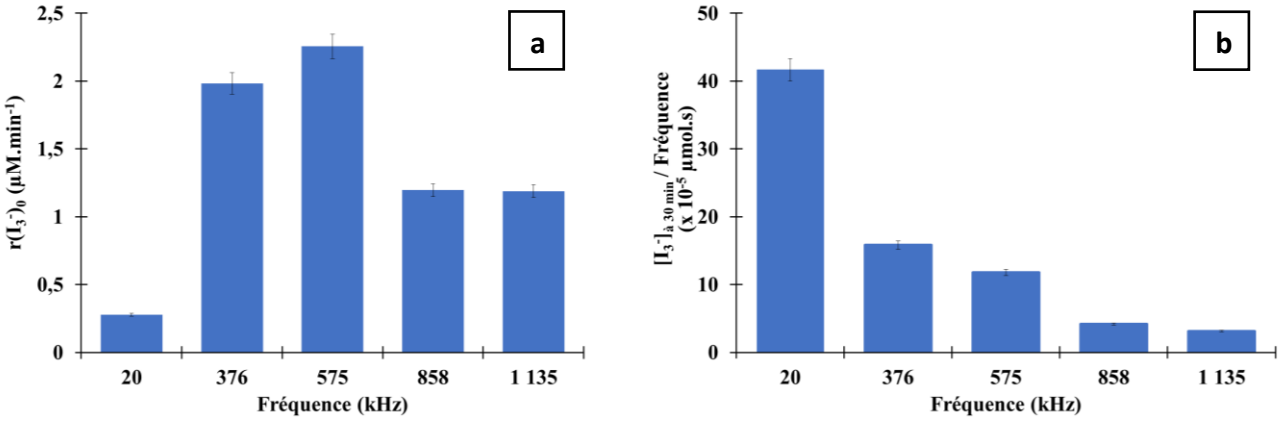


Figure III-4. Influence de la fréquence sur l'activité sonochimique, a : vitesse de formation du triiodure; b : rendement d'un cycle de compression-dépression
($\delta_{US\ calo}$ = 94,4 ± 3,5 W.L^{-1} ; $V_{réactionnel}$ = 500 mL ; T=20 ± 1 °C)

Un maximum de vitesse de formation du triiodure dont la valeur est de 2,3 ± 0,1 µM.min^{-1} à 575 kHz et un minimum à 20 kHz avec une vitesse de l'ordre de 0,28 ± 0,01 µM.min^{-1} sont observés. Il est ainsi possible de considérer que l'optimum de l'activité sonochimique révélée par la méthode iodométrique pour les fréquences testées est obtenu à 575 kHz. Cette activité est presque divisée par dix, lorsque la fréquence utilisée est de 20 kHz. Ces résultats sont conformes à ceux de Koda et *al.,* qui ont obtenu une efficacité sonochimique dix fois plus grande pour les fréquences comprises entre 200 et 500 kHz que pour celles de 20 à 40 kHz [10].

Par ailleurs, plusieurs autres travaux relatifs à l'influence de la fréquence ont rapporté que le maximum d'activité sonochimique serait situé entre 200 et 600 kHz [10,19–22]. Ceci est la conséquence de deux phénomènes opposés liés à la variation de la fréquence. D'une part, l'augmentation de la fréquence entraîne une hausse de la population des bulles de cavitation, d'où une plus grande probabilité d'avoir des bulles actives. Cela est donc à l'origine de la faible activité observée à basse fréquence. D'autre part, cette augmentation de fréquence est synonyme d'accélération des cycles de compression-dépression. Dans ce cas, les bulles formées n'ont plus le temps d'accumuler de la matière et deviennent moins efficaces, ce qui entraîne la diminution de l'activité sonochimique [21,23]. Ceci justifie ainsi l'optimum d'activité sonochimique observée à 575 kHz dans nos conditions. Une autre hypothèse néanmoins existe quant à l'influence de la fréquence sur l'activité sonochimique. Cette dernière suggère, comme illustré sur la **Figure III-4.b**, que les bulles de cavitation générées à faible fréquence ultrasonore seraient plus efficientes chimiquement, mais comme il y a peu de cycles d'implosion à cette fréquence, le rendement total serait plus bas que dans le cas des ultrasons de haute fréquence. Cette hypothèse fait ainsi ressortir deux effets antagonistes. D'un côté, l'efficacité diminue avec

l'augmentation de la fréquence. De l'autre, la hausse de cette dernière induirait une croissance des cycles de compression-dépression ce qui améliorait le rendement chimique global.

Bien que largement illustrés dans la littérature, les résultats obtenus dans le cadre de ce travail sont une confirmation supplémentaire d'une activité radicalaire plus importante à haute qu'à basse fréquence.

I.2.2.2. Influence de la puissance

La puissance ultrasonore est le deuxième paramètre clé des ultrasons, il peut contrôler l'intensité des effets physico-chimiques de ces ondes [24–27]. C'est pour cela que plusieurs expérimentations ont été menées dans le but d'évaluer l'influence de ce paramètre sur l'activité sonochimique au sein des deux sonoréacteurs.

Pour les différentes fréquences testées, les manipulations ont consisté à déterminer la vitesse de formation du triiodure au bout de 30 minutes d'irradiation pour différentes valeurs de la puissance ultrasonore. Le volume réactionnel (500 mL) et la température (20 ± 1°C) sont identiques pour les différents essais. Les résultats de cette étude sont rapportés sur la **Figure III-5**, où les différentes vitesses moyennes de formation du I_3^-, déterminées à partir de la concentration finale, sont présentées en fonction de la puissance calorimétrique ($P_{US\ calo}$) pour les différentes fréquences ultrasonores testées.

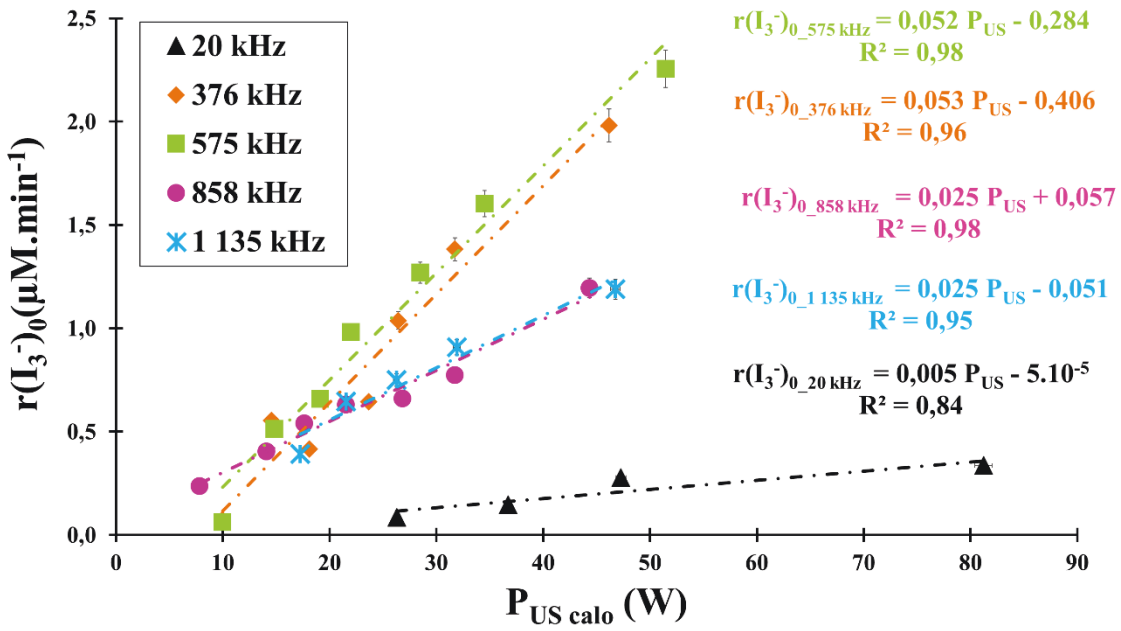


Figure III-5. Effet de la puissance calorimétrique sur l'activité sonochimique mesurée par iodométrie ($V_{réactionnel}$ = 500 mL ; T=20 ± 1 °C)

On constate qu'il faut appliquer une puissance ultrasonore minimale pour observer l'apparition du triiodure et donc mesurer sa vitesse de formation. Les valeurs de cette puissance seuil (**Tableau III-4**) sont déterminées expérimentalement, en réglant le générateur à sa plus faible consigne capable de produire de l'activité chimique décelable par iodométrie, puis d'en mesurer la puissance ultrasonore par calorimétrie [28]. Elle correspond au seuil de cavitation.

Tableau III-4. Seuil de cavitation détectables en fonction de la fréquence ($V_{réactionnel}$ = 500 mL ; T=20 ± 1 °C).

f (kHz)	20	376	575	858	1 135
Seuil de cavitation (W)	26,3 ± 0,3	10 ± 0,1	10 ± 0,1	7,8 ± 0,1	7,3 ± 0,1

D'après la littérature, à haute fréquence, le seuil de cavitation croît avec l'augmentation de la fréquence [29,30], ce qui revient à considérer qu'il est nécessaire d'apporter plus d'énergie au système pour observer une cavitation chimique. Cette hausse est justifiée par une perte d'efficacité des bulles de cavitation lorsque la fréquence augmente [21]. Curieusement dans notre cas, le seuil de cavitation est presque identique pour toute la gamme de haute fréquence ce qui est en contradiction avec la littérature [21,29,30]. Cette égalité de seuil est peut-être liée à la conception du système ultrasonore de haute fréquence utilisé, puisque les différentes fréquences sont gouvernées par le même générateur et c'est le même transducteur qui est piloté pour 575 - 858 et 1 135 kHz.

Une fois le seuil de cavitation franchi, on observe qu'indépendamment de la fréquence, l'augmentation de la puissance ultrasonore est à l'origine d'une amélioration de l'activité sonochimique. En première approximation, cette évolution peut être raisonnablement considérée comme linéaire dans l'intervalle de puissance explorée. A titre d'exemple, à 575 kHz, la vitesse de formation passe de 0,063 ± 0,003 $\mu M.min^{-1}$ pour une puissance ultrasonore de 10 ± 0,1 W à 2,3 ± 0,1 $\mu M.min^{-1}$ pour une puissance de 51,5± 0,5 W. L'influence de la puissance ultrasonore sur l'activité sonochimique a déjà été rapportée dans la littérature. En effet, Weissler et *al.* ont été les premiers à noter, pour un volume de 200 mL, une progression linéaire de la quantité de triiodure formée en fonction de la puissance électrique consommée par le générateur (0-600 W). Cependant, aux faibles volumes (20 ou 50 mL), les auteurs ont évoqué l'existence d'un optimum d'activité pour la même gamme de puissance étudiée [8]. Entezari et *al.* ont observé une évolution linéaire de la vitesse de formation du triiodure à haute fréquence (900 kHz) en fonction de la puissance ultrasonore (3-56 W) mesurée par calorimétrie. Cette linéarité de l'augmentation est perdue à faible fréquence (20 kHz). C'est aussi le cas de

notre réacteur de basse fréquence, où le R^2 est de l'ordre de 0,84. Les auteurs supposent que cette déviation est due à l'augmentation rapide de la température à 20 kHz qui impacte négativement la formation du triiodure [31]. Plus récemment, Merouani et *al.,* ont aussi constaté une amélioration de la vitesse de formation du triiodure avec l'augmentation de la puissance ultrasonore (13,6 - 65 W) mesurée par calorimétrie à 300 kHz [12].

Cette amélioration de l'activité sonochimique avec l'augmentation de la puissance ultrasonore est la conséquence d'une hausse de l'amplitude acoustique. Cette hausse engendre d'une part une densification de la population des bulles de cavitation actives. D'autre part, elle favorise une implosion plus violente des bulles de cavitation, puisque le temps d'implosion, la température et la pression au sein des bulles de cavitation dépendent de cette amplitude. Ces deux effets induits par l'augmentation de la puissance, conduisent à une augmentation de la formation des radicaux qui oxydent à leur tour plus d'iodure en triiodure et améliorent ainsi l'activité sonochimique mesurée [12].

Par ailleurs, Koda *et al*., en essayant de standardiser les méthodes de calibration des dispositifs sonochimiques, ont défini l'efficacité sonochimique (SE), grandeur caractéristique du rendement de l'activité sonochimique, comme étant le rapport de la concentration du produit de la dosimétrie formé (exprimée en $mol.L^{-1}$) par l'énergie volumique des ultrasons (exprimée en $J.L^{-1}$) [10]. Ainsi, ce rendement s'exprime en $mol.J^{-1}$ et traduit le nombre de molécules qui ont réagi par unité d'énergie ultrasonore fournie. Dans le cas de la dosimétrie de l'iodure de potassium, la valeur de l'efficacité sonochimique SE_{KI} est déterminée à partir de la concentration du triiodure obtenue à la fin de l'irradiation et l'énergie ultrasonore volumique mesurée par calorimétrie pendant les 30 minutes d'irradiation.

Pour des fréquences similaires, le calcul de cette efficacité dans nos conditions expérimentales ($\delta_{US\ calo} = 94,4 \pm 3,5\ W.L^{-1}$) conduit aux résultats présentés dans le **Tableau III-5** (lignes grises). Ceux-ci sont proches des efficacités obtenues par Koda *et al*. (lignes blanches du **Tableau III-5**).

Tableau III-5. Comparaison entre les valeurs d'efficacité sonochimique (SE_{KI}) issues de la littérature [10] et celles obtenues dans notre étude ($\delta_{US\ calo}$ = 94,4 ± 3,5 W.L^{-1} ; $V_{réactionnel}$ = 500 mL ; T=20 ± 1 °C) et l'efficacité moyenne (SE_m) définie à partir des droites de régression de la figure 5

Fréquence (kHz)	SE_m (mol.J^{-1})	SE_{KI} (mol.J^{-1})
20	-	0,6 ± 0,02.10^{-10}
20	0,42 ± 0,02.10^{-10}	0,5 ± 0,03.10^{-10}
200	-	8,3 ± 0,6.10^{-10}
376	4,4 ± 0,2.10^{-10}	3,5 ± 0,1.10^{-10}
400	-	7,8 ± 0,2.10^{-10}
500	-	7,1 ± 0,2.10^{-10}
575	4,3 ± 0,2.10^{-10}	4 ± 0,2.10^{-10}
858	2,1 ± 0,1.10^{-10}	2,3 ± 0,1.10^{-10}
1 135	2,1 ± 0,1.10^{-10}	2,3 ± 0,1.10^{-10}
1 200	-	0,64 ± 0,3.10^{-10}

D'après la **Figure III-5**, la vitesse de formation du triiodure est presque linéaire sur une large gamme de la puissance ultrasonore fournie par les ultrasons. Il s'avère que les pentes de ces dernières sont égales à un facteur près aux efficacités sonochimiques, définies selon Koda, pour chacune des fréquences employées. Cela conduit à la définition d'une efficacité sonochimique moyenne selon la relation (III.7) (SE_m du **Tableau III-5**).

$$SE_m = \frac{\text{pente de la droite} \cdot V}{60} \qquad \text{(III.7)}$$

Avec - **SE_m**: efficacité sonochimique moyenne en **mol.J^{-1}**,

- **V** : volume réactionnel en **L**.

A partir de cette grandeur, on peut ainsi proposer une équation qui relie la vitesse de formation du triiodure à l'efficacité sonochimique (SE_m) (III.8).

$$r(I_3^-)_0 = \frac{SE_m}{V} \cdot 60 \cdot P_{US_{calo}} \pm r \qquad \text{(III.8)}$$

Avec - **$r(I_3^-)_0$** : vitesse de formation du triiodure en **M.min^{-1}**.

- **SE_m** : l'efficacité sonochimique moyenne en **mol.J^{-1}**,

- **V** : volume réactionnel en **L**,

- **r** : constante exprimée en **M.min^{-1}**.

Cette relation (III.8) peut être simplifiée en éliminant la constante (r), car à faible puissance ultrasonore, en dessous du seuil de cavitation, la vitesse de formation du triiodure est

négligeable. L'expression ainsi obtenue est applicable sur l'intervalle de puissance compris entre le seuil de cavitation et la puissance maximale accessible par le générateur.

L'établissement de cette équation permet de s'affranchir d'une série d'expériences nécessaire pour remonter à l'équation qui relie l'activité sonochimique à la puissance ultrasonore. En effet, après avoir déterminé l'efficacité sonochimique pour une seule manipulation ou en utilisant celle référencée dans la littérature pour une fréquence donnée, on peut décrire l'évolution de la vitesse de formation du triiodure en fonction de la puissance ultrasonore. Cela amène un gain considérable en temps et ressources.

Cette étude préalable a permis de caractériser nos dispositifs ultrasonores et de rappeler que l'intensité de l'activité sonochimique est étroitement liée à la puissance ultrasonore et la fréquence. Pour cette raison, il a été décidé dans la suite du manuscrit de présenter les résultats pour un travail effectué avec la fréquence et la puissance ultrasonore qui offrent l'activité sonochimique la plus intense, à savoir f = 575 kHz et $P_{US\ calo}$ = 51,5 ± 0,5 W, pour un volume réactionnel de 500 mL.

I.2.2.3. Influence de l'argon sur l'activité sonochimique

Les gaz dissous en solution influencent le phénomène de cavitation de deux manières (cf. chapitre I, partie II.1.1) : ils sont capables de modifier la température atteinte au sein des bulles de cavitation et ils peuvent aussi se dégrader en donnant naissance à de nouvelles espèces radicalaires ou en les consommant.

En prenant l'exemple de l'argon, plusieurs auteurs estiment que ce gaz améliore l'activité sonochimique grâce à l'augmentation de la température d'implosion des bulles de cavitation et une réduction des réactions parasites qui consomment les radicaux comme celles faisant intervenir le diazote de l'air [32–36]. D'autres auteurs ont constaté une amélioration de la sonochimie en présence de gaz diatomique comme l'oxygène qui est à l'origine de certaines espèces radicalaires [14,20,37–41].

Pour clarifier cette influence, une série de manipulations a été réalisée avec une solution d'iodure de potassium préalablement saturée à l'argon. Contrairement à ce qui se fait dans la littérature (où un flux d'argon est maintenu par bullage à l'intérieur du liquide après une première étape de saturation à l'argon), dans notre cas, après une première étape de saturation, une atmosphère d'argon est maintenue en faisant circuler un flux constant de ce gaz au-dessus de la surface de la solution. De cette manière, le champ ultrasonore n'est pas perturbé et/ou modifié par la présence d'un éventuel diffuseur d'argon ou des bulles qui en découlent.

Les résultats issus de ces expériences sont présentés à la **Figure III-6** où l'évolution de la concentration du triiodure en fonction du temps d'irradiation en conditions normales sous air d'une part, et sous argon d'autre part sont tracées.

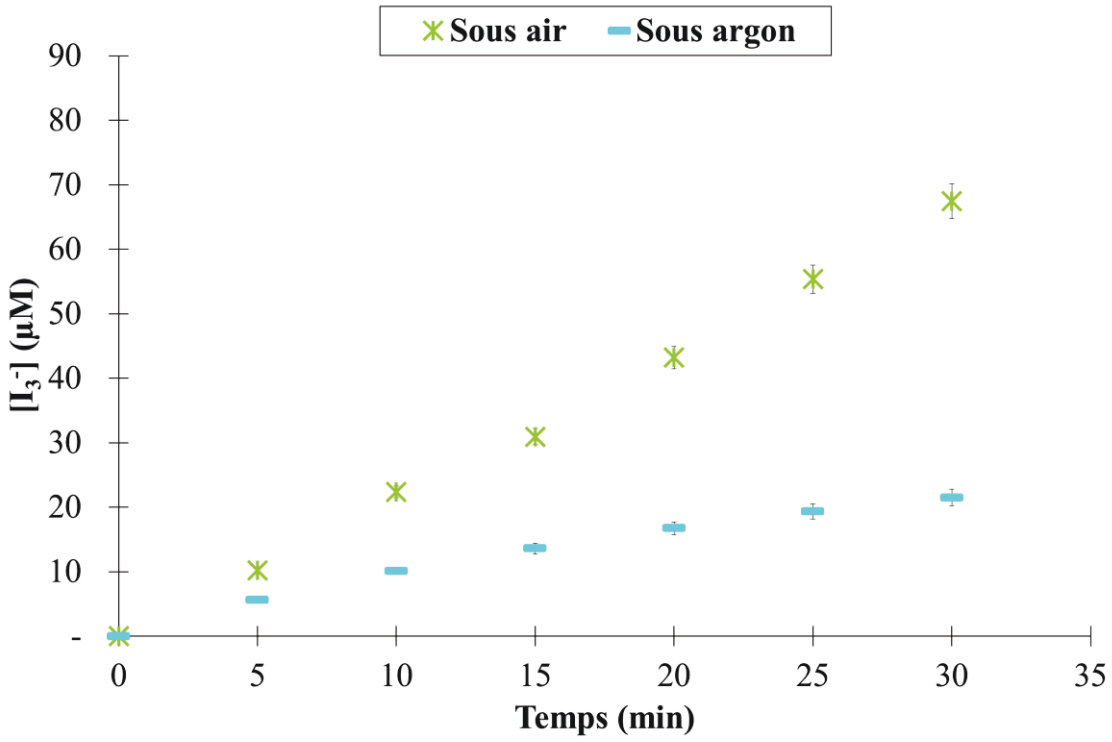


Figure III-6. Impact des gaz dissous sur l'activité sonochimique mesurée par iodométrie (f = 575 kHz ; $P_{US\ calo}$ = 51,5 ± 0,5 W ; $V_{réactionnel}$ = 500 mL ; T=20 ± 1 °C)

La comparaison des deux courbes montre que l'ajout d'argon entraîne une réduction de plus de 70 % de la quantité du triiodure formé après 30 minutes d'irradiation. La vitesse de formation du I_3^- passe ainsi de 2,3 ± 0,1 µM.min^{-1} sous air à 0,65 ± 0,04 µM.min^{-1} sous argon. Cette diminution est causée par la suppression de la contribution du O_2 dans le processus d'oxydation de l'iodure par le biais des espèces actives générées par le dioxygène ($^{\bullet}$OOH, $^{\bullet}$OH et O) d'une part [14,37–41]. De l'autre, elle est la conséquence d'une éventuelle consommation des espèces oxydantes par la haute température atteinte sous argon [42].

Au vu des résultats de l'influence de l'argon sur l'activité ultrasonore, il a été décidé pour la suite des travaux de travailler sous air pour conserver une activité sonochimique plus importante et donc plus facilement détectable. En faisant de la sorte, nous nous rapprochons également des conditions réelles de l'application des ultrasons à l'échelle industrielle.

A ce niveau, les deux objectifs principaux de cette première partie du chapitre ont été remplis. Premièrement, les techniques de caractérisation de l'activité sonochimique en milieu homogène ont été validées en confrontant les résultats obtenus à ceux issus de la littérature. Par ailleurs, lors de la caractérisation chimique, les temps d'irradiation ont été fixés à ***30 minutes*** *et la* ***vitesse de formation du triiodure****, selon la relation III.6, a été adoptée pour décrire et quantifier l'activité sonochimique. Deuxièmement, les effets des principaux paramètres opératoires, à savoir la puissance, la fréquence et le type de gaz dissous, sur l'activité sonochimique ont été étudiés. Ils ont révélé l'existence d'un optimum d'activité sonochimique à* $\boldsymbol{f = 575\ kHz}$ *pour une puissance ultrasonore* $\boldsymbol{P_{US\ calo} = 51{,}5 \pm 0{,}5\ W}$*. En outre, l'ajout d'argon s'est avéré néfaste pour l'activité sonochimique dans la mesure où il l'a réduite de plus de deux-tiers. C'est pourquoi, pour la caractérisation de l'activité sonochimique en milieu hétérogène, les conditions opératoires retenues sont de travailler* ***sous air****.*

II. Caractérisations des sonoréacteurs en milieu hétérogène

Cette partie est dédiée à l'étude de l'impact d'un milieu hétérogène sur l'activité ultrasonore au sein des deux sonoréacteurs présentés et caractérisés dans la partie précédente. Dans un premier temps, les effets physiques ont été quantifiés, principalement par calorimétrie. Dans un deuxième temps, l'influence des particules solides sur l'activité sonochimique a été évaluée par l'étude des vitesses d'oxydation de l'iodure de potassium, pour différentes conditions de concentration en billes de verre.

II.1. Choix des solides divisés et des conditions d'agitation

Des billes de verre de différents diamètres (allant de 8-12 µm à 6 mm) et avec différentes concentrations (allant de 3.10^{-3} à 80 $g.L^{-1}$) ont été utilisées pour simuler l'hétérogénéité du milieu. Comme abordé dans le chapitre II "*Matériels et Méthodes*", ce solide a été choisi selon quatre critères : l'inertie chimique, la résistance, l'adsorption et la morphologie.

Contrairement à d'autres particules utilisées dans la littérature pour l'étude de l'influence de l'hétérogénéité sur l'activité sonochimique [43], le verre est chimiquement inerte et présente une bonne résistance mécanique face à l'irradiation ultrasonore. Concernant l'adsorption, des tests expérimentaux ont mis en évidence son faible caractère d'adsorption, démontrée dans le paragraphe **I.1** du chapitre II (moins de 1% de la quantité initiale du triiodure). La sphéricité du solide a permis, quant à elle, de mieux appréhender ses grandeurs caractéristiques, à savoir son diamètre moyen et sa surface développée. Ce choix des billes de verre comme solide modèle ayant déjà été rapporté dans la littérature [44–46], cela permet également d'envisager une possible comparaison avec nos propres résultats.

Enfin, pour rappel, la taille des billes est choisie en lien avec les grandeurs caractéristiques du milieu pour la gamme de fréquence étudiée (20 - 1 135 kHz), qui sont la longueur d'onde (1,4 - 75 mm) déterminée à l'aide de la relation qui la relie à la célérité du son (I.4 du chapitre 1) et la taille des bulles de cavitation (3 - 150 µm).

En irradiant une solution contenant ces solides divisés, on constate que les particules se comportent différemment en fonction de leur taille. Comme l'illustrent les photos du réacteur contenant des billes de verre de 8-12 µm de la **Figure III-7.a**, ces fines billes conduisent à une suspension turbide, dans laquelle les particules sont maintenues en suspension par les courants acoustiques.

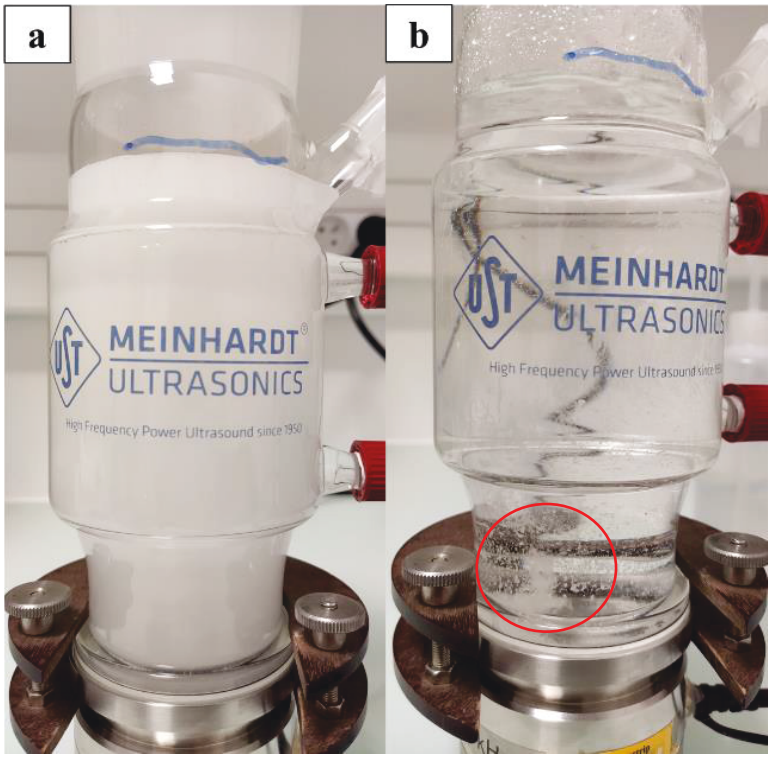


Figure III-7. Dynamique des billes de verre sous ultrasons de puissance ; a : diamètre 8-12 µm, b : diamètre 90-150 µm (f=575 kHz ; [particules] = 5 g.L^{-1} ; $P_{US\ calo}$ =51,5 ± 0,5 W ; $V_{réactionnel}$ = 500 mL ; T=20 ± 1 °C)

Les billes de plus gros diamètre (35-45µm ou 90-150 µm) sont plus faiblement dispersées et s'agglomèrent partiellement sous l'effet des ultrasons (cercle rouge **Figure III-7.b**). Quant aux billes de taille millimétrique, elles ont tendance à sédimenter au fond du réacteur. Ceci permet ainsi de distinguer deux comportements hydrodynamiques différents du réacteur. Dans le cas de particules très fines, le réacteur peut être assimilé à un réacteur parfaitement agité, alors que pour les particules les plus grosses, cette homogénéité de la dispersion de particules est perdue avec une sédimentation partielle ou totale des billes.

Par ailleurs, des essais préliminaires ont été entrepris afin d'étudier l'impact d'une agitation mécanique sur l'activité sonochimique en absence de particules. Cette étude a pour objectif de statuer sur la pertinence de l'utilisation d'un tel dispositif en milieu hétérogène afin d'assurer le caractère parfaitement agité des deux réacteurs quelle que soit la granulométrie utilisée. A cet effet, deux agitateurs à demi-lune, un en téflon et l'autre métallique, ont été utilisés. L'influence de leur présence et leur fonctionnement sur l'activité sonochimique a été étudiée par iodométrie dans les conditions optimales de fréquence (575 kHz) et de puissance ultrasonore (51,5 ± 5 W). Contrairement à certains travaux dans lesquels l'agitation mécanique améliore la sonochimie [47–49], les résultats de notre étude, illustrés à la **Figure III-8**,

montrent, indépendamment de la vitesse du mobile d'agitation, une réduction considérable de l'activité sonochimique en présence d'agitation en milieu homogène.

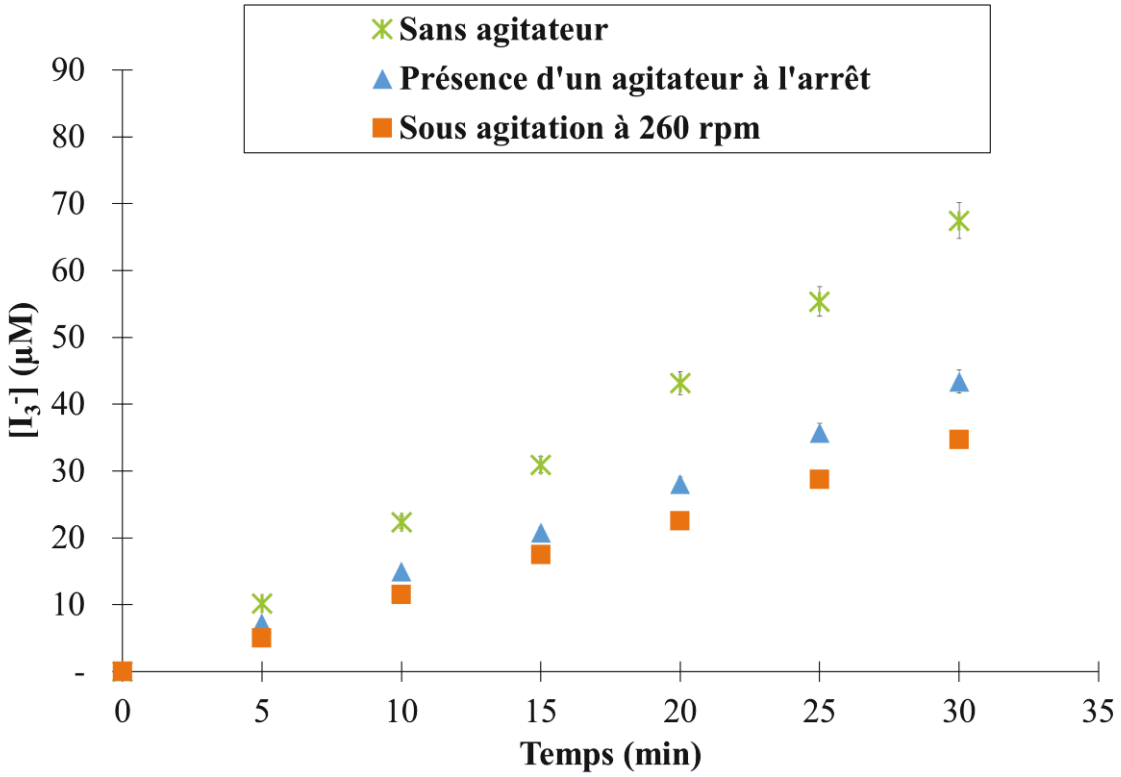


Figure III-8. Influence de l'agitation sur l'activité sonochimique mesurée par iodométrie en milieu homogène (Agitateur demi-lune en téflon; $P_{US\ calo}$ =51,5 ± 0,5 W ; $V_{réactionnel}$ = 500 mL ; T=20 ± 1 °C)

Cette baisse d'activité, comparable à celle observée par Bussemaker *et al.* [50], est la conséquence de deux effets négatifs. En effet, la simple présence de l'agitateur diminue l'activité : même à l'arrêt, il perturbe le champ acoustique et bloque la propagation de l'onde. Le second effet négatif est lié au mouvement du fluide créé par la rotation de l'agitateur qui influence le cycle de vie de la bulle de cavitation.

Par conséquent, dans la présente étude, nous avons fait le choix de ne pas introduire de mobile d'agitation extérieur et de privilégier l'agitation naturelle générée par les courants acoustiques.

II.2. Calorimétrie en présence de billes de verre

L'influence des solides divisés sur la puissance ultrasonore est étudiée en chargeant le milieu de billes de verre et en mesurant cette puissance par calorimétrie, selon le même protocole qu'en milieu homogène avec les mêmes réglages des générateurs qui ont donné, quelle que soit la fréquence, une puissance volumique moyenne de 94,4 ± 3,5 $W.L^{-1}$.

Les résultats obtenus, illustrés sur la **Figure III-9**, montrent l'évolution de la puissance ultrasonore mesurée par calorimétrie pour les différentes fréquences en fonction de la concentration des billes de verre de 8-12 µm.

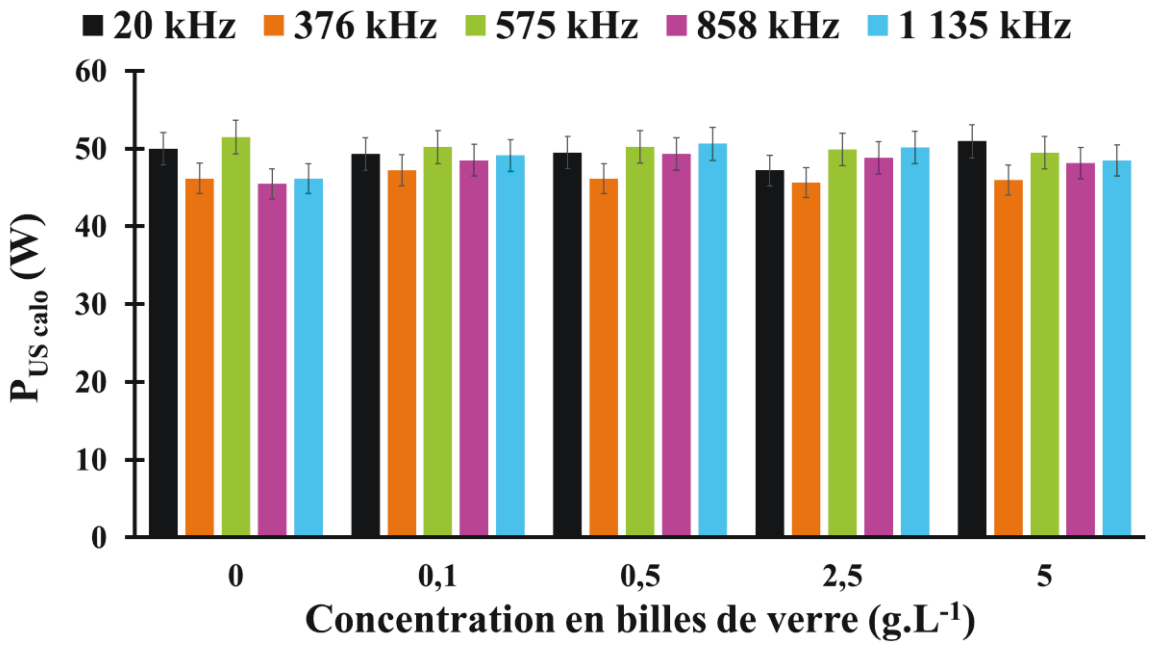


Figure III-9. Influence des solides divisés sur la puissance ultrasonore mesurée par calorimétrie (d_p= 8-12 µm ; $\delta_{US\ calo}$ = 94,4 ± 3,5 W.L^{-1} ; $V_{réactionnel}$ = 500 mL)

Les histogrammes dévoilent une indépendance de la puissance mesurée vis-à-vis de la quantité de particules ajoutées. En effet, en prenant l'exemple de la puissance ultrasonore mesurée pour la fréquence de 575 kHz, cette dernière passe de $P_{US\ calo}$ = 51,5± 0,5 W sans particules à une puissance de 50,2 ± 0,5; 49,5 ± 0,5 et 49,5 ± 0,5 W pour une concentration en billes de 0,5; 2,5 et 5,0 g.L^{-1} respectivement. Malgré un comportement hydrodynamique légèrement différent dans le cas des billes de verre de 90-150 µm, la même tendance est observée comme en atteste la **Figure III-10**.

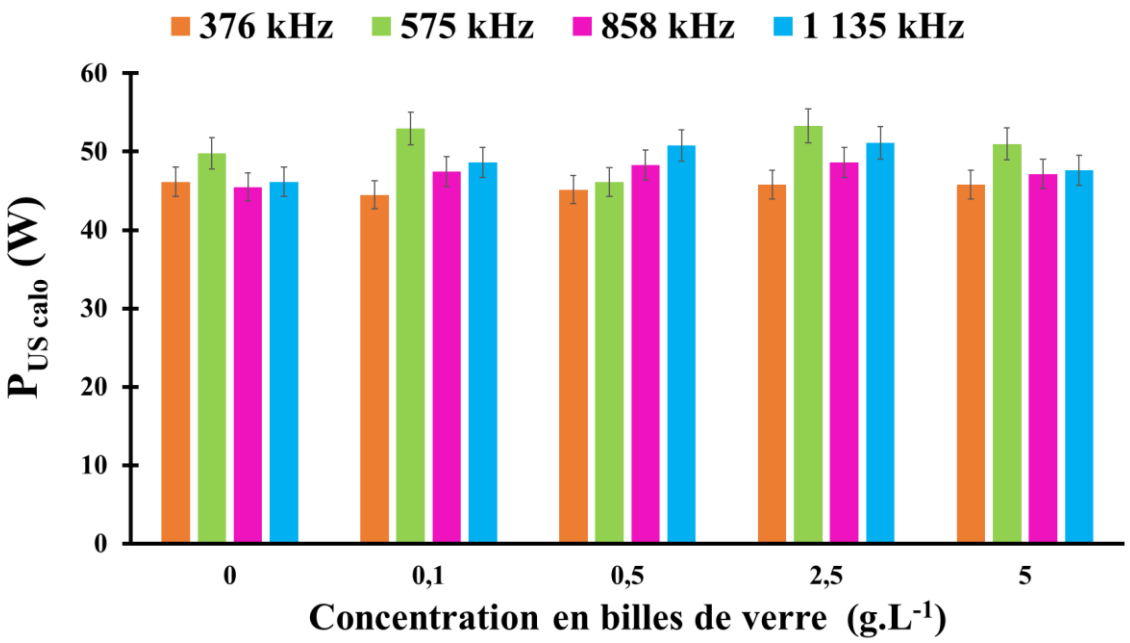


Figure III-10. Influence des billes de verre de 90-150 µm sur la puissance ultrasonore mesurée par calorimétrie ($\delta_{US\ calo}$ = 94,4 ± 3,5 W.L^{-1} ; $V_{réactionnel}$ = 500 mL)

Cette indépendance de la puissance mesurée par calorimétrie à la présence de solides divisés a été déjà observée par Stoian et *al.* et Son *et al.* [45,51]. Cependant, Tuziuti et *al.* ont noté un doublement de la puissance ultrasonore en présence des particules d'alumine de 10 µm de concentration égale à 20 g.L^{-1}. Selon les auteurs, cette augmentation de puissance, qui passe de 0,7 W à 1,7 W, est la conséquence d'une croissance du nombre de bulles de cavitation actives [52]. En comparant leurs conditions opératoires aux nôtres, faible volume réactionnel (1 mL) et forte concentration en particules (20 g.L^{-1}), on peut s'interroger sur les problèmes de précision lors de la mesure de la température dans un si petit volume. De surcroît, l'irradiation indirecte utilisée dans leurs travaux (à 42 kHz) peut être responsable de l'augmentation locale de la température dans le tube à essai.

Par ailleurs, comme indiqué sur la **Figure III-11**, les valeurs de puissance ultrasonore déterminées par calorimétrie restent constantes vis-à-vis de la présence des particules même en réduisant la puissance ultrasonore volumique qui devient égale à 43,4 ± 0,2 W.L^{-1} pour un même volume réactionnel de 500 mL.

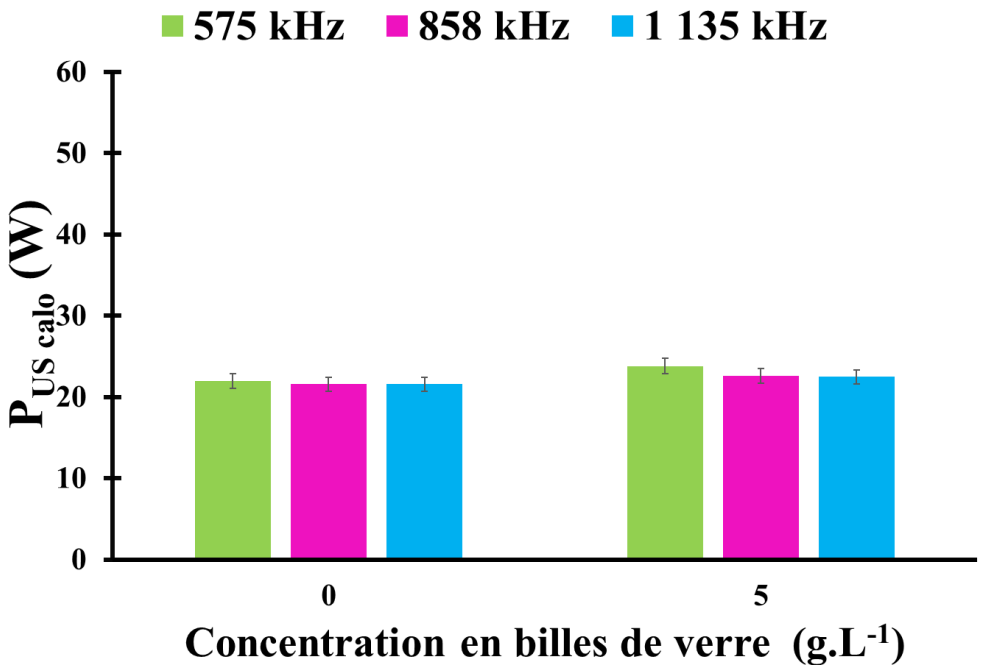


Figure III-11. Influence des billes de verre 8-12 µm sur les faibles puissances ultrasonores mesurées par calorimétrie ($\delta_{US\ calo}$= 43,4 ± 0,2 W.L^{-1} ; $V_{réactionnel}$ = 500 mL)

Les résultats issus de cette étude initiale démontrent que la puissance ultrasonore, estimée par la méthode calorimétrique par ailleurs unanimement utilisée en sonochimie pour la caractérisation des dispositifs, n'est pas impactée par la présence de billes de verre dans la gamme de concentration et de diamètre étudiés. Cela permet d'établir, que dans nos conditions, cette méthode physique d'évaluation globale de l'activité ultrasonore est peu sensible à la présence de particules. Dans la mesure où ces résultats laissent à penser que la puissance ultrasonore transmise au système reste identique avec ou sans particules, la question qui se pose désormais est de savoir si c'est également le cas pour les effets chimiques ? C'est pour répondre à cette question que, dans la prochaine partie, l'influence des billes de verre sur l'activité chimique des ultrasons sera étudiée.

II.3. Activité chimique

II.3.1. Dosimétrie de l'iodure de potassium en milieu hétérogène

Selon la littérature, la présence des solides divisés dans un réacteur ultrasonore est à l'origine d'un changement de l'activité sonochimique. Dans un tel milieu, on peut distinguer deux types de sonochimie : la "vraie sonochimie" issue de l'activité radicalaire qu'on va traiter ici et la "fausse sonochimie" qui est la conséquence des effets physiques des ultrasons, comme les micro-jets et les ondes de choc qui améliorent le mélange et activent les surfaces des solides. Les travaux menés pour comprendre l'influence de ces solides sur la vraie sonochimie sont peu

nombreux. Dans ce contexte, une série d'expériences a été réalisée, pour laquelle l'hétérogénéité du milieu a été simulée par des billes de verre de différents diamètres et à différentes concentrations. Dans un premier temps, l'étude de l'évolution de l'activité chimique des ultrasons a été suivie par mesure de la concentration de triiodure formée ($[I_3^-]_{finale}$).

Une première série de résultats est reportée sur la **Figure III-12**. Elle correspond à la variation de la concentration finale du I_3^- mesurée à 30 minutes en fonction de la quantité de billes de verre (8-12 µm) introduites pour les différentes fréquences avec une puissance volumique quasi identique ($\delta_{US\ calo}$ = 94,4 ± 3,5 W.L^{-1}).

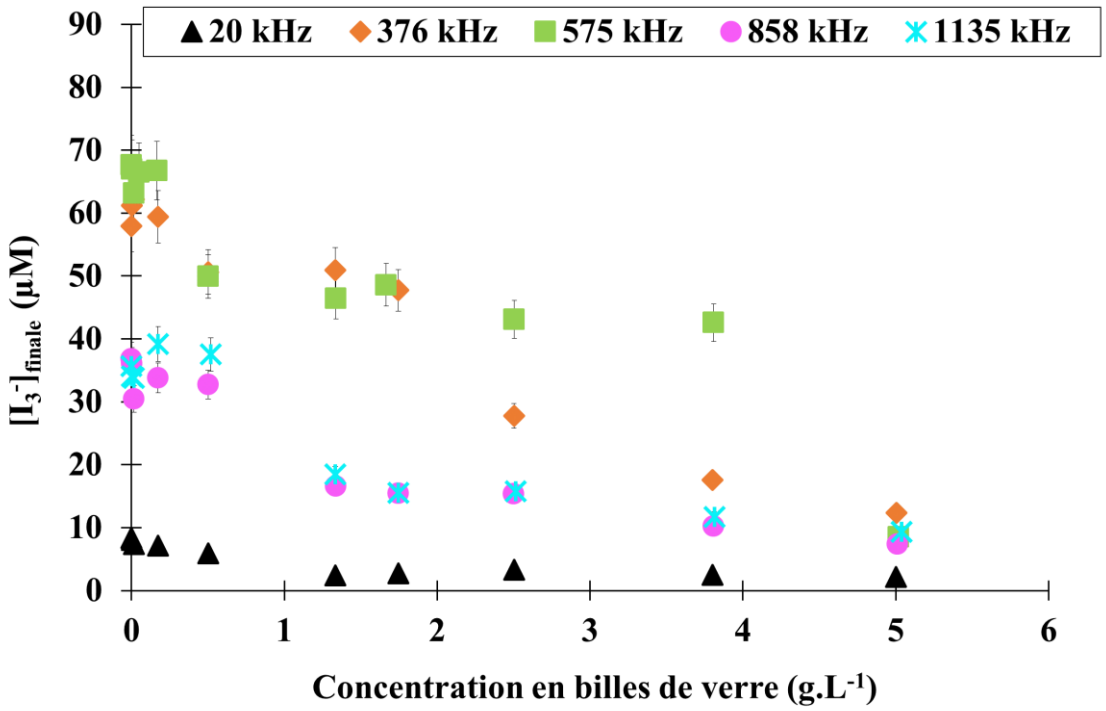


Figure III-12. Influence de la concentration des billes de verre sur l'activité sonochimique mesurée par iodométrie (d_p = 8-12 µm ; $\delta_{US\ calo}$ = 94,4 ± 3,5 W.L^{-1} ; $V_{réactionnel}$ = 500 mL ; T= 20 ± 1 °C)

Contrairement à ce qui a été observé lors de l'étude de la puissance ultrasonore mesurée par calorimétrie, l'ajout de particules entraîne une diminution de l'activité sonochimique mesurée par iodométrie. Pour une fréquence de 575 kHz, la concentration du triiodure formé après 30 minutes passe de 68 ± 5 µM à 9 ± 1 µM lorsque la concentration en billes de verre passe de 0 à 5 g.L^{-1}. On peut également noter que l'activité sonochimique est toujours optimale à 575 kHz sur presque toute la gamme de concentration étudiée.

Cette tendance est en contradiction avec certains articles issus la littérature, qui ont démontré l'existence d'un effet bénéfique apporté par les particules sur l'activité sonochimique. En effet, selon plusieurs auteurs, un solide ou une impureté est souvent considéré comme un site potentiel

de nucléation, capable d'intensifier le processus de cavitation [45,53–59]. C'est par exemple ce qu'ont avancé Tuziuit et *al.* lorsque ces chercheurs ont noté une augmentation de la quantité du triiodure formée en présence de particules d'alumine [52]. Une partie des travaux fait appel à des particules solides actives, ce qui rend difficile le découplage des effets entre l'amélioration due aux ultrasons et celle due à la chimie induite par les matériaux solides utilisés [44,58–60]. A contrario, une diminution de l'activité semblable à celle observée dans notre étude a été déjà rapportée par Lu et Weavers ou Gogate et *al.* et d'autres auteurs [43,45,52,57,58,61–63]. Selon ces études menées essentiellement à basse fréquence, cette diminution de l'activité chimique est la conséquence d'une interaction onde-matière qui se traduit par une atténuation et une diffraction des ultrasons.

En se basant sur d'autres travaux fondamentaux concernant l'influence des solides sur l'activité ultrasonore abordée dans la partie II.4 du chapitre I, il est probable que cette interaction ne peut pas être la seule cause de la dégradation observée de l'activité sonochimique, mais que vraisemblablement d'autres mécanismes interviennent. C'est pourquoi nous avons essayé d'approfondir notre démarche, en étudiant l'action des solides divisés sur l'évolution de la formation du triiodure.

Ainsi, l'influence des solides divisés sur l'évolution temporelle de formation du triiodure a été investiguée en utilisant des billes de verre de diamètre de 8-12 µm dans les conditions optimales de fréquence et de puissance définies en milieu homogène, à savoir à la fréquence de 575 kHz et la puissance de 51,5 ± 0,5 W.

Les différentes courbes d'évolution de la concentration du triiodure au cours du temps sont rapportées par la **Figure III-13**, sur laquelle a été également rappelée l'évolution de la concentration du triiodure mesurée en milieu homogène.

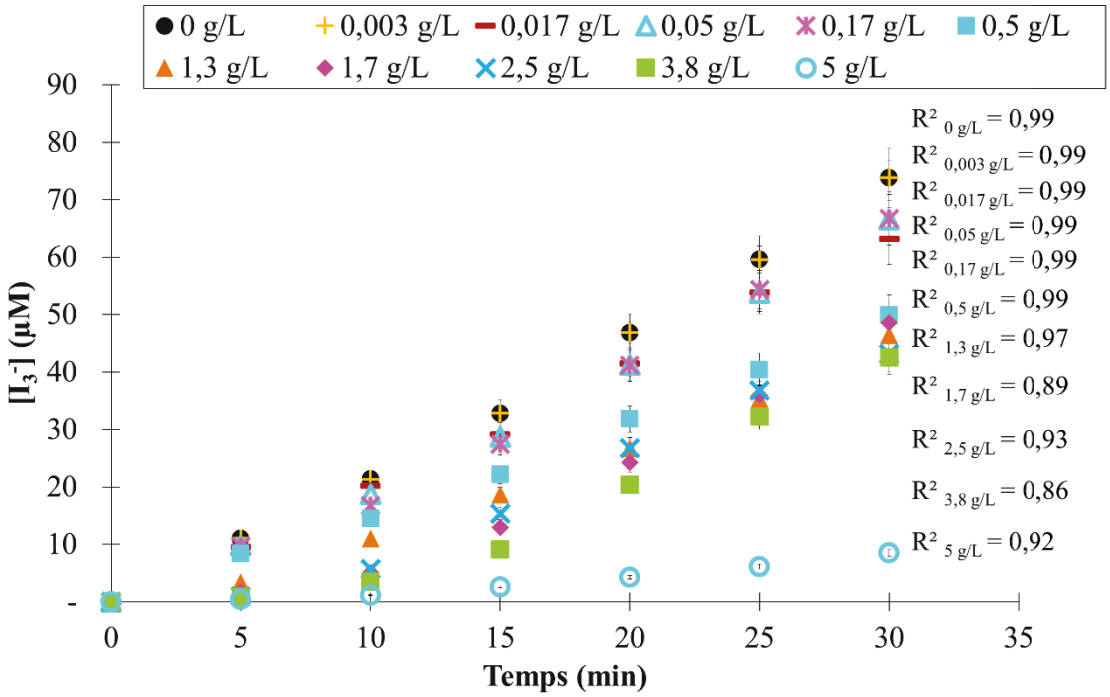


Figure III-13. Evolution temporelle de la concentration du I_3^- en présence de billes de verre (d_p = 8-12 µm ; f = 575 kHz ; $P_{US\ calo}$ = 51,5 ± 0,5 W ; $V_{réactionnel}$ = 500 mL ; T= 20 ± 1 °C)

Contrairement au milieu homogène (0 $g.L^{-1}$) où la concentration du triiodure évolue linéairement, on note une déviation par rapport à la linéarité à partir d'une certaine concentration en particules (1,3 $g.L^{-1}$). Les coefficients de détermination (R^2) passent de 0,99 pour une concentration de 0 $g.L^{-1}$ ou 0,5 $g.L^{-1}$ à 0,97 ou 0,86 pour des concentrations respectives de 1,3 $g.L^{-1}$ ou 3,8 $g.L^{-1}$. Cette déviation traduit une probable modification des voies d'oxydation de l'iodure qui pourrait être liée à un changement de la fraction des espèces radicalaires présentes dans le milieu. En effet, Margulis a évoqué dans son ouvrage sur la sonochimie et la cavitation que la déviation par rapport à la linéarité de la cinétique d'ordre zéro de l'élimination de l'hydroquinone est causée par sa cinétique lente avec le peroxyde d'hydrogène [64]. Dans notre cas, l'oxydation de l'iodure est aussi lente vis-à-vis de cette espèce oxydante [9,29]. Si on adopte la même hypothèse que Margulis, la déviation observée en présence de billes de verre est engendrée par un changement de voie d'oxydation qui favorise le mécanisme d'oxydation de l'iodure par le H_2O_2. Cette modification est probablement liée à une augmentation de la quantité de peroxyde d'hydrogène en solution. Cette hausse est causée par une interaction bulle-matière qui altère la cavitation, en favorisant l'implosion asymétrique, dont les conditions de température et de pression sont moins intenses [65,66]. D'après les travaux de Yasui *et al.,* sur la relation entre la température des bulles de cavitation et les principales espèces oxydantes formées sous air, une température assez basse est susceptible d'améliorer la production du peroxyde d'hydrogène et de le préserver contre la dissociation

[42]. Ainsi, on peut supposer que dans nos conditions opératoires, la production du H_2O_2 en présence des billes se fait principalement selon les réactions [67]:

$$^{\bullet}H + O_2 \rightarrow {}^{\bullet}OOH \qquad \text{(III.9)}$$

$$^{\bullet}OOH + {}^{\bullet}OOH \rightarrow H_2O_2 + O_2 \qquad \text{(III.10)}$$

La contribution de ce mécanisme est étudiée via l'évolution temporelle de formation du triiodure en présence d'argon. Un exemple de résultats est rapporté sur la **Figure III-14**, où l'évolution de la concentration du triiodure formé sous argon est confrontée à celle sous air pour la concentration en billes de verre de 5 $g.L^{-1}$.

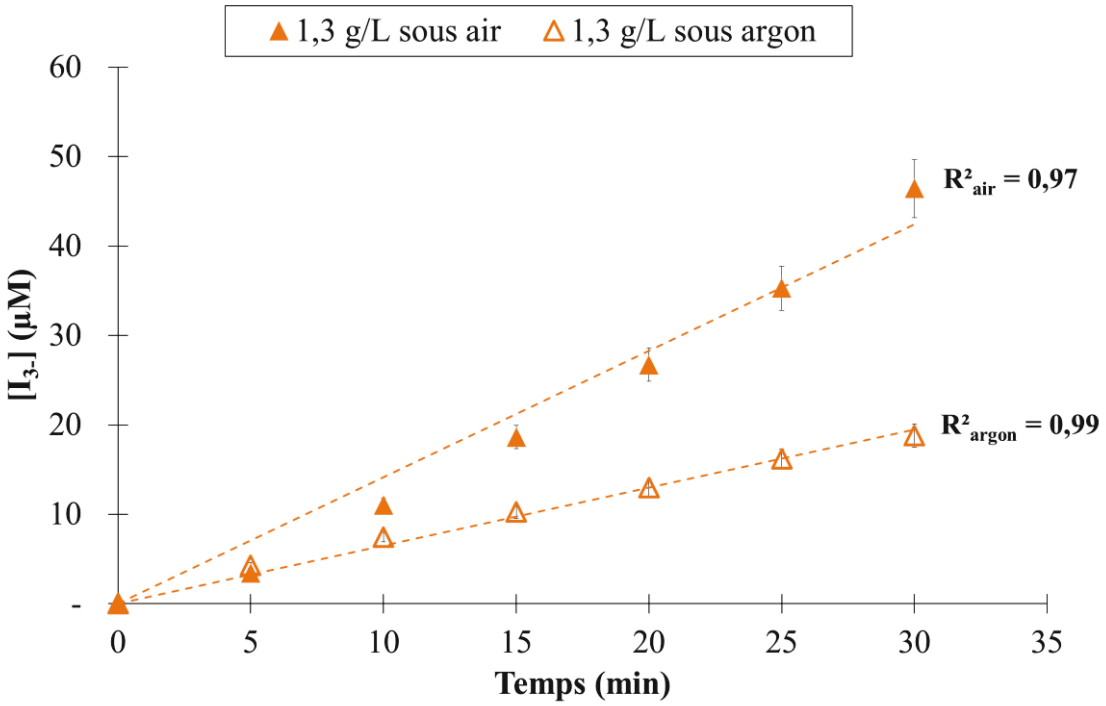


Figure III-14. Influence des gaz dissous sur l'évolution temporelle de la concentration en triiodure en milieu hétérogène
(d_p = 8-12 µm ; f = 575 kHz ; $P_{US\ calo}$ = 51,5 ± 0,5 W ; $V_{réactionnel}$ = 500 mL ; T= 20 ± 1 °C)

Sous argon, la linéarité observée est meilleure, rappelant la tendance linéaire notée en milieu homogène. Ceci est probablement engendré par la diminution de la quantité de peroxyde d'hydrogène formé suite à la suppression de la voie de production de cette espèce par le dioxygène à l'aide de la réaction (III.9). Le même constat est dressé pour les autres concentrations, dont les coefficients de régression linéaire sous argon sont comparés à ceux sous air dans le **Tableau III-6**.

Tableau III-6. Coefficients de détermination de la régression linéaire en fonction du type de gaz dissous (d_p = 8-12 µm ; f = 575 kHz ; $P_{US\ calo}$ = 51,5 ± 0,5 W ; $V_{réactionnel}$ = 500 mL ; T= 20 ± 1 °C)

Concentration ($g.L^{-1}$)	R^2 sous argon	R^2 sous air
1,3	0,99	0,97
1,7	0,99	0,89
2,5	0,99	0,93
5	0,97	0,92

Cela permet ainsi de valider l'hypothèse selon laquelle, la déviation par rapport à la linéarité rapportée à la **Figure III-13** est liée à un changement de la voie d'oxydation. Cette tendance observée pour une concentration supérieure à 1,3 $g.L^{-1}$, serait induite par l'augmentation de la fraction de H_2O_2 en présence des billes de verre.

L'écart observé avec la linéarité communément admise amène à s'interroger sur une évolution de l'ordre de la cinétique associée à la production des iodures. Si l'on s'en tient à nos résultats en milieu homogène et à ceux abondants de la littérature, une loi cinétique apparente d'ordre 0 permettrait de justifier la linéarité observée dans certaines conditions [18,44,61,68,69]. La question se pose ici d'une possible évolution de l'ordre de la cinétique en milieu hétérogène pour certaines concentrations de particules. Aussi, afin de tenter d'éclaircir cette interrogation, nous avons essayé d'identifier un ordre de la loi cinétique permettant de mieux décrire l'évolution de la concentration en iodures avec le temps observé dans ces conditions. Ainsi, la loi cinétique d'ordre 1 a été explorée en plus de celle de l'ordre 0. Les résultats de calcul sont résumés dans le **Tableau III-7**. Les coefficients de régression linéaire pour les cinétiques d'ordre 0 et 1 correspondent respectivement aux coefficients obtenus lors du tracé respectif des courbes de $[I_3^-]$ et $\ln([I_3^-])$ en fonction du temps d'irradiation.

Tableau III-7. Détermination de la loi cinétique de la formation du triiodure de potassium (d_p = 8-12 µm ; f = 575 kHz; $P_{US\ calo}$ = 51,5 ± 0,5 W ; $V_{réactionnel}$ = 500 mL ; T= 20 ± 1 °C)

Concentration ($g.L^{-1}$)	R^2 pseudo ordre 0	R^2 ordre 1
1,3	0,97	0,91
1,7	0,89	0,95
2,5	0,93	0,85
3,8	0,86	0,94
5	0,92	0,95

D'après le **Tableau III-7**, il est clair que le gain en terme de R^2, lors du passage d'une cinétique apparente d'ordre 0 à une cinétique d'ordre 1, est globalement marginal. Compte tenu de la précision sur les résultats obtenus en présence de billes de verre, de l'absence de loi cinétique

clairement identifiée en milieu hétérogène (la cinétique apparente de la réaction semble pouvoir être décrite soit par un ordre 0 soit par un ordre 1 sans pouvoir établir un choix ferme et définitif) et afin de s'affranchir des éventuels écarts parfois constatés avec la linéarité qui caractérise la grande majorité des expériences réalisées, il a été décidé d'adopter la vitesse de formation du triiodure, notée $r(I_3^-)$, comme critère d'appréciation de l'activité sonochimique, définie comme dans le cas du milieu homogène selon la relation:

$$r(I_3^-) = \frac{\Delta[I_3^-]}{\Delta t} = \frac{[I_3^-]_{\text{à 30 min}}}{30 \text{ minutes}} \qquad \text{(III.11)}$$

Des exemples de valeur de vitesse, déterminés à l'aide de cette relation, sont consignés dans le **Tableau III-8**, où ils sont confrontés aux vitesses données selon les deux lois cinétiques.

Tableau III-8. Vitesses de formation du triiodure de potassium en fonction des lois cinétiques (d_p = 8-12 µm ; f = 575 kHz ; $P_{US\ calo}$ = 51,5 ± 0,5 W ; $V_{réactionnel}$ = 500 mL ; T= 20 ± 1 °C)

Concentration ($g.L^{-1}$)	$r(I_3^-) = \frac{\Delta[I_3^-]}{\Delta t}$ **($\mu M.min^{-1}$)**	$r(I_3^-) = k = pente$ **($\mu M.min^{-1}$) (ordre 0)**	$r(I_3^-) = k \cdot [I_3^-]_{\text{à } 30\ min}$ **($\mu M.min^{-1}$) (ordre 1)**
1,3	1,55	1,41	4,48
1,7	1,62	1,36	6,42
2,5	1,44	1,34	5,55
3,8	1,42	1,17	6,59
5	0,28	0,24	0,80

Les vitesses obtenues avec la relation III.11 sont cohérentes avec celles d'une cinétique d'ordre 0. Néanmoins, les vitesses fournies par une loi d'ordre 1 sont surestimées par rapport aux autres vitesses. Elles dépassent même les valeurs de vitesses rapportées dans la littérature [12]. Cela valide encore le choix de l'utilisation de la relation III.11 pour calculer les vitesses de formation du triiodure dans un milieu hétérogène.

II.3.2. Influence du diamètre des billes de verre sur l'activité sonochimique

Comme déjà abordée au début de la partie "*Dosimétrie de l'iodure de potassium en milieu hétérogène*", la présence de solides divisés impacte l'activité sonochimique. En effet, on a noté que pour une granulométrie donnée (8-12 µm) et quelle que soit la fréquence employée, l'activité chimique des ultrasons décroit avec l'augmentation de la concentration en billes (**Figure III-12**). Pour compléter l'investigation quant à l'effet de l'hétérogénéité, un intérêt particulier est porté dans cette partie à l'influence du diamètre des particules sur l'activité sonochimique. Pour ce faire, des expériences ont été réalisées en présence de billes de verre

pour lesquelles le diamètre est le facteur qui a été étudié. Ainsi des billes de verre de différents diamètres ont été introduites pour trois valeurs de concentrations (0,5; 2,5 et 5 g.L^{-1}).

Pour chaque fréquence d'étude (de 20 à 1 135 kHz), l'appréciation de l'activité sonochimique est faite par la détermination de la vitesse de formation du triiodure r(I_3^-) dans un milieu hétérogène caractérisé par la taille des billes pour les trois concentrations préalablement fixées. Les valeurs expérimentales de r(I_3^-) sont, par la suite, normalisées par celles obtenues en milieu homogène, notée r(I_3^-)$_0$. Ainsi, tout écart par rapport à la valeur de 1 de ce ratio correspondra à un changement de l'activité sonochimique induit par la présence des solides divisés.

Des résultats, obtenus à 575 kHz pour une puissance ultrasonore de 51,5 ± 0,5 W, sont présentés à la **Figure III-15**, sous forme d'histogrammes illustrant l'évolution des rapports de vitesse en fonction des diamètres des billes pour les trois concentrations.

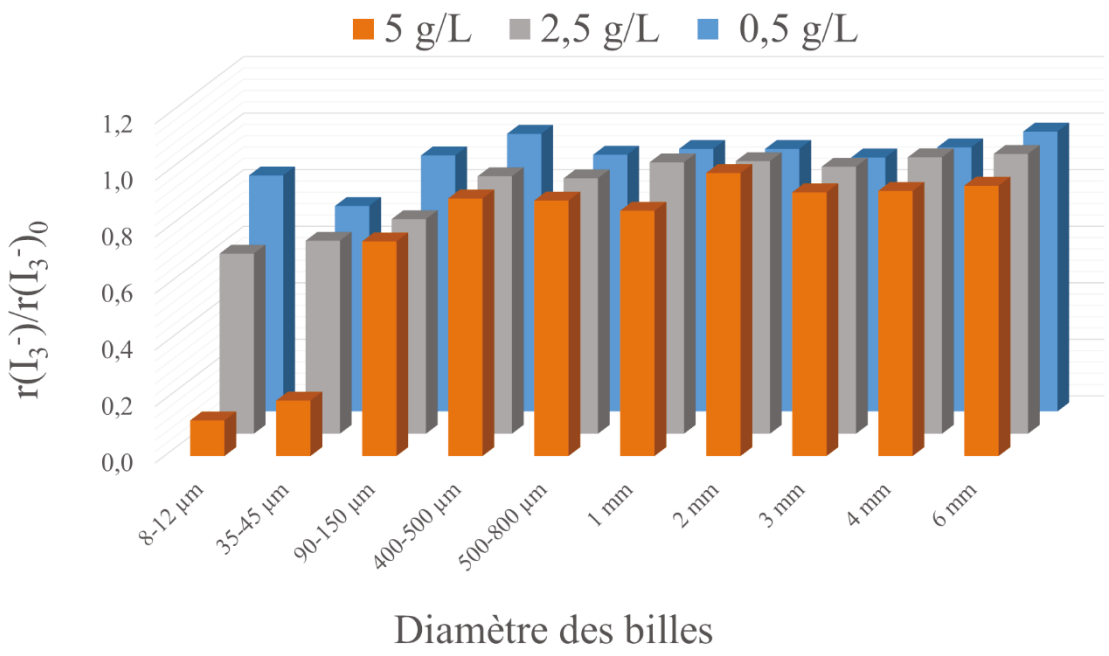


Figure III-15. Influence du diamètre des billes de verre sur l'activité chimique des ultrasons mesurée par iodométrie (f = 575 kHz ; $P_{US\ calo}$ = 51,5 ± 0,5 W ; $V_{réactionnel}$ = 500 mL ; T= 20 ± 1 °C)

En fonction de la taille des solides, trois tendances sont observées concernant le rapport des vitesses de formation du triiodure ($\frac{r(I_3^-)}{r(I_3^-)_0}$). Une diminution du rapport des vitesses pour les faibles tailles de particules (8-12 µm et 35-45 µm) qui s'accroît avec l'augmentation de la concentration. Pour les billes de 90-150 µm, le rapport est proche de la valeur de 1 pour la concentration de 0,5 g.L^{-1}, mais cette valeur diminue à partir d'une concentration de 2,5 g.L^{-1}. Enfin, quelle que soit la concentration en billes de verre, le rapport de vitesse tend vers la valeur

de 1 pour les granulométries les plus grosses (de 400 µm à 6 mm). Cette variation du rapport de vitesse est liée à une modification de l'activité sonochimique en fonction de la taille des solides divisés, en particulier les fines particules.

Par ailleurs, d'après les résultats obtenus avec d'autres fréquences dans les mêmes conditions d'hétérogénéité (5 $g.L^{-1}$) et de puissance ultrasonore (**Figure III-16**), l'effet de la taille des billes sur l'activité sonochimique semble être globalement le même.

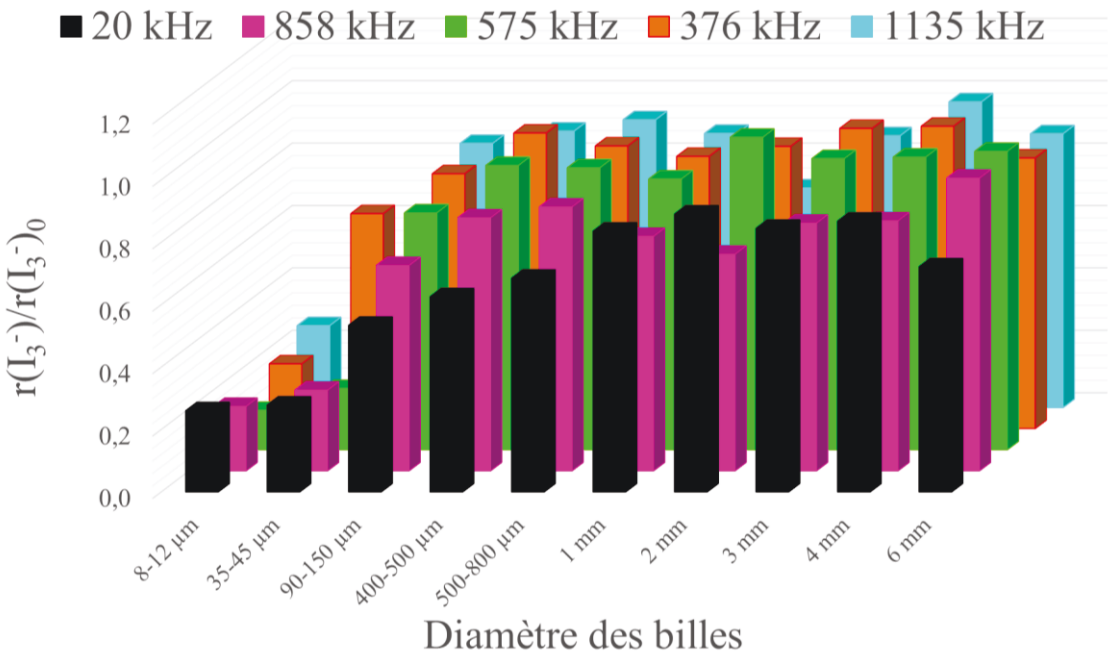


Figure III-16. Influence du diamètre des solides divisés sur l'activité chimique mesurée par iodométrie pour différentes fréquences
([particules] = 5 $g.L^{-1}$; $\delta_{US\ calo}$ = 94,4 ± 3,5 $W.L^{-1}$;$V_{réactionnel}$ = 500 mL ; T= 20 ± 1 °C)

Dans l'ensemble, l'activité chimique est fortement réduite pour les billes dont la taille est comprise entre 8 et 45 µm, alors que pour les billes de taille millimétrique, l'activité sonochimique semble inchangée.

Dans la littérature, l'influence de la taille des particules a été discutée par plusieurs chercheurs [44,45,52,57,61]. Sekiguchi *et al.* ont noté que la vitesse de dégradation du chlorobenzène à une fréquence de 20 kHz avec une concentration constante en particule de 285 $g.L^{-1}$ est inversement proportionnelle au diamètre de l'alumine (1, 2 et 4 mm) [57]. Lu et *al.* ont aussi observé une diminution de la vitesse de formation de l'hydroxytéréphtalique (20 kHz) avec l'augmentation de la taille des particules de silice (2, 60 et 130 µm) pour plusieurs concentrations en particules (2, 20 et 200 $g.L^{-1}$). Selon ces derniers, la dégradation de l'activité sonochimique est engendrée par l'atténuation et la diffraction des ultrasons d'un côté, et de

l'autre, elle est la conséquence d'une hausse de l'implosion asymétrique des bulles de cavitation induite par les particules dont la taille dépasse celle des bulles de cavitation. Ce type d'implosion, dont les effets sont sujets à controverse, entraîne une réduction de la quantité de radicaux libérés [61]. Cependant, Tuziuti *et al.* et Stoian *et al.* ont rapporté que l'augmentation de la taille des solides divisés est responsable d'une amélioration de l'activité sonochimique. D'après eux, dans leurs conditions opératoires, l'amélioration est au contraire induite par l'implosion asymétrique qui a lieu au voisinage des particules qui jouent le rôle de surface rigide. Selon ces auteurs, ce type d'implosion est à l'origine d'une augmentation du nombre des sites de nucléation à la fois en créant de l'érosion par les micro-jets sur les particules et en formant plus de bulles fragmentées, futurs sites de nucléation [45,52]. De plus, Keck *et al.* ont même évoqué une éventuelle amélioration de la libération de radicaux grâce à l'augmentation de la surface d'échange des bulles déformées [19].

Au vu de nos résultats, la présence de fines billes semble affecter négativement le cycle de vie des bulles de cavitation, en gênant le processus de croissance et d'implosion des bulles de cavitation. En effet, bien que les billes de verre aient une taille proche de la taille critique (R_{res}) des bulles de cavitation à haute fréquence (voir **Tableau III-9**), il a été rapporté que des obstacles de taille micrométrique sont susceptibles de perturber l'implosion [70].

Tableau III-9. Grandeurs caractéristiques du système ultrasonore employé

Fréquence (kHz)	Taille critique (R_{res}) selon la relation de Minnaert [66] (µm)	Longueur d'onde (λ) des ultrasons (mm)
20	164,5	75
376	8,8	4
575	5,7	2,6
858	3,8	1,7
1 135	2,9	1,3

Il est ainsi envisageable que les deux gammes granulométriques les plus basses (8-12 µm et 35-45 µm) soient responsables de l'implosion asymétrique des bulles de cavitation, caractérisée par leur faible pouvoir chimique [61]. En outre, les particules peuvent être à l'origine d'une atténuation et d'une diffraction des ultrasons [52,61]. Néanmoins, l'activité sonochimique semble ne pas être influencée par les grosses particules dont les diamètres se rapprochent de la longueur d'onde des ultrasons de haute fréquence (**Tableau III-9**). Cela est dû à une faible probabilité de rencontre bulle-bille et onde-bille, car pour une même concentration, il y a moins de grosses particules dans le réacteur comparé aux billes plus fines ce qui se traduit par une moindre atténuation des ultrasons et moins d'implosion asymétrique de bulles de cavitation.

II.3.3. Paramètre caractéristique de l'hétérogénéité

Lors de la réalisation des différentes expérimentations en milieu hétérogène, la concentration en billes et le diamètre ont été les principaux paramètres testés. Cela nous a amenés à chercher une grandeur caractéristique qui tiendrait compte de la variation de ces deux paramètres et qui permettrait d'avoir une bonne appréciation de l'hétérogénéité du milieu. Cette grandeur s'est avérée être la surface développée par les solides divisés, qui permet d'intégrer simultanément la taille et la quantité de particules dans le milieu. Elle est déterminée selon la relation (III.12).

$$\text{Surface développée : } S(m^2) = \frac{6}{\rho_{billes} \cdot d_p} \cdot m, \qquad \text{(III.12)}$$

Avec - **m** : masse de billes ajoutées en **kg**,

- $\mathbf{d_p}$: diamètre moyen des billes en **m**,

- $\boldsymbol{\rho_{billes}}$: masse volumique des billes de verre en **kg.m^{-3}**.

Par conséquent, une nouvelle représentation des résultats relatifs à l'influence du diamètre des billes de verre sur la formation de I_3^- à 575 kHz tels qu'initialement proposés sur la **Figure III-15** a été tracée en utilisant cette grandeur. Ainsi, la **Figure III-17** présente l'évolution du rapport des vitesses ($\frac{r(I_3^-)}{r(I_3^-)_0}$) en fonction de la surface développée par l'hétérogénéité introduite dans le milieu.

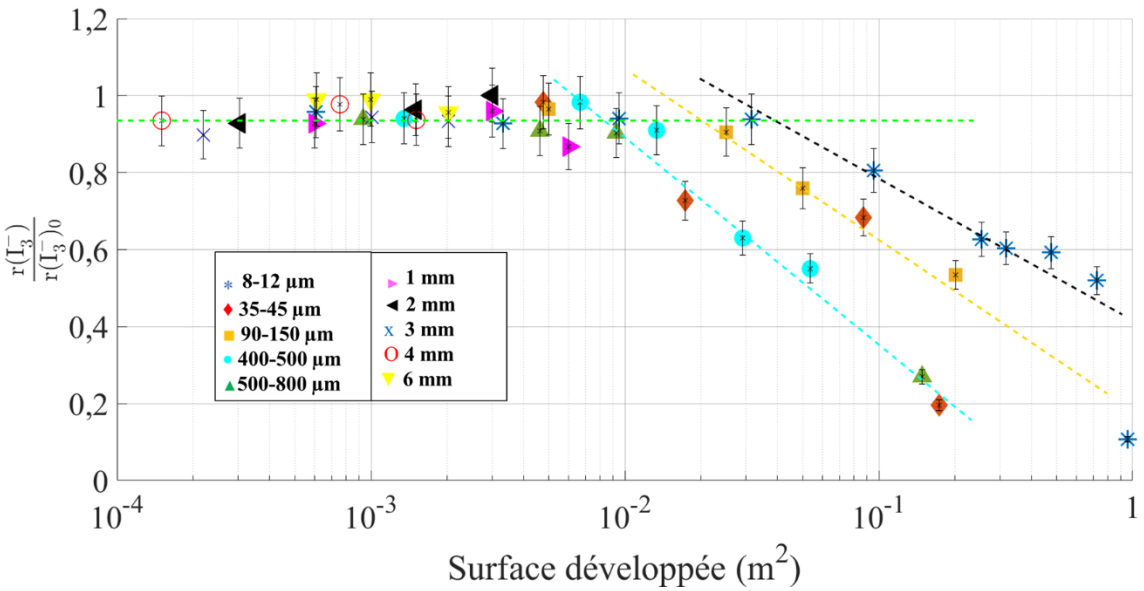


Figure III-17. Influence de la surface développée sur l'activité sonochimique mesurée par iodométrie (f = 575 kHz ; $P_{US\ calo}$ = 51,5 ± 0,5 W ; $V_{réactionnel}$ = 500 mL ; T= 20 ± 1 °C)

D'une manière générale, on observe une même tendance quelle que soit la taille des billes de verre. A faible surface développée, le rapport des vitesses de formation du triiodure est constant et relativement proche d'une valeur de 1, et ce pour toute la gamme des diamètres de particules utilisées (**Figure III-17**). Cela signifie que l'activité sonochimique n'est ni améliorée ni dégradée dans cette gamme de surface. Ce résultat semble contredire l'hypothèse selon laquelle les particules peuvent jouer potentiellement le rôle de sites de nucléation et favoriser la cavitation en réduisant la quantité d'énergie nécessaire à son avènement [43,53,71]. Dans notre cas, ceci peut s'expliquer par l'existence de deux mécanismes antagonistes qui s'annulent, l'augmentation de la population des bulles de cavitation, d'une part, par le biais des sites de nucléation. Et d'autre part, la réduction de l'efficacité de l'implosion induite par la déformation des bulles, évoquée précédemment. On aura ainsi une compensation des effets des deux mécanismes dans cette gamme de surface développée. Ceci peut aussi s'expliquer par la morphologie des billes qui contiennent peu d'aspérités nécessaires à la nucléation ce qui n'améliore pas la cavitation.

Au-delà d'une valeur de surface développée de 10^{-2} m², l'activité sonochimique apparaît comme affectée par la présence des billes de verre. En effet, le rapport des vitesses de formation du triiodure diminue au-delà de ce seuil critique de surface, et ce pour tous les diamètres étudiés. En se référant à la littérature, la baisse d'activité sonochimique au-delà du seuil critique de surface développée, est induite par deux types d'interactions : l'interaction onde-matière et celle bulle-matière. En effet, à cause de leurs différences d'impédance par rapport au liquide, les particules présentes dans le milieu irradié, perturbent la propagation des ondes acoustiques et créent des phénomènes d'absorption et de diffraction. Ceci se traduit par une diminution de l'énergie ultrasonore nécessaire à la cavitation, d'où la chute de l'activité sonochimique [19,44,44,45,52,57,63,72–74]. D'autre part, la présence des particules affecte le cycle de vie des bulles de cavitation, en favorisant l'implosion asymétrique des bulles. Ce type d'implosion génère des conditions de température et pression moins intenses [65,66] et il contribue à son tour à la baisse de l'activité sonochimique [61,62]. Un dernier mécanisme qui peut être à l'origine de cette diminution brutale de l'activité sonochimique est la consommation du triiodure par le peroxyde d'hydrogène, dont la production est supposée s'améliorer en milieu hétérogène, selon la réaction (III.13) [9,12].

$$H_2O_2 + I_3^- \rightarrow 3I^- + O_2 + 2H^+ \qquad \text{(III.13)}$$

Par ailleurs, au premier abord, la chute de l'activité sonochimique semble dépendre de la taille des solides divisés. En fonction de la granulométrie, l'abaissement paraît se faire selon trois

vagues, représentées par les trois droites en pointillés sur la **Figure III-17**. Une première diminution du rapport des vitesses de formation du triiodure est notée, et ce principalement pour les particules de diamètre moyen compris entre 450 et 650 µm. Une deuxième chute est constatée avec les billes de diamètre de l'ordre de 120 µm. Enfin, une dernière baisse de l'activité sonochimique est observée avec les billes de 8-12 µm. Cet effet de vague est probablement lié à une modification de l'hydrodynamique du réacteur, où les grosses particules ont tendance à sédimenter et les plus fines à se disperser. En effet, sous irradiation ultrasonore, les grosses particules, de 400-500 µm et 500-800 µm, sont moins dispersées dans le réacteur ce qui perturbe davantage la propagation des ondes acoustiques (**Figure III-18.a** et **.b**).

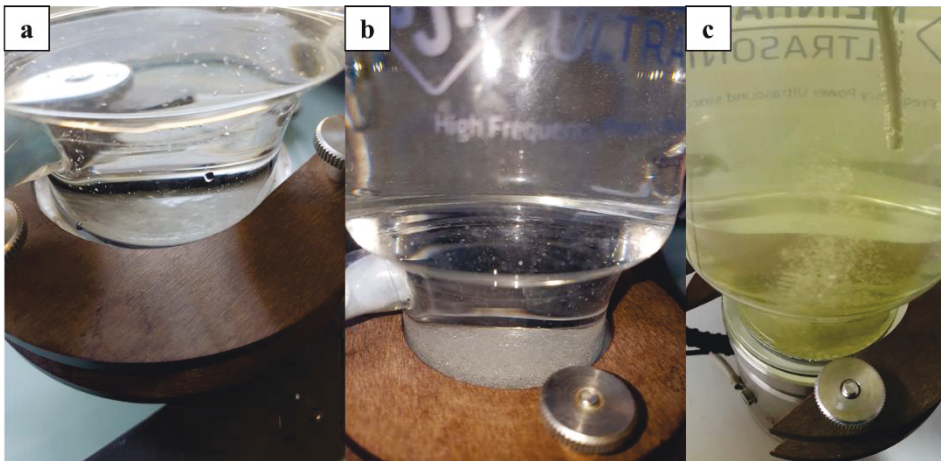


Figure III-18. Hydrodynamique du réacteur ultrasonore en présence des billes de verre ; a : 400-500 µm (5 g.L^{-1}), b : 500-800 µm (80 g.L^{-1}) et c : 35-45 µm (5 g.L^{-1}) (f = 575 kHz ; $P_{US\ calo}$ = 51,5 ± 0,5 W ; $V_{réactionnel}$ = 500 mL ; T= 20 ± 1 °C)

En outre, ces grosses particules ont tendance à favoriser encore plus la cavitation asymétrique, en jouant le rôle de paroi rigide [57,75]. Ceci justifie ainsi la diminution précoce de l'activité sonochimique dans le cas des billes de verre de 400-500 µm et 500-800 µm. La diminution intermédiaire observée avec les billes de 90-150 µm est due à la faible dispersion de ce type des billes déjà évoquée dans la partie II.1 de ce chapitre. Dans le cas de billes de verre de 35-45 µm, bien que l'hydrodynamique soit proche de celle des billes de 90-150 µm (**Figure III-18.c**), deux points de ratio des vitesses appartiennent à la première vague. Compte tenu de la complexité des mécanismes mis en jeu dans un tel système, l'origine exacte de ce comportement nous est pour l'instant inconnue. Néanmoins, cela est peut-être la conséquence de l'hydrodynamique intermédiaire qui rappelle celle des billes de 8-12 µm et de 90-150 µm et qui combinerait ainsi les deux effets négatifs de l'hétérogénéité, à savoir l'implosion asymétrique des bulles et le blocage des ondes. Enfin, le décalage de la diminution de l'activité

sonochimique observé avec les billes de verre de 8-12 µm, est la conséquence d'une bonne dispersion des particules sous ultrasons.

II.3.4. Paramètres influençant l'activité sonochimique en milieu hétérogène

Après avoir défini et validé ce nouveau critère qui influe sur l'activité sonochimique en milieu hétérogène, nous nous sommes intéressés aux effets des paramètres classiquement investigués sur l'activité sonochimique : puissance ultrasonore, gaz dissous (cas de l'argon) et fréquence.

II.3.4.1. Influence de la puissance

Même en milieu hétérogène, la puissance ultrasonore reste un paramètre clé qui agit sur l'activité ultrasonore. Pour déterminer l'étendue de son influence sur l'activité sonochimique dans un tel milieu, une série de manipulations a été réalisée à la fréquence optimale de 575 kHz. L'hétérogénéité du milieu, quant à elle, a été simulée avec des billes de verre de 8-12 µm, car cette gamme granulométrique permet de balayer tout l'intervalle de surface développée précédemment étudiée (de 6.10^{-4} à $9{,}5.10^{-1}$ m^2) en faisant varier la concentration en billes dans le milieu. Les résultats expérimentaux obtenus sont représentés sur la **Figure III-19**, où l'évolution du rapport de la vitesse de formation du triiodure en milieu hétérogène normalisée par celle obtenue en milieu homogène est tracée en fonction de la surface développée pour quatre puissances ultrasonores différentes.

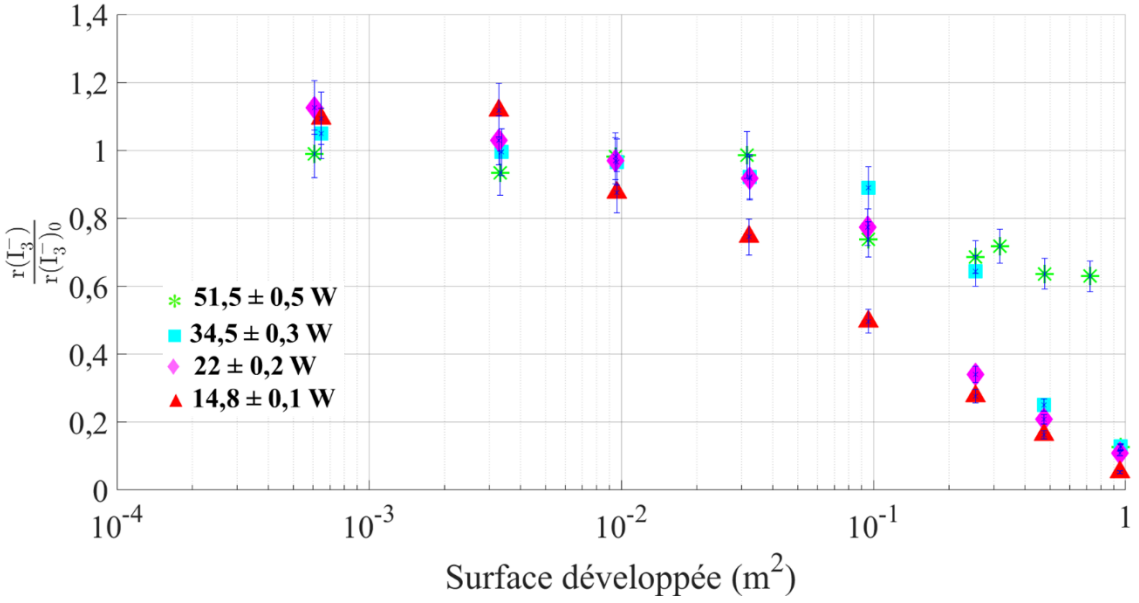


Figure III-19. Influence de la puissance ultrasonore sur l'activité sonochimique en fonction de la surface développée (d_p = 8-12 µm ; f = 575 kHz ; $V_{réactionnel}$ = 500 mL ; T= 20 ± 1 °C)

Quelle que soit la puissance ultrasonore utilisée, la tendance précédemment observée est

confirmée avec un rapport des vitesses qui reste globalement constant à faible surface introduite par les billes dans le milieu irradié. Puis, une chute importante est notée à partir d'un seuil critique de surface développée. La valeur de ce dernier semble légèrement affectée par la valeur de la puissance ultrasonore et diminue légèrement avec la baisse de la puissance ultrasonore. Ceci s'explique par le fait que la diminution de la puissance entraîne une diminution de la population des bulles actives et une accentuation du phénomène d'atténuation des ultrasons. Pour une quantité de particules identique et une puissance plus faible, l'influence des particules est renforcée en augmentant les probabilités de rencontre entre bulle-particules et onde-particules. Cela rend ainsi plus probables la modification du cycle de vie des bulles de cavitation et l'atténuation des ultrasons qui impactent négativement l'activité sonochimique.

II.3.4.2. Influence des gaz dissous

Comme dans le cas d'un milieu homogène, l'activité sonochimique en milieu hétérogène est impactée par la nature des gaz dissous. Afin de connaitre l'ampleur de l'action de ces gaz sur l'activité chimique des ultrasons, des solutions d'iodure de potassium ont été saturées par bullage à l'argon pendant 20 min. Comme pour le cas du milieu homogène, une atmosphère de ce gaz est créée en faisant circuler un flux constant d'argon au-dessus de la surface de la solution. Par la suite, des billes de verre de 8-12 µm ont été introduites dans le réacteur dont la fréquence est réglée à 575 kHz avec une puissance ultrasonore ($P_{US\ calo}$) de 51,5 ± 0,5 W. Les résultats issus de ces expériences sont comparés dans la **Figure III-20** avec ceux obtenus sous air.

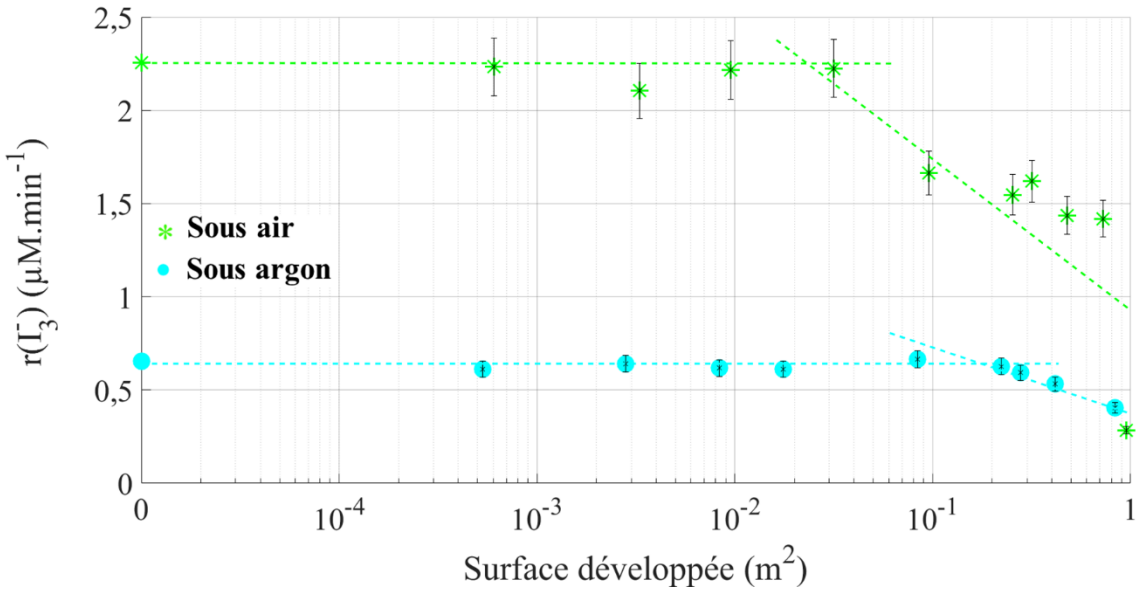


Figure III-20. Impact des gaz dissous sur l'évolution de l'activité sonochimique en fonction de la surface développée (d_p = 8-12 µm ; f = 575 kHz ; $P_{US\ calo}$=51,5 ± 0,5 W ; $V_{réactionnel}$ = 500 mL ; T= 20 ± 1 °C)

Les deux courbes de la **Figure III-20** montrent une même tendance de l'évolution de la vitesse de formation du triiodure pour les deux gaz. Cette tendance est caractérisée par un palier à faible surface développée, suivie d'une baisse brutale à partir d'un certain seuil de surface. Comme indiqué auparavant, la baisse de l'activité sonochimique est induite par les deux types d'interactions qui sont à l'origine d'une atténuation des ultrasons et d'une implosion asymétrique moins énergétique [65,66,76,77]. Par ailleurs, la valeur du seuil critique de surface est plus élevée sous argon, qui passe de 2.10^{-2} m² sous air à 2.10^{-1} m² sous Ar. Malgré une faible activité sonochimique comparée à celle observée en présence d'air, la diminution des vitesses de formation du I_3^- est moins importante en présence de ce gaz. Ceci s'explique par le fait que ce gaz monoatomique dissous dans les bulles de cavitation permet d'augmenter la température d'implosion [32–36]. Cela compense ainsi partiellement la perte d'efficacité de la cavitation engendrée par l'implosion asymétrique. D'où la chute décalée de l'activité sonochimique et l'écart observé par rapport aux résultats obtenus sous air.

Finalement, on peut constater, dans nos conditions opératoires, une similarité dans les résultats obtenus. Cela conforte a posteriori la pertinence du choix de réaliser cette étude sous air.

II.3.4.3. Influence de la fréquence

Afin de déterminer la dépendance de l'activité sonochimique vis-à-vis de la fréquence des ultrasons en milieu hétérogène, une série d'expériences est réalisée, où l'évolution de la vitesse de formation du triiodure en milieu hétérogène pour différentes fréquences ultrasonores avec une même puissance volumique ($94,4 \pm 3,5$ W.L^{-1}) a été suivie. Le milieu a été chargé par des billes de verre de différents diamètres (allant de 8 µm à 6 mm) et de différentes concentrations (allant de $3,2.10^{-3}$ à 80 g.L^{-1}).

Les différents résultats issus de cette série d'expériences sont rapportés dans la **Figure III-21**, où le suivi du rapport des vitesses de formation du I_3^- pour les différentes fréquences est représenté en fonction de la surface développée par les solides divisés.

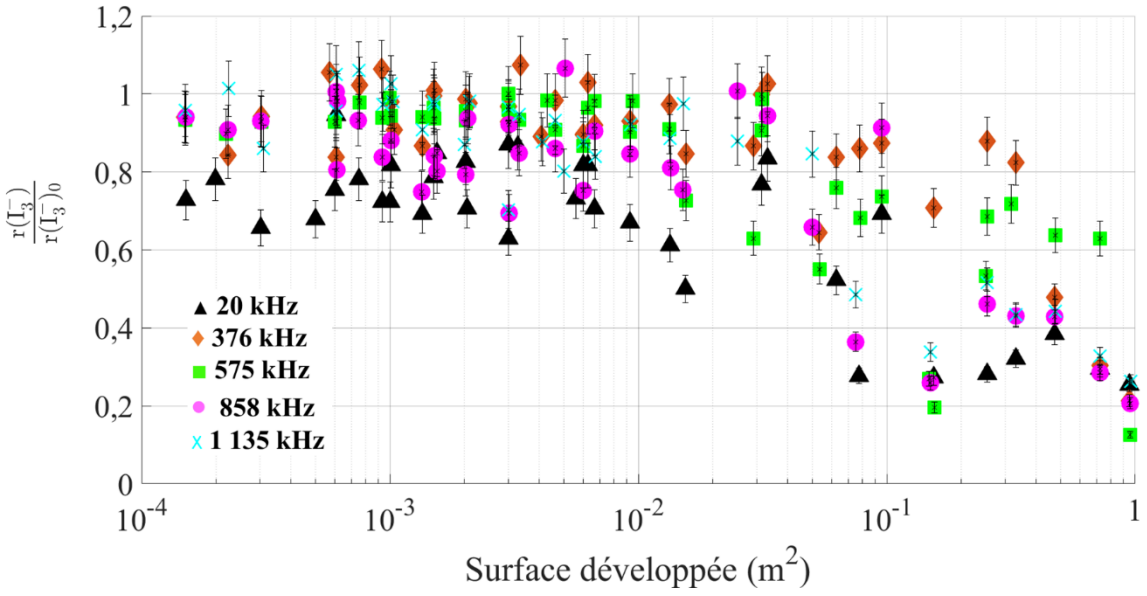


Figure III-21. Influence de la fréquence sur l'activité sonochimique en milieu hétérogène ($\delta_{US\ calo}$ = 94,4 ± 3,5 W.L^{-1} ; $V_{réactionnel}$ = 500 mL ; T= 20 ± 1 °C)

Malgré une tendance globalement similaire de l'évolution du ratio des vitesses de formation du triiodure en fonction de la surface développée pour les différentes fréquences, on note une légère variation en fonction des classes de fréquence (basse, haute).

En effet, à basse fréquence (20 kHz), où l'activité sonochimique est 10 fois plus faible qu'à haute fréquence, la valeur du palier observée à faible surface développée se situe aux alentours de 0,8. Cette valeur inférieure à 1 traduit une possible diminution de l'activité ultrasonore dès lors que l'hétérogénéité est introduite dans le milieu. Cela s'explique peut-être par le faible volume de la zone de distribution de l'intensité ultrasonore dans le cas des sondes BF. Cette zone de forme conique se situe généralement à l'extrémité de la sonde [78]. Compte tenu des faibles concentrations en triiodure formé à cette fréquence, cet écart peut aussi résulter des limites de détection du spectrophotomètre qui deviendra moins sensible à la fluctuation de l'absorbance. De plus, à basse fréquence, les bulles de cavitation sont moins nombreuses [79], toute perturbation de l'implosion de ces cavités entraîne donc une diminution plus importante de l'activité sonochimique. Ceci justifie ainsi la diminution de l'activité sonochimique observée même à faible surface développée dans le cas des ultrasons de basse fréquence. Par la suite, la chute de l'activité sonochimique avec l'augmentation de surface est la conséquence des deux interactions (onde-matière et bulle-matière) qui engendrent à la fois une atténuation des ultrasons et une modification de l'implosion des bulles de cavitation qui devient moins intense [65,66,76,77].

A haute fréquence (376 - 1 135 kHz), le ratio de vitesse est proche de 1 pour les faibles surfaces développées. Comme déjà discuté auparavant, ceci est la conséquence d'une concurrence entre deux effets induits par l'hétérogénéité du milieu: l'augmentation des sites de nucléation qui favorise la cavitation et la modification des cycles de vie des bulles de cavitation qui réduit l'efficacité de ces bulles. Au-delà d'un même seuil de surface (de l'ordre de 10^{-2} m^2), cette activité baisse brutalement. Cela est causé, d'une part, par l'interaction onde-matière responsable de l'absorption et la diffraction des ondes [19,43–45,59] et d'autre part, par l'interaction bulle-matière qui entraîne une perte de l'efficacité des bulles de cavitation [62,66].

II.3.5. Puissance ultrasonore dédiée à l'activité chimique

Les résultats issus de la caractérisation physique de l'activité ultrasonore en milieu hétérogène ont montré que la puissance ultrasonore mesurée par calorimétrie n'est pas affectée par la présence des solides divisés. Cela laissait a priori présager que, pour une puissance ultrasonore identique, l'activité sonochimique en milieu hétérogène pourrait être la même qu'en milieu homogène. Or, ceci n'est pas toujours vrai, puisque la dosimétrie de l'iodure de potassium a démontré que l'activité sonochimique diminue à partir d'un certain seuil de surface développée par les particules introduites dans le réacteur. Une limite de la caractérisation physique par calorimétrie semble donc être atteinte ici, avec une valeur estimée de la puissance ultrasonore qui renseigne seulement sur l'activité ultrasonore totale disponible globalement dans le milieu sans prédiction satisfaisante et discrétisation de l'activité sonochimique induite.

Dans la littérature, il est en effet évoqué que seul 1 à 20 % de la puissance ultrasonore mesurée par calorimétrie sert à générer de la cavitation [80]. Cette valeur sera probablement plus faible en milieu hétérogène. Il est donc utile d'estimer la puissance ultrasonore apparemment dédiée à la chimie ($P_{US\ chimique}$) en milieu hétérogène. Dans cette partie, une méthode simple, qui permet d'estimer cette puissance en combinant les résultats obtenus en milieu hétérogène avec ceux obtenus en milieu homogène, est présentée.

D'abord, pour chaque valeur de vitesse de formation du triiodure en milieu hétérogène (II.3.4.3), la puissance ultrasonore équivalente est estimée à partir de la courbe d'évolution de la vitesse de formation du triiodure en fonction de la puissance ultrasonore calorimétrique en milieu homogène ($P_{US\ calo}$). Comme illustré par les exemples de la **Figure III-22**, cette détermination se fait en projetant les valeurs de la vitesse de formation du I_3^- obtenues en présence de billes sur la droite obtenue par régression linéaire en milieu homogène, en se basant sur les résultats obtenus à 575 kHz initialement rapportés sur la **Figure III-5**, qui fait donc

office de courbe de calibration. Ainsi, les valeurs relevées en abscisses correspondent aux puissances ultrasonores calorimétriques équivalentes.

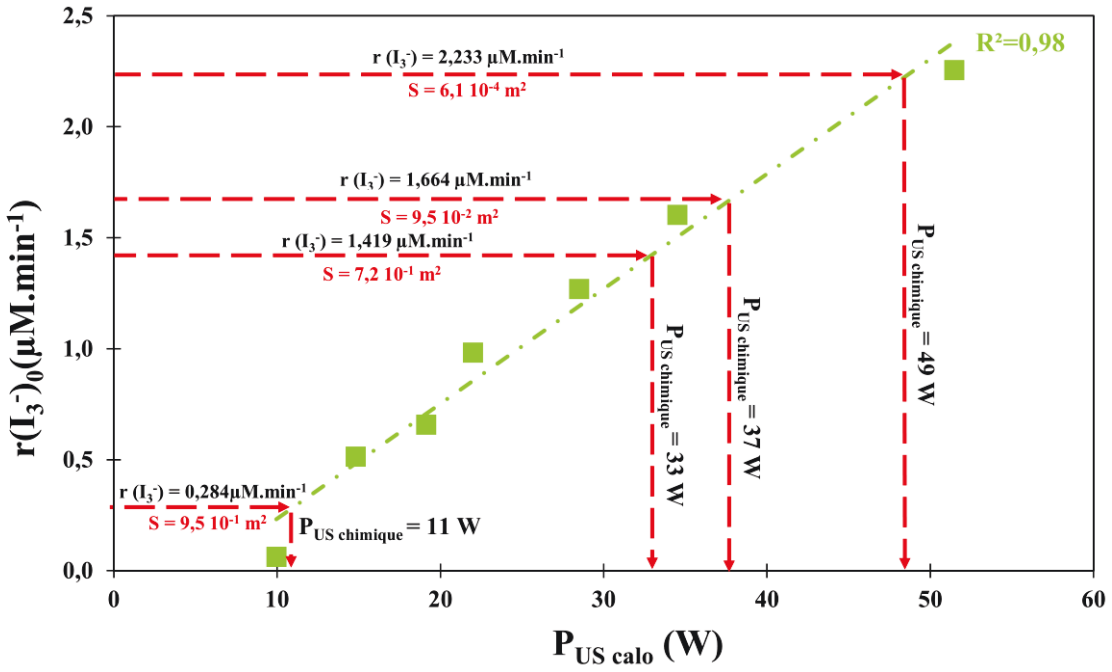


Figure III-22. Estimation de la puissance ultrasonore dédiée à la chimie en milieu hétérogène à partir de la courbe de calibration issue de l'influence de la puissance ultrasonore sur l'activité sonochimique en milieu homogène (d_p=8-12 µm ; f=575 kHz ; $V_{réactionnel}$ = 500 mL ; T=20 ± 1 °C)

Après cette étape d'estimation de la puissance ultrasonore dédiée à la chimie pour les différentes fréquences et surfaces développées, l'évolution de ces puissances en fonction de la surface développée est tracée. A titre d'exemple, la **Figure III-23** représente l'évolution de la puissance "chimique " estimée en fonction de la surface développée par l'hétérogénéité calculée à partir des résultats obtenus à 575 kHz avec une puissance ultrasonore calorimétrique de 51,5 ±0,5 W.

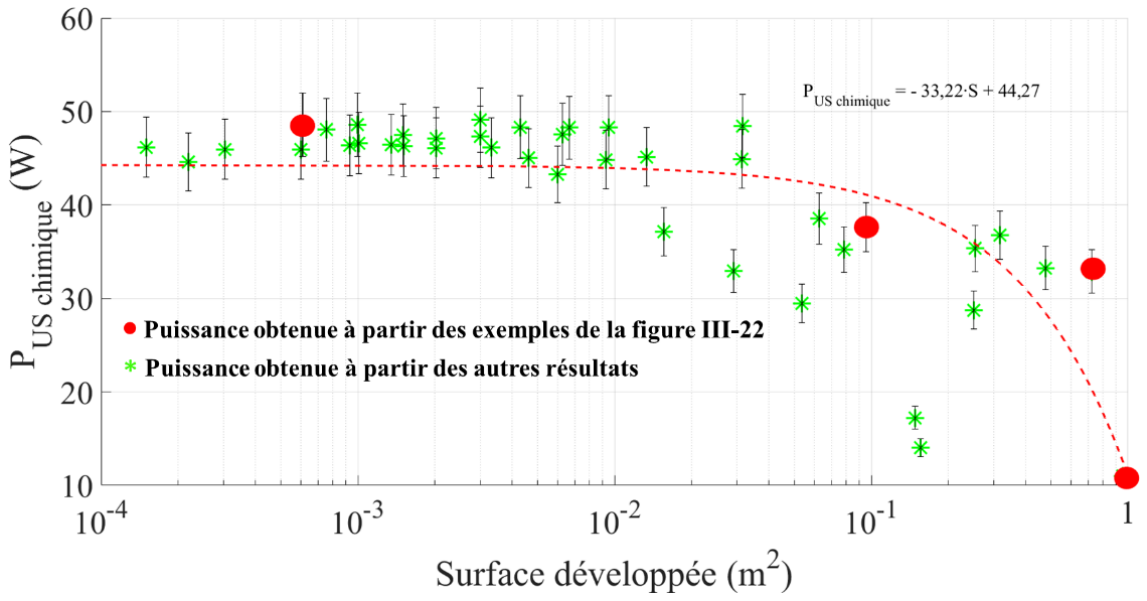


Figure III-23. Evolution de la puissance ultrasonore équivalente en fonction de la surface développée (f=575 kHz ; $V_{réactionnel}$ = 500 mL ; T=20 ± 1 °C)

A partir de ce graphique, il est possible de déterminer l'équation caractéristique de cette évolution à l'aide de l'option basic fitting sur Matlab. En procédant de la sorte avec les autres fréquences, on arrive à déterminer l'équation caractéristique nécessaire à l'estimation de la puissance équivalente pour chacune des fréquences ultrasonores testées. Par la suite, ce type d'outils, même s'il n'a ici pas d'autre intérêt que dans sa dimension mathématique, aussi critiquable soit-elle, permet de construire la **Figure III-24**, où l'évolution de la puissance ultrasonore dédiée à la chimie normalisée par la puissance ultrasonore totale mesurée par calorimétrie ($P_{US\ calo}$) est tracée en fonction de la surface développée pour toutes les fréquences des ultrasons. Ce graphique, élaboré pour chaque fréquence, a pour avantage de reprendre les résultats issus de toutes les concentrations et de tous les diamètres des billes de verre.

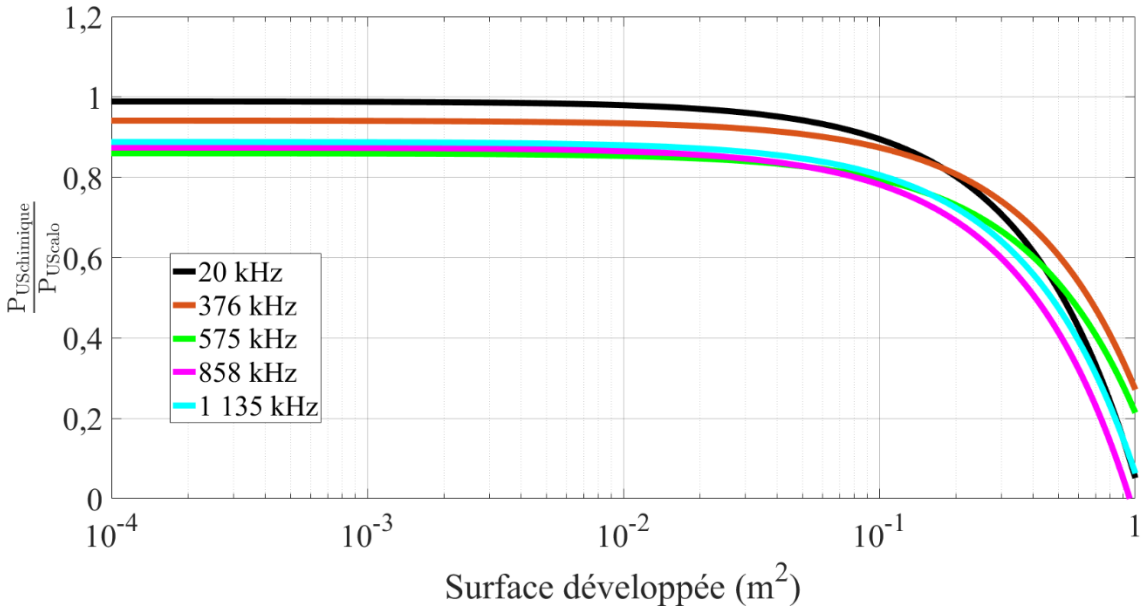


Figure III-24. Evolution de la puissance ultrasonore dédiée à la chimie normalisée par la puissance mesurée via la calorimétrie en fonction de la surface développée
($\delta_{US\ calo}$ = 94,4 ± 3.5 W.L^{-1} ;$V_{réactionnel}$ = 500 mL ; T= 20 ± 1 °C)

Ce graphique confirme donc l'existence d'un palier à faible surface développée dont la valeur tend vers 1. Ceci indique que la quasi-totalité de la puissance fournie au système évaluée par calorimétrie est convertie en activité chimique. Puis, au-delà d'un certain seuil de surface qui est surestimé par rapport à celui obtenu expérimentalement, le rapport des puissances diminue fortement. Cette chute est le signe d'un changement dans la répartition d'énergie dans le milieu, c'est-à-dire que la puissance ultrasonore fournie au système ne sert plus à générer des effets chimiques, mais qu'elle est utilisée pour produire d'autres phénomènes physico-chimiques. Par exemple, Suslick et Doktycz ont montré que l'onde de choc peut induire des collisions entre particules, où la température de la surface d'impact peut attendre les 3500 K [81]. Les ultrasons permettent aussi de bonnes conditions de mélange comparables à celles obtenues par ultraturrax [82].

Enfin, quelle que soit la fréquence, la **Figure III-24** peut constituer un outil de prédiction, dans le contexte d'hétérogénéité que nous avons défini, de la contribution des ondes ultrasonores dans l'activité chimique au sein de nos sonoréacteurs et donc de leurs performances potentielles. Cela permet ainsi de faire la distinction en milieu hétérogène, entre la "vraie sonochimie" induite par les radicaux et la "fausse sonochimie" reliée aux effets bénéfiques de mélange et d'activation de surface de solides. Si l'utilisation d'un tel outil reste limitée au périmètre expérimental que nous avons exploré, il n'en demeure pas moins que la démarche mise en œuvre pour aboutir à une telle caractéristique pourrait à l'avenir, être reprise afin d'envisager d'en élargir l'application à d'autres solides et d'autres réacteurs.

II.3.6. Alternative à la caractérisation physique par calorimétrie en milieu hétérogène

Si la puissance ultrasonore est un paramètre clé qui permet de contrôler l'activité sonochimique, il est avéré que sa détermination par calorimétrie ne semble pas adaptée en présence de solides divisés, puisqu'elle ne permet pas de prédire l'activité sonochimique. C'est pourquoi, dans cette partie, une autre technique d'estimation de la puissance ultrasonore a été envisagée par la mesure de la force de radiation. La détermination de cette force se fait selon la norme IEC 61161 [83]. Comme expliqué dans le "*chapitre 2 - II.2.1 Force de radiation*", une cible en silicone, placée en face de l'émetteur, couvre le haut du réacteur. Cette cible est accrochée en dessous d'une balance de précision qui mesure la différence de masse engendrée par la force de radiation. Cette différence de masse (Δm) relevée au premier instant de l'irradiation permet de remonter à la puissance ultrasonore ($P_{US\ rad}$) selon l'équation (III.14).

$$P_{US\ rad} = F_{rad} \cdot c = \Delta m \cdot g \cdot c \qquad \text{III.14}$$

Avec - **g** : accélération de pesanteur (**m.s^{-2}**),

- **Δm** : différence de masse relevée avec et sans ultrasons (**kg**),

- **c** : célérité du son dans l'eau (**1500 m.s^{-1}**).

Dans un premier temps, des tests de reproductibilité de la mesure de la puissance ont été menés en milieu homogène à 575 kHz avec une puissance ultrasonore calorimétrique de 51,5 ± 0,5 W. Les résultats obtenus sont résumés dans le **Tableau III-10**.

Tableau III-10. Reproductibilité de l'estimation de la puissance ultrasonore par mesure de la force de radiation (f=575 kHz ; consigne générateur = 90% ; $V_{réactionnel}$ = 500 mL ; T=20 ± 1 °C)

Numéro de l'essai	1	2	3	4
$P_{US\ rad0}$ (W)	52,4 ± 2,6	50,5 ± 2,5	50,6± 2,5	50,6± 2,5

L'erreur moyenne calculée à partir de ces résultats est de l'ordre de 5 %. Cela a ainsi permis de valider cette technique pour la mesure à la puissance ultrasonore.

Dans un deuxième temps, l'influence de l'hétérogénéité du milieu sur la détermination de la puissance ultrasonore par mesure de la force de radiation est étudiée. Pour ce faire, des billes de verre de 8-12 µm sont introduites dans le réacteur ultrasonore préalablement réglé à 575 kHz avec une consigne du générateur de 90 % qui correspond à une puissance ultrasonore calorimétrique de 51,5 ± 0,5 W.

Les résultats issus de cette série d'expériences sont présentés à la **Figure III-25**, où ils sont comparés à ceux obtenus par calorimétrie dans les mêmes conditions de fréquence, puissance et concentration en particules.

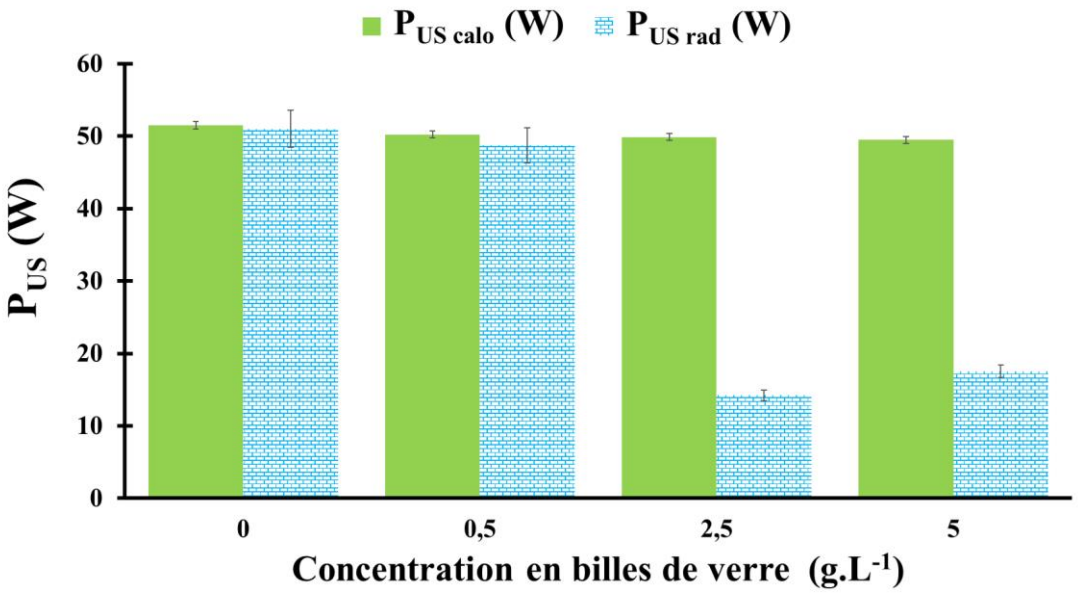


Figure III-25. Comparaison des valeurs de puissance mesurée par calorimétrie et par force de radiation en milieu hétérogène
(d_p=8-12 µm ; f=575 kHz; consigne générateur = 90% ; $V_{réactionnel}$ = 500 mL ; T=20 ± 1 °C)

En absence de solides divisés, les puissances ultrasonores obtenues par calorimétrie et via la force de radiation sont respectivement de 51,5 ± 0,5 W et 51 ± 2,6 W. Cette égalité des deux puissances mesurées en milieu homogène permet de valider la méthode de détermination de la puissance ultrasonore par la force de radiation [84–86].

A faible concentration en billes de verre (0,5 $g.L^{-1}$), la puissance ultrasonore estimée à l'aide de la mesure de la force de radiation reste constante et identique à celle déterminée par calorimétrie. A plus forte concentration (2,5 et 5 $g.L^{-1}$), un écart entre les deux puissances est néanmoins observé, où la puissance mesurée par force de radiation est trois fois plus faible que celle obtenue par la méthode calorimétrique. Cette différence de puissance est la conséquence de l'interaction onde-matière qui induit une absorption et une diffraction des ultrasons [76,77,87]. En effet, la présence de particules, dont l'impédance est différente de celle de l'eau, perturbe et peut même bloquer la propagation de l'onde jusqu'à la cible.

Par ailleurs, l'influence de la présence des solides sur la puissance ultrasonore déterminée via la force de radiation a été approfondie en fonction de la surface développée pour les billes de verre de 8-12 µm de diamètre. Comme pour la caractérisation chimique des ultrasons en milieu hétérogène, les puissances ultrasonores en milieu hétérogène sont normalisées par celles

obtenues en milieu homogène ($\frac{P_{US\,rad}}{P_{US\,rad_0}}$) et représentées en fonction de la surface développée dans la **Figure III-26**, où elles sont confrontées aux résultats de la calorimétrie et l'iodométrie.

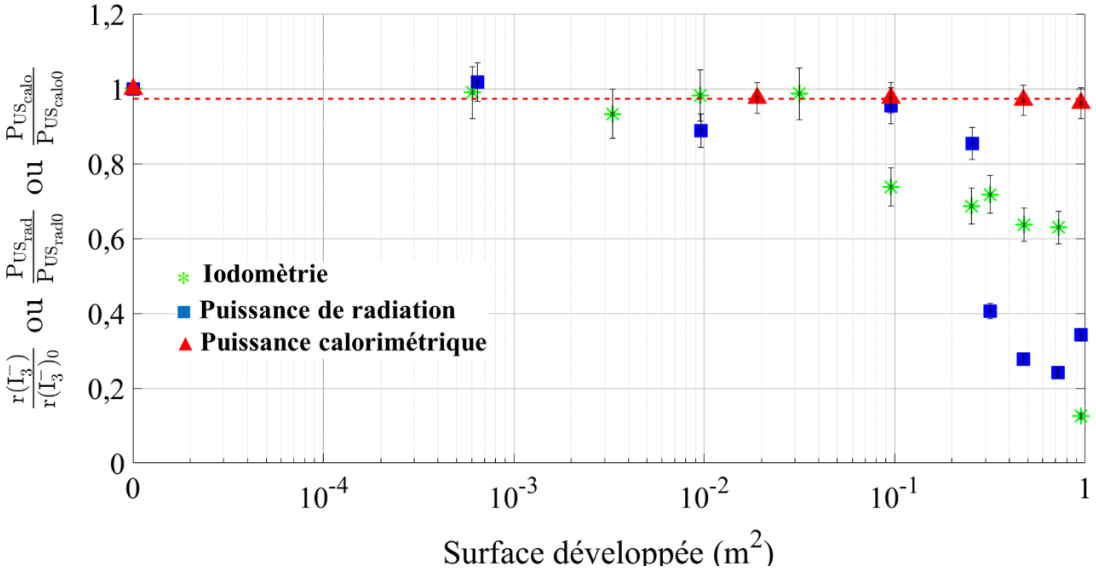


Figure III-26. Influence de la surface développée sur la puissance ultrasonore mesurée via la force de radiation (d_p=8-12 µm ; f=575 kHz ; consigne générateur = 90% ; $V_{réactionnel}$ = 500 mL ; T=20 ± 1 °C)

Contrairement à la puissance ultrasonore mesurée par calorimétrie ($P_{US\ calo}$), la puissance normalisée déterminée à l'aide de la mesure de la force de radiation semble suivre la même tendance que le ratio caractéristique de l'activité sonochimique ($\frac{r(I_3^-)}{r(I_3^-)_0}$).

A faible surface développée, le ratio des puissances est constant avec une valeur qui reste proche de 1. Cela signifie que pour cette gamme de surface développée, la présence de solides ne perturbe pas la propagation des ondes ultrasonores. Cependant, au-delà d'un certain seuil de surface (de l'ordre de 10^{-1} m^2) qui est différent de celui défini pour l'activité sonochimique (de l'ordre de 10^{-2} m^2), le rapport de puissance décroît fortement. Ceci s'explique par l'atténuation des ultrasons induite par les particules présentes dans le milieu.

La puissance ultrasonore estimée à l'aide de la mesure de la force de radiation décrit mieux l'influence des solides divisés sur l'activité ultrasonore. Contrairement à la calorimétrie, elle corrobore les résultats issus de l'activité chimique mesurée par oxydation de l'iodure de potassium. En outre, comme le seuil critique de surface développée pour l'activité sonochimique est plus faible par rapport à celui observé pour la puissance ultrasonore mesurée par la force de radiation, on peut ainsi justifier l'existence de l'interaction bulle-matière responsable de l'implosion asymétrique des bulles de cavitation qui libèrent moins d'espèces oxydantes.

Conclusion

*L'objectif de ce chapitre, dans un premier temps, était de caractériser l'activité ultrasonore au sein de deux sonoréacteurs, un de basse fréquence (**20 kHz**) et un de haute fréquence (**376 – 575 – 858 - 1 135 kHz**) en milieu homogène. Les techniques utilisées sont celles classiquement évoquées dans la littérature à savoir : la **calorimétrie** pour la détermination de la puissance ultrasonore et la **dosimétrie de l'iodure de potassium** pour quantifier l'activité chimique. Un intérêt particulier a été porté aux paramètres influençant l'activité ultrasonore. Les résultats issus de cette première partie, ont mis en évidence l'existence d'un **optimum de fréquence à 575 kHz** pour l'activité sonochimique avec une puissance ultrasonore de **51,5 ± 0,5 W**. Cette activité chimique est aussi influencée par la présence de l'**argon** qui serait responsable de sa réduction de **70%** par rapport aux résultats obtenus **sous air** à 30 minutes.*

*La deuxième partie du chapitre, concerne la caractérisation de l'activité ultrasonore en présence de solides divisés. Les particules utilisées sont des billes de verre de différents diamètres (**allant de 8 µm à 6 mm**) et de différentes concentrations (**allant de 3,2 10^{-3} à 80 $g.L^{-1}$**). Le choix des diamètres a été fait en prenant en compte deux grandeurs caractéristiques du milieu à savoir, la longueur d'onde des ultrasons (**1,4 –75 mm**) et la taille des bulles de cavitation (**3–150 µm**). Quant à la caractérisation, elle a été réalisée avec les mêmes outils qu'en milieu homogène.*

*Les résultats issus de cette caractérisation physico-chimique sont contradictoires. En effet, la puissance ultrasonore mesurée par calorimétrie n'est pas impactée par la présence des billes, alors que l'activité chimique quantifiée par iodométrie montre une dépendance vis-à-vis des solides divisés. Pour une meilleure appréhension des effets des particules sur l'activité sonochimique, la **surface développée** par ces dernières a été choisie comme critère d'appréciation de l'hétérogénéité. En considérant ce critère, quelle que soit la fréquence ou la puissance ultrasonore étudiée, l'activité sonochimique diminue fortement au-delà d'une certaine valeur de surface développée (**de l'ordre de 10^{-2} m^2**). Cette chute est probablement la conséquence de deux types d'interaction difficilement dissociables, une **interaction onde-matière** traduite par une atténuation et une diffraction de l'onde acoustique, et une **interaction bulle-matière** qui est responsable d'une perte d'efficacité des bulles de cavitation. Cette tendance laisse présager que peut-être l'influence des solides divisés n'est pas reliée à la taille (fréquence) ou au nombre de bulles de cavitation (puissance). Par ailleurs, ces résultats ont*

permis d'illustrer les limites de la calorimétrie en milieu hétérogène. Pour y remédier, nous avons d'une part proposé d'estimer la puissance ultrasonore possiblement dédiée à la chimie en combinant les différents résultats issus de la caractérisation de l'activité ultrasonore dans les deux types de milieux. D'autre part, nous avons également proposé de déterminer la puissance ultrasonore à l'aide de la technique de mesure de la force de radiation, dont les résultats concordent avec ceux de la dosimétrie de l'iodure de potassium. Cette dernière technique constitue donc une technique alternative facile à mettre en œuvre et qui permet ici d'anticiper sur les possibles performances de nos sonoréacteurs.

Références bibliographiques

[1] P. Boldo, C. Pétrier, Ni. Gondrexon, New operating method improves calorimetric measurement of ultrasonic power, (2004).

[2] B. Herman, H.F. Stewart, An Ultrasonic Radiation Calorimeter, The Journal of the Acoustical Society of America. 53 (1973) 341–341. https://doi.org/10.1121/1.1982417.

[3] T. Kimura, Standardization of ultrasonic power for sonochemical reaction, Ultrasonics Sonochemistry. 3 (1996) S157–S161. https://doi.org/10.1016/S1350-4177(96)00021-1.

[4] M. Toma, S. Fukutomi, Y. Asakura, S. Koda, A calorimetric study of energy conversion efficiency of a sonochemical reactor at 500kHz for organic solvents, Ultrasonics Sonochemistry. 18 (2011) 197–208. https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2010.05.005.

[5] J. Raso, P. Mañas, R. Pagán, F.J. Sala, Influence of different factors on the output power transferred into medium by ultrasound, Ultrasonics Sonochemistry. 5 (1999) 157–162. https://doi.org/10.1016/S1350-4177(98)00042-X.

[6] K.S. Suslick, D.A. Hammerton, R.E. Cline, Sonochemical hot spot, J. Am. Chem. Soc. 108 (1986) 5641–5642. https://doi.org/10.1021/ja00278a055.

[7] K.S. Suslick, Y. Didenko, M.M. Fang, T. Hyeon, K.J. Kolbeck, W.B. McNamara, M.M. Mdleleni, M. Wong, Acoustic cavitation and its chemical consequences, Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. 357 (1999) 335–353. https://doi.org/10.1098/rsta.1999.0330.

[8] A. Weissler, H.W. Cooper, S. Snyder, Chemical Effect of Ultrasonic Waves: Oxidation of Potassium Iodide Solution by Carbon Tetrachloride, J. Am. Chem. Soc. 72 (1950) 1769–1775. https://doi.org/10.1021/ja01160a102.

[9] Y. Iida, K. Yasui, T. Tuziuti, M. Sivakumar, Sonochemistry and its dosimetry, Microchemical Journal. 80 (2005) 159–164. https://doi.org/10.1016/j.microc.2004.07.016.

[10] S. Koda, T. Kimura, T. Kondo, H. Mitome, A standard method to calibrate sonochemical efficiency of an individual reaction system, Ultrasonics Sonochemistry. 10 (2003) 149–156. https://doi.org/10.1016/S1350-4177(03)00084-1.

[11] S. Nikitenko, Scavenging of OH· radicals produced from H2O sonolysis with nitrate ions, Ultrasonics Sonochemistry. 11 (2004) 139–142. https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2004.01.009.

[12] S. Merouani, O. Hamdaoui, F. Saoudi, M. Chiha, Influence of experimental parameters on sonochemistry dosimetries: KI oxidation, Fricke reaction and H2O2 production, Journal of Hazardous Materials. 178 (2010) 1007–1014. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.02.039.

[13] A. Henglein, D. Herburger, M. Gutierrez, Sonochemistry: some factors that determine the ability of a liquid to cavitate in an ultrasonic field, J. Phys. Chem. 96 (1992) 1126–1130. https://doi.org/10.1021/j100182a020.

[14] G. Mark, A. Tauber, R. Laupert, H.-P. Schuchmann, D. Schulz, A. Mues, C. von Sonntag, OH-radical formation by ultrasound in aqueous solution – Part II: Terephthalate and Fricke dosimetry and the influence of various conditions on the sonolytic yield, Ultrasonics Sonochemistry. 5 (1998) 41–52. https://doi.org/10.1016/S1350-4177(98)00012-1.

[15] N. Gondrexon, V. Renaudin, P. Boldo, Y. Gonthier, A. Bernis, C. Pettier, Degassing effect and gas-liquid transfer in a high frequency sonochemical reactor, Chemical Engineering Journal. 66 (1997) 21–26. https://doi.org/10.1016/S1385-8947(96)03124-5.

[16] I. Rosenthal, C.M. Krishna, G.C. Yang, T. Kondo, P. Riesz, A new approach for EPR detection of hydroxyl radicals by reaction with sterically hindered cyclic amines and oxygen, FEBS Letters. 222 (1987) 75–78.
https://doi.org/10.1016/0014-5793(87)80194-1.
[17] K.S. Suslick, P.F. Schubert, J.W. Goodale, Chemical Dosimetry of Ultrasonic Cavitation, in: 1981 Ultrasonics Symposium, 1981: pp. 612–616.
https://doi.org/10.1109/ULTSYM.1981.197696.
[18] Z. Xu, C.Y. Ma, J.Y. Xu, X.J. Liu, Dynamical properties of iodine release in potassium iodide solution under combination of ultrasound and light irradiations, Ultrasonics Sonochemistry. 16 (2009) 475–480.
https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2008.12.008.
[19] A. Keck, E. Gilbert, R. Köster, Influence of particles on sonochemical reactions in aqueous solutions, Ultrasonics. 40 (2002) 661–665.
https://doi.org/10.1016/S0041-624X(02)00195-6.
[20] C. Petrier, A. Jeunet, J.L. Luche, G. Reverdy, Unexpected frequency effects on the rate of oxidative processes induced by ultrasound, Journal of the American Chemical Society. 114 (1992) 3148–3150.
https://doi.org/10.1021/ja00034a077.
[21] P. Kanthale, M. Ashokkumar, F. Grieser, Sonoluminescence, sonochemistry (H_2O_2 yield) and bubble dynamics: Frequency and power effects, Ultrasonics Sonochemistry. 15 (2008) 143–150.
https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2007.03.003.
[22] R.J. Wood, J. Lee, M.J. Bussemaker, A parametric review of sonochemistry: Control and augmentation of sonochemical activity in aqueous solutions, Ultrasonics Sonochemistry. 38 (2017) 351–370.
https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.03.030.
[23] S. Merouani, O. Hamdaoui, Y. Rezgui, M. Guemini, Sensitivity of free radicals production in acoustically driven bubble to the ultrasonic frequency and nature of dissolved gases, Ultrasonics Sonochemistry. 22 (2015) 41–50.
https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2014.07.011.
[24] P.R. Hoskins, K. Martin, A. Thrush, eds., Diagnostic ultrasound: physics and equipment, 2nd ed, Cambridge University Press, Cambridge, UK ; New York, 2010.
[25] P.L. Carson, P.R. Fischella, T.V. Oughton, Ultrasonic power and intensities produced by diagnostic ultrasound equipment, Ultrasound in Medicine & Biology. 3 (1978) 341–350.
https://doi.org/10.1016/0301-5629(78)90076-5.
[26] J.A. Gallego-Juarez, K.F. Graff, Power Ultrasonics: Applications of High-Intensity Ultrasound, Elsevier, 2014.
[27] K. Yasui, Acoustic Cavitation and Bubble Dynamics, Springer International Publishing, Cham, 2018.
https://doi.org/10.1007/978-3-319-68237-2.
[28] A.A. Atchley, L.A. Frizzell, R.E. Apfel, C.K. Holland, S. Madanshetty, R.A. Roy, Thresholds for cavitation produced in water by pulsed ultrasound, Ultrasonics. 26 (1988) 280–285.
https://doi.org/10.1016/0041-624X(88)90018-2.
[29] T.J. Mason, Advances in sonochemistry. . Volume 5, 1999 Volume 5, 1999, Jai Press LTD, Greenwich, Connecticut, 1999.
[30] D. Kobayashi, C. Honma, H. Matsumoto, K. Otake, A. Shono, Comparison of Threshold Power between Methylene Blue Degradation and KI Oxidation Reaction Using Ultrasound, OJA. 08 (2018) 61–69.
https://doi.org/10.4236/oja.2018.84006.
[31] M.H. Entezari, P. Kruus, Effect of frequency on sonochemical reactions. I: Oxidation of iodide, Ultrasonics Sonochemistry. 1 (1994) S75–S79.
https://doi.org/10.1016/1350-4177(94)90001-9.
[32] I. Hua, M.R. Hoffmann, Optimization of ultrasonic irradiation as an advanced oxidation technology, Environmental Science & Technology. 31 (1997) 2237–2243.

[33] D.G. Wayment, D.J. Casadonte, Frequency effect on the sonochemical remediation of alachlor, Ultrasonics Sonochemistry. 9 (2002) 251–257.
https://doi.org/10.1016/S1350-4177(02)00081-0.
[34] F. Guzman-Duque, C. Pétrier, C. Pulgarin, G. Peñuela, R.A. Torres-Palma, Effects of sonochemical parameters and inorganic ions during the sonochemical degradation of crystal violet in water, Ultrasonics Sonochemistry. 18 (2011) 440–446.
https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2010.07.019.
[35] Y. Gao, N. Gao, Y. Deng, J. Gu, Y. Gu, D. Zhang, Factors affecting sonolytic degradation of sulfamethazine in water, Ultrasonics Sonochemistry. 20 (2013) 1401–1407.
https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2013.04.007.
[36] T. Ouerhani, R. Pflieger, W. Ben Messaoud, S.I. Nikitenko, Spectroscopy of Sonoluminescence and Sonochemistry in Water Saturated with N_2 –Ar Mixtures, J. Phys. Chem. B. 119 (2015) 15885–15891.
https://doi.org/10.1021/acs.jpcb.5b10221.
[37] E.L. Mead, R.G. Sutherland, R.E. Verrall, The effect of ultrasound on water in the presence of dissolved gases, Can. J. Chem. 54 (1976) 1114–1120.
https://doi.org/10.1139/v76-159.
[38] M.A. Beckett, I. Hua, Impact of Ultrasonic Frequency on Aqueous Sonoluminescence and Sonochemistry, J. Phys. Chem. A. 105 (2001) 3796–3802.
https://doi.org/10.1021/jp003226x.
[39] R. Kidak, N.H. Ince, Effects of operating parameters on sonochemical decomposition of phenol, Journal of Hazardous Materials. 137 (2006) 1453–1457.
https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.04.021.
[40] M. Kitajima, S. Hatanaka, S. Hayashi, Mechanism of O2-accelerated sonolysis of bisphenol A, Ultrasonics. 44 (2006) e371–e373.
https://doi.org/10.1016/j.ultras.2006.05.062.
[41] R.A. Torres, C. Pétrier, E. Combet, M. Carrier, C. Pulgarin, Ultrasonic cavitation applied to the treatment of bisphenol A. Effect of sonochemical parameters and analysis of BPA by-products, Ultrasonics Sonochemistry. 15 (2008) 605–611.
https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2007.07.003.
[42] K. Yasui, T. Tuziuti, T. Kozuka, A. Towata, Y. Iida, Relationship between the bubble temperature and main oxidant created inside an air bubble under ultrasound, The Journal of Chemical Physics. 127 (2007) 154502.
https://doi.org/10.1063/1.2790420.
[43] T. Tuziuti, K. Yasui, Y. Iida, H. Taoda, S. Koda, Effect of particle addition on sonochemical reaction, Ultrasonics. 42 (2004) 597–601.
https://doi.org/10.1016/j.ultras.2004.01.082.
[44] N. Her, J.-S. Park, Y. Yoon, Sonochemical enhancement of hydrogen peroxide production by inert glass beads and TiO2-coated glass beads in water, Chemical Engineering Journal. 166 (2011) 184–190.
https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.10.059.
[45] D. Stoian, N. Eshtiaghi, J. Wu, R. Parthasarathy, Intensification of sonochemical reactions in solid-liquid systems under fully suspended condition, Chemical Engineering and Processing: Process Intensification. 123 (2018) 34–44.
https://doi.org/10.1016/j.cep.2017.10.025.
[46] V. Grosjean, C. Julcour, O. Louisnard, L. Barthe, Axial acoustic field along a solid-liquid fluidized bed under power ultrasound, Ultrasonics Sonochemistry. 56 (2019) 274–283.
https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2019.04.028.
[47] K. Yasuda, K. Matsuura, Y. Asakura, S. Koda, Effect of Agitation Condition on Performance of Sonochemical Reaction, Jpn. J. Appl. Phys. 48 (2009) 07GH04.
https://doi.org/10.1143/JJAP.48.07GH04.
[48] Y. Kojima, Y. Asakura, G. Sugiyama, S. Koda, The effects of acoustic flow and mechanical flow on the sonochemical efficiency in a rectangular sonochemical reactor, Ultrasonics Sonochemistry. 17 (2010) 978–984.
https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2009.11.020.

[49] D. Chen, S.K. Sharma, A. Mudhoo, Handbook on Applications of Ultrasound: Sonochemistry for Sustainability, CRC Press, 2011.
[50] M.J. Bussemaker, D. Zhang, A phenomenological investigation into the opposing effects of fluid flow on sonochemical activity at different frequency and power settings. 1. Overhead stirring, Ultrasonics Sonochemistry. 21 (2014) 436–445. https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2013.07.002.
[51] Y. Son, D. Lee, W. Lee, J. Park, W. Hyoung Lee, M. Ashokkumar, Cavitational activity in heterogeneous systems containing fine particles, Ultrasonics Sonochemistry. 58 (2019) 104599. https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2019.05.016.
[52] T. Tuziuti, K. Yasui, M. Sivakumar, Y. Iida, N. Miyoshi, Correlation between Acoustic Cavitation Noise and Yield Enhancement of Sonochemical Reaction by Particle Addition, The Journal of Physical Chemistry A. 109 (2005) 4869–4872. https://doi.org/10.1021/jp0503516.
[53] L.A. Crum, Tensile strength of water, Nature. 278 (1979) 148–149. https://doi.org/10.1038/278148a0.
[54] T.G. Leighton, The acoustic bubble, Acad. Press, London, 1994.
[55] J.-L. Luche, Synthetic Organic Sonochemistry, Springer US, Boston, MA, 1998. https://doi.org/10.1007/978-1-4899-1910-6.
[56] M. Gernez, On the disengagement of gases from their saturated solutions, The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science. (1867). https://doi.org/10.1080/14786446708639820.
[57] H. Sekiguchi, Y. Saita, Effect of Alumina Particles on Sonolysis Degradation of Chlorobenzene in Aqueous Solution, J. Chem. Eng. Japan / JCEJ. 34 (2001) 1045–1048. https://doi.org/10.1252/jcej.34.1045.
[58] P.R. Gogate, S. Mujumdar, J. Thampi, A.M. Wilhelm, A.B. Pandit, Destruction of phenol using sonochemical reactors: scale up aspects and comparison of novel configuration with conventional reactors, Separation and Purification Technology. 34 (2004) 25–34. https://doi.org/10.1016/S1383-5866(03)00171-0.
[59] V. Morosini, T. Chave, M. Virot, P. Moisy, S.I. Nikitenko, Sonochemical water splitting in the presence of powdered metal oxides, Ultrasonics Sonochemistry. 29 (2016) 512–516. https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2015.11.006.
[60] A. Nakajima, H. Sasaki, Y. Kameshima, K. Okada, H. Harada, Effect of TiO2 powder addition on sonochemical destruction of 1,4-dioxane in aqueous systems, Ultrasonics Sonochemistry. 14 (2007) 197–200. https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2006.06.001.
[61] Y. Lu, N. Riyanto, L.K. Weavers, Sonolysis of synthetic sediment particles: particle characteristics affecting particle dissolution and size reduction, Ultrasonics Sonochemistry. 9 (2002) 181–188. https://doi.org/10.1016/S1350-4177(02)00076-7.
[62] Y. Lu, L.K. Weavers, Sonochemical Desorption and Destruction of 4-Chlorobiphenyl from Synthetic Sediments, Environ. Sci. Technol. 36 (2002) 232–237. https://doi.org/10.1021/es010641+.
[63] P.R. Gogate, S. Mujumdar, A.B. Pandit, Sonochemical reactors for waste water treatment: comparison using formic acid degradation as a model reaction, Advances in Environmental Research. 7 (2003) 283–299. https://doi.org/10.1016/S1093-0191(01)00133-2.
[64] Margulis, Sonochemistry/Cavitation, CRC Press, 1995.
[65] O. Supponen, D. Obreschkow, P. Kobel, M. Farhat, Luminescence from cavitation bubbles deformed in uniform pressure gradients, Phys. Rev. E. 96 (2017) 033114. https://doi.org/10.1103/PhysRevE.96.033114.
[66] S. Huang, A. Ihara, H. Watanabe, H. Hashimoto, Effects of Solid Particle Properties on Cavitation Erosion in Solid-Water Mixtures, Journal of Fluids Engineering. 118 (1996) 749–755. https://doi.org/10.1115/1.2835505.
[67] A. Weissler, Formation of Hydrogen Peroxide by Ultrasonic Waves: Free Radicals, J. Am. Chem. Soc. 81 (1959) 1077–1081. https://doi.org/10.1021/ja01514a015.

[68] G.J. Price, E.J. Lenz, The use of dosimeters to measure radical production in aqueous sonochemical systems, Ultrasonics. 31 (1993) 451–456.
https://doi.org/10.1016/0041-624X(93)90055-5.
[69] N. Serpone, R. Terzian, P. Colarusso, C. Minero, E. Pelizzetti, H. Hidaka, Sonochemical oxidation of phenol and three of its intermediate products in aqueous media: Catechol, hydroquinone, and benzoquinone. Kinetic and mechanistic aspects, Res. Chem. Intermed. 18 (1993) 183–202.
https://doi.org/10.1163/156856792X00281.
[70] W. Montes-Quiroz, F. Baillon, O. Louisnard, B. Boyer, F. Espitalier, Perturbation of a radially oscillating single-bubble by a micron-sized object, Ultrasonics Sonochemistry. 35 (2017) 285–293.
https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.10.004.
[71] H.B. Marschall, K.A. Mørch, A.P. Keller, M. Kjeldsen, Cavitation inception by almost spherical solid particles in water, Physics of Fluids. 15 (2003) 545–553.
https://doi.org/10.1063/1.1535940.
[72] K.P. Mishra, P.R. Gogate, Ultrasonic Degradation of p-Nitrophenol in the Presence of Additives at Pilot Scale Capacity, Ind. Eng. Chem. Res. 51 (2012) 1166–1172.
https://doi.org/10.1021/ie2023806.
[73] A.K. Shriwas, P.R. Gogate, Intensification of Degradation of 2,4,6-Trichlorophenol Using Sonochemical Reactors: Understanding Mechanism and Scale-up Aspects, Ind. Eng. Chem. Res. 50 (2011) 9601–9608.
https://doi.org/10.1021/ie200817u.
[74] N. Miyoshi, Enhancement of sonochemical reaction by particle addition, in: AIP, 2005: pp. 81–83.
https://doi.org/10.1063/1.1901605.
[75] K.S. Suslick, S.J. Doktycz, E.B. Flint, On the origin of sonoluminescence and sonochemistry, Ultrasonics. 28 (1990) 280–290.
https://doi.org/10.1016/0041-624X(90)90033-K.
[76] J.R. Allegra, S.A. Hawley, Attenuation of Sound in Suspensions and Emulsions: Theory and Experiments, The Journal of the Acoustical Society of America. 51 (1972) 1545–1564.
https://doi.org/10.1121/1.1912999.
[77] M. Su, M. Xue, X. Cai, Z. Shang, F. Xu, Particle size characterization by ultrasonic attenuation spectra, Particuology. 6 (2008) 276–281.
https://doi.org/10.1016/j.partic.2008.02.001.
[78] J. Klíma, A. Frias-Ferrer, J. González-García, J. Ludvík, V. Sáez, J. Iniesta, Optimisation of 20kHz sonoreactor geometry on the basis of numerical simulation of local ultrasonic intensity and qualitative comparison with experimental results, Ultrasonics Sonochemistry. 14 (2007) 19–28.
https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2006.01.001.
[79] S. Merouani, H. Ferkous, O. Hamdaoui, Y. Rezgui, M. Guemini, A method for predicting the number of active bubbles in sonochemical reactors, Ultrasonics Sonochemistry. 22 (2015) 51–58.
https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2014.07.015.
[80] N.P. Vichare, P. Senthilkumar, V.S. Moholkar, P.R. Gogate, A.B. Pandit, Energy Analysis in Acoustic Cavitation, Ind. Eng. Chem. Res. 39 (2000) 1480–1486.
https://doi.org/10.1021/ie9906159.
[81] S. Doktycz, K. Suslick, Interparticle collisions driven by ultrasound, Science. 247 (1990) 1067–1069.
https://doi.org/10.1126/science.2309118.
[82] Y. Kegelaers, O. Eulaerts, J. Reisse, N. Segebarth, On the Quantitative Measure of a Sonochemical Effect in Heterogeneous Sonochemistry, European Journal of Organic Chemistry. 2001 (2001) 3683.
https://doi.org/10.1002/1099-0690(200110)2001:19<3683::AID-EJOC3683>3.0.CO;2-N.
[83] IEC 61161 : Ultrasonics – Power measurement – Radiation force balances and performance requirements, 2006.
[84] T. Kikuchi, T. Uchida, Calorimetric method for measuring high ultrasonic power using water as a heating material, J. Phys.: Conf. Ser. 279 (2011) 012012.
https://doi.org/10.1088/1742-6596/279/1/012012.

[85] T. Uchida, T. Kikuchi, Effect of Heat Generation of Ultrasound Transducer on Ultrasonic Power Measured by Calorimetric Method, Jpn. J. Appl. Phys. 52 (2013) 07HC01. https://doi.org/10.7567/JJAP.52.07HC01.
[86] G. Morgado, S. Miqueleti, R.P.B. Costa-Felix, Measurement of ultrasound power using a calorimeter, J. Phys.: Conf. Ser. 975 (2018) 012010. https://doi.org/10.1088/1742-6596/975/1/012010.
[87] R.E. Challis, V.J. Pinfield, Ultrasonic wave propagation in concentrated slurries – The modelling problem, Ultrasonics. 54 (2014) 1737–1744. https://doi.org/10.1016/j.ultras.2014.04.003.

CHAPITRE IV :

INFLUENCE DES BILLES DE VERRE SUR LES MECANISMES ET LA DISTRIBUTION DE L'ACTIVITE SONOCHIMIQUE

I. Influence des billes de verre sur les espèces radicalaires 151

I.1. Dosimétrie de Fricke en milieu hétérogène 151

I.2. Dosimétrie de l'acide téréphtalique en milieu hétérogène 157

II. Influence des billes de verre sur la nature des zones réactionnelles de l'activité sonochimique 161

II.1. Choix et validation de l'indicateur chimique 162

II.2. Influence des solides divisés sur la dégradation du diméthylphénol 165

III. Influence des billes de verre sur la répartition spatiale de l'activité sonochimique 169

III.1. Cartographie de l'activité sonochimique en milieu hétérogène 170

III.2. Influence de l'hydrodynamique du réacteur sur la distribution de la sonochimiluminescence 175

III.3. Quantification de la sonochimiluminescence par traitement d'image 180

Conclusion 184

Références bibliographiques 186

Chapitre IV
INFLUENCE DES BILLES DE VERRE SUR LES MECANISMES ET LA DISTRIBUTION DE L'ACTIVITE SONOCHIMIQUE

Le chapitre 3 a permis de montrer que l'activité sonochimique en milieu hétérogène est influencée par deux types d'interactions, à savoir l'interaction onde-matière et l'interaction bulle-matière, responsables respectivement de l'atténuation des ultrasons et de la déformation des bulles de cavitation qui conduit à une implosion asymétrique moins active. Cependant, plusieurs questions restent ouvertes à la discussion, plus particulièrement en lien avec

- *La formation des **différentes espèces radicalaires** : quelle est l'influence de la présence de solides divisés sur la nature des entités oxydantes générées lors de l'implosion des bulles de cavitation ?*
- *La **zone réactionnelle** de l'activité sonochimique : l'ajout de solides divisés perturbe-t-il uniquement les réactions induites au cœur de la solution, ou également à proximité de la bulle de cavitation ?*
- *La **distribution spatiale de la cavitation** : l'ajout de solides divisés perturbe-t-il la cartographie de la cavitation? Si oui, de quelle manière?*

Pour répondre à la première de ces interrogations, deux techniques de dosimétrie complémentaires à l'iodométrie ont été mises en œuvre, car elles ont l'avantage de se baser sur des espèces oxydantes différentes. Pour ce qui est de la deuxième question en lien avec l'activité sonochimique au voisinage de la bulle de cavitation, un composé chimique qui s'oxyde préférentiellement à proximité des bulles a été testé. Enfin, la troisième interrogation a été l'occasion de cartographier l'activité sonochimique en milieu hétérogène en utilisant le phénomène de sonochimiluminescence du luminol.

I. Influence des billes de verre sur les espèces radicalaires

Différentes espèces radicalaires peuvent être libérées lors de l'implosion des bulles de cavitation actives. Par conséquent, il convient d'étudier l'influence des solides divisés sur la génération de ces différents radicaux. Pour ce faire, deux techniques dosimétriques ont été utilisées, la dosimétrie de Fricke et celle de l'acide téréphtalique, qui ont l'avantage de réagir avec des espèces oxydantes différentes formées lors de la cavitation active.

I.1. Dosimétrie de Fricke en milieu hétérogène

Cette technique a été présentée au paragraphe **II.2.2** du chapitre 2. Pour rappel, elle consiste à oxyder le fer II (Fe^{2+}) en fer III (Fe^{3+}) par les principaux radicaux issus de la sonolyse de l'eau, à savoir les radicaux hydroxyles ($^{\bullet}OH$) et le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2). En outre, la présence d'oxygène dissous dans la solution de Fricke peut engendrer la formation de radicaux hydroperoxyles ($^{\bullet}OOH$), qui oxydent à leur tour le fer II [1–3]. La dosimétrie de Fricke permet ainsi de quantifier simultanément ces trois espèces oxydantes.

L'étude de l'influence de l'hétérogénéité du milieu sur la génération de ces radicaux a été réalisée en introduisant des billes de verre de 8-12 µm dans la solution de Fricke et en l'irradiant à 575 kHz avec une puissance ultrasonore de 51,5 ± 0,5 W.

L'évolution de la concentration du fer III dans la solution, en absence ou en présence de billes de verre, est présentée dans la **Figure IV-1**.

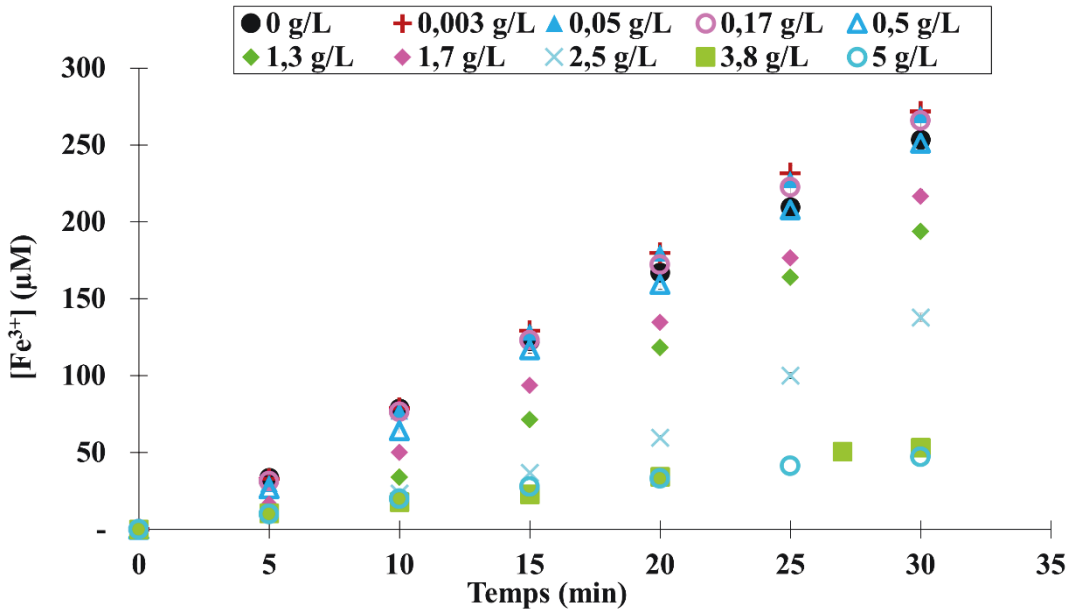


Figure IV-1. Evolution temporelle de formation du fer III (Fe^{3+}), en absence ou en présence des billes de verre (d_p = 8-12 µm ; f = 575 kHz ; $P_{US\ calo}$ =51,5 ± 0,5 W ; $V_{réactionnel}$ = 500 mL ; T=20 ± 1 °C)

En milieu homogène (0 $g.L^{-1}$), la formation du Fe^{3+} croît linéairement en fonction du temps d'irradiation. Cette tendance linéaire est en accord avec la littérature [3–5]. Selon Price *et al.,* elle est la conséquence d'une cinétique limitée par la production des radicaux issus de la cavitation active. Les auteurs ont même émis l'hypothèse d'une cinétique d'ordre zéro pour la dosimétrie de Fricke [3,6]. Comme souligné au chapitre 3, une cinétique d'ordre zéro est caractérisée par son indépendance vis-à-vis des réactifs mis en jeu. Or en sonochimie, cette cinétique dépend à la fois de la puissance ultrasonore et de la fréquence et donc de la quantité des radicaux formés. De la même manière que pour l'iodométrie, la vitesse de formation du fer III, déterminée en réalisant un bilan de matière sur le réacteur ultrasonore, est calculée selon l'équation (IV.1).

$$r(Fe^{3+}) = \frac{\Delta[Fe^{3+}]}{\Delta t} = \frac{[Fe^{3+}]_f - [Fe^{3+}]_0}{\text{durée de l'irradiation}} \qquad \text{(IV.1)}$$

L'application de la relation (IV.1) aux résultats obtenus en milieu homogène, donne une vitesse de formation du fer III de l'ordre de 8,6 ± 0,5 $\mu M.min^{-1}$. Cette dernière confirme celle obtenue par Merouani *et al.,* en étudiant l'influence des conditions opératoires sur la dosimétrie sonochimique à haute fréquence (300 kHz). La vitesse mesurée par ces auteurs était de l'ordre de 8,1 $\mu M.min^{-1}$ pour une puissance ultrasonore de 25,6 W et un volume de 300 mL [5]. En outre, la détermination de l'efficacité sonochimique (SE) telle que définie par Koda *et al.* pour la dosimétrie de Fricke [7], donne à partir de nos résultats une efficacité sonochimique SE_{Fricke} de $14 \pm 0{,}8.10^{-10}$ $mol.J^{-1}$. Cette valeur se rapproche de celle déterminée par Koda à 500 kHz, où leur efficacité était égale à $20 \pm 1{,}2.10^{-10}$ $mol.J^{-1}$ pour un volume réactionnel de 50 mL.

En milieu hétérogène, lorsque les billes de verre sont introduites (concentration variable de 0,003 à 5 $g.L^{-1}$), il s'avère que les courbes de l'évolution temporelle de formation du fer III conservent une allure linéaire avec des coefficients de corrélation linéaire (R^2) compris entre 0,98 et 0,99 (**Tableau IV-1**). Seule, une déviation par rapport à la linéarité est notée pour une concentration en billes de 2,5 $g.L^{-1}$, où le coefficient de corrélation linéaire est de l'ordre de 0,90. La comparaison de ces coefficients avec ceux obtenus avec les résultats issus de la dosimétrie de l'iodure de potassium, présentés au sein du **Tableau IV-1**, montre clairement que la linéarité est maintenue sur la quasi-totalité de la gamme de concentration en billes de verre explorée. Cette déviation par rapport à la linéarité est plus accentuée dans le cas de l'iodométrie. Ainsi contrairement à cette dernière, la cinétique de formation du fer III ne semble pas être impactée en présence de particules.

Tableau IV-1. Influence de l'hétérogénéité du milieu sur la linéarité de l'évolution de la concentration des indicateurs chimiques en fonction de la technique dosimétrique
(d_p = 8-12 µm ; f = 575 kHz ; $P_{US\ calo}$ =51,5 ± 0,5 W ; $V_{réactionnel}$ = 500 mL; T=20 ± 1 °C)

Concentration en billes de verre de 8-12 µm ($g.L^{-1}$)	R^2 dosimétrie de Fricke	R^2 dosimétrie de KI
0	0,99	0,99
0,003	0,99	0,99
0,05	0,99	0,99
0,17	0,99	0,99
0,5	0,99	0,99
1,3	0,95	0,97
1,7	0,98	0,89
2,5	0,90	0,93
3,8	0,99	0,86
5	0,98	0,98

A l'instar de l'iodométrie, nous avons défini une vitesse de formation du fer III en milieu hétérogène selon la relation (IV.1) qui est notée $r(Fe^{3+})$. Comme illustré sur la **Figure IV-2**, les différentes vitesses du fer III sont confrontées à celles du triiodure dans les mêmes conditions opératoires.

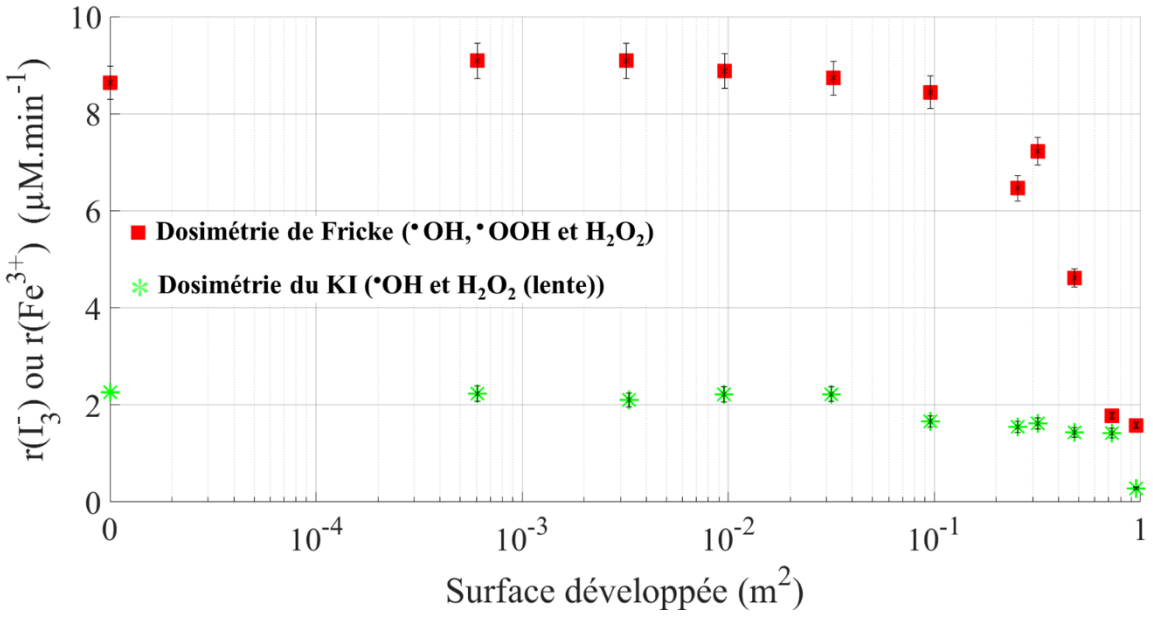


Figure IV-2. Comparaison des vitesses de formation des indicateurs chimiques en fonction de la technique dosimétrique en milieu hétérogène
(d_p = 8-12 µm ; f = 575 kHz ; $P_{US\ calo}$ =51,5 ± 0,5 W ; $V_{réactionnel}$ = 500 mL ; T=20 ± 1 °C)

Pour une surface développée inférieure à 10^{-1} m², l'écart entre les deux vitesses, qui semble se maintenir constant, est identique à celui relevé en absence de particules (S = 0 m²). Cette différence a été déjà rapportée dans la littérature en milieu homogène [2,5,7]. En effet, en

comparant les résultats de la dosimétrie de Fricke à ceux de l'iodométrie obtenus à 300 kHz et 25,6 W, Merouani *et al.* ont observé un écart de l'ordre de 60% . La valeur de ce dernier est confirmée par la différence observée dans cette étude qui est de l'ordre de 70%. Le même constat est tiré lors de la confrontation des efficacités sonochimiques (SE) calculées par Koda *et al.* et les rendements énergétiques spécifiques (G) déterminés par Iida *et al.* qui donnent des écarts de l'ordre de 57% entre les deux techniques dosimétries [2,7]. En outre, en comparant les valeurs de rendement G entre la dosimétrie de Fricke et l'iodométrie avec et sans catalyseur, Iida *et al.* ont constaté que la valeur de G déterminée à partir de la dosimétrie de Fricke est égale à la somme des rendements de l'iodométrie avec et sans catalyseur. Ainsi cette différence observée est due à la meilleure quantification du peroxyde d'hydrogène par la méthode de Fricke [2].

Néanmoins, la représentation des rapports de la vitesse de formation du fer III et du triiodure en milieu hétérogène par celle en milieu homogène en fonction de la surface développée, montre une certaine similitude (**Figure IV-3**).

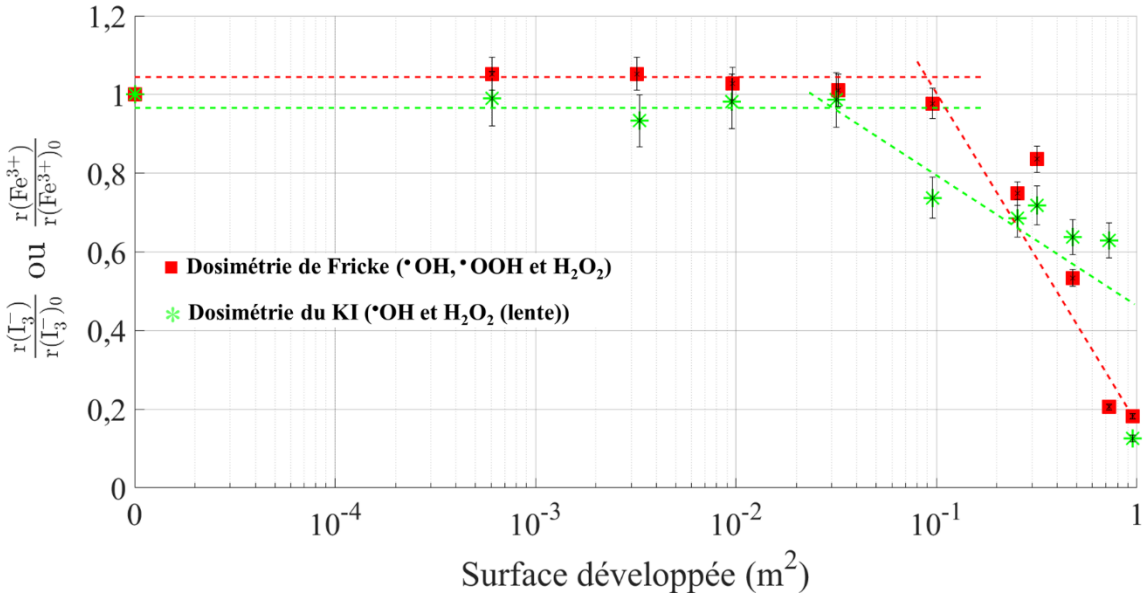


Figure IV-3. Impact de la présence des billes de verre sur l'évolution de l'activité sonochimique mesurée par dosimétrie de Fricke et par dosimétrie du KI
(d_p = 8-12 µm ; f = 575 kHz ; $P_{US\ calo}$ =51,5 ± 0,5 W ; $V_{réactionnel}$ = 500 mL ; T=20 ± 1 °C)

En effet, malgré la présence de palier à faible surface développée pour les deux dosimétries, les rapports de vitesse sont légèrement différents. Dans le cas de la dosimétrie de Fricke, le ratio de vitesse du Fe^{3+} est compris entre 1,01 et 1,1. Cela traduit une légère amélioration de la sonochimie en milieu hétérogène, induite par une augmentation de la quantité d'espèces oxydantes mesurée à l'aide de la dosimétrie de Fricke. En se référant à la littérature,

l'amélioration de l'activité sonochimique en présence de particules est souvent associée à une intensification du phénomène de cavitation par le biais des porosités du solide qui constituent des sites potentiels de nucléation [8–12]. Or les billes de verre utilisées dans cette étude sont bien lisses. De plus, les résultats de la dosimétrie de l'iodure de potassium, présentés au chapitre 3 et rappelés également à la **Figure IV-3**, ne montrent pas d'amélioration. Il est ainsi peu probable que l'amélioration de l'activité sonochimique soit due aux sites de nucléation à la surface des billes. Cette hausse du ratio de vitesse serait plutôt engendrée par une modification des espèces oxydantes mises en jeu et de leurs proportions respectives, en particulier le peroxyde d'hydrogène. En effet, une hausse de H_2O_2 est plausible dans la limite où l'implosion asymétrique des bulles de cavitation engendrerait une baisse de la température. Cette dernière préservera ainsi le peroxyde d'hydrogène d'une éventuelle dégradation induite par les hautes températures [13]. En outre, cette faible amélioration ne serait détectable que par la dosimétrie de Fricke, car cette technique est plus sensible à cette espèce oxydante.
Pour des surfaces développées supérieures à 10^{-1} m², la tendance obtenue est la même que celle visualisée dans le cas de l'oxydation de l'iodure : au-delà d'une valeur critique, le rapport entre les vitesses en milieu hétérogène et en milieu homogène diminue brutalement. Cette diminution de l'activité sonochimique est la conséquence de l'atténuation de l'onde [14,15] d'un côté et l'accentuation du phénomène de déformation des bulles de cavitation en présence des particules de l'autre. Ce changement de forme serait à l'origine d'une implosion moins violente avec une température et une pression faibles [16–18]. Cela entraînera une diminution de la production des radicaux [9,19]. Ainsi la chute de l'activité sonochimique est d'autant plus accentuée que la surface développée par la présence de particules est élevée.

Des expériences supplémentaires avec un changement de fréquence (376 kHz) et de granulométrie (90-150 µm) ont été réalisées pour confirmer les tendances précédemment observées concernant l'évolution de l'activité sonochimique mesurée via la dosimétrie de Fricke, en fonction de la surface développée par les solides divisés. Les résultats qui en découlent sont présentés à la **Figure IV-4**.

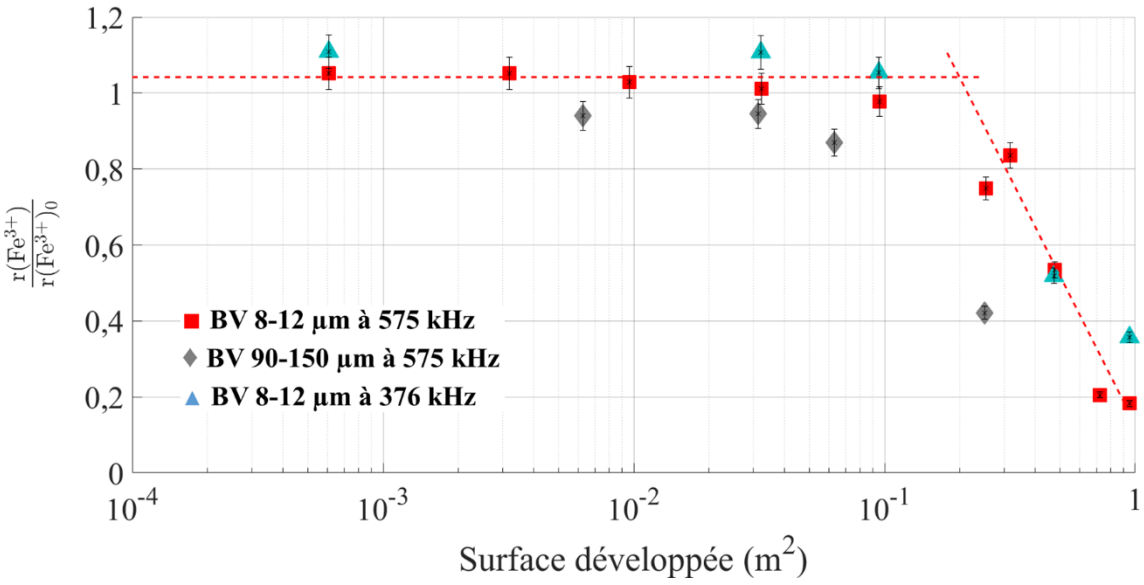


Figure IV-4. Influence de la fréquence et du diamètre des billes de verre sur l'activité sonochimique estimée par dosimétrie de Fricke
($P_{US\ calo}$ =51,5 ± 0,5 W ; $V_{réactionnel}$ = 500 mL ; T=20 ± 1 °C)

D'une manière générale, on dénote une similarité dans l'évolution des ratios de vitesses malgré le changement de diamètre des billes et/ou la fréquence. Néanmoins, dans le cas des billes de verre 90-150 µm, la valeur de ce palier est légèrement inférieure à 1. Cette diminution est probablement liée à la modification de l'hydrodynamique du réacteur. En fonction de la granulométrie utilisée, on passe d'un réacteur parfaitement agité avec une grande probabilité de rencontre billes 8-12 µm-bulles à un réacteur à l'hydrodynamique moins idéale, au sein duquel les billes 90-150 µm n'occupent pas la totalité du volume réactionnel. Ce changement de l'hydrodynamique impacterait ainsi la probabilité d'occurrence des implosions asymétriques responsables d'une modification de la quantité de peroxyde d'hydrogène produite.

La dosimétrie de Fricke nous a permis de mettre en évidence une légère amélioration de l'activité sonochimique pour de faibles surfaces développées (inférieures à 10^{-1} m^2) à 376 kHz et 575 kHz. Par rapport à la technique iodométrique, cette modification est due à la préservation de la quantité du peroxyde d'hydrogène en présence de billes de verre de 8-12 µm. Pour des surfaces développées plus élevées, la tendance obtenue par la dosimétrie de Fricke et celle obtenue par l'oxydation du KI sont identiques : l'ajout de billes de verre induit une diminution nette de l'activité chimique, quel que soit le capteur chimique utilisé.

I.2. Dosimétrie de l'acide téréphtalique en milieu hétérogène

Contrairement au fer II de la dosimétrie de Fricke, l'acide téréphtalique (TA) réagit uniquement avec les radicaux hydroxyles ($^{\bullet}OH$) pour former l'acide 2-hydroxytéréphtalique (HTA), un composé hautement fluorescent [2,20,21] comme présenté au paragraphe **II.2.3** du *chapitre II*. C'est pourquoi, cette technique a été utilisée pour mesurer l'activité des seuls radicaux $^{\bullet}OH$ produits lors de la cavitation active en milieu hétérogène. Afin d'être dans les mêmes conditions que précédemment, cette partie de l'étude s'est basée sur l'utilisation de billes de verre de 8-12 µm de diamètre, à différentes concentrations. De même, la fréquence et la puissance ultrasonore ont été maintenues à 575 kHz et 51,5 ± 0,5W respectivement, afin d'obtenir l'activité sonochimique la plus importante.

D'abord, bien qu'il soit très peu employé, le rendement de fluorescence (F/D en J^{-1}) en milieu homogène a été déterminé selon la définition de Mason *et al*. pour permettre une éventuelle comparaison avec la littérature [20]. Ce rendement, qui peut s'apparenter à l'efficacité sonochimique (SE), correspond au rapport entre l'intensité de fluorescence (F en UA) et l'énergie ultrasonore, nommé dosage ultrasonore par les auteurs (D en J). Mason *et al.* en dosant l'activité sonochimique à 20 kHz pour une puissance ultrasonore de 50,4 W, ont obtenu un rendement à 60 minutes de $5{,}86.10^{-4}$ J^{-1} [20]. En exploitant les résultats de la dosimétrie de l'acide téréphtalique de Iida *et al.* à 130 kHz pour une puissance de 36,6 W, on retrouve un rendement (F/D) à 30 minutes de $45{,}2.10^{-4}$ J^{-1} [2]. De même à partir des résultats de Shanei *et al.* sur l'influence des nanoparticules d'or sur l'activité radicalaire mesurée à 1 MHz pour une puissance ultrasonore de 14 W, le calcul de F/D conduit à une valeur de l'ordre de $26{,}8.10^{-4}$ J^{-1} en absence de particules [22]. Dans nos conditions opératoires, l'intensité F à 30 minutes était égale à 803 ± 25 UA et l'énergie D était de l'ordre 92,7 ± 0,9 kJ, ce qui conduit à un rendement égal à $86{,}6.10^{-4}$ J^{-1}. Au vu des différentes valeurs du rapport (F/D) déterminées ici, il est clair que ce paramètre suit la même tendance que l'efficacité sonochimique définie par rapport à l'iodométrie (SE_{KI}), déterminée au chapitre 3. Pour rappel, SE_{KI} avait une faible valeur à basse fréquence (20 kHz), puis augmentait en fonction de la fréquence pour atteindre un optimum à 575 kHz et enfin SE_{KI} décroissait. Cette évolution du rapport F/D corrobore donc bien celle de l'activité sonochimique, ce qui permet ainsi de valider cette technique de dosimétrie bien que celle-ci soit relativement peu usitée.

Par la suite, nous nous sommes intéressés à l'influence des solides divisés sur l'évolution temporelle de l'intensité de fluorescence, qui est corrélée à la quantité d'hydroxytéréphtalate (HTA) formé. Comme illustré sur la **Figure IV-5**, en milieu homogène (à 0 $g.L^{-1}$), l'intensité

de fluorescence, qui est proportionnelle à la concentration de HTA en solution, croît linéairement en fonction du temps. Cette tendance est maintenue pour les différentes concentrations en particules avec des coefficients de corrélation linéaire de l'ordre de 0,99, sauf à 2,5 g.L^{-1}, où une très légère déviation est observée avec un coefficient R^2 de 0,97.

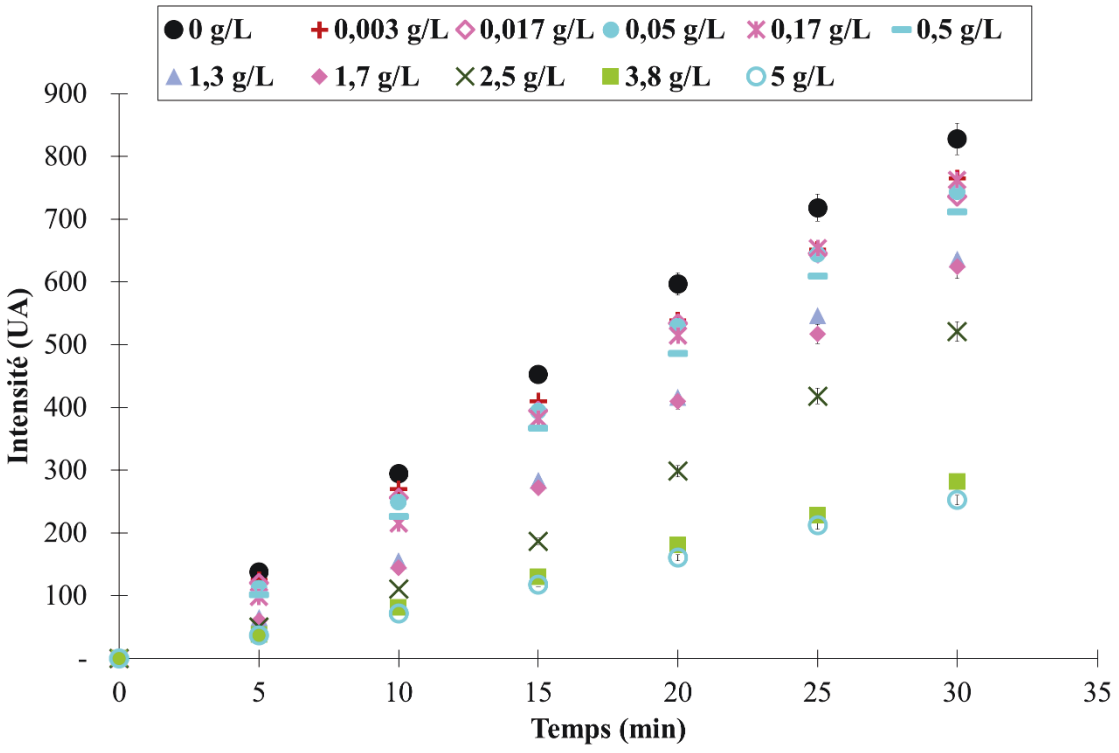


Figure IV-5. Evolution temporelle de formation du HTA, en présence de solides divisés (d_p = 8-12µm ; f = 575 kHz; $P_{US\ calo}$ =51,5 ± 0,5 W ; $V_{réactionnel}$ = 500 mL ; T=20 ± 1 °C)

Cette linéarité, déjà évoquée dans la littérature [23,24], correspond donc à une cinétique de formation de l'hydroxytéréphtalate apparente d'ordre zéro, dont les radicaux hydroxyles sont l'espèce limitante. Cela permet ainsi de définir une intensité par unité de temps qui correspond à la pente de la droite. Comme pour les autres techniques de dosimétrie utilisées dans ce manuscrit, un ratio a été défini qui correspond ici au rapport de deux intensités : celle en présence d'hétérogénéité (**I**) divisée par celle en milieu homogène (**I_0**).

L'impact des solides divisés sur la seule production des radicaux hydroxyles est apprécié en traçant la courbe de l'évolution des intensités obtenues en milieu hétérogène (I) normalisées par celle obtenue en milieu homogène (I_0), en fonction de la surface développée (**Figure IV-6**).

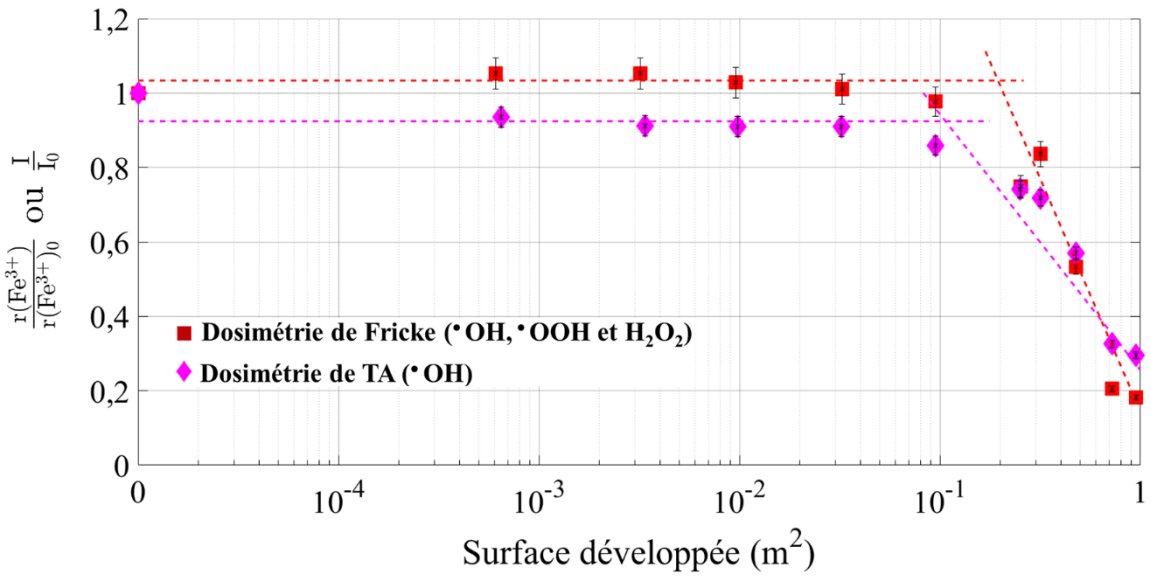


Figure IV-6. Effets des particules sur la production des différentes espèces oxydantes (d_p = 8-12µm ; f = 575 kHz ; $P_{US\ calo}$ =51,5 ± 0,5 W ; $V_{réactionnel}$ = 500 mL ; T=20 ± 1 °C)

Comme pour la dosimétrie de Fricke, la dosimétrie de l'acide téréphtalique (TA) présente un palier horizontal à faible surface développée. Cependant, le rapport d'intensité ($\frac{I}{I_0}$) est inférieur à celui de l'autre technique de mesure de l'activité sonochimique rapportée sur la **Figure IV-6** : il est compris entre 0,91 et 0,94. Cette diminution de la quantité de HTA produite en présence des billes de verre est probablement la conséquence d'une diminution de la quantité de radicaux hydroxyles présents en solution. Deux mécanismes peuvent être à l'origine de cette baisse. Comme déjà évoqué précédemment l'implosion asymétrique induite par les particules est susceptible de favoriser la production du peroxyde d'hydrogène. Cette hausse se fait vraisemblablement au détriment des radicaux hydroxyles. En effet, la comparaison des ratios de vitesse pour la dosimétrie de Fricke et d'intensité pour la dosimétrie de l'acide téréphtalique, démontre un écart avec un ratio supérieur à 1 pour la méthode de Fricke et un ratio inférieur à 1 pour celle de TA. Comme la dosimétrie de Fricke dose à la fois le peroxyde d'hydrogène et les radicaux hydroxyles, cette différence traduit ainsi une conversion du •OH en faveur de H_2O_2. Le deuxième mécanisme est une éventuelle interaction entre les espèces radicalaires et la silice contenue dans les billes de verre qui favoriserait la production de peroxyde d'hydrogène [25–28].

Ainsi la valeur du ratio de l'activité sonochimique en milieu hétérogène normalisée par celle en milieu homogène dépendrait de l'aptitude des techniques de dosimétrie à doser le peroxyde d'hydrogène, dont la production est améliorée en présence des billes. On passe ainsi d'une

valeur de l'ordre de 1,1 avec la dosimétrie de Fricke à une valeur de l'ordre de 0,9 avec celle de l'acide téréphtalique.

Pour des surfaces développées plus élevées, la chute du rapport d'intensité ($\frac{I}{I_0}$) est similaire à celle observée avec l'autre technique dosimétrique, avec des seuils de surface développée de même ordre de grandeur, comme en atteste la **Figure IV-6**.

En comparant les deux techniques de dosimétrie (Fricke et acide téréphtalique), et malgré une influence similaire de l'ajout des billes sur la production des différentes espèces oxydantes, il semble que les radicaux hydroxyles soient plus influencés par l'hétérogénéité du milieu à très faible concentration en particules. Cela pourrait éventuellement être la conséquence de l'interaction bulles-billes qui favoriserait la production du peroxyde d'hydrogène au détriment des radicaux hydroxyles.

II. Influence des billes de verre sur la nature des zones réactionnelles de l'activité sonochimique

En fin de vie, les bulles de cavitation se déstabilisent et implosent. Cette implosion adiabatique libère une grande quantité d'énergie sous la forme d'une augmentation de pression et de température qui peuvent atteindre respectivement plusieurs milliers de kelvins et plusieurs centaines d'atmosphères [29–31]. En se référant à une bulle de cavitation, trois zones réactionnelles sont classiquement dénombrées (**Figure IV-7**)

(i) A l'intérieur de la bulle de cavitation, se trouve une zone de pyrolyse, où les composés volatils et hydrophobes sont principalement dégradés sous l'influence de la très haute température ;

(ii) à l'interface gaz-liquide, se trouve une zone combinée de dégradation thermique et d'attaque radicalaire, où les composés hydrophobes et peu volatils sont soumis à la fois à la pyrolyse causée par la chaleur en provenance du cœur de la bulle et aux attaques radicalaires induites par les espèces oxydantes, généralement issues de la sonolyse de l'eau ;

(iii) au cœur de la solution loin de la bulle, se trouve une zone dans laquelle les composés hydrophiles et peu volatils sont exposés à l'action des radicaux les plus stables, éjectés de la bulle de cavitation [32–35].

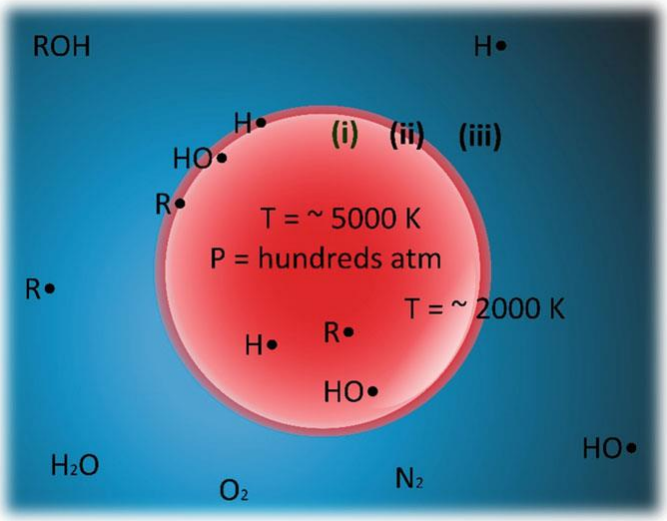


Figure IV-7. Les 3 zones réactionnelles d'une bulle de cavitation [32]

Par ailleurs, les différentes techniques dosimétriques utilisées dans ce travail, l'iodométrie, la dosimétrie de Fricke et celle de l'acide téréphtalique, quantifient l'activité sonochimique au cœur de la solution, loin de la bulle. Cela nous laisse ainsi nous interroger sur l'influence des billes de verre sur l'activité sonochimique à proximité de la bulle de cavitation. Ce type d'étude requiert l'utilisation d'un indicateur chimique qui soit plus hydrophobe et moins volatil que les composés préalablement testés. Ce composé doit aussi se dégrader sous l'effet des radicaux issus de la cavitation active.

II.1. Choix et validation de l'indicateur chimique

Du fait de son caractère hydrophobe (Log K_{OW} = 2,36) et peu volatil (Hi = 0,67 $Pa.m^3.mol^{-1}$), le 2,6-diméthylphénol (DMP) a été choisi pour sonder l'activité radicalaire au voisinage des bulles de cavitation. A titre d'exemple, le phénol, dont l'élimination par les ultrasons est largement documentée depuis des années [36–40], est moins hydrophobe (Log K_{OW} = 1,46) et moins volatil (Hi = 0,033 $Pa.m^3.mol^{-1}$) que l'indicateur sélectionné. Pourtant, des travaux, comme ceux de Seymour et Gupta sur l'amélioration de la dégradation des polluants sous ultrasons (20 kHz) par ajout de sel, ont émis l'hypothèse que l'élimination du phénol se fait à l'interface des bulles de cavitation par attaque radicalaire [41]. Récemment, Wood *et al.* ont même évoqué une éventuelle pyrolyse d'une infime partie du phénol à l'intérieur des bulles par diffusion et/ou injection de nano-gouttelettes dans les bulles de cavitation [42]. Ceci justifie donc le choix du DMP en tant que composé cible.

Quant à la dégradation du diméthylphénol sous ultrasons, à notre connaissance un seul travail a été rapporté dans la littérature [43]. En effet, malgré une multitude de travaux réalisés sur la dégradation du DMP par oxydation radicalaire [44–46], seul Trapido *et al.* ont étudié la dégradation du 2,4-diméthylphénol par les ultrasons et ont comparé cette méthode de traitement à d'autres techniques d'oxydation avancée. Les auteurs ont irradié 100 mL de 2,4-DMP de concentration initiale égale à 49 ppm avec un pH de 2,5 par des ultrasons de puissance à la fréquence de 22 kHz. Pour chacun des différents procédés d'oxydation employés, les auteurs ont retenu comme critère d'efficacité le temps mis pour dégrader 90 % du DMP ($t_{90\%}$). Ces temps de dégradation sont classés dans l'ordre suivant : H_2O_2 +UV+Fe^{2+} ($t_{90\%}$=44 s)> O_3 + ultrasons ($t_{90\%}$=280 s) > O_3 ($t_{90\%}$=590 s) ≥ O_3 + UV ($t_{90\%}$=577 s) > H_2O_2 + Fe^{2+} ($t_{90\%}$=2 611 s ; [H_2O_2] = 10 mM) > ultrasons ($t_{90\%}$=8 050 s) ≥ UV + H_2O_2 ($t_{90\%}$=14 200 s ; [H_2O_2] = 10 mM) > UV ($t_{90\%}$=66 500 s). Les auteurs ont conclu que la dégradation du diméthylphénol est

envisageable sous ultrasons et qu'elle semble plus efficace que d'autres procédés d'élimination comme la photolyse, même couplée au peroxyde d'hydrogène [43].

C'est pourquoi dans cette partie, nous avons commencé par vérifier la faisabilité de la dégradation du diméthylphénol sous ultrasons. Par la suite, nous avons essayé de localiser la zone réactionnelle où cette dégradation a lieu.

Tout d'abord, la capacité des ultrasons à éliminer le DMP a été vérifiée en irradiant pendant 60 minutes une solution de 500 mL de ce dernier, contenant initialement 50,3 ± 0,3 ppm. La fréquence et la puissance ultrasonore choisies sont celles qui ont donné la meilleure activité sonochimique par iodométrie, à savoir f = 575 kHz, $P_{US\ calo}$ = 51,5 ± 0,5 W. La concentration résiduelle de DMP a été quantifiée par Chromatographie Liquide à Haute Performance (HPLC). Un exemple de deux chromatogrammes, avant et après irradiation, est illustré à la **Figure IV-8**. Ils montrent clairement que le traitement de la solution par les ultrasons de puissance à haute fréquence a entraîné une dégradation du composé, marquée par la diminution de la hauteur de son pic caractéristique ainsi que par l'apparition de sous-produits de dégradation plus hydrophiles, élués avant le pic du DMP (**Figure IV-8.b**).

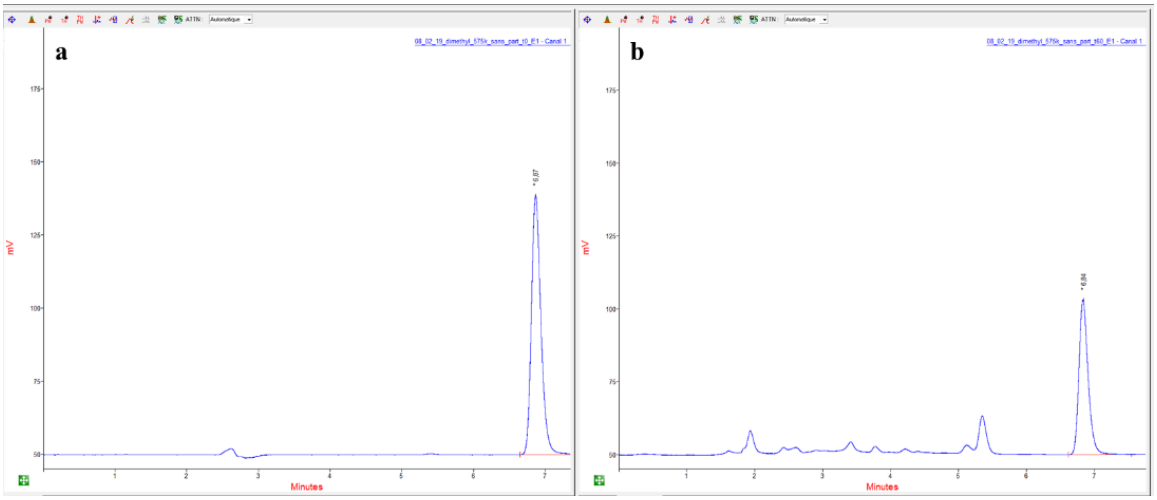


Figure IV-8. Chromatogrammes du diméthylphénol ; a : avant irradiation ; b : après 60 min d'irradiation (f = 575 kHz ; $P_{US\ calo}$ =51,5 ± 0,5 W ; [DMP]=50,3 ± 0,1 ppm ; $V_{réactionnel}$ = 500 mL ; T=20 ± 1 °C)

Les aires intégrées sous les pics du diméthylphénol, avant (notée $aire_0$) et après (notée aire) irradiation ultrasonore (**Figure IV-8**), ont permis de définir le rendement d'élimination (η) selon la relation (IV.5).

$$\eta(\%) = \frac{aire_0 - aire}{aire_0} \cdot 100 \qquad \text{(IV.5)}$$

Dans les conditions opératoires définies précédemment, le rendement d'élimination obtenu au bout de 60 minutes est de l'ordre de 40 ± 1 %. Trapido *et al.*, quant à eux, ont éliminé après 40 minutes d'irradiation 50 % du DMP et 90 % au bout de deux heures [43]. Cet écart est lié à leur milieu acide (pH = 2,5) qui semble favoriser la dégradation du diméthylphénol et à leur fréquence employée différente de la nôtre. Les résultats observés dans le cadre de ce travail viennent donc compléter ceux de la littérature évoqués ci-dessus et confirment donc la faisabilité de l'élimination du DMP par les ultrasons.

Par la suite, la localisation de la zone de dégradation du diméthylphénol par rapport aux bulles de cavitation a nécessité la réalisation d'une série de manipulations en milieu homogène et en milieu hétérogène. Cette série de manipulations consistait à irradier un mélange de diméthylphénol à 50 ppm et d'iodure de potassium 10 $g.L^{-1}$ à la fréquence de 575 kHz, tout en suivant le rendement de l'élimination du DMP (η_{DMP+KI}) et la vitesse de formation du triiodure ($r(I_3^-)_{DMP+KI}$). Ces résultats sont consignés au sein du **Tableau IV-2**.

Tableau IV-2. Influence de l'iodure de potassium sur l'élimination du diméthylphénol et réciproquement (d_p = 8-12µm; $[DMP]_0$=50,3 ± 0,1 ppm ; $[KI]_0$= 10 $g.L^{-1}$; $P_{US\ calo}$ =51,5 ± 0,5 W; $V_{réactionnel}$ = 500 mL ; T=20 ± 1 °C)

Concentration en billes de verre ($g.L^{-1}$)	Rendement de l'élimination DMP (%)		Vitesse de formation de I_3^- ($\mu M.min^{-1}$)	
	η_{DMP} en absence de KI	η_{DMP+KI} en présence de KI	$r(I_3^-)$ en absence de DMP	$r(I_3^-)_{DMP+KI}$ en présence de DMP
0	40 ± 1	40 ± 2	2,3 ± 0,1	0,44 ± 0,03
5	20 ± 3	18 ± 3	0,28 ± 0,01	0,022 ± 0,002

Au vu des résultats résumés dans le **Tableau IV-2**, il est clair que la présence de l'iodure de potassium en milieu homogène, n'a pas d'effet sur la dégradation du diméthylphénol avec un rendement qui reste identique avec une valeur de 40%. En milieu hétérogène, le constat reste le même et le rendement d'élimination du DMP est très peu modifié, il passe de 20 ± 3 % à 18 ± 3 % en présence d'iodure de potassium. A contrario, la production du triiodure en milieu homogène est très fortement réduite par la présence de DMP: elle passe de 2,3 ± 0,1 $\mu M.min^{-1}$ sans DMP à 0,44 ± 0,03 $\mu M.min^{-1}$ en présence du DMP. Elle est plus marquée en présence de billes de verre de 8-12 µm, où la vitesse de formation du I_3^- est divisée par dix : elle passe de 0,28 ± 0,01 $\mu M.min^{-1}$ à 0,022 ± 0,002 $\mu M.min^{-1}$ en présence de DMP. Cette forte diminution s'explique par les propriétés physico-chimiques du diméthylphénol. Du fait de son hydrophobicité, le DMP se positionne préférentiellement au voisinage de la bulle de cavitation. Par conséquent, ce composé est dégradé de façon combinée, via les effets thermiques dus à

l'implosion de la bulle de cavitation ainsi que par les radicaux éjectés lors de cette implosion. Les radicaux ainsi éjectés hors de la bulle sont consommés pour oxyder le DMP et ne sont donc plus disponibles pour oxyder l'iodure de potassium au cœur de la solution. Cet écart se creuse en présence de particules car la quantité de radicaux formés est diminuée en milieu hétérogène. Le même schéma réactionnel a été proposé par Dalhatou *et al*. pour étudier la dégradation combinée du nonylphénol (volatil et hydrophobe) et du naphtol blue black (colorant non volatil et hydrophile) [47].

Finalement, après avoir confirmé la faisabilité de sa dégradation par les ultrasons de puissance au voisinage des bulles de cavitation, le diméthylphénol peut être considéré comme un bon indicateur chimique pour prospecter l'activité sonochimique au plus près des bulles de cavitation.

II.2. Influence des solides divisés sur la dégradation du diméthylphénol

Cette partie s'intéressera à l'étude de la sono-dégradation du diméthylphénol en milieu hétérogène simulé. Pour ce faire, des billes de verre de 8-12 µm de diamètre, à différentes concentrations, ont été ajoutées aux solutions de diméthylphénol. Par la suite, ces solutions ont été irradiées à la fréquence de 575 kHz avec une puissance ultrasonore de 51,5 ± 0,5 W, et les rendements d'élimination ont été calculés grâce à la relation (IV.5).

Comme dans le cas des techniques dosimétriques utilisées précédemment dans ce travail de thèse, deux rendements ont été définis, un en milieu homogène (η_0) et l'autre en présence de billes de verre (η). La normalisation du rendement en milieu hétérogène par celui en milieu homogène ($\frac{\eta}{\eta_0}$) facilite la comparaison des résultats issus de cette dégradation et ceux obtenus via les autres techniques d'oxydation (**Figure IV-9**).

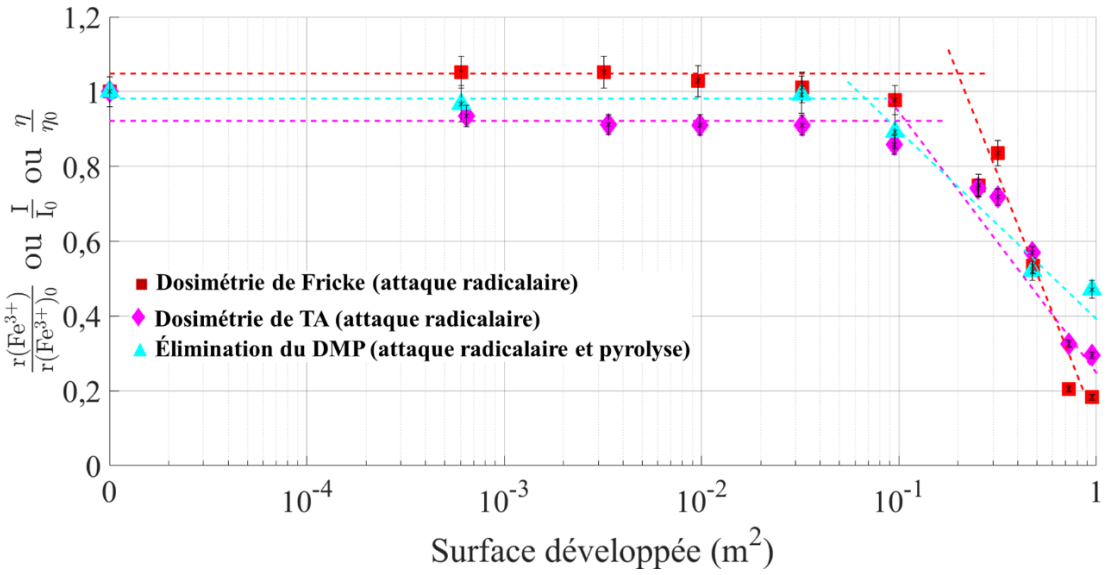


Figure IV-9. Influence des billes de verre de 8-12 µm sur l'activité sonochimique selon la localisation supposée des réactions mises en œuvre
(f = 575 kHz ; $P_{US\ calo}$ =51,5 ± 0,5 W ; $V_{réactionnel}$ = 500 mL ; T=20 ± 1 °C)

Il s'avère que les résultats de la dégradation du DMP en milieu hétérogène présentent la même tendance que celle observée pour les autres techniques d'étude. On observe, dans un premier temps, un palier horizontal à faible surface développée caractérisé par un rapport proche de la valeur de 1. Cette dernière signifie que les deux voies d'élimination du diméthylphénol, à savoir l'attaque radicalaire et la pyrolyse, ne sont pas impactées par la présence des solides divisés. En outre, contrairement aux techniques de dosimétrie, le rapport qui avoisine la valeur de 1 est peut-être le signe d'une élimination de DMP majoritairement dominée par la pyrolyse. En effet, en considérant que la dégradation du diméthylphénol se fait principalement par pyrolyse, toute modification dans les espèces oxydantes produites au niveau de l'interface gaz-liquide (zone ii de la **Figure IV-7**) ne sera pas détectée. Dans un deuxième temps, une chute d'activité moins importante est notée au-delà d'une certaine valeur de surface. Comme pour les autres méthodes de caractérisation chimique, cette baisse est principalement due à un couplage des deux interactions (onde-billes et bulle-billes) responsables de l'atténuation des ondes et de la modification de l'implosion des bulles de cavitation et dont l'effet s'intensifie avec l'augmentation de la surface développée par les particules. L'écart observé, entre les techniques de dosimétrie et l'élimination du DMP, pour une aire de la surface développée égale à 1 m² peut s'expliquer par l'implosion asymétrique des bulles qui favoriserait l'injection de micro-gouttelettes du liquide au sein des bulles ce qui promouvrait la voie de décomposition du DMP par pyrolyse.

Enfin, en considérant les résultats dans leur globalité, nous pouvons conclure que l'influence de l'ajout de billes de verre sur l'activité sonochimique est la même au voisinage de la bulle de cavitation ou au cœur de la solution.

Par ailleurs, d'autres expériences ont été menées dans le but d'étudier l'influence de la modification de l'hydrodynamique du réacteur sur l'élimination du DMP en milieu hétérogène. Pour cela, des billes de verre de 90-150 µm ont été utilisées. Elles ont la particularité d'être moins bien dispersées au sein du réacteur. Les résultats issus de cette étude sont rapportés sur la **Figure IV-10**.

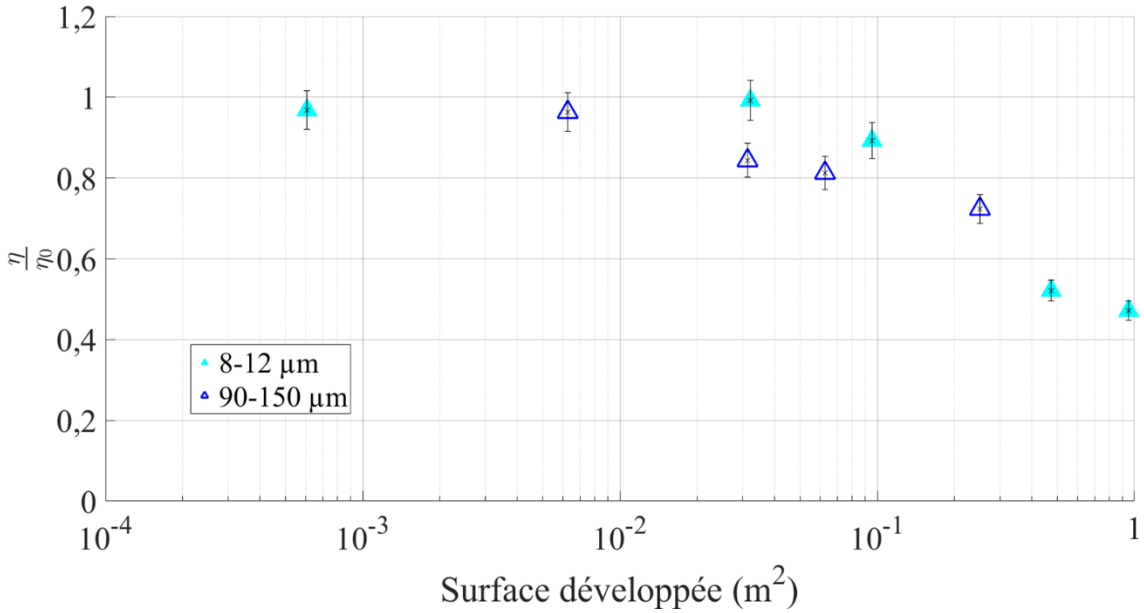


Figure IV-10. Impact de l'hydrodynamique du réacteur en milieu hétérogène sur l'élimination du diméthylphénol (f = 575 kHz; $P_{US\ calo}$ =51,5 ± 0,5 W; $V_{réactionnel}$ = 500 mL ; T=20 ± 1 °C)

Contrairement aux techniques dosimétriques qui sondent l'activité sonochimique au cœur de la solution, en particulier l'iodométrie, le changement de l'hydrodynamique n'a pas d'effet notoire sur la baisse de l'activité chimique, puisqu'on observe la même tendance, quelle que soit la taille de billes. Cela prouve que l'éventuelle diminution de l'activité sonochimique induite par la modification de l'hydrodynamique a eu lieu loin des bulles de cavitation, et que les processus pyrolytiques de dégradation seraient moins impactés par l'ajout de billes inertes. Cela confirme ainsi l'hypothèse d'une éventuelle interaction espèces oxydantes et surface de solide, responsable d'une production préférentielle de peroxyde d'hydrogène précédemment évoquée.

A l'issue de cette partie, nous avons pu choisir et valider un indicateur chimique capable de sonder l'activité sonochimique au voisinage des bulles de cavitation. Les résultats de cette étude ont démontré que la diminution de l'activité sonochimique en milieu hétérogène est

perçue de la même manière à proximité de la bulle de cavitation, ou au cœur de la solution irradiée. Par ailleurs, la présence de solide perturbe l'implosion en la rendant asymétrique ce qui affecte principalement la voie d'oxydation radicalaire et épargne en partie celle de la pyrolyse.

III. Influence des billes de verre sur la répartition spatiale de l'activité sonochimique

Après avoir étudié l'influence des solides divisés sur la formation des différentes espèces radicalaires et sur l'activité sonochimique au plus près des bulles de cavitation, dans cette partie, un intérêt particulier a été porté à l'effet des billes de verre sur la répartition spatiale de l'activité sonochimique. Le moyen le plus simple de cartographier l'activité est l'utilisation du luminol qui réagit et émet une lueur bleue caractéristique (longueur d'onde proche de 430 nm) sous l'effet des radicaux hydroxyles libérés lors de la cavitation active. Cette sonochimi-luminescence (SCL) constitue une technique qualitative de la caractérisation de la distribution de l'activité sonochimique par prise de clichés photographiques, et même quantitative lors de l'emploi d'un capteur photomultiplicateur [48].

Plusieurs exemples de l'utilisation de la SCL ont été rapportés dans la littérature [49,49–51]. A titre d'exemple, Hallez et *al.* l'ont employée pour localiser la cavitation dans un réacteur à ultrasons focalisés de haute intensité (HIFU) à 750 kHz. Les auteurs ont observé une répartition conique de l'activité lumineuse qui est caractéristique de ce type d'ultrasons focalisés [52]. Asakura et *al.* ont aussi utilisé cette technique lors de leur étude de l'influence de la hauteur des liquides sur l'efficacité sonochimique lors du « scale-up » des réacteurs ultrasonores (45, 129 et 490 kHz) de grandes dimensions, de hauteur allant de 50 à 700 mm avec un volume maximal de 2,7 L. D'après leurs résultats, la distribution spatiale mesurée par SCL dépend de la fréquence et la hauteur du liquide. A 490 kHz et 26,1 ± 0,1 W, l'activité lumineuse est localisée à l'interface liquide-air et elle se concentre avec l'augmentation de la hauteur du liquide (de 50 à 500 mm) sous l'effet de la formation d'ondes stationnaires [53]. En milieu hétérogène, Tuziuti et *al.* ont étudié l'influence de la présence de billes d'alumine (10 µm) et de téflon (10 µm) sur la sonochimiluminescence à 154 kHz et à forte amplitude acoustique (0 - 700 mVpp) pour un volume de 62 mL. A faible amplitude acoustique (340 mVpp), la zone d'activité est réduite et se localise au voisinage du transducteur lorsque la concentration en particules d'alumine passe de 8 $g.L^{-1}$ à 24 $g.L^{-1}$. D'après les auteurs, cette diminution résulte d'une mauvaise dispersion des particules contenues dans le volume de 64 mL et d'une atténuation des ultrasons à faible puissance ultrasonore (9,2 W en milieu homogène qui correspond à 340 mVpp). A haute amplitude acoustique (700 mVpp), la présence d'alumine entraîne une homogénéisation de l'activité lumineuse sur la totalité du réacteur. Ceci est attribué à la meilleure dispersion des

particules qui constitueraient de sites de nucléation dispersés sur la totalité du réacteur. En outre, ces résultats de SCL en milieu hétérogène ont été validés quantitativement par les auteurs à l'aide d'un capteur photomultiplicateur [54,55]. De leur côté, Son et *al.* ont étudié l'impact des billes de verre de 75 µm et de sable de 2 mm (de surface développée : S_{verre} = 5,7 m² et S_{sable} = 0,22 m²) sur la sonochimiluminescence, pour une fréquence de 28 kHz, une puissance ultrasonore de l'ordre de 140W et différentes hauteurs de liquide dans le réacteur (20, 30 et 60 mm). Les auteurs ont noté qu'en absence de solide, la lumière émise par le luminol se concentre à l'interface liquide-air, lieu de formation des ondes stationnaires stables. La distribution de l'activité sonochimique change en milieu hétérogène : elle couvre la totalité du réacteur en présence des fines billes de 75 µm, tandis que pour les billes de 2 mm de diamètre, elle se limite au lit formé par ces billes. Selon ces auteurs, cette modification de la distribution de l'activité sonochimique serait due à la fois à la localisation de la cavitation au voisinage des billes qui joueraient le rôle de site de nucléation et à l'atténuation de l'onde ultrasonore [56].

III.1. Cartographie de l'activité sonochimique en milieu hétérogène

Dans notre étude, la cartographie de l'activité sonochimique en milieu hétérogène a été réalisée qualitativement par sonochimiluminescence. Pour rappel (partie **II.2.5** *du chapitre 2)*, des solutions d'un volume de 500 mL de luminol (1 mM) à différentes concentrations en particules ont été irradiées à la fréquence de 575 kHz avec une puissance ultrasonore de 51,5 ± 0,5 W. La quantité de billes de 8-12µm est sélectionnée afin de couvrir la gamme de surface développée déjà explorée lors des études de l'activité sonochimique par dosimétrie chimique. L'ensemble des points choisis est résumé dans le **Tableau IV-3**.

Tableau IV-3. Choix des points pour la sonochimiluminescence pour les billes de verre de 8-12 µm

Référence	Surface développée (m²)	Concentration ($g.L^{-1}$)
S_0	0	0
S_1	$6,1.10^{-4}$	0,003
S_2	$4,9.10^{-3}$	0,03
S_3	$2,8.10^{-2}$	0,15
S_4	$8,9.10^{-2}$	0,5
S_5	$2,4.10^{-1}$	1,3
S_6	$4,7.10^{-1}$	2,5
S_7	$9,5.10^{-1}$	5

Comme illustré sur la **Figure IV-11.a**, l'activité lumineuse a été captée à l'aide d'un appareil photo dont la vitesse d'obturation a été fixée à 10 secondes avec une sensibilité de 6400 ISO.

Compte tenu de l'incapacité de l'œil humain à distinguer entre les différentes nuances de bleu qui correspondent à des quantités de radicaux différentes, les photos prises sont par la suite traitées numériquement selon le protocole détaillé au paragraphe II.2.5 (chapitre II) à l'aide du logiciel Fiji. Ceci permet d'obtenir des photos qui décrivent mieux la distribution spatiale de la sonochimiluminescence (**Figure IV-11.b**).

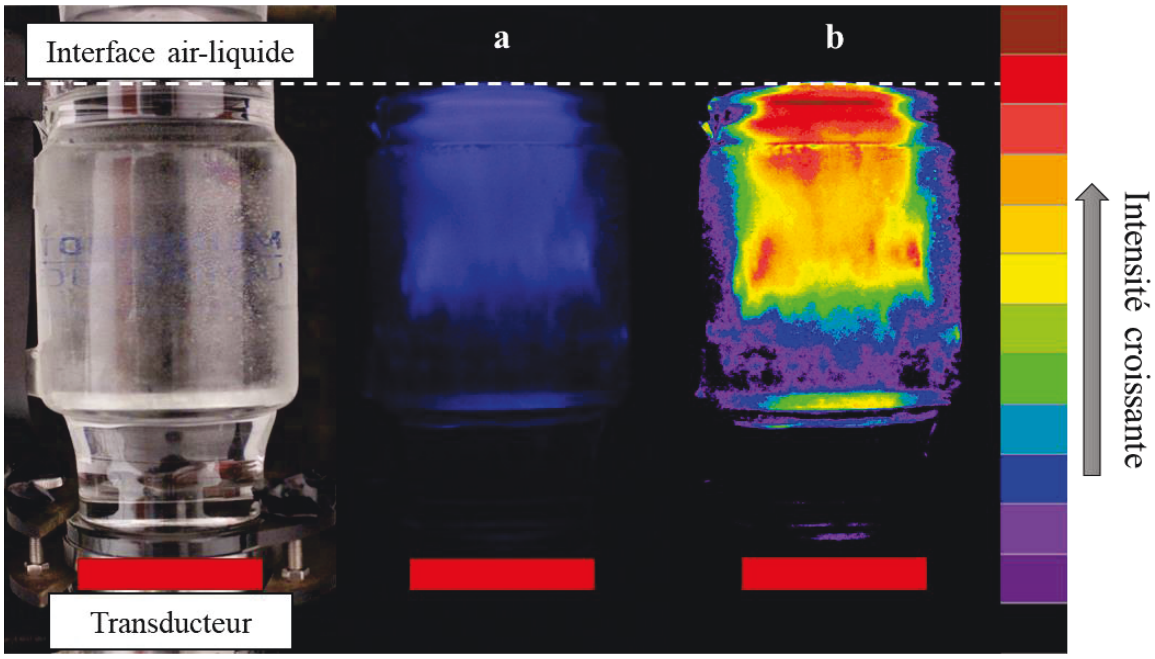


Figure IV-11. Sonochimiluminescence en milieu homogène
([luminol]=1 mM ; pH ≈ 11,5 ; f = 575 kHz ; $P_{US\ calo}$ = 51,5 ± 0,5 W ; $V_{réactionnel}$ = 500 mL ; T=20 ± 1 °C)

Comme indiqué sur la **Figure IV-11**, en milieu homogène l'activité lumineuse du luminol est localisée dans la partie supérieure du réacteur avec des zones de forte intensité de couleur rouge au niveau de l'interface air-liquide. Ce type de distribution a déjà été rapporté dans la littérature [53,56,57]. Les différents auteurs l'associent à la formation d'ondes stationnaires stables à l'interface air-liquide, où les bulles de cavitation sont piégées et implosent au niveau des ventres des ondes [53,56].

Quant aux résultats issus de l'influence du milieu hétérogène sur la distribution de la sonochimiluminescence, ils seront présentés en deux parties. On commencera par montrer les photos de la répartition de la SCL en milieu hétérogène correspondant au palier d'activité sonochimique précédemment évoqué (**Figure IV-12**), c'est-à-dire pour les faibles aires de surface développée, suivies de celles correspondant à la chute de l'activité sonochimique et faisant donc référence aux plus fortes aires de surface développée (**Figure IV-13**). En outre, sur chaque figure seront regroupés les clichés bruts avant traitement et ceux après traitement,

pour illustrer l'intérêt d'une telle étape de traitement. Sur chaque cliché, le rectangle rouge horizontal représente l'émetteur ultrasonore.

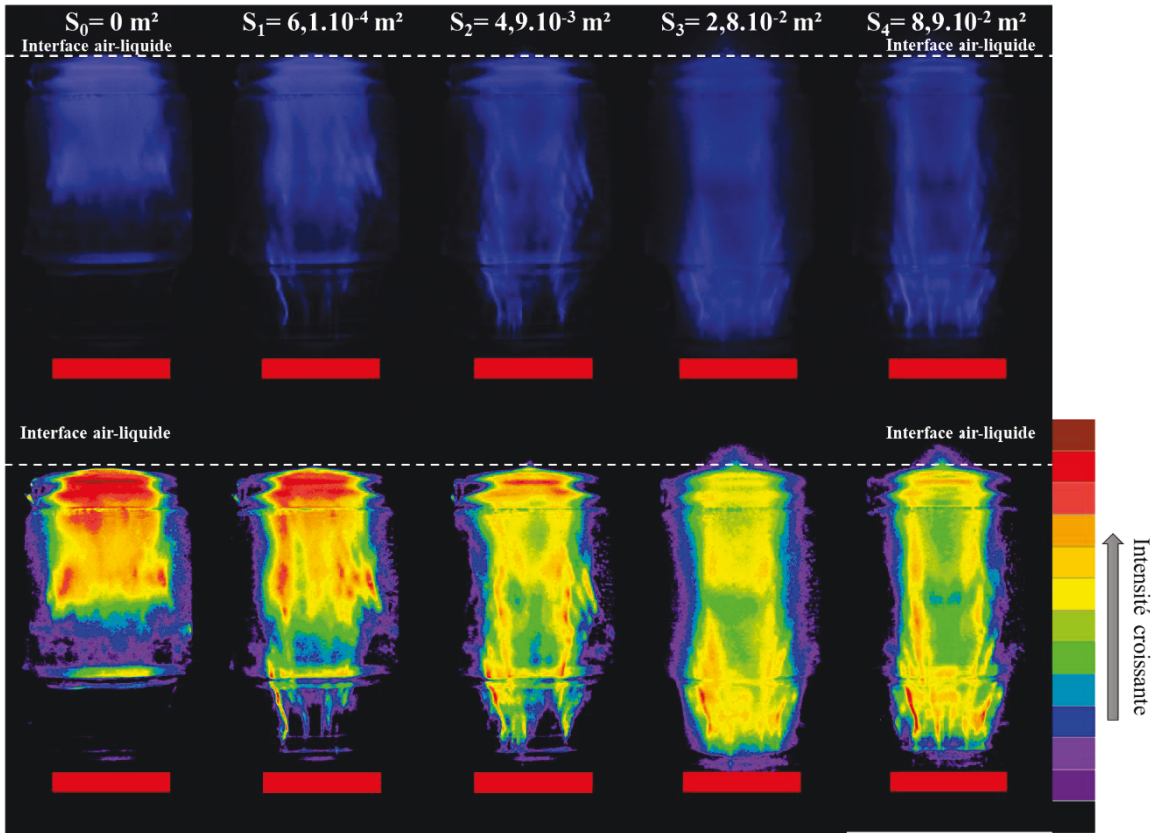


Figure IV-12. Distribution de la sonochimiluminescence par le luminol à faible surface développée ([luminol]=1 mM ; pH ≈ 11,5; d_p= 8-12 µm ; f = 575 kHz ; $P_{US\ calo}$ =51,5 ± 0,5 W ; $V_{réactionnel}$ = 500 mL ; T = 20 ± 1 °C)

Malgré une activité sonochimique globalement identique mesurée par les techniques dosimétriques dans la gamme de surface développée comprise entre S_1 et S_4, la distribution de l'intensité lumineuse change en fonction de l'augmentation de la surface, comme illustré sur les clichés de la **Figure IV-12**. En effet, on passe d'une activité lumineuse localisée sur une partie du réacteur au niveau de l'interface (S_0) avec des pics d'intensité à une activité répartie de façon beaucoup plus homogène, tant spatialement que du point de vue de l'intensité estimée. Les clichés relatifs à une surface développée variant de S_1 à S_4 démontrent cette amélioration qualitative dans la répartition de la sonochimiluminescence qui finit par occuper la totalité du volume du réacteur. Tuziuti et *al.* ont noté ce même type d'homogénéisation de l'intensité lumineuse lorsqu'ils ont ajouté des particules d'alumine (10 µm). Selon les auteurs, cela est dû au rôle de sites de nucléation joué par les particules dispersées dans tout le réacteur et à une réduction de la vibration de la surface du liquide, mise en évidence lors de l'utilisation des particules de téflon qui viennent couvrir la surface du liquide, qui favorise l'établissement d'ondes stationnaires [55]. Son *et al.* ont obtenu les mêmes résultats en présence de billes de

verre de 75 µm et ils en ont tiré les mêmes conclusions [56]. Ainsi, on peut conclure ici que la présence de particules dans une certaine gamme de surface développée et donc de concentration pour une taille donnée est susceptible de conduire à une meilleure homogénéisation de l'activité sonochimique et d'éliminer ainsi les zones mortes qui peuvent exister dans un sonoréacteur.

A l'inverse, lorsque la quantité de billes de verre introduite augmente et développe une surface supérieure au seuil critique de la surface développée révélée par les techniques de dosimétrie chimique, une modification majeure et progressive dans la répartition de l'activité lumineuse est observée, comme en atteste la **Figure IV-13**.

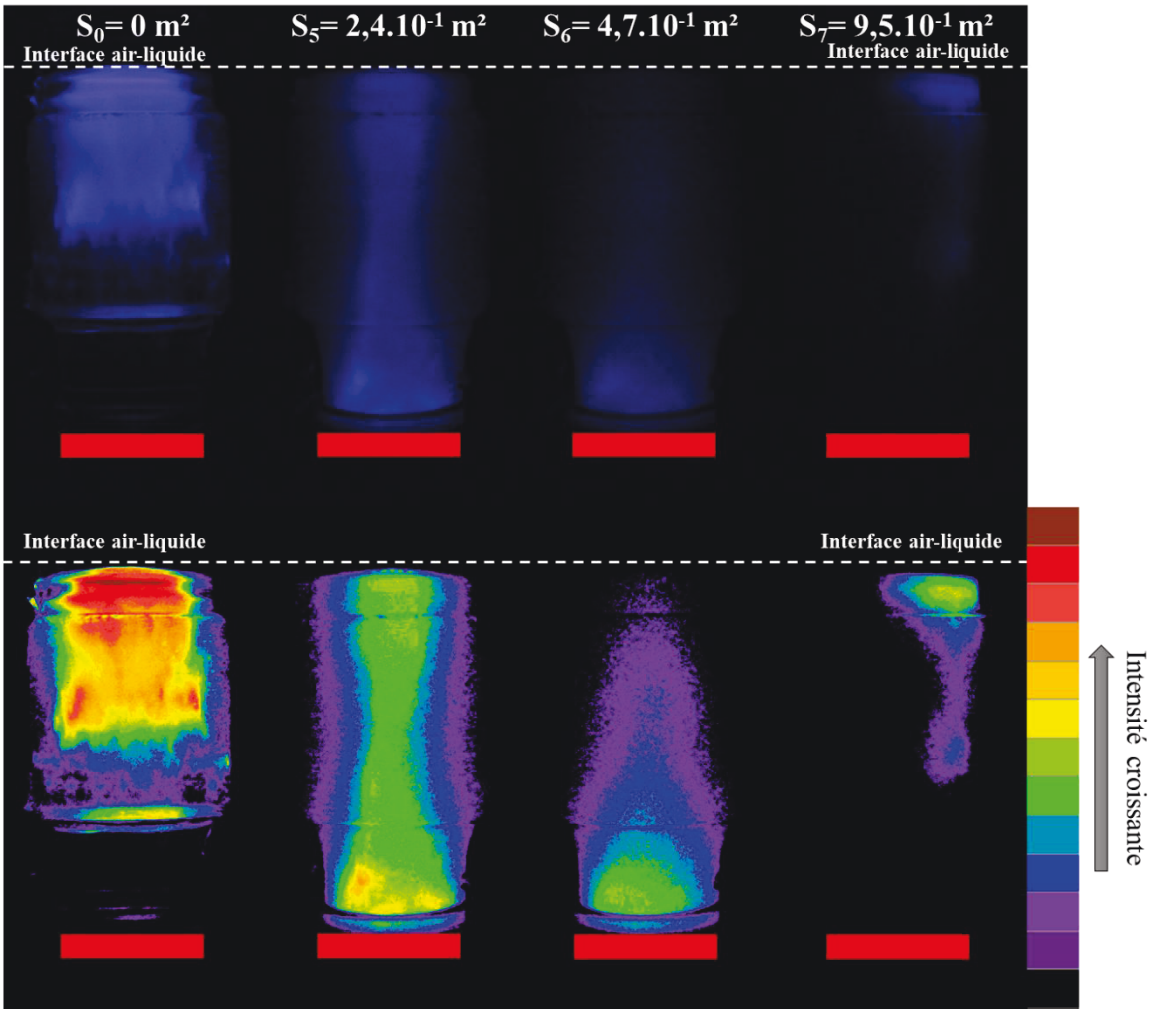


Figure IV-13. Distribution de la sonochimiluminescence par le luminol au-delà du seuil de surface défini par dosimétrie
([luminol]=1 mM ; pH ≈ 11,5; d_p= 8-12 µm ; f = 575 kHz ; $P_{US\ calo}$ =51,5 ± 0,5 W; $V_{réactionnel}$ = 500 mL ; T = 20 ± 1 °C)

En faisant toujours référence à ce qui est observé en milieu homogène (S_0 = 0 m², image la plus à gauche sur la **Figure IV-13**, on passe d'une activité sonochimique essentiellement répartie sur la partie supérieure du réacteur à une zone qui se limite au faisceau en dessus du transducteur (S_5), puis au voisinage de ce dernier (S_6), tout en devenant progressivement moins intense avec

l'augmentation de la surface développée (S_5 et S_6) et qui presque disparaît pour une surface de 9,5 10^{-1} m² (S_7). Ces résultats sont en partie différents de ceux rapportés par Tuziuti et *al.* et par Son *et al.* Cela est principalement dû à une différence de l'hydrodynamique. En effet, en travaillant à faible puissance ultrasonore (9,2 W en milieu homogène) et en milieu plus chargé en particules (8 $g.L^{-1}$ à 24 $g.L^{-1}$) Tuziuti *et al.* ont favorisé la sédimentation de leurs particules, ce qui explique la localisation de l'activité lumineuse à proximité du transducteur. De même, Son *et al.,* en utilisant des billes plus grosses (2 mm) à plus forte concentration (75 - 200 $g.L^{-1}$) et formant un lit fixe, ont noté la même localisation de la zone d'activité révélée par sonochimiluminescence au voisinage du transducteur. D'après ces auteurs, cette répartition est principalement due à la faible dispersion de particules qui restent confinées dans cette zone, où elles joueraient le rôle de sites de nucléation. En outre, ils pensent que les solides entraîneraient une atténuation des ultrasons [54,56].

Dans notre cas, la bonne dispersion des particules est responsable du maintien de l'activité lumineuse sur une plus large partie du réacteur. Cela nous permet d'écarter l'hypothèse selon laquelle l'atténuation des ultrasons est le seul mécanisme responsable de la diminution de l'activité sonochimique dans la mesure où on observe toujours de l'activité au niveau de l'interface air-liquide. Il serait ainsi envisageable que la baisse de la sonochimiluminescence soit plutôt liée à la fois à l'atténuation des ultrasons et la modification de l'implosion des bulles de cavitation qui collapsent asymétriquement en libérant moins de radicaux [9,19].

III.2. Influence de l'hydrodynamique du réacteur sur la distribution de la sonochimiluminescence

Comme déjà évoqué dans la partie **II.3.3** du *chapitre 3* et rappelé à la **Figure IV-14**, l'activité sonochimique semble être affectée par la modification de l'hydrodynamique du réacteur.

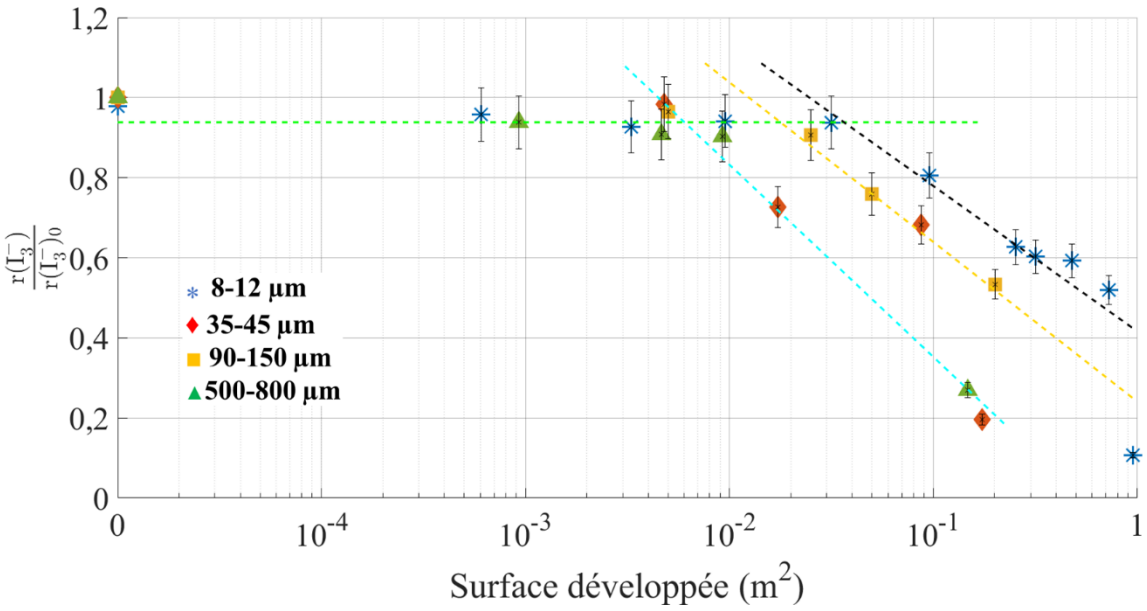


Figure IV-14. Activité sonochimique mesurée par iodométrie en milieu hétérogène (f = 575 kHz ; $P_{US\ calo}$ = 51,5 ± 0,5 W ; $V_{réactionnel}$ = 500 mL ; T = 20 ± 1 °C)

En effet, la chute de l'activité chimique mesurée quantitativement par iodométrie paraît se faire globalement selon trois vagues, représentées par les trois droites en pointillés de la **Figure IV-14**. La première vague correspond aux billes 500-800 µm dont la sédimentation aboutit à la formation d'une couche de billes qui écrante le transducteur et bloquerait davantage la propagation des ultrasons, d'où la diminution prématurée de l'activité sonochimique (**Figure IV-15.a**). La deuxième vague, quant à elle, regroupe principalement les résultats issus des billes 90-150 µm qui étaient partiellement dispersées (**Figure IV-15.b**). Néanmoins, les billes de verre de diamètre 35-45 µm, dont le comportement se situe entre celui des billes de verre de 8-12µm et des billes de 90-150 µm, ont eu leurs résultats répartis entre les deux vagues (**Figure IV-15.c**). Cela est probablement la conséquence de l'hydrodynamique intermédiaire qui rappelle celle des billes de 8-12 µm et de 90-150 µm et qui combinerait les deux effets négatifs de l'hétérogénéité, à savoir l'implosion asymétrique des bulles et le blocage des ondes.

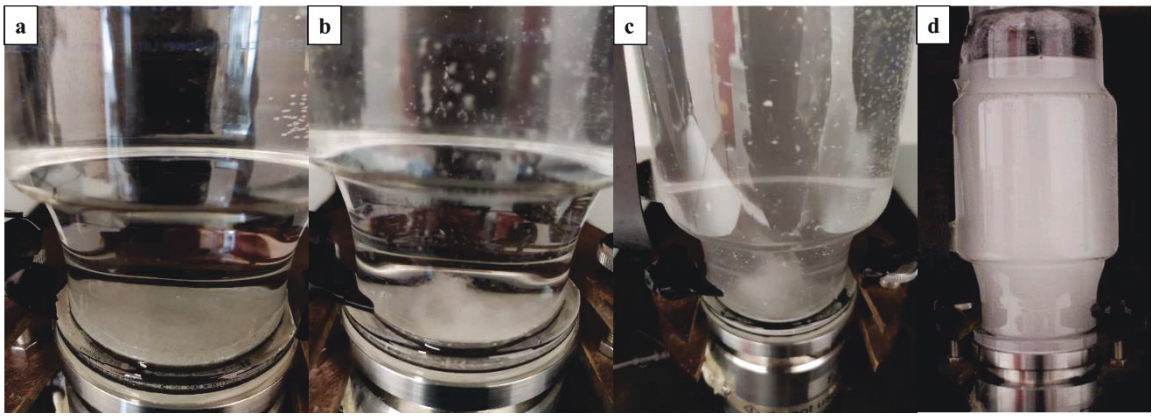


Figure IV-15. Hydrodynamique du sonoréacteur en présence de billes de verre à leur concentration maximale ; a : 500-800 µm (80 g.L^{-1}, 1,5.10^{-1} m^2) ; b : 90-150 µm (20 g.L^{-1}, 2,5.10^{-1} m^2) ; c : 35-45 µm (5 g.L^{-1},1,7.10^{-1} m^2) et d : 8-18 µm (5 g.L^{-1}, 9,5.10-1 m^2) (f = 575 kHz ; $P_{US\ calo}$ = 51,5 ± 0,5 W ; $V_{réactionnel}$ = 500 mL ; T = 20 ± 1 °C)

Enfin, la dernière vague est celle due aux billes 8-12 µm dont l'hydrodynamique avoisine celle d'un réacteur parfaitement agité (**Figure IV-15.d**). Pour cela, il a été décidé de mener une étude qualitative sur l'influence de la modification de cette hydrodynamique du réacteur en milieu hétérogène sur la distribution de la sonochimiluminescence (SCL). C'est pourquoi les trois granulométries ont été testées complémentairement à la granulométrie de 8-12 µm. Les quantités de chacune de ces billes sont choisies de telle sorte à balayer la même gamme de surface développée que l'étude d'iodométrie rappelée à la **Figure IV-14**. Les conditions de fréquence et puissance ultrasonore sont respectivement f =575 kHz et $P_{US\ calo}$ =51,5 ± 0,5 W. Les résultats issus de cette étude de l'influence de l'hydrodynamique sur la SCL sont présentés sur trois figures, chacune correspondant à une granulométrie donnée.

Pour les billes de verre de 35-45 µm, dont les résultats sont illustrés à la **Figure IV-16**, l'augmentation de la surface développée semble uniformiser la répartition spatiale de l'activité lumineuse sur l'ensemble du volume du réacteur.

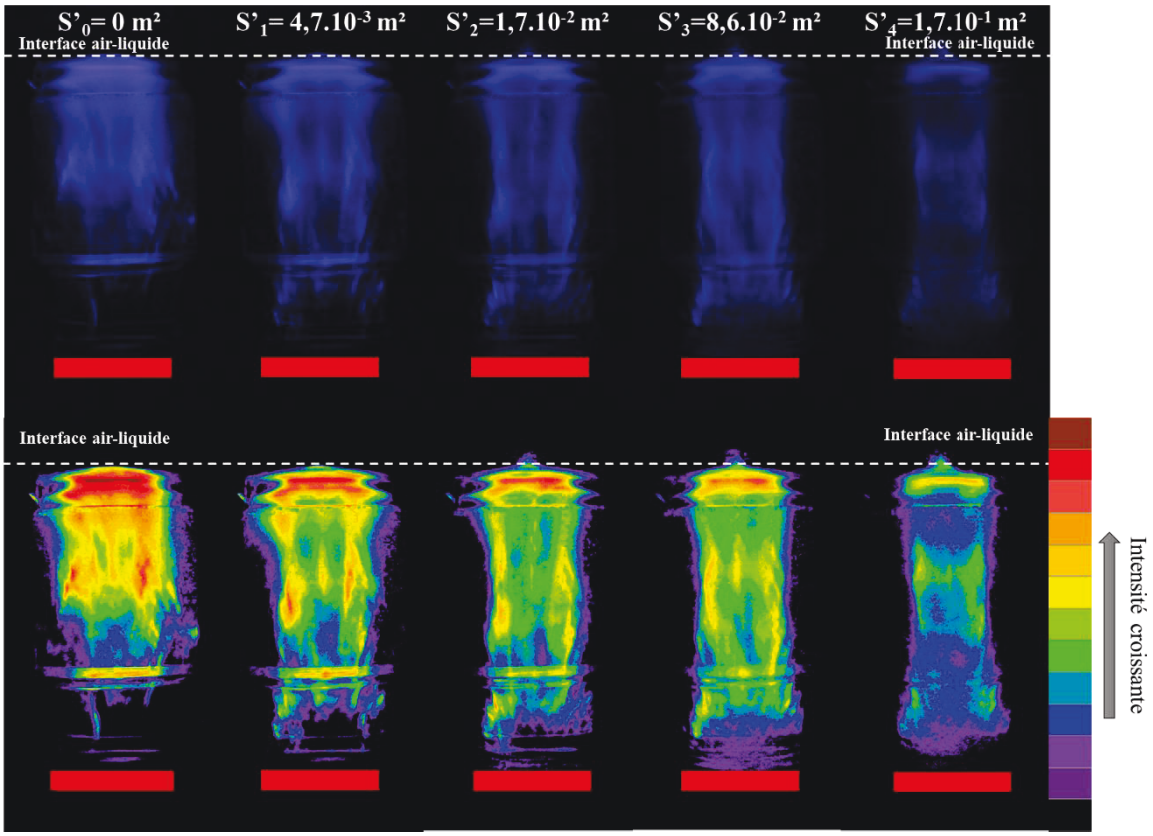


Figure IV-16. Distribution de la sonochimiluminescence en présence des billes de verre de 35-45 µm ([luminol]=1 mM ; pH ≈ 11,5; f = 575 kHz ; $P_{US\ calo}$ =51,5 ± 0,5 W ; $V_{réactionnel}$ = 500 mL ; T=20 ± 1 °C)

Cependant, cette meilleure distribution de la sonochimiluminescence s'accompagne d'une disparition des zones de forte intensité caractérisées par les nuances de rouges. En outre, la comparaison de ces résultats avec ceux de l'iodométrie (**Figure IV-14**), montre une certaine similarité. En effet, la ressemblance dans la distribution de la SCL pour les surfaces S'_2 et S'_3 se traduit par des rapports de vitesse de formation de triiodure presque identiques (de l'ordre de 0,7).

Malgré une hydrodynamique différente par rapport à celle observée avec des particules de 35-45 µm, les photos résultant de la cartographie en présence de billes de verre de 90-150 µm illustrent elles aussi une amélioration de la répartition de l'activité lumineuse dans une certaine gamme de surface.

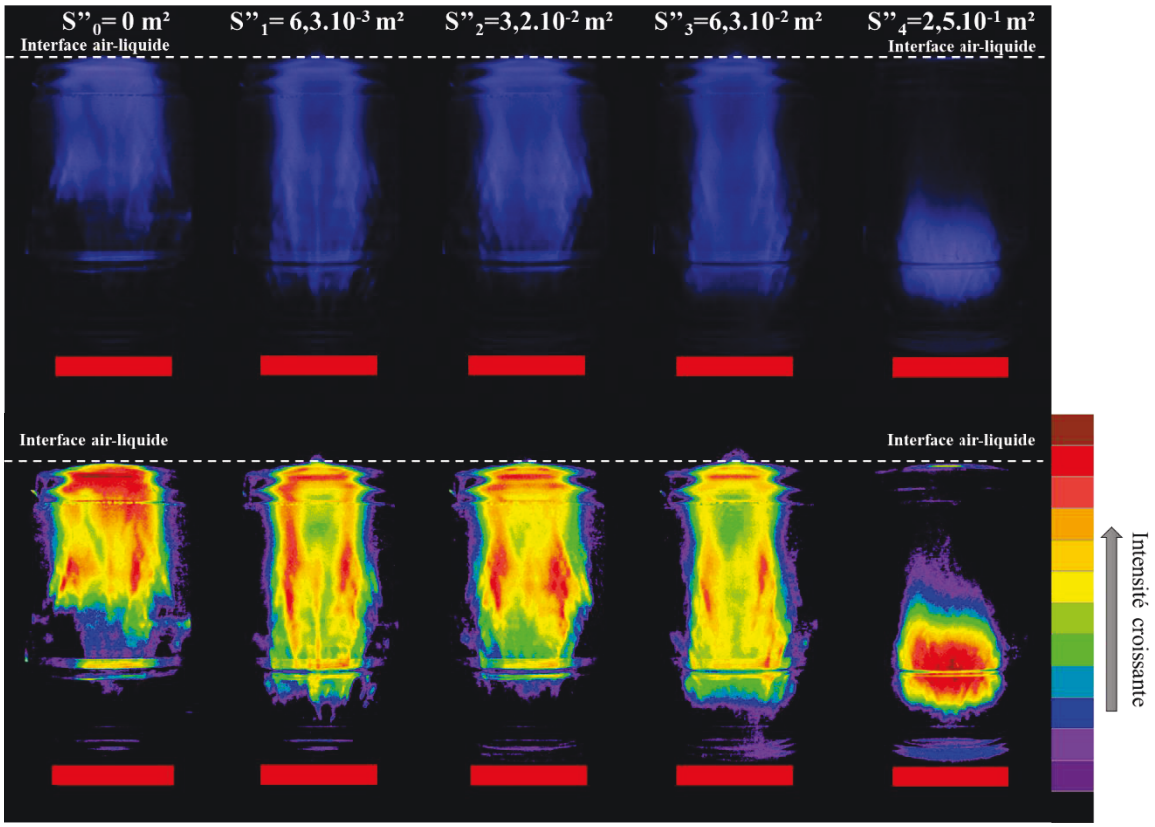


Figure IV-17. Distribution de la sonochimiluminescence en présence des billes de verre de 90-150 µm ([luminol]=1 mM ; pH ≈ 11,5 ; f = 575 kHz ; $P_{US\ calo}$ =51,5 ± 0,5 W ; $V_{réactionnel}$ = 500 mL ; T=20 ± 1 °C)

Cela contredit l'hypothèse de Tuziuti *et al.* selon laquelle la dispersion des solides dans le réacteur est responsable de l'homogénéisation de l'activité, puisque dans notre gamme, les billes 90-150 µm ne sont que partiellement dispersées et une grande fraction sédimente, en particulier dans le cas de la surface développée maximale (S''_4). Malgré une localisation des billes (S''_4) au niveau du transducteur, l'activité lumineuse est encore observable bien loin des particules. Ceci vient ainsi à l'encontre des résultats trouvés par Tuziuti *et al.* lorsque leurs conditions opératoires ont entraîné une localisation des particules au niveau du transducteur ce qui expliquait la limitation de leur sonochimiluminescence à cette zone [54].

Enfin, les résultats correspondant aux billes de 500-800 µm, rapportés sur la **Figure IV-18**, donnent des distributions de sonochimiluminescence similaires à ceux des billes 90-150 µm malgré la différence de l'hydrodynamique (**Figure IV-15**).

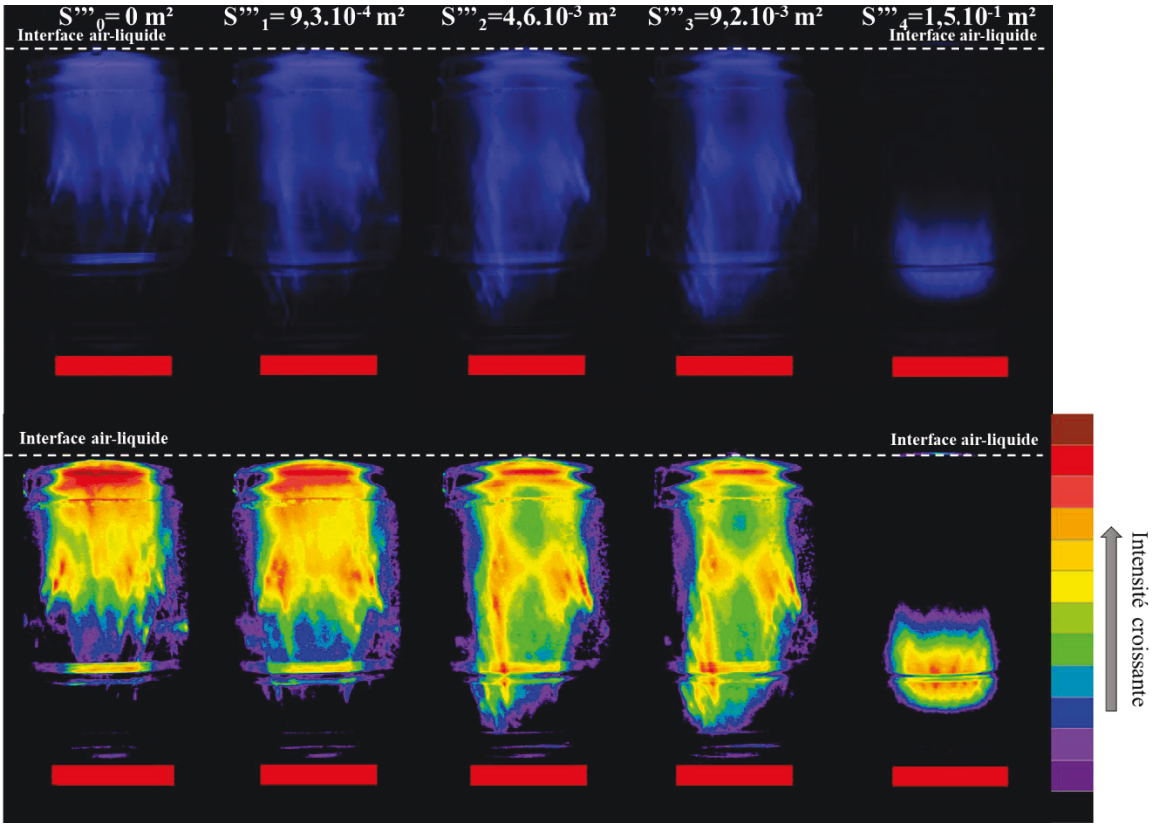


Figure IV-18. Distribution de la sonochimiluminescence en présence des billes de verre de 500-800 µm ([luminol]=1 mM ; pH ≈ 11,5 ; f = 575 kHz ; $P_{US\ calo}$ =51,5 ± 0,5 W ; $V_{réactionnel}$ = 500 mL ; T = 20 ± 1 °C)

Cela laisse présager que la modification de l'hydrodynamique a peu d'effet dans une certaine gamme de surface développée. En effet, quelle que soit l'hydrodynamique du réacteur (**Figure IV-15**), l'ajout de particules dans cette gamme de surface développée conduit à une meilleure répartition de l'activité révélée par la sonochimiluminescence dans tout le volume. L'impact des particules se situe donc dans le volume et révèle sans doute une action sur l'acoustique du système et donc l'émission et la répartition du faisceau des ondes et des bulles de cavitation. Enfin, d'un point de vue de l'intensité de l'activité sonochimique révélée par la SCL, la question reste ouverte et ne peut pas être tranchée au vu de la démarche qualitative présentée. Pour cela dans la prochaine partie, un intérêt particulier sera porté à la quantification de l'intensité lumineuse du luminol sous irradiation ultrasonore. L'estimation de la sonochimiluminescence se fera par traitement d'image à l'aide du logiciel "Fiji".

III.3. Quantification de la sonochimiluminescence par traitement d'image

Dans cette partie, la quantification de la sonochimiluminescence a été réalisée par un traitement numérique des images précédemment discutées. Cette estimation de l'activité lumineuse du luminol sous ultrasons consiste à lui attribuer une intensité apparente de sonochimiluminescence (I_{SCL}). Cette dernière correspond à une valeur moyenne de gris mesurée à l'aide du logiciel de traitement d'image "Fiji". Dans le cas d'une photo en niveau de gris, la valeur moyenne de gris n'est autre que la somme des luminosités moyennes de tous les pixels, contenus dans une fenêtre d'observation prédéfinie, divisée par leur nombre. Pour cela, dans un premier temps, les bords du réacteur sont déterminés à partir de sa photo prise avant l'expérimentation (**Figure IV-19.a**).

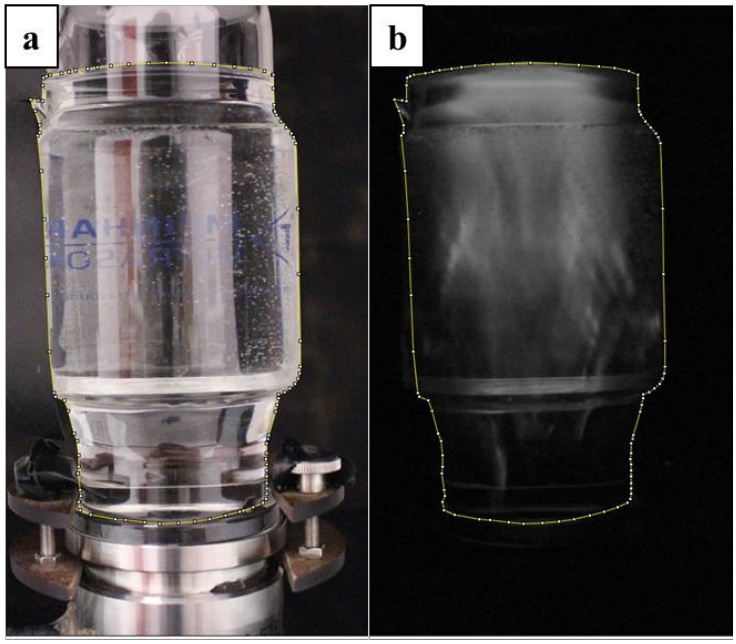


Figure IV-19. Détermination de l'intensité apparente de la sonochimiluminescence ([luminol]=1 mM ; pH ≈ 11,5 ; f = 575 kHz ; $P_{US\ calo}$ = 51,5 ± 0,5 W ; $V_{réactionnel}$ = 500 mL ; T=20 ± 1 °C)

Après l'étape de la délimitation des bords du réacteur, les cliches de sonochimiluminescence sont convertis, dans un deuxième temps, en photos de 8 bit, c'est-à-dire en images en niveau de gris (**Figure IV-19.b**). Enfin, les intensités apparentes sont déterminées, en mesurant les valeurs moyennes de gris à l'aide de l'outil "Measure" de Fiji. Des exemples de I_{SCL} obtenus en milieu homogène, pour trois essais différents réalisés à 575 kHz et 51,5 ± 0,5 W avec un temps d'exposition de 10 s, sont consignés dans le **Tableau IV-4**.

Tableau IV-4. Intensités apparentes de la sonochimiluminescence en milieu homogène estimées numériquement ([luminol]=1 mM ; pH ≈ 11,5 ; f = 575 kHz ; $P_{US\ calo}$ = 51,5 ± 0,5 W ; $V_{réactionnel}$ = 500 mL ; T=20 ± 1 °C)

Numéro de l'essai	1	2	3
Intensités apparentes (I_{SCL0})	50	49	46

En calculant l'écart moyen de ces valeurs d'intensité apparente de la sonochimiluminescence, on obtient une valeur de 1,4 qui traduit la similarité de l'intensité estimée. Cela permet ainsi de valider cette démarche de quantification de la SCL. Néanmoins, il faut savoir que les valeurs de I_{SCL0} estimées ici sont moyennées sur la zone qu'on a préalablement délimitée, ainsi que sur le temps d'exposition (10 s). De plus, contrairement à un capteur photomultiplicateur qui fournirait l'intensité lumineuse réelle, les intensités apparentes de la SCL déterminées n'ont pas de signification physique et correspondent plutôt aux luminosités des pixels qui constituent la photo dont les valeurs sont comprises entre 0 et 255. Ces dernières dépendent par ailleurs du format de la photo prise. Malgré ces inconvénients, la quantification numérique de la SCL est totalement pertinente et donne une intensité moyenne de I_{SCL0} en milieu homogène égale à 48 avec une erreur moyenne de l'ordre de 3 %. Il est donc nécessaire de discuter les résultats issus de cette démarche par rapport à une référence. C'est pourquoi la quantification de l'influence des solides divisés sur la sonochimiluminescence est passée par une normalisation des différentes intensités I_{SCL} obtenues en milieu hétérogène par celles obtenues en milieu homogène. Un exemple de valeurs d'intensité apparente de la sonochimiluminescence en milieu hétérogène simulé par des billes de verre de 8-12 µm est rapporté dans le **Tableau IV-5**, où les différentes I_{SCL} sont confrontées aux vitesses de formation du triiodure ($r(I_3^-)$) obtenues dans les mêmes conditions opératoires de fréquence (575 kHz) et puissance (51,5 ± 0,5 W).

Tableau IV-5. Intensités apparentes de la sonochimiluminescence en présence de billes de verre de 8-12 µm estimées numériquement ([luminol]=1 mM ; pH ≈ 11,5 ; f = 575 kHz ; $P_{US\ calo}$ = 51,5 ± 0,5 W ; $V_{réactionnel}$ = 500 mL ; T=20 ± 1 °C)

S(m²)	I_{SCL}	$r(I_3^-)$ (µM.min^{-1})
0	50	2,3
$6{,}1.10^{-4}$	50	2,2
$4{,}9.10^{-3}$	51	2,2
$2{,}8.10^{-2}$	51	2,2
$8{,}9.10^{-2}$	55	1,7
$2{,}4.10^{-1}$	40	1,55
$4{,}7.10^{-1}$	24	1,44
$9{,}5.10^{-1}$	11	0,28

D'après le **Tableau IV-5**, on note une certaine ressemblance quant à l'évolution de l'intensité apparente de la sonochimiluminescence estimée numériquement et les vitesses de formation du triiodure déterminées expérimentalement. Pour cela les ratios I_{SCL} obtenus pour les différentes granulométries déjà explorées sont comparés à ceux issus de la quantification de l'activité sonochimique par iodométrie (**Figure IV-20**).

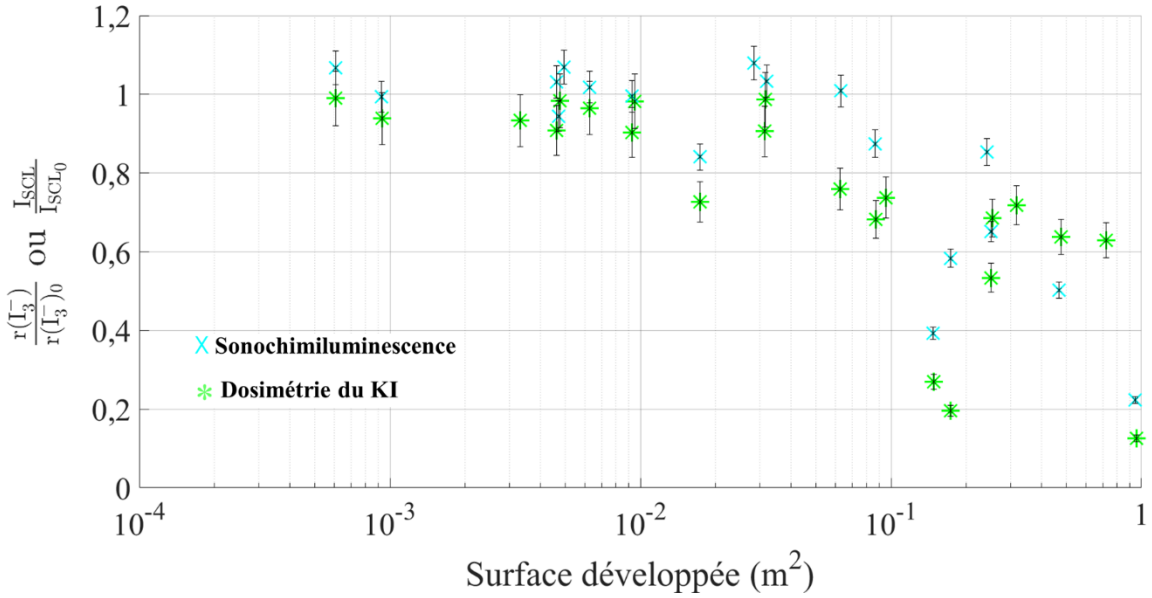


Figure IV-20. Influence des billes de verre sur la sonochimiluminescence déterminée quantitativement par traitement numérique d'image
([luminol]=1 mM ; pH ≈ 11,5 ; f = 575 kHz ; $P_{US\ calo}$ =51,5 ± 0,5 W ; $V_{réactionnel}$ = 500 mL ; T=20 ± 1 °C)

D'après le graphique, les deux ratios, à savoir celui de l'intensité apparente et celui de la vitesse de formation du triiodure, suivent une évolution semblable. Cette similarité valide, dans un premier temps, la démarche entreprise pour quantifier la sonochimiluminescence en milieu hétérogène. Elle constitue ainsi une bonne méthode de prospection de l'activité sonochimique à distance. Dans un deuxième temps, l'évolution de la I_{SCL} en fonction de la surface développée, est une preuve complémentaire qui étaye les résultats obtenus avec les différentes techniques quantitatives déjà employées dans cette recherche.

Au travers de cette étude de la distribution de la sonochimiluminescence en milieu hétérogène, il a été démontré qualitativement que la localisation de l'activité sonochimique au sein d'un réacteur ultrasonore dépend de la surface développée par l'hétérogénéité, où une certaine gamme de surface assure une meilleure distribution de l'activité lumineuse. Ainsi, un ajout de billes de verre permettrait d'envisager une meilleure homogénéité de l'activité sonochimique au sein d'un sonoréacteur et l'élimination des zones mortes. Cependant, au-delà d'un certain seuil de surface critique qui dépend de la granulométrie, la distribution de l'activité sonochimique change et l'intensité lumineuse est fortement atténuée. Cette baisse est induite

principalement par la perturbation du champ acoustique qui influence la formation d'ondes stationnaires. Par ailleurs, les résultats issus de l'étude quantitative de la sonochimi-luminescence par traitement d'image sont similaires à ceux obtenus lors de la mesure de l'activité sonochimique par iodométrie. Ceci a permis ainsi de corroborer les résultats obtenus avec les techniques de dosimétries et de valider cette démarche comme une méthode de quantification à distance de l'activité sonochimique.

Conclusion

Ce chapitre avait pour objectif principal de répondre à certaines questions en lien avec l'activité sonochimique en milieu hétérogène, à savoir les particules influencent-elles la production des différentes espèces oxydantes, cet impact est-il ressenti de la même manière selon la localisation par rapport à une bulle de cavitation active et ces solides modifient-ils la distribution spatiale de la cavitation ?

Pour répondre à ces interrogations, deux techniques dosimétriques basées sur la quantification d'espèces oxydantes différentes ont été employées dans un premier temps. Dans un deuxième temps, l'activité sonochimique a été sondée à proximité des bulles de cavitation à l'aide d'un indicateur chimique spécialement choisi à cet effet. Enfin, l'influence des particules sur la distribution spatiale de la cavitation active a nécessité l'utilisation de la sonochimiluminescence du luminol couplée à un traitement numérique d'images par le logiciel Fiji.

Au premier abord, les résultats issus de la dosimétrie de Fricke et de celle de l'acide téréphtalique montrent une certaine similarité, en matière d'évolution du rapport des vitesses en fonction de la surface développée, que les résultats issus de l'iodométrie. Cela permet ainsi de valider les tendances précédemment rapportées dans le chapitre 3. La comparaison des rapports de vitesses de la dosimétrie de Fricke et celle de l'acide téréphtalique a par ailleurs révélé l'existence d'une modification dans les espèces oxydantes formées en milieu hétérogène, simulé par des billes de verre qui favorisaient la production du ***peroxyde d'hydrogène*** *(H_2O_2) aux dépens des* ***radicaux hydroxyles*** *($^{\bullet}OH$). Ce changement dans la proportion d'espèces actives serait induit par l'implosion asymétrique des bulles de cavitation qui crée des conditions propices à la production du peroxyde d'hydrogène. Cette modification peut aussi être la conséquence d'une interaction entre les radicaux, principalement les radicaux $^{\bullet}OH$ et la silice contenue dans les billes de verre qui faciliterait leur recombinaison en peroxyde d'hydrogène.*

Après avoir choisi et validé le diméthylphénol comme indicateur chimique de l'activité sonochimique à l'interface des bulles de cavitation, sa dégradation en milieu hétérogène a démontré que la diminution de l'activité sonochimique en présence de particules est perçue de la même manière ***à proximité de la bulle*** *de cavitation qu'****au cœur de la solution*** *irradiée. De plus, la modification de l'hydrodynamique du réacteur, en passant d'un système parfaitement*

agité en présence des billes 8-12 µm à un système partiellement dispersé en présence des billes 90-150 µm, contrairement à l'iodométrie, semble ne pas affecter la valeur du seuil critique de chute de l'activité sonochimique. Cela laisse présager que l'influence des solides divisés sur l'activité chimique des ultrasons aura lieu au sein de la solution, loin des bulles ce qui explique le faible impact des particules sur la voie de pyrolyse.

Enfin, l'étude qualitative de la distribution de la ***sonochimiluminescence*** *par le luminol en milieu hétérogène a dévoilé une dépendance de la localisation de l'activité sonochimique vis-à-vis de la surface développée, où la SCL est mieux répartie à faible surface développée. Néanmoins, cette homogénéisation de l'activité lumineuse s'accompagne d'une perte des zones de forte intensité localisées en milieu homogène au niveau de l'interface air-liquide. Cette amélioration de la distribution de la SCL a été également observée pour d'autres granulométries dont les hydrodynamiques étaient différentes. Au-delà d'un certain seuil de surface, la zone d'activité sonochimique se réduit et finit par disparaître. Cette diminution est principalement causée par la perturbation du champ acoustique qui impacte la formation d'ondes stationnaires. Quant à l'étude quantitative de la SCL, elle a permis de valider la démarche d'estimation de l'intensité de la sonochimiluminescence par traitement numérique d'image d'un côté. De l'autre, les résultats qui en découlent ont constitué une preuve en plus des tendances déjà observées avec les autres techniques quantitatives employées dans ce travail.*

Références bibliographiques

[1] T.J. Mason, Advances in sonochemistry. . Volume 5, 1999 Volume 5, 1999, Jai Press LTD, Greenwich, Connecticut, 1999.

[2] Y. Iida, K. Yasui, T. Tuziuti, M. Sivakumar, Sonochemistry and its dosimetry, Microchemical Journal. 80 (2005) 159–164. https://doi.org/10.1016/j.microc.2004.07.016.

[3] G.J. Price, E.J. Lenz, The use of dosimeters to measure radical production in aqueous sonochemical systems, Ultrasonics. 31 (1993) 451–456. https://doi.org/10.1016/0041-624X(93)90055-5.

[4] A.K. Jana, S.N. Chatterjee, Estimation of hydroxyl free radicals produced by ultrasound in Fricke solution used as a chemical dosimeter, Ultrasonics Sonochemistry. 2 (1995) S87–S91. https://doi.org/10.1016/1350-4177(95)00025-2.

[5] S. Merouani, O. Hamdaoui, F. Saoudi, M. Chiha, Influence of experimental parameters on sonochemistry dosimetries: KI oxidation, Fricke reaction and H2O2 production, Journal of Hazardous Materials. 178 (2010) 1007–1014. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.02.039.

[6] G.J. Price, D.J. Norris, P.J. West, Polymerization of methyl methacrylate initiated by ultrasound, Macromolecules. 25 (1992) 6447–6454. https://doi.org/10.1021/ma00050a010.

[7] S. Koda, T. Kimura, T. Kondo, H. Mitome, A standard method to calibrate sonochemical efficiency of an individual reaction system, Ultrasonics Sonochemistry. 10 (2003) 149–156. https://doi.org/10.1016/S1350-4177(03)00084-1.

[8] H. Sekiguchi, Y. Saita, Effect of Alumina Particles on Sonolysis Degradation of Chlorobenzene in Aqueous Solution, J. Chem. Eng. Japan / JCEJ. 34 (2001) 1045–1048. https://doi.org/10.1252/jcej.34.1045.

[9] Y. Lu, N. Riyanto, L.K. Weavers, Sonolysis of synthetic sediment particles: particle characteristics affecting particle dissolution and size reduction, Ultrasonics Sonochemistry. 9 (2002) 181–188. https://doi.org/10.1016/S1350-4177(02)00076-7.

[10] T. Tuziuti, K. Yasui, Y. Iida, H. Taoda, S. Koda, Effect of particle addition on sonochemical reaction, Ultrasonics. 42 (2004) 597–601. https://doi.org/10.1016/j.ultras.2004.01.082.

[11] N. Miyoshi, Enhancement of sonochemical reaction by particle addition, in: AIP, 2005: pp. 81–83. https://doi.org/10.1063/1.1901605.

[12] D. Stoian, N. Eshtiaghi, J. Wu, R. Parthasarathy, Intensification of sonochemical reactions in solid-liquid systems under fully suspended condition, Chemical Engineering and Processing: Process Intensification. 123 (2018) 34–44. https://doi.org/10.1016/j.cep.2017.10.025.

[13] K. Yasui, T. Tuziuti, T. Kozuka, A. Towata, Y. Iida, Relationship between the bubble temperature and main oxidant created inside an air bubble under ultrasound, The Journal of Chemical Physics. 127 (2007) 154502. https://doi.org/10.1063/1.2790420.

[14] J.R. Allegra, S.A. Hawley, Attenuation of Sound in Suspensions and Emulsions: Theory and Experiments, The Journal of the Acoustical Society of America. 51 (1972) 1545–1564. https://doi.org/10.1121/1.1912999.

[15] R.E. Challis, V.J. Pinfield, Ultrasonic wave propagation in concentrated slurries – The modelling problem, Ultrasonics. 54 (2014) 1737–1744. https://doi.org/10.1016/j.ultras.2014.04.003.

[16] S. Huang, A. Ihara, H. Watanabe, H. Hashimoto, Effects of Solid Particle Properties on Cavitation Erosion in Solid-Water Mixtures, Journal of Fluids Engineering. 118 (1996) 749–755. https://doi.org/10.1115/1.2835505.

[17] C. Cairós, R. Mettin, Simultaneous High-Speed Recording of Sonoluminescence and Bubble Dynamics in Multibubble Fields, Phys. Rev. Lett. 118 (2017) 064301. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.118.064301.

[18] O. Supponen, D. Obreschkow, P. Kobel, M. Farhat, Luminescence from cavitation bubbles deformed in uniform pressure gradients, Phys. Rev. E. 96 (2017) 033114. https://doi.org/10.1103/PhysRevE.96.033114.
[19] Y. Lu, L.K. Weavers, Sonochemical Desorption and Destruction of 4-Chlorobiphenyl from Synthetic Sediments, Environ. Sci. Technol. 36 (2002) 232–237. https://doi.org/10.1021/es010641+.
[20] T.J. Mason, J.P. Lorimer, D.M. Bates, Y. Zhao, Dosimetry in sonochemistry: the use of aqueous terephthalate ion as a fluorescence monitor, Ultrasonics Sonochemistry. 1 (1994) S91–S95. https://doi.org/10.1016/1350-4177(94)90004-3.
[21] G. Mark, A. Tauber, R. Laupert, H.-P. Schuchmann, D. Schulz, A. Mues, C. von Sonntag, OH-radical formation by ultrasound in aqueous solution – Part II: Terephthalate and Fricke dosimetry and the influence of various conditions on the sonolytic yield, Ultrasonics Sonochemistry. 5 (1998) 41–52. https://doi.org/10.1016/S1350-4177(98)00012-1.
[22] A. Shanei, M.M. Shanei, Effect of gold nanoparticle size on acoustic cavitation using chemical dosimetry method, Ultrasonics Sonochemistry. 34 (2017) 45–50. https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.05.010.
[23] H. Juretic, M. Montalbo-Lomboy, J. (Hans) van Leeuwen, W.J. Cooper, D. Grewell, Hydroxyl radical formation in batch and continuous flow ultrasonic systems, Ultrasonics Sonochemistry. 22 (2015) 600–606. https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2014.07.003.
[24] K.O. Badmus, J.O. Tijani, C.P. Eze, O.O. Fatoba, L.F. Petrik, Quantification of Radicals Generated in a Sonicator, Anal. Bioanal. Chem. Res. 3 (2016) 139–147.
[25] R. Konecny, Reactivity of Hydroxyl Radicals on Hydroxylated Quartz Surface. 1. Cluster Model Calculations, J. Phys. Chem. B. 105 (2001) 6221–6226. https://doi.org/10.1021/jp010752v.
[26] N. Her, J.-S. Park, Y. Yoon, Sonochemical enhancement of hydrogen peroxide production by inert glass beads and TiO2-coated glass beads in water, Chemical Engineering Journal. 166 (2011) 184–190. https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.10.059.
[27] V. Castranova, W.H. Pailes, N.S. Dalai, P.R. Miles, L. Bowman, V. Vallyathan, D. Pack, K.C. Weber, A. Hubbs, D. Schwegler-Berry, J. Xiang, R. Dey, J. Blackford, J.Y.C. Ma, M. Barger, D.A. Shoemaker, J.R. Pretty, D.M. Ramsey, J.L. McLaurin, A. Khan, P.A. Baron, C.P. Childress, L.E. Stettler, A.W. Teass, Enhanced Pulmonary Response to the Inhalation of Freshly Fractured Silica as Compared with Aged Dust Exposure, Applied Occupational and Environmental Hygiene. 11 (1996) 937–941. https://doi.org/10.1080/1047322X.1996.10389993.
[28] V. Vallyathan, X. Shi, N.S. Dalal, W. Irr, V. Castranova, Generation of Free Radicals from Freshly Fractured Silica Dust: Potential Role in Acute Silica-induced Lung Injury, Am Rev Respir Dis. 138 (1988) 1213–1219. https://doi.org/10.1164/ajrccm/138.5.1213.
[29] B.E. Noltingk, E.A. Neppiras, Cavitation produced by Ultrasonics, Proc. Phys. Soc. B. 63 (1950) 674–685. https://doi.org/10.1088/0370-1301/63/9/305.
[30] E.B. Flint, K.S. Suslick, The temperature of cavitation, Science. 253 (1991) 1397–1399.
[31] K.S. Suslick, The chemical effects of ultrasound, Scientific American. 260 (1989) 80–87.
[32] B.G. Pollet, M. Ashokkumar, Introduction to ultrasound, sonochemistry and sonoelectrochemistry, 2019.
[33] K.S. Suslick, D.A. Hammerton, R.E. Cline, Sonochemical hot spot, J. Am. Chem. Soc. 108 (1986) 5641–5642. https://doi.org/10.1021/ja00278a055.
[34] Pankaj, M. Ashokkumar, eds., Theoretical and Experimental Sonochemistry Involving Inorganic Systems, Springer Netherlands, Dordrecht, 2011. https://doi.org/10.1007/978-90-481-3887-6.

[35] F. Grieser, ed., Sonochemistry and the acoustic bubble, Elsevier, Amsterdam ; Boston, 2015.
[36] C. Petrier, M.-F. Lamy, A. Francony, A. Benahcene, B. David, V. Renaudin, N. Gondrexon, Sonochemical Degradation of Phenol in Dilute Aqueous Solutions: Comparison of the Reaction Rates at 20 and 487 kHz, The Journal of Physical Chemistry. 98 (1994) 10514–10520. https://doi.org/10.1021/j100092a021.
[37] C. Pétrier, A. Francony, Ultrasonic waste-water treatment: incidence of ultrasonic frequency on the rate of phenol and carbon tetrachloride degradation, Ultrasonics Sonochemistry. 4 (1997) 295–300. https://doi.org/10.1016/S1350-4177(97)00036-9.
[38] S. Preis, S. Kamenev, J. Kallas, R. Munter, Advanced Oxidation Processes Against Phenolic Compounds, Ozone Science & Engineering. 95 (1995) 00–00.
[39] N. Serpone, R. Terzian, H. Hidaka, E. Pelizzetti, Ultrasonic Induced Dehalogenation and Oxidation of 2-, 3-, and 4-Chlorophenol in Air-Equilibrated Aqueous Media. Similarities with Irradiated Semiconductor Particulates, J. Phys. Chem. 98 (1994) 2634–2640. https://doi.org/10.1021/j100061a021.
[40] D. H. Bremner, A. E. Burgess, R. Chand, The Chemistry of Ultrasonic Degradation of Organic Compounds, COC. 15 (2011) 168–177. https://doi.org/10.2174/138527211793979862.
[41] J.D. Seymour, R.B. Gupta, Oxidation of Aqueous Pollutants Using Ultrasound: Salt-Induced Enhancement, Ind. Eng. Chem. Res. 36 (1997) 3453–3457. https://doi.org/10.1021/ie970069o.
[42] R.J. Wood, C. Vévert, J. Lee, M.J. Bussemaker, Flow effects on phenol degradation and sonoluminescence at different ultrasonic frequencies, Ultrasonics Sonochemistry. 63 (2020) 104892. https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2019.104892.
[43] M. Trapido, Y. Veressinina, R. Munter, Advanced Oxidation Processes for Degradation of 2,4-Dichlo- and 2,4-Dimethylphenol, Journal of Environmental Engineering. 124 (1998) 690–694. https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(1998)124:8(690).
[44] R. Ikeda, J. Sugihara, H. Uyama, S. Kobayashi, Enzymatic Oxidative Polymerization of 2,6-Dimethylphenol, Macromolecules. 29 (1996) 8702–8705. https://doi.org/10.1021/ma961055h.
[45] P. Mazellier, M. Bolte, Iron(III) promoted degradation of 2,6-dimethylphenol in aqueous solution, Chemosphere. 35 (1997) 2181–2192. https://doi.org/10.1016/S0045-6535(97)00296-8.
[46] F. Soori, A. Nezamzadeh-Ejhieh, Synergistic effects of copper oxide-zeolite nanoparticles composite on photocatalytic degradation of 2,6-dimethylphenol aqueous solution, Journal of Molecular Liquids. 255 (2018) 250–256. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.01.169.
[47] S. Dalhatou, S. Laminsi, C. Pétrier, S. Baup, Competition in sonochemical degradation of Naphthol Blue Black: Presence of an organic (nonylphenol) and a mineral (bicarbonate ions) matrix, Journal of Environmental Chemical Engineering. 7 (2019) 102819. https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.102819.
[48] V. Renaudin, N. Gondrexon, P. Boldo, C. Pétrier, A. Bernis, Y. Gonthier, Method for determining the chemically active zones in a high-frequency ultrasonic reactor, Ultrasonics Sonochemistry. 1 (1994) S81–S85. https://doi.org/10.1016/1350-4177(94)90002-7.
[49] T.J. Tiong, T. Chandesa, Y.H. Yap, Comparison of sonochemiluminescence images using image analysis techniques and identification of acoustic pressure fields via simulation, Ultrasonics Sonochemistry. 36 (2017) 78–87. https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.11.003.
[50] A. Brotchie, J. Schneider, R. Pflieger, D. Shchukin, H. Möhwald, Sonochemiluminescence from a Single Cavitation Bubble in Water, Chemistry – A European Journal. 18 (2012) 11201–11204. https://doi.org/10.1002/chem.201200340.

[51] D. Fernandez Rivas, M. Ashokkumar, T. Leong, K. Yasui, T. Tuziuti, S. Kentish, D. Lohse, H.J.G.E. Gardeniers, Sonoluminescence and sonochemiluminescence from a microreactor, Ultrasonics Sonochemistry. 19 (2012) 1252–1259.
https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2012.04.008.
[52] L. Hallez, F. Touyeras, J.-Y. Hihn, J. Klima, J.-L. Guey, M. Spajer, Y. Bailly, Characterization of HIFU transducers designed for sonochemistry application: Cavitation distribution and quantification, Ultrasonics. 50 (2010) 310–317.
https://doi.org/10.1016/j.ultras.2009.09.011.
[53] Y. Asakura, T. Nishida, T. Matsuoka, S. Koda, Effects of ultrasonic frequency and liquid height on sonochemical efficiency of large-scale sonochemical reactors, Ultrasonics Sonochemistry. 15 (2008) 244–250.
https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2007.03.012.
[54] T. Tuziuti, K. Yasui, T. Kozuka, A. Towata, Y. Iida, Suppression of Sonochemiluminescence Reduction at High Acoustic Amplitudes by the Addition of Particles, J. Phys. Chem. A. 111 (2007) 12093–12098.
https://doi.org/10.1021/jp077319r.
[55] T. Tuziuti, K. Yasui, T. Kozuka, A. Towata, Influence of Liquid-Surface Vibration on Sonochemiluminescence Intensity, J. Phys. Chem. A. 114 (2010) 7321–7325.
https://doi.org/10.1021/jp101638c.
[56] Y. Son, D. Lee, W. Lee, J. Park, W. Hyoung Lee, M. Ashokkumar, Cavitational activity in heterogeneous systems containing fine particles, Ultrasonics Sonochemistry. 58 (2019) 104599.
https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2019.05.016.
[57] M. Ashokkumar, J. Lee, Y. Iida, K. Yasui, T. Kozuka, T. Tuziuti, A. Towata, Spatial Distribution of Acoustic Cavitation Bubbles at Different Ultrasound Frequencies, ChemPhysChem. 11 (2010) 1680–1684.
https://doi.org/10.1002/cphc.200901037.

Conclusion générale et perspectives

Ce travail s'inscrit dans le cadre de la recherche sur l'intensification de procédés en milieu hétérogène via l'utilisation des ultrasons de puissance. Ces travaux de thèse ont porté sur l'étude de l'influence d'une hétérogénéité simulée du milieu sur l'activité ultrasonore.

L'objectif principal était d'appréhender l'impact d'un milieu dispersé caractérisé par des tailles d'objets, qui prennent en compte deux grandeurs caractéristiques des ultrasons à savoir leur longueur d'onde (1,4 - 75 mm) et la taille des bulles de cavitation (3 - 150 µm), sur l'activité sonochimique à basse (20 kHz) et haute fréquence (376 - 1 135 kHz). Pour cela, des billes de verre de différents diamètres (allant de 8 µm à 6 mm) et de différentes concentrations (allant de $3{,}2.10^{-3}$ à 80 $g.L^{-1}$) ont été employées.

La revue bibliographique a révélé que les ultrasons sont des puissants outils d'optimisation et d'intensification des procédés chimiques en milieu homogène, mais également en milieu hétérogène. Elle a aussi mis en exergue le faible nombre d'études disponibles sur l'influence des solides divisés sur l'activité ultrasonore et la difficulté d'établir une comparaison entre elles, du fait qu'elles sont souvent réalisées dans des conditions opératoires très différentes (fréquence, puissance, volume du réacteur, nature des particules, taille, concentration, etc). Ces différents travaux font néanmoins état de deux types interactions, onde-matière et bulle-matière, induits par l'hétérogénéité du milieu et qui agissent principalement de la même manière sur l'activité ultrasonore. Il est ainsi difficile de les étudier de façon séparée afin de discrétiser leur impact respectif dans la mesure où ces deux mécanismes sont interdépendants. Cette revue a par ailleurs été l'occasion de sélectionner les techniques adéquates à la caractérisation physico-chimique de l'activité ultrasonore. Ces méthodes sont détaillées dans le chapitre 2 qui recense entre autres les différents matériels employés afin de mener à bien cette étude.

Les résultats issus de la caractérisation de l'activité sonochimique en milieu homogène ont permis en premier lieu de valider les méthodes préalablement sélectionnées, en les confrontant aux résultats rapportés dans la littérature. Ces résultats ont aussi mis en évidence l'existence d'un optimum de fréquence à 575 kHz pour l'activité sonochimique mesurée par iodométrie avec une puissance ultrasonore de 51,5 ± 0,5 W. La valeur de cet optimum serait influencée par le type de gaz dissous.

La caractérisation de l'activité ultrasonore en milieu hétérogène simulé par l'ajout de billes de verre, a donné, quant à elle, des résultats opposés. En effet, bien que la puissance ultrasonore mesurée par calorimétrie ne soit pas impactée par la présence des billes, la caractérisation chimique des ultrasons par les différentes techniques dosimétriques a montré une dépendance vis-à-vis des solides divisés. En adoptant la surface développée par les billes de verre comme critère d'appréciation de l'hétérogénéité, une similarité de l'évolution de l'activité sonochimique a été observée pour les trois techniques dosimétriques, à savoir l'iodométrie, la dosimétrie de Fricke et celle de l'acide téréphtalique. En considérant ainsi ce critère, quelle que soit la dosimétrie, l'activité sonochimique est restée stable pour une faible surface développée, puis a chuté fortement au-delà d'une certaine valeur de cette surface. Cette diminution serait la conséquence de deux types d'interactions difficilement dissociables, l'interaction onde-matière traduite par une atténuation et une diffraction de l'onde acoustique, et l'interaction bulle-matière qui serait responsable d'une perte d'efficacité des bulles de cavitation. D'après les résultats de la dégradation du diméthylphénol, cette perturbation de l'activité chimique des ultrasons en présence de particules serait perçue de la même manière à proximité de la bulle de cavitation qu'au cœur de la solution irradiée. La comparaison des rapports de vitesses de la dosimétrie de Fricke et celle de l'acide téréphtalique a révélé l'existence d'une modification dans la formation des espèces oxydantes avec une production plus importante de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) aux dépens des radicaux hydroxyles ($^{\bullet}OH$).

Par ailleurs, les résultats de la caractérisation physique en milieu hétérogène par calorimétrie ont permis d'illustrer les limites de cette technique dans un tel milieu. Pour cela, il a été préconisé soit d'estimer la puissance ultrasonore dédiée à la chimie en combinant les différents résultats issus de la caractérisation de l'activité ultrasonore dans les deux types de milieux, soit de déterminer la puissance ultrasonore à l'aide de la technique de mesure de la force de radiation, dont les résultats corroborent ceux de la caractérisation chimique. Cette dernière technique serait donc une alternative facile à mettre en œuvre qui permettrait de prédire les possibles performances des sonoréacteurs contenant des solides divisés.

Enfin, la distribution de la sonochimiluminescence (SCL) étudiée qualitativement par irradiation d'une solution de luminol en milieu hétérogène a montré une meilleure homogénéisation de l'activité lumineuse à faible surface développée. Néanmoins, cette homogénéité de la SCL s'accompagne d'une perte des zones de forte intensité localisées, visibles en milieu homogène au niveau de l'interface air-liquide. Comme pour le cas des techniques dosimétriques, au-delà d'un certain seuil de surface, la zone d'activité lumineuse se

réduit progressivement et finit par disparaitre. Quant à l'étude quantitative de la SCL par traitement d'image, les résultats qui en découlent ont montré une certaine similarité avec ceux obtenus par iodométrie en terme d'évolution de ratios par rapport à la surface développée de particules. Ceci a ainsi permis de valider la démarche proposée pour chiffrer la SCL comme une méthode de quantification à distance de l'activité sonochimique.

Deux axes de recherches s'imposent comme suite naturelle à ces travaux de thèse. Le premier concerne l'emploi d'autres types de solides divisés. Le choix de ces derniers se fera en fonction de leur impédance, leur masse volumique et leur morphologie. En effet, l'utilisation de particules d'impédance différente avec une même morphologie, par exemple des billes de téflon ou d'oxyde de cuivre, permettra de mieux comprendre l'interaction onde-matière responsable de l'absorption et la diffraction des ultrasons. Les solides de masse volumique différente renseigneront, quant à eux, sur l'impact d'un changement de l'hydrodynamique des billes sur le phénomène de cavitation. Cela nécessitera par ailleurs l'emploi des techniques de visualisation optique comme la PIV (Vélocimétrie par Image de Particules). Cette dernière constituera un bon moyen pour visualiser la cavitation asymétrique, responsable de la propulsion des particules. Enfin, les particules poreuses et/ou de forme différente donneront du crédit au choix de la surface développée comme grandeur caractéristique de l'hétérogénéité. En outre, elles permettraient de trancher sur le rôle potentiel de sites de nucléation joué par ces solides lors de la cavitation.

Le deuxième axe concernera l'étude locale de la cavitation afin de découpler les mécanismes responsables de la perturbation de l'activité sonochimique. Pour cela, il faudrait coupler la cartographie par la sonochimiluminescence à la mesure de la pression acoustique. Cette mesure nécessitera l'emploi d'hydrophone dont les résultats renseigneraient sur l'éventuelle perte de l'énergie due à l'implosion asymétrique.

Résumé

Dans le cadre de l'intensification et de l'amélioration de procédés en milieu hétérogène, les ultrasons de puissance sont considérés comme une technologie de choix. Toutefois, la question reste posée de savoir comment est impactée l'activité ultrasonore dans un tel milieu. C'est dans cette optique que s'inscrivent ces travaux de thèse qui portent sur l'étude de l'influence d'un ajout de billes de verre (de 8-12 µm à 6 mm, pour des concentrations de 3.10^{-3} à 80 $g.L^{-1}$) sur l'activité ultrasonore à basse (20 kHz) et haute fréquence (de 376 à 1135 kHz) au sein d'un même réacteur.

La caractérisation de l'activité sonochimique par iodométrie en milieu homogène a révélé l'existence d'un optimum de fréquence à 575 kHz pour une puissance ultrasonore de 51,5 ± 0,5 W. En milieu hétérogène, la caractérisation de l'activité ultrasonore a donné des résultats opposés. D'une part, la puissance ultrasonore mesurée par calorimétrie n'a pas été impactée par la présence des particules, ce qui a permis d'illustrer les limites de cette technique en milieu hétérogène. D'autre part, quelle que soit la technique dosimétrique employée (iodométrie, dosimétrie de Fricke, oxydation de l'acide téréphtalate), l'activité sonochimique a montré sa dépendance vis-à-vis de la surface développée par les billes. Cette dépendance serait imputée à deux types d'interactions (onde-matière et bulle-matière) responsables de l'atténuation des ultrasons et de la modification de l'implosion des bulles de cavitation. La comparaison de ces résultats a aussi révélé l'existence d'une modification dans la formation des espèces oxydantes avec une production plus importante de peroxyde d'hydrogène aux dépens des radicaux hydroxyles. Les résultats de la dégradation du diméthylphénol ont, par ailleurs, démontré que la perturbation de l'activité sonochimique en présence de particules a été perçue de la même manière à proximité de la bulle de cavitation et au cœur de la solution irradiée.

Par ailleurs, en milieu hétérogène, la caractérisation de l'activité physique basée sur la pression de radiation suit une tendance similaire à l'activité sonochimique. Cela la rend ainsi plus adéquate à l'appréciation de l'activité ultrasonore dans un tel milieu.

Enfin, pour la cartographie mesurée par sonochimiluminescence, les résultats ont montré l'existence d'une gamme de surface développée susceptible d'homogénéiser l'activité ultrasonore. Cette homogénéisation, induite par une modification du champ acoustique, s'accompagne néanmoins d'une perte des zones de forte intensité.

Abstract

In the framework of processes intensification in a heterogeneous media, power ultrasound is a promising technology. However, the question remains to know how the ultrasound activity would be impacted in such a media. So the aim of the present thesis was to study the influence of a glass beads (8-12 µm to 6 mm, at 3.10^{-3} à 80 $g.L^{-1}$ concentrations) on the ultrasound activity at low (20 kHz) and high frequency (376 – 1 135 kHz) within the same reactor.

In a homogeneous medium, the characterization of the sonochemical activity by iodometry revealed an optimum of frequency at 575 kHz for an ultrasonic power of 51.5 ± 0.5 W. In a heterogeneous medium, the characterization of the ultrasonic activity gave opposite results. On the one hand, the ultrasonic power measured by calorimetry was not impacted by the presence of particles. This illustrated the limits of this physical characterization technique in such a media.

On the other hand, for all the dosimetry techniques (iodometry, Fricke method, terephthalic acid oxidation), the chemical characterization of the ultrasound showed its dependence with the developed area by the glass beads. This behaviour is due to a tow kind of interactions (wave-particle and bubble-particle) responsible for ultrasound attenuation and cavitation bubble collapse modification. Also, the comparison of these results revealed a change in the radical species formation. The results of the degradation of dimethylphenol showed the dependence of the sonochemical activity are the same near the cavitation bubble as in the bulk solution.

Moreover, the measure of the physical activity based on radiation pressure follows a similar trend as the sonochemical activity. So this method is advised in a heterogeneous media.

Finally, the results of cartography obtained by sonochemiluminescence showed a uniform spatial distribution for a specific developed surface range. Nevertheless, this homogenization, which is induced by a modification of the acoustic field, is counterbalanced by a loss of high-intensity areas.