

TABLE DES MATIERES

Liste des Figures	1
Liste des Tableaux	4
Nomenclature	5
INTRODUCTION	6
Références bibliographiques	9

CHAPITRE I

SIMULATION PAR ORDINATEUR DES REACTIONS CHIMIQUES SE DEROULANT DANS UNE BULLE DE CAVITATION ACOUSTIQUE : DEPENDANCE DE LA PRODUCTION DES RADICAUX LIBRES AUX CONDITIONS OPERATOIRES

Introduction	11
I.1 Modèle	13
I.1.1. Modèle de la dynamique	13
I.1.2. Modèle de la cinétique chimique	17
I.1.3. Procédure de la simulation numérique	19
I.2. Résultats et discussion	20
I.2.1. Dynamique de la bulle	20
I.2.2. Production des oxydants	23
I.2.3. Analyse chimique	24
I.2.4. Effet de l'amplitude acoustique	25
I.2.5. Effet de la pression statique	28
I.2.6. Effet de la température du liquide	32
Conclusion	38
Références bibliographiques	39

CHAPITRE II

EFFETS DE LA FREQUENCE ULTRASONORE ET DE L'AMPLITUDE ACOUSTIQUE SUR LA TAILLE DES BULLES SONOCHIMIQUEMENT ACTIVES : ETUDE THEORIQUE

Introduction	45
II.1 Modèle	47
II.2. Résultats et discussion	47
II.2.1. Effet du rayon ambiant sur la production des oxydants	47
II.2.2. Effet de la fréquence ultrasonore sur la taille des bulles actives	51

II.2.3. Effet de l'amplitude acoustique sur la taille des bulles actives	54
Conclusion	57
Références bibliographiques	58

CHAPITRE III

ESTIMATION THEORIQUE DE LA TEMPERATURE ET LA PRESSION A L'INTERIEUR D'UNE BULLE DE CAVITATION ACOUSTIQUE

Introduction	62
III.1. Modèle	64
III.2. Résultats et discussion	64
III.2.1. Température et pression optimales pour la production des radicaux $\cdot\text{OH}$	66
Conclusion	72
Références bibliographiques	73

CHAPITRE IV

ANALYSE ENERGETIQUE D'UNE BULLE DE CAVITATION ACOUSTIQUE : RELATION ENTRE L'ENERGIE DE LA BULLE ET LES PARAMETRES SONOCHIMIQUES

Introduction	76
IV.1. Modèle	78
IV.2. Résultats et discussion	80
IV.2.1. Dynamique de la bulle et analyse énergétique	81
IV.2.2. Effet de l'amplitude acoustique	81
IV.2.3. Effet de la fréquence ultrasonore	85
IV.2.4. Effet de la pression statique	87
IV.2.5. Effet de la température du liquide	89
Conclusion	90
Références bibliographiques	92

CONCLUSION GENERALE	95
----------------------------	-----------

ANNEXES	97
----------------	-----------

Dérivation de l'équation de la dynamique de la bulle (Equation de Keller-Miksis)	97
Publication 1	99
Publication 2	116
Publication 3	121
Publication 4	128

LISTE DES FIGURES

INTRODUCTION

Figure 1 : Températures maximales atteintes lors de l'implosion d'une bulle acoustique estimées expérimentalement au cours des dernières années.

CHAPITRE I

Figure I.1 : Variation du rayon de la bulle en fonction du temps pour un cycle acoustique.

Figure I.2 : Variations du rayon de la bulle et la température de l'implosion **(a)** et la pression de l'implosion et la masse volumique du gaz à l'intérieur de la bulle **(b)** en fonction du temps autour de la fin de l'implosion.

Figure I.3 : Variation des nombres de moles de toutes les espèces chimiques présentes dans la bulle en fonction du temps autour de la fin de l'implosion.

Figure I.4 : Production par implosion pour chaque espèce oxydante créée dans la bulle en fonction de l'amplitude acoustique.

Figure I.5 : Taux d'expansion (R_{max}/R_0), taux de compression (R_{max}/R_{min}), fraction de la vapeur d'eau piégée à l'implosion et température maximale atteinte lors de l'implosion en fonction de l'amplitude acoustique.

Figure I.6 : Production par implosion pour chaque espèce oxydante créée dans la bulle en fonction de la pression statique.

Figure I.7 : Taux d'expansion normalisé, fraction de vapeur d'eau piégée au moment de l'implosion et température maximale atteinte lors de l'implosion en fonction de la pression statique.

Figure I.8 : Température maximale atteinte lors de l'implosion **(a)** et quantité des oxydants formés par implosion **(b)** en fonction de la pression statique pour plusieurs amplitudes acoustiques.

Figure I.9 : Production par implosion pour chaque espèce oxydante créée dans la bulle en fonction de la température du liquide.

Figure I.10 : Quantités normalisées de la vapeur d'eau piégée par l'implosion et des radicaux $\cdot\text{OH}$ formés par implosion et la température maximale atteinte lors de l'implosion en fonction de la température du liquide.

Figure I.11 : Température maximale atteinte lors de l'implosion **(a)** et quantité des oxydants formés par implosion **(b)** en fonction de la température du liquide pour plusieurs amplitudes acoustiques.

CHAPITRE II

Figure II.1 : Production par implosion pour chaque espèce oxydante créée dans la bulle en fonction du rayon ambiant de la bulle.

Figure II.2 : Variations de la quantité des oxydants, la quantité de la vapeur d'eau piégée à l'implosion et la température et la pression maximales atteintes dans la bulle lors de l'implosion en fonction du rayon ambiant de la bulle.

Figure II.3 : Taux de compression (R_{max}/R_{min}) en fonction du rayon ambiant de la bulle.

Figure II.4 : Production normalisée des oxydants formés par implosion en fonction du rayon ambiant de la bulle pour différentes fréquences.

Figure II.5 : Productions normalisées des oxydants formés par implosion en fonction du rayon ambiant de la bulle pour différents fréquences et amplitudes acoustiques.

Figure II.6 : Variation du rayon ambiant optimal pour la production des oxydants en fonction de l'amplitude acoustique pour différentes fréquences ultrasonores.

CHAPITRE III

Figure III.1 : Corrélation entre la température maximale atteinte dans la bulle et la fraction molaire des $\bullet\text{OH}$ formés à l'intérieur de la bulle par implosion pour des bulles initialement composées d'oxygène et de vapeur d'eau.

Figure III.2 : Corrélation entre la pression maximale atteinte dans la bulle et la fraction molaire des $\bullet\text{OH}$ formés à l'intérieur de la bulle par implosion pour des bulles initialement composées d'oxygène et de vapeur d'eau.

Figure III.3 : Courbes de distribution de la température **(a)** et de la pression **(b)** maximales à l'implosion pour plusieurs rayons ambiants (R_0) de la bulle.

CHAPITRE IV

Figure IV.1 : Variations du rayon réduit de la bulle (R/R_{max}) et l'énergie interne ΔU **(a)** et la température et la pression à l'intérieur de la bulle **(b)** en fonction du temps durant l'implosion.

Figure IV.2 : Variations de la puissance E calculée pour une seule implosion **(a)** et du taux de compression (R_{max}/R_{min}) et la température et la pression maximales à l'implosion **(b)** en fonction de l'amplitude acoustique.

Figure IV.3 : Variations de la puissance E calculée pour une seule implosion **(a)** et du taux de compression normalisé, fraction de la vapeur piégée à l'implosion et la température et la pression maximales à l'implosion **(b)** en fonction la fréquence ultrasonore pour plusieurs amplitudes acoustiques [2,5 atm en **(b)**].

Figure IV.4 : Variation de la puissance E calculée pour une seule implosion en fonction la pression statique pour plusieurs amplitudes acoustiques.

Figure IV.5 : Variation de la puissance E calculée pour une seule implosion en fonction la température du liquide pour plusieurs amplitudes acoustiques.

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE I

TABLEAU I.1 : Mécanisme réactionnel possible dans une bulle initialement remplie d'oxygène et de vapeur d'eau.

CHAPITRE II

TABLEAU II.1 : Comparaison entre les résultats théoriques et expérimentaux qui déterminent le rayon ambiant de la bulle (R_0) à différentes fréquences.

CHAPITRE III

TABLEAU III.1: Gammes des paramètres utilisés dans cette étude théorique. Toutes les simulations numériques ont été effectuées pour une bulle initialement composée d'oxygène et de vapeur d'eau.

CHAPITRE IV

TABLEAU IV.1 : Rayon ambiant de la bulle (R_0) pour différentes fréquences et amplitudes acoustiques.

Nomenclature

c	Vitesse du son dans le liquide (m s^{-1}).
c_p	Chaleur spécifique à pression constante du mélange gazeux ($\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$).
c_v	Chaleur spécifique à volume constant du mélange gazeux, ($\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$).
E	Puissance (W).
f	Fréquence de l'onde ultrasonore (Hz).
I_a	Intensité acoustique (W m^{-2}).
$M=\dot{R}/c$	Nombre de Much (adimensionnel).
p ou $p(t)$	Pression à l'intérieur de la bulle (N m^{-2}).
P_A	Amplitude de la pression acoustique (N m^{-2}).
p_B	Pression du liquide à la surface de la bulle (N m^{-2}).
P_g	Pression du gaz incondensable à l'intérieur de la bulle (N m^{-2}).
P_{g0}	Pression initiale du gaz incondensable à l'intérieur de la bulle (N m^{-2}).
p_{max}	Pression maximale à l'intérieur de la bulle (N m^{-2}).
p_{min}	Pression minimale à l'intérieur de la bulle (N m^{-2}).
P_v	Pression de la vapeur d'eau (N m^{-2}).
p_∞	Pression statique externe (N m^{-2}).
R	Rayon de la bulle (m).
R_{max}	Rayon maximal de la bulle (m).
R_{min}	Rayon minimal de la bulle (m).
R_0	Rayon ambiant de la bulle (m).
t	Temps (s).
T	Température à l'intérieur de la bulle (K).
T_c	Température critique de l'eau (K).
T_{max}	Température maximale à l'intérieur de la bulle (K).
T_∞	Température ambiante du liquide (K).
$V(t)$	Volume de la bulle (m^3).
V_{max}	Volume maximal de la bulle (m^3).
V_{min}	Volume minimal de la bulle (m^3).
ρ_L	Masse volumique du liquide (kg m^3).
s	Tension superficielle du liquide (N s).
μ	Viscosité du liquide (Pa s).
$\gamma = c_p/c_v$	Rapport des chaleurs spécifiques du mélange gazeux (adimensionnel).
τ_p	Durée de l'implosion de la bulle (s).
DQ	Quantité de chaleur échangée avec le liquide (J).
DU	Energie interne de la bulle (J).
DU_{iso}	Energie interne de la phase d'expansion isothermique (J).
DU_{ad}	Energie interne de la phase d'implosion adiabatique (J).
DW	Travail fournie à la bulle (J).

INTRODUCTION

La cavitation acoustique définie comme la formation, la croissance et l'effondrement de bulles de gaz et/ou de vapeurs dans un liquide soumis aux ultrasons est à l'origine des réactions chimiques (sonochimie) *via* la génération de conditions extrêmes lors de l'effondrement des bulles [1]. Des températures de quelques milliers de Kelvin et des pressions de quelques centaines d'atmosphères sont atteintes au cœur des bulles (les principaux travaux et les températures maximales estimées au moment de l'implosion au cours des dernières années sont présentés sur la Figure 1) [2]. Dans ces conditions, les liaisons chimiques des molécules volatiles présentes dans les bulles peuvent être rompues, formant, dans le cas de solutions aqueuses, des radicaux $\cdot\text{OH}$ et $\text{H}\cdot$ [15,16]. Ces radicaux peuvent être associés avec d'autres molécules et atomes présents dans la bulle pour former d'autres espèces réactives telles que $\text{HO}_2\cdot$, O et H_2O_2 [17]. Les

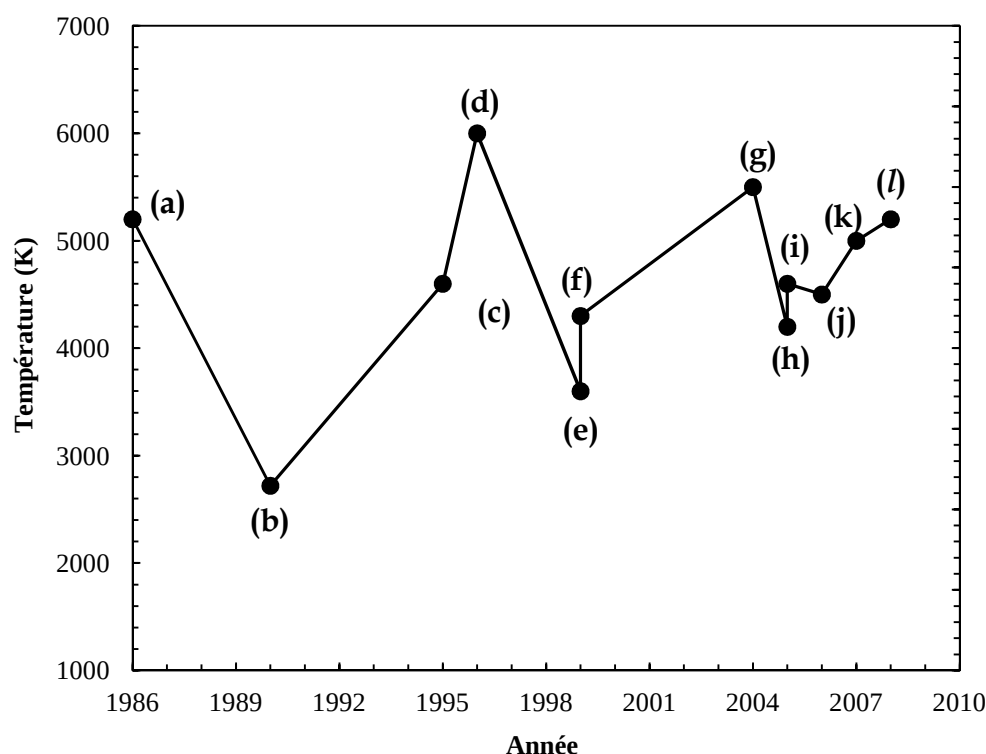


Figure 1 : Températures maximales atteintes lors de l'implosion d'une bulle acoustique estimées expérimentalement au cours des dernières années. (a) Suslick *et al.* [3], (b) Hart *et al.* [4], (c) Misík *et al.* [5], (d) Misík et Reisz [6], (e) Tauber *et al.* [7], (f) Didenko *et al.* [8], (g) Yasui *et al.* [9] (détermination théorique), (h) Ashokkumar et Grieser [10], (i) Rae *et al.* [11], (j) Ciawi *et al.* [12], (k) Khantale *et al.* [13], (l) Suslick et Flannigan [14].

radicaux ainsi formés peuvent diffusés de la bulle à la solution pour servir comme oxydants [17]. Par ailleurs, l'effondrement violent des bulles de cavitation peut être accompagné par l'émission de lumière, la SonoLuminescence (SL) [18]. Il existe deux types de sonoluminescence : la sonoluminescence émise par une seule bulle (*Single Bubble Sonoluminescence, SBSL*) et la sonoluminescence émise par plusieurs bulles (*Multibubble Sonoluminescence, MBSL*) [14]. Cette émission lumineuse est formée d'un continuum de l'ultraviolet au proche infrarouge [14,18]. L'effondrement de la bulle engendre de plus une onde de choc violente qui est capable d'endommager des structures solides, des macromolécules et des structures biologiques (cellules, tissus) [19,20].

Malgré l'utilisation des ultrasons et de la sonochimie dans une variété d'applications (nettoyage, extraction, émulsification, dégradation des polluants, synthèse organique et inorganique, biologie,... [20]), les études consacrées à la compréhension des caractéristiques fondamentales des bulles de cavitation acoustique sont très limitées. Les bulles de cavitation acoustique peuvent être caractérisées par la dynamique d'oscillation (y compris la taille des bulles) et les températures et les pressions maximales développées dans les cavités suite à l'effondrement [21]. Ces aspects fondamentaux peuvent être étudiés théoriquement et expérimentalement pour un système à bulle unique.

Dans le cadre de la présente thèse, un modèle théorique, qui combine la dynamique d'oscillation d'une bulle isolée de cavitation acoustique avec un modèle de cinétique chimique consistant en une série de réactions chimiques se déroulant à l'intérieur de la bulle au moment de l'implosion, est utilisé pour étudier quelques aspects fondamentaux des bulles de cavitation acoustique. Ceci inclut la production des radicaux libres, la taille et l'énergie des bulles actives et les températures et pressions maximales développées dans les bulles actives suite à leur implosion.

Cette thèse est organisée en quatre chapitres et les résultats des chapitres ont été publiés dans des revues internationales avec facteur d'impact.

Le premier chapitre examine l'effet de l'amplitude acoustique, la pression statique et la température du liquide sur l'activité sonochimique (production des espèces oxydantes) d'une bulle de cavitation acoustique. Le modèle employé le long de ce mémoire de thèse est présenté en détail dans ce chapitre.

Le deuxième chapitre examine l'effet de la fréquence ultrasonore et de l'amplitude acoustique sur la taille des bulles sonochimiquement actives.

Dans le troisième chapitre, la température et la pression optimales atteintes dans une bulle de cavitation acoustique pour la production des radicaux $\bullet\text{OH}$ ont été estimées pour une large gamme de conditions opératoires incluant la fréquence ultrasonore (20–1000 kHz), l'amplitude acoustique (1,5–3 atm), la pression statique (0,3–3 atm) et la température du liquide (10–60 °C).

Le quatrième chapitre constitue une étude énergétique d'une bulle de cavitation acoustique. L'énergie de la bulle est estimée pour différentes conditions de fréquence ultrasonore, d'amplitude acoustique, de pression statique et de température du liquide.

Références bibliographiques

- [1] K.S. Suslick, Y. Didenko, M.M. Fang, T. Hyeon, K.J. Kolbeck, W.B. McNamara, M.M. Mdleleni, M.M. Wong, Acoustic cavitation and its chemical consequences, *Philosophical Transactions of The Royal Society A: Mathematical, Physical & Engineering Sciences* 357 (1999) 335–353.
- [2] T.G. Leighton, *The acoustic Bubble*, Academic press, London, UK, 1994.
- [3] K.S. Suslick, D.A. Hammerton, R.E. Cline, The sonochemical hot spot, *Journal of the American Chemical Society* 108 (1986) 641–5642.
- [4] E.J. Hart, C.H. Fischer, A. Henglein, Sonolysis of hydrocarbons in aqueous solution, *International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part C. Radiation Physics and Chemistry* 36 (1990) 511–516.
- [5] V. Misík, N. Miyoshi, P. Reisz, EPR-spin trapping of the sonolysis of H₂O/D₂O mixtures: probing the temperatures of cavitation regions, *Journal of Physical Chemistry* 99 (1995) 3605–3611.
- [6] V. Misík, P. Reisz, EPR study of free radical induced by ultrasound in organic liquids: II. Probing the temperatures of cavitation regions, *Ultrasonics Sonochemistry* 3 (1996) 25–37.
- [7] A. Tauber, G. Mark, H.P. Schuchmann, C. Von Sonntag, Sonolysis of tert-butyl alcohol in aqueous solution, *Journal of the Chemical Society Perkin Transaction 2* (1999) 1129–1135.
- [8] Y. Didenko, W.B. McNamara, K.S. Suslick, Temperature of Multibubble Sonoluminescence in Water, *Journal of Physical Chemistry A* 103 (1999) 10783–10788.
- [9] K. Yasui, T. Tuziuti, Y. Iida, Optimum bubble temperature for the sonochemical production of oxidants, *Ultrasonics* 42 (2004) 579–584.
- [10] M. Ashokkumar, F. Grieser, A comparison between multibubble sonoluminescence intensity and the temperature within cavitation bubbles, *Journal of the American Chemical Society* 127 (2005) 5326–5327.

- [11] J. Rae, M. Ashokkumar, E. Eulaerts, C. Von Sonntag, J. Reisse, F. Grieser, Estimation of ultrasound induced cavitation bubble temperatures in aqueous solutions, *Ultrasonics Sonochemistry* 12 (2005) 325–329.
- [12] E. Ciawi, J. Rae, M. Ashokkumar, F. Grieser, Determination of temperatures within acoustically generated bubbles in aqueous solutions at different ultrasound frequencies, *Journal of Physical Chemistry B* 110 (2006) 13656–13660.
- [13] P.M. Kanthale, M. Ashokkumar, F. Grieser, Estimation of cavitation bubble temperatures in an ionic liquid, *Journal of Physical Chemistry C* 111 (2007) 18461–18463.
- [14] K.S. Suslick, D.J. Flannigan, Inside a collapsing bubble: Sonoluminescence and the conditions during cavitation, *Annual Review of Physical Chemistry* 59 (2008) 659–683.
- [15] P. Riesz, D. Berdahl, C.L. Christman, Free radical generation by ultrasound in aqueous and nonaqueous solutions, *Environmental Health Perspectives* 64 (1985) 233–252.
- [16] V. Naddeo, M. Landi, V. Belgiorno, Application of ultrasound for water disinfection processes, in: F.M. Nowak (ed.), *Sonochemistry: theory, reactions, syntheses, and applications*, Nova Science Publishers, Inc., New York, 2010, pp. 201–211.
- [17] Y.G. Adewuyi, Sonochemistry: environmental science and engineering applications, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 40 (2001) 4681–4715.
- [18] S.J. Putterman, K.R. Weninger, Sonoluminescence: How bubbles turn sound into light, *Annual Review of Fluid Mechanics* 32 (2000) 445–476.
- [19] T.J. Mason, J.P. Lorimer, *Applied sonochemistry: the use of power ultrasound in chemistry and processing*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2002.
- [20] K.S. Suslick, *Ultrasound: its chemical, physical and biological effects*, VCH Publishers, New York, 1988.
- [21] M. Ashokkumar, The characterization of acoustic cavitation bubbles– An overview, *Ultrasonics Sonochemistry* 18 (2011) 864–872.

Simulation par ordinateur des réactions chimiques se déroulant dans une bulle de cavitation acoustique : Dépendance de la production des radicaux libres aux conditions opératoires*

Résumé

Dans ce chapitre, l'effet de l'amplitude acoustique, la pression statique et la température du liquide sur la production des espèces oxydantes formées lors de l'implosion violente dans l'eau d'une bulle de cavitation acoustique est examiné théoriquement. L'objectif est d'interpréter l'effet de ces trois paramètres clés sur la sonochimie. Les résultats des simulations numériques ont montré que les radicaux $\cdot\text{OH}$ et les atomes d'oxygène sont les oxydants les plus abondants dans une bulle d'oxygène. Il a été observé que la quantité des oxydants formés par implosion augmente avec l'augmentation de l'amplitude acoustique dans l'intervalle 1,5-3 atm. Il existe une pression statique optimale pour une production maximale des oxydants dans la bulle. La valeur optimale de la pression statique est déplacée vers des valeurs élevées lorsque l'amplitude acoustique augmente. Similairement, pour chaque amplitude acoustique une température optimale du liquide a été observée pour la production des oxydants. La température optimale est déplacée vers des valeurs basses lorsque l'amplitude acoustique augmente. Bien qu'aucune comparaison directe entre les résultats de cette étude théorique basée sur un système à bulle unique et les résultats expérimentaux obtenus en solutions (systèmes à multibulles) n'est possible, les résultats de cette étude permettent d'expliquer efficacement l'effet des paramètres opératoires sur de nombreuses observations expérimentales.

Introduction

L'événement central qui conduit à la sonochimie est le phénomène de cavitation acoustique [1]. La cavitation acoustique est définie comme étant la formation, la croissance et l'implosion de bulles contenant du gaz dissous et de la vapeur d'eau sous l'effet d'une onde périodique de pression acoustique se propageant dans un liquide [2]. La durée de vie de la bulle est de l'ordre de quelques microsecondes et son implosion conduit, sous certaines conditions, à la formation d'un point chaud (*hot spot*) caractérisé par des conditions extrêmes de température et de pression (~ 5000 K et ~ 500 atm).

* **Merouani et al.**, Computer simulation of chemical reactions occurring in collapsing acoustical bubble: Dependence of free radicals production on operational conditions, Research on Chemical Intermediates (2013), in press, DOI 10.1007/s11164-013-1240-y.

respectivement) [3,4]. Les molécules d'eau vaporisées à l'intérieur de la bulle sont rompues de manière homolytique pour former les radicaux $\cdot\text{OH}$ et $\text{H}\cdot$, et en présence de gaz dissous comme l'oxygène, plusieurs autres espèces actives telles que $\text{HO}_2\cdot$, O et H_2O_2 peuvent être formées [5,6]. En plus de la formation de radicaux, l'implosion violente de la bulle peut encore produire l'émission de lumière, la SonoLuminescence (SL), provenant du cœur de la bulle au stade final de l'implosion [7,8].

La relation entre la dynamique de la bulle et les réactions chimiques qui se produisent au cours de l'implosion a été le sujet de plusieurs études de recherche. À titre d'exemple, Kamath *et al.* [9] ont estimé la production des radicaux $\cdot\text{OH}$ en combinant un modèle de la dynamique de la bulle avec un modèle de cinétique chimique en phase gazeuse. Prasad Naidu *et al.* [10] ont modélisé la production des radicaux formés dans une bulle d'air par couplage de l'équation de Rayleigh-Plesset pour la variation temporelle du rayon de la bulle avec l'hypothèse de Flynn qui traite la bulle durant l'implosion comme un système fermé, quand la pression partielle du gaz devient égale à la pression de la vapeur d'eau. La production des radicaux à la fin de l'implosion a été estimée en supposant qu'à ce point l'équilibre thermodynamique est atteint. Dans le modèle de Prasad Naidu *et al.* [10], la phase de croissance de la bulle (phase de raréfaction) est considérée comme étant isotherme tandis que la phase de l'implosion (phase de compression) est traitée comme étant adiabatique. Gong et Hard [11] ont adopté une approche similaire de combinaison pour expliquer de manière qualitative quelques observations en sonochimie. Plusieurs autres modèles de diverses complexités ont été publiés dans la littérature [12-15].

De nombreux travaux expérimentaux sur l'influence des conditions opératoires telles que l'amplitude acoustique, la pression statique et la température du liquide sur la sonochimie et/ou la sonoluminescence ont été publiés et ont montré l'importance de ces paramètres. Dans cette étude, nous avons examiné théoriquement l'effet de l'amplitude acoustique, la pression statique et la température du liquide sur la production des

oxydants dans une bulle de cavitation acoustique. L'objectif est d'interpréter l'effet de ces paramètres sur la sonochimie et la sonoluminescence. Le modèle utilisé combine la dynamique d'implosion d'une bulle acoustique avec un modèle de cinétique chimique adoptée. Des simulations numériques des réactions chimiques se déroulant dans la bulle sont effectuées pour plusieurs amplitudes acoustiques (1,5–3 atm), différentes pressions statiques (0,2–3 atm) et diverses températures du liquide (10–60 °C). Les résultats de ce chapitre ont été publiés dans une revue internationale [16].

I.1. Modèle

I.1.1. Modèle de la dynamique

Dans le modèle adopté, une bulle sphérique, remplie de gaz et de vapeur, isolée dans un liquide visqueux et compressible oscille sous l'action d'une onde ultrasonore sinusoïdale. La température et la pression à l'intérieur de la bulle sont supposées être uniformes (pas de gradients de température et de pression dans la bulle) et le gaz présent dans la bulle est traité comme étant un gaz parfait [17,18]. La dynamique de la bulle (variation du rayon de la bulle en fonction du temps) est décrite par l'équation de Keller-Miksis [18–20] :

$$\left(1 - \frac{\dot{R}}{c}\right) R \ddot{R} + \frac{3}{2} \left(1 - \frac{\dot{R}}{3c}\right) \dot{R}^2 = \frac{1}{\rho_L} \left(1 + \frac{\dot{R}}{c} + \frac{R}{c} \frac{d}{dt}\right) [p_B - P(t)] \quad (\text{I.1})$$

dans cette équation les points dénotent la dérivation par rapport au temps (d/dt), R est le rayon de la bulle, c est la vitesse du son dans le liquide, ρ_L est la masse volumique du liquide, $P(t)$ est la pression dans le liquide loin de la bulle et p_B est la pression du liquide à la surface externe de la bulle. p_B est relié à p , la pression à l'intérieur de la bulle, par la relation d'équilibre au niveau de l'interface [21–24] :

$$p_B = p - \frac{2\sigma}{R} - 4\mu \frac{\dot{R}}{R} \quad (\text{I.2})$$

σ est la tension superficielle et μ est la viscosité dynamique du liquide.

Dans ce travail, la pression dans le liquide loin de la bulle $P(t)$ est définie comme étant la somme de la pression statique P_0 et la pression acoustique [21-24] :

$$P(t) = p_0 - P_A \sin(2\pi f t) \quad (I.3)$$

où P_A est l'amplitude de la pression acoustique et f est la fréquence de l'onde ultrasonore. L'amplitude acoustique P_A est l'intensité acoustique I_a (puissance par unité de surface) sont reliées par : $P_A = (2I_a \rho_{LC})^{1/2}$ [6,25]. L'équation (I.1) est valable dans tous les cas où le nombre de Mach M ($M = \dot{R}/c$) est inférieur à l'unité, et c'est l'hypothèse utilisée par Keller et Miksis pour la dérivation de l'équation I.1 [20].

Dans le présent modèle, l'expansion de la bulle est considérée comme étant isotherme et son implosion est traitée comme étant adiabatique. Cette hypothèse utilisée par plusieurs auteurs [13,26] est justifiée par le fait que la durée de vie de la bulle est très courte et son implosion est produite très vite. On suppose aussi que la pression de la vapeur d'eau à l'intérieur de la bulle reste constante durant la phase d'expansion de la bulle et qu'il n'y a pas de diffusion de gaz durant cette même phase et pas de transfert de matière et de chaleur durant l'implosion de la bulle. À ce niveau, il est important de noter qu'il existe dans littérature des travaux qui incluent ces deux phénomènes de transfert [12-15]. D'un point de vue comparatif, Sotorey et Szeri [27] ont montré que pour des taux de compression (R_{max}/R_{min}) inférieures à 20, les phénomènes de transfert de matière et de chaleur n'ont aucun effet sur la température maximale (T_{max}) atteinte dans la bulle lors de l'implosion. Pour des taux de compression supérieurs à 20, le transfert de matière et de chaleur au niveau de l'interface bulle/solution peut modifier les valeurs absolues de la température (T_{max}) mais la tendance générale de la variation de la température T_{max} avec les paramètres opératoires (fréquence, amplitude acoustique, rayon initiale de la bulle, ...) n'est pas affectée. De même, le rayon maximal (R_{max}) de la bulle ainsi que sa durée de vie sont légèrement affectés par les phénomènes de transfert [28,29]. Ainsi, pour des raisons de simplification, le modèle actuel prend en compte la

composition initiale de la bulle en vapeur d'eau et en gaz et néglige le transfert de matière et de chaleur pendant l'expansion et l'implosion de la bulle.

Sur la base des hypothèses précédentes, la pression et la température à l'intérieur de la bulle sont estimées pour un temps t de la phase adiabatique par :

$$p = \left[P_v + P_{g0} \left(\frac{R_0}{R_{max}} \right)^3 \right] \left(\frac{R_{max}}{R} \right)^{3\gamma} \quad (I.4)$$

$$T = T_\infty \left(\frac{R_{max}}{R} \right)^{3(\gamma-1)} \quad (I.5)$$

où P_v est la pression de la vapeur d'eau, $P_{g0} = p_\infty + (2\sigma/R_0) - P_v$ est la pression du gaz dans la bulle à son état d'équilibre (à $R=R_0$), R_0 est le rayon ambiant de la bulle, T_∞ est la température de la solution, R_{max} est le rayon maximal de la bulle et γ est le rapport des chaleurs spécifiques (c_p/c_v) du mélange gaz/vapeur.

Il est important de noter ici que la supposition d'uniformité de la température et la pression à l'intérieur de la bulle est valide du fait que les forces inertielles sont négligées et la vitesse de la paroi de la bulle (dR/dt) est inférieure à la vitesse du son dans le mélange gaz/vapeur de la bulle [11]. Cette hypothèse a été justifiée en détail par Kamath *et al.* [9]. Yasui *et al.* [28] et Fujikawa et Akamatzu [30] ont également démontré que la température et la pression à l'intérieur de la bulle sont uniformes sauf pour une petite couche limite, appelée couche thermique, près de la paroi externe de la bulle.

Finalement, la température et la pression maximales développées dans la bulle sont atteintes à la fin de l'implosion et elles sont estimées par :

$$T_{max} = T_\infty \left(\frac{R_{max}}{R_{min}} \right)^{3(\gamma-1)} \quad (I.6)$$

$$P_{max} = \left[P_v + P_{g0} \left(\frac{R_0}{R_{max}} \right)^3 \right] \left(\frac{R_{max}}{R_{min}} \right)^{3\gamma} \quad (I.7)$$

où R_{min} est le rayon minimal de la bulle, correspondant à $dR/dt=0$ durant l'implosion de la bulle.

L'équation de Keller-Miksis (Equation I.1) est une équation différentielle non linéaire de second ordre. Elle a été numériquement intégrée par la méthode de Runge-Kutta d'ordre 4. Les propriétés physiques (pression de vapeur, masse volumique, viscosité, tension superficielle et vitesse du son) dans les équations décrivant la dynamique de la bulle sont en fonction de la température du liquide T . Les équations pour l'estimation des propriétés physiques de l'eau sont données ci-après.

- *Pression de vapeur* : la pression de la vapeur d'eau P_v est déterminée en fonction de la température à l'aide de l'équation d'Antoine [31] :

$$\ln(P_v/133,32) = 18,3036 - \frac{3816,44}{T-46,13} \quad (I.8)$$

- *Masse volumique* : la masse volumique de l'eau ρ est calculée en fonction de la température à l'aide de l'équation suivante [32] :

$$\rho_L = 334,71 \times 0,274 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{2/7} \quad (I.9)$$

où T_c est la température critique de l'eau (374,2 °C).

- *Tension superficielle* : la tension superficielle de l'eau σ est calculée en fonction de la température à l'aide de l'équation suivante [33] :

$$\sigma = 0,2358 \left(\frac{647,15-T}{647,15}\right)^{1,256} \times \left[1 - 0,625 \left(\frac{647,15-T}{647,15}\right)\right] \quad (I.10)$$

- *Viscosité* : la viscosité dynamique de l'eau μ est calculée pour des températures comprises entre 273 et 373 K par la corrélation suivante [34] :

$$\mu = 10^{-3} \times \frac{(T-27)}{[0,05594(T-273)+5,2842](T-273) + 137,37} \quad (I.11)$$

- *Vitesse du son* : la vitesse du son c dans l'eau est calculée en fonction de la température à l'aide de l'équation suivante :

$$c = 1402,7 + 4,9045(T-273) - 4,72 \cdot 10^{-2}(T-273)^2 + 1,242 \cdot 10^{-4}(T-273)^3 \quad (I.12)$$

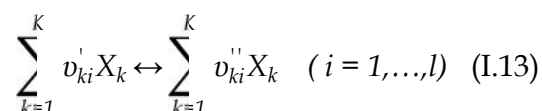
L'équation I.12 a été obtenue par une interpolation polynomiale des résultats expérimentaux disponibles dans l'*International Steam Tables* [35].

Finalement, pour des pressions statiques de 0,3 à 3 atm, les données expérimentales [35,36] ne montrent aucun effet de pression statique sur les propriétés physiques de l'eau.

I.1.2. Modèle de la cinétique chimique

Pour une bulle initialement composée d'oxygène et de vapeur d'eau, un mécanisme réactionnel composé de 19 réactions chimiques réversibles (Tableau I.1) mettant en jeu les espèces O_2 , H_2O , $\cdot OH$, $H\cdot$, O , $HO_2\cdot$, H_2 et H_2O_2 est choisi pour étudier la cinétique chimique qui a lieu à l'intérieur de la bulle au moment de l'implosion. Le mécanisme chimique consigné dans le Tableau I.1 a été partiellement validé pour des flammes à hydrogène [37] et également pour des réactions de pyrolyse dans des réacteurs tubulaires [38]. Plusieurs mécanismes réactionnels similaires au mécanisme du Tableau I.1 ont été également utilisés par plusieurs groupes de recherche dans le domaine de la sonochimie et la sonoluminescence [9,13,39]. Il convient de noter ici que certaines réactions dans le Tableau I.1 (Réactions 5 et 15) dépendent de la pression et de la température et elles sont expérimentalement testées pour des pressions allant jusqu'à 87 atm. Pour des pressions plus élevées, une modification des vitesses de réaction a été faite selon le mécanisme de Lindemann [40], qui est essentiellement une approche asymptotique pour tenir compte de l'influence de la pression sur la valeur de la constante de vitesse.

Dans le mécanisme postulé, les l réactions chimiques élémentaires et réversibles impliquant les k espèces chimiques sont écrites sous la forme générale suivante :



dans laquelle v_{ki} est le coefficient stœchiométrique de la réaction i et X_k est le symbole chimique de l'espèce k . L'indice ' indique les coefficients stœchiométriques directes tandis que l'indice '' indique les coefficients stœchiométriques inverses. La vitesse de

TABEAU I.1 : schéma réactionnel possible dans une bulle initialement remplie d'oxygène et de vapeur d'eau. M est le partenaire de collision. L'indice "f" indique la réaction directe et "r" indique la réaction inverse. A est en (cm³ mole⁻¹ s⁻¹) pour les réactions à deux espèces et (cm⁶ mole⁻² s⁻¹) pour les réactions à trois espèces et E_a est en (cal mole⁻¹).

Réaction	A _f	b _f	E _{af}	A _r	b _r	E _{ar}
1. H ₂ O+M ↔ H•+•OH+M	1,912×10 ²³	-1,83	1,185×10 ⁵	2,200×10 ²²	-2,00	0,00
2. O ₂ +M ↔ O+O+M	4,515×10 ¹⁷	-0,64	1,189×10 ⁵	6,165×10 ¹⁵	-0,50	0,00
3. •OH+M ↔ O+H•+M	9,880×10 ¹⁷	-0,74	1,021×10 ⁵	4,714×10 ¹⁸	-1,00	0,00
4. H•+O ₂ ↔ O+•OH	1,915×10 ¹⁴	0,00	1,644×10 ⁴	5,481×10 ¹¹	0,39	-2,93×10 ²
5. H•+O ₂ +M ↔ HO ₂ • +M	1,475×10 ¹²	0,60	0,00	3,090×10 ¹²	0,53	4,887×10 ⁴
6. O+H ₂ O ↔ •OH+•OH	2,970×10 ⁶	2,02	1,340×10 ⁴	1,465×10 ⁵	2,11	-2,904×10 ³
7. HO ₂ •+H• ↔ H ₂ +O ₂	1,660×10 ¹³	0,00	8,230×10 ²	3,164×10 ¹²	0,35	5,551×10 ⁴
8. HO ₂ •+H• ↔ •OH+•OH	7,079×10 ¹³	0,00	2,950×10 ²	2,027×10 ¹⁰	0,72	3,684×10 ⁴
9. HO ₂ •+O ↔ •OH+O ₂	3,250×10 ¹³	0,00	0,00	3,252×10 ¹²	0,33	5,328×10 ⁴
10. HO ₂ •+•OH ↔ H ₂ O+O ₂	2,890×10 ¹³	0,00	-4,970×10 ²	5,861×10 ¹³	0,24	6,908×10 ⁴
11. H ₂ +M ↔ H•+H•+M	4,577×10 ¹⁹	-1,40	1,044×10 ⁵	1,146×10 ²⁰	-1,68	8,200×10 ²
12. O+H ₂ ↔ H•+•OH	3,820×10 ¹²	0,00	7,948×10 ³	2,667×10 ⁴	2,65	4,880×10 ³
13. •OH+H ₂ ↔ H•+H ₂ O	2,160×10 ⁸	1,52	3,450×10 ³	2,298×10 ⁹	1,40	1,832×10 ⁴
14. H ₂ O ₂ +O ₂ ↔ HO ₂ •+HO ₂ •	4,634×10 ¹⁶	-0,35	5,067×10 ⁴	4,200×10 ¹⁴	0,00	1,198×10 ⁴
15. H ₂ O ₂ +M ↔ •OH+•OH+M	2,951×10 ¹⁴	0,00	4,843×10 ⁴	1,00×10 ¹⁴	-0,37	0,00
16. H ₂ O ₂ +H• ↔ H ₂ O+•OH	2,410×10 ¹³	0,00	3,970×10 ³	1,269×10 ⁸	1,31	7,141×10 ⁴
17. H ₂ O ₂ +H• ↔ H ₂ +HO ₂ •	6,025×10 ¹³	0,00	7,950×10 ³	1,041×10 ¹¹	0,70	2,395×10 ⁴
18. H ₂ O ₂ +O ↔ •OH+HO ₂ •	9,550×10 ⁶	2,00	3,970×10 ³	8,660×10 ³	2,68	1,856×10 ⁴
19. H ₂ O ₂ +•OH ↔ H ₂ O+HO ₂ •	1,000×10 ¹²	0,00	0,00	1,838×10 ¹⁰	0,59	3,089×10 ⁴

production $\dot{w}_k$ de l'espèce k est écrite comme étant la somme des différentes vitesses de toutes les réactions élémentaires mettant en jeu l'espèce k :

$$\dot{w}_k = \sum_{i=1}^I (v_{ki}'' - v_{ki}') r_i \quad (k=1, \dots, K) \quad (\text{I.14})$$

La vitesse r_i , de la réaction i , est donnée par la différence entre les vitesses directes et inverses :

$$r_i = k_{fi} \prod_{k=1}^K [X_k]^{v_{ki}'} - k_{ri} \prod_{k=1}^K [X_k]^{v_{ki}''} \quad (I.15)$$

où $[X_k]$ est la concentration molaire de l'espèce k et k_{fi} (k_{ri}) est la constante de réaction directe (inverse) de la réaction i . Les constantes de vitesse, directe et inverse, de la réaction i sont décrites par l'équation d'Arrhenius :

$$k_{fi} = A_{fi} T^{b_{fi}} \exp\left(-\frac{E_{afi}}{R_g T}\right) \quad (I.16)$$

$$k_{ri} = A_{ri} T^{b_{ri}} \exp\left(-\frac{E_{ari}}{R_g T}\right) \quad (I.17)$$

R_g est la constante universelle des gaz parfaits, A_{fi} (A_{ri}) est le facteur pré-exponentiel (appelé aussi facteur de fréquence), b_{fi} (b_{ri}) est l'exposant de la température et E_{afi} (E_{ari}) est l'énergie d'activation. Les coefficients d'Arrhenius (A , b , E_a) pour chacune des réactions regroupées dans le Tableau I.1 sont obtenus à partir de la base NIST des données cinétiques en phase gazeuse [41].

Suite aux travaux extensifs de Yuan [29] et Hauke *et al.* [42], les réactions chimiques se déroulant dans la bulle ne présentaient pas un impact significatif sur le profil de température à l'intérieur de la bulle. De ce fait, l'effet des réactions chimiques sur la dynamique de la cavité est négligé dans notre modèle.

I.1.3. Procédure de la simulation numérique

Les simulations numériques des réactions chimiques (Tableau I.1) débutent par la phase adiabatique. Les données d'entrée pour le calcul numérique du système réactionnel sont la composition de la bulle en vapeur et en oxygène au temps où $R=R_{max}$, les profils temporels de température et de pression dans la bulle durant la phase adiabatique et la durée d'implosion. Ces paramètres sont obtenus lors de la résolution numérique de l'équation de la dynamique (Equation I.1). L'implosion engendre une augmentation de la température de la bulle ce qui mène à l'évolution du système réactionnel et ainsi à la formation des radicaux à partir de la dissociation thermique des

molécules de H_2O et d' O_2 et de leurs réactions associées à l'intérieur de la bulle de cavitation. Ainsi, la composition de la bulle en toutes espèces chimiques susceptibles d'être présentes dans la bulle (O_2 , H_2O , $\cdot\text{OH}$, $\text{H}\cdot$, O , $\text{HO}_2\cdot$, H_2 et H_2O_2) est déterminée à n'importe quel temps t de la phase adiabatique (phase d'implosion). Les simulations numériques des réactions chimiques (Tableau I.1) sont arrêtées après la fin de l'implosion de la bulle.

I.2. Résultats et discussion

De nombreux travaux expérimentaux ont établi que l'optimum de fréquence à appliquer pour la sonochimie se situe autour de 300 kHz [43–48] du fait que les vitesses d'oxydation dans cette gamme de fréquence sont élevées et la production de peroxyde d'hydrogène est maximale. Dans cette étude, les simulations numériques sont conduites à une fréquence de 300 kHz.

I.2.1. Dynamique de la bulle

L'évolution théorique du rayon de la bulle pendant un cycle acoustique (3,3 μs) sous l'action d'une onde ultrasonore de 300 kHz de fréquence et de 2,5 atm d'amplitude acoustique est présentée sur la Figure I.1. Le rayon ambiant de la bulle, R_0 , est fixé à 5,25 μm [49]. Durant la phase de raréfaction, il est observé qu'au fur et à mesure que la pression du liquide diminue, la bulle se dilate jusqu'à environ 3,4 fois son rayon initial (le rayon maximal R_{max} est de 17,9 μm), ce qui correspond à une augmentation d'environ 40 fois son volume initial. Pendant la phase de compression de l'onde ultrasonore, la bulle cesse de croître au début et puis elle s'effondre violemment jusqu'à environ 7 % de son rayon maximal (le rayon minimal R_{min} est de 1,49 μm). La durée d'expansion de la bulle est environ trois fois plus grande que celle de l'implosion. A la fin de l'implosion, des conditions extrêmes de pression et de température sont développées à l'intérieur de la bulle.

Les Figures I.2(a) et I.2(b) présentent les résultats des simulations autour de la fin

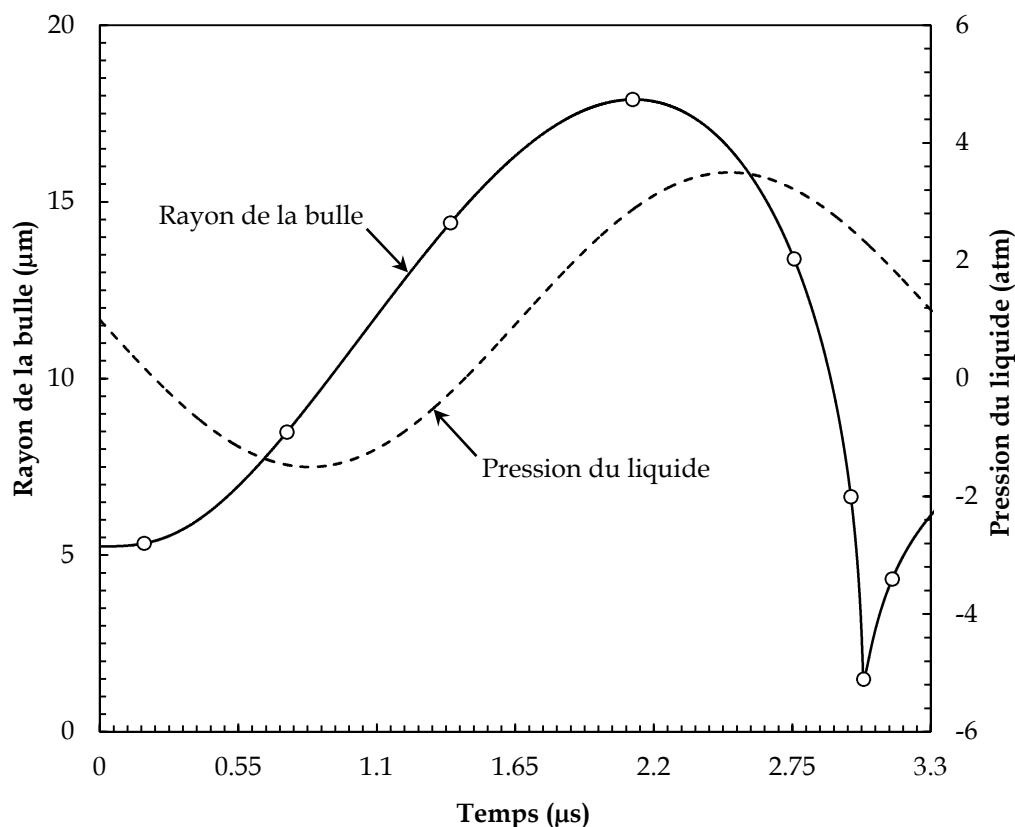


Figure I.1 : Variation du rayon de la bulle en fonction du temps pour un cycle acoustique ($3,3 \mu s$). La pression du liquide est la somme de la pression acoustique $-P_A \sin(2\pi f t)$ et la pression ambiante p_∞ (conditions : rayon ambiant de la bulle : $5,25 \mu m$; fréquence : 300 kHz ; amplitude acoustique : $2,5 \text{ atm}$; température du liquide : 20°C ; pression statique : 1 atm). Le rayon maximal de la bulle est de $17,9 \mu m$. La durée de vie de la bulle est de $\sim 3,032 \mu s$ et la durée d'implosion est de $\sim 0,82 \mu s$.

de l'implosion de la bulle. L'évolution du rayon de la bulle et la température à l'intérieur de la bulle en fonction du temps sont présentés sur la Figure I.2(a). La bulle s'effondre violemment et la température augmente soudainement jusqu'à 4800 K et puis diminue très vite. L'arrêt soudain de l'implosion peut être expliqué par la compression du gaz non-condensable dans la bulle [50]. La Figure I.2(b) présente les variations de la masse volumique du gaz et la pression à l'intérieur de la bulle autour de la fin de l'implosion. Les axes verticaux de la Figure I.2(b) sont en échelle logarithmique. La pression et la masse volumique du gaz dans la bulle augmentent subitement jusqu'à 1540 atm et 1200 kg m^{-3} respectivement à la fin de l'implosion. A ce point, les forces de répulsion entre les molécules et les atomes (forces de répulsion de Van der Waals) empêchent la

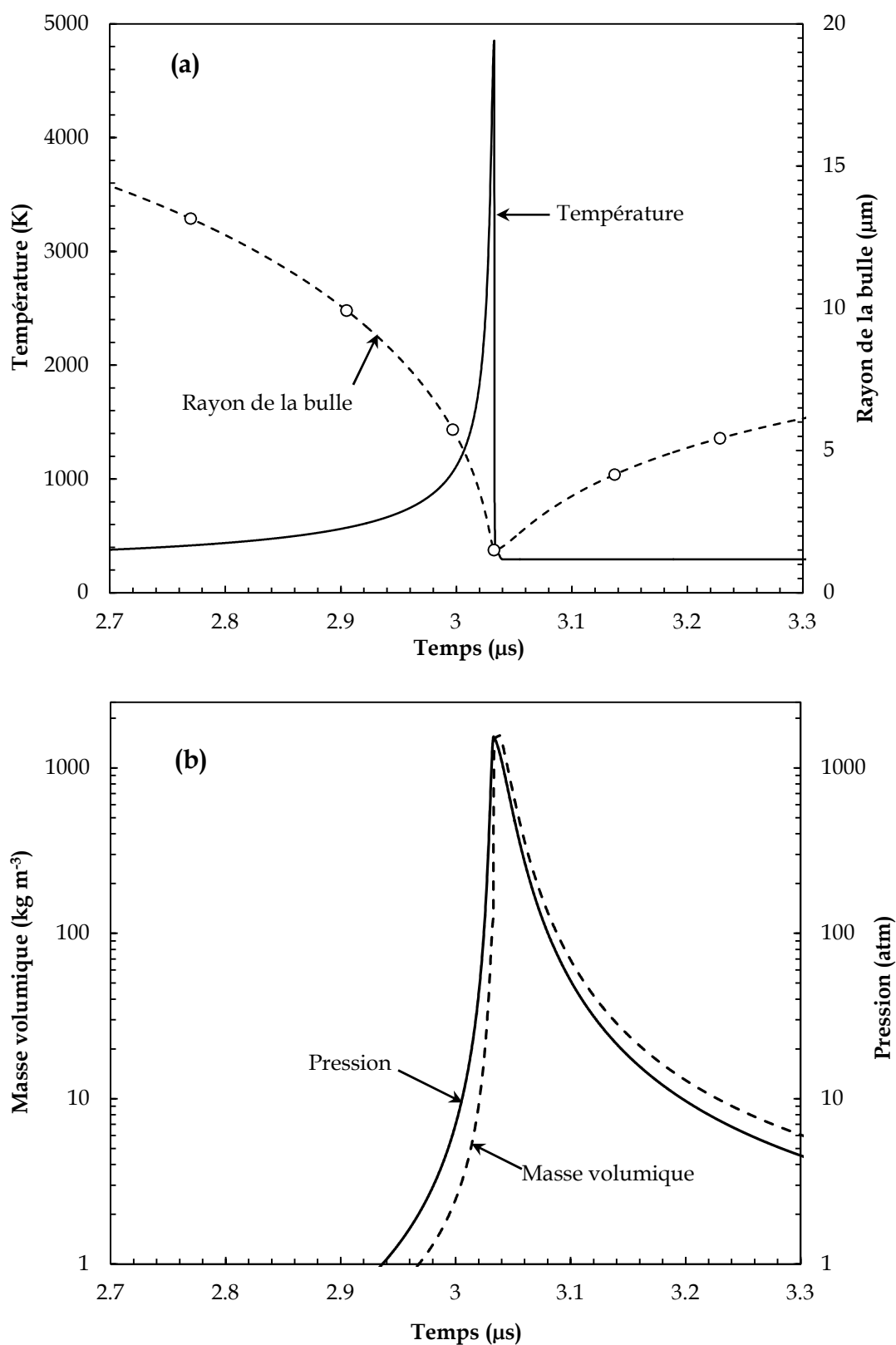


Figure I.2 : Variations du rayon de la bulle et la température de l'implosion **(a)** et la pression de l'implosion et la masse volumique du gaz à l'intérieur de la bulle **(b)** en fonction du temps autour de la fin de l'implosion, pour les mêmes conditions que celles de la Figure I.1. Les axes horizontaux en **(a)** et **(b)** sont présentés pour seulement $0,6 \mu\text{s}$. Les axes verticaux en **(b)** sont en échelle logarithmique.

bulle de rétrécir davantage [50]. À ce moment-là, l'implosion est immédiatement stoppée et la bulle se dilate à nouveau durant le cycle de raréfaction suivant. Les conditions extrêmes de température et de pression développées dans la bulle suite à l'effondrement induisent toute une série de réactions chimiques qui débutent par la dissociation thermique des molécules d' O_2 et de H_2O (Réactions 1 et 2 du Tableau I.1).

I.2.2. Production des oxydants

La Figure I.3 présente les variations en fonction du temps des nombres de moles de toutes les espèces chimiques présentes dans la bulle à la fin de l'implosion. Le profil de température à l'intérieur de la bulle est également inséré dans cette Figure. Pour une eau saturée en oxygène, la bulle est initialement composée d'oxygène et de vapeur d'eau. Au stade final de l'implosion quand la température et la pression dans la bulle

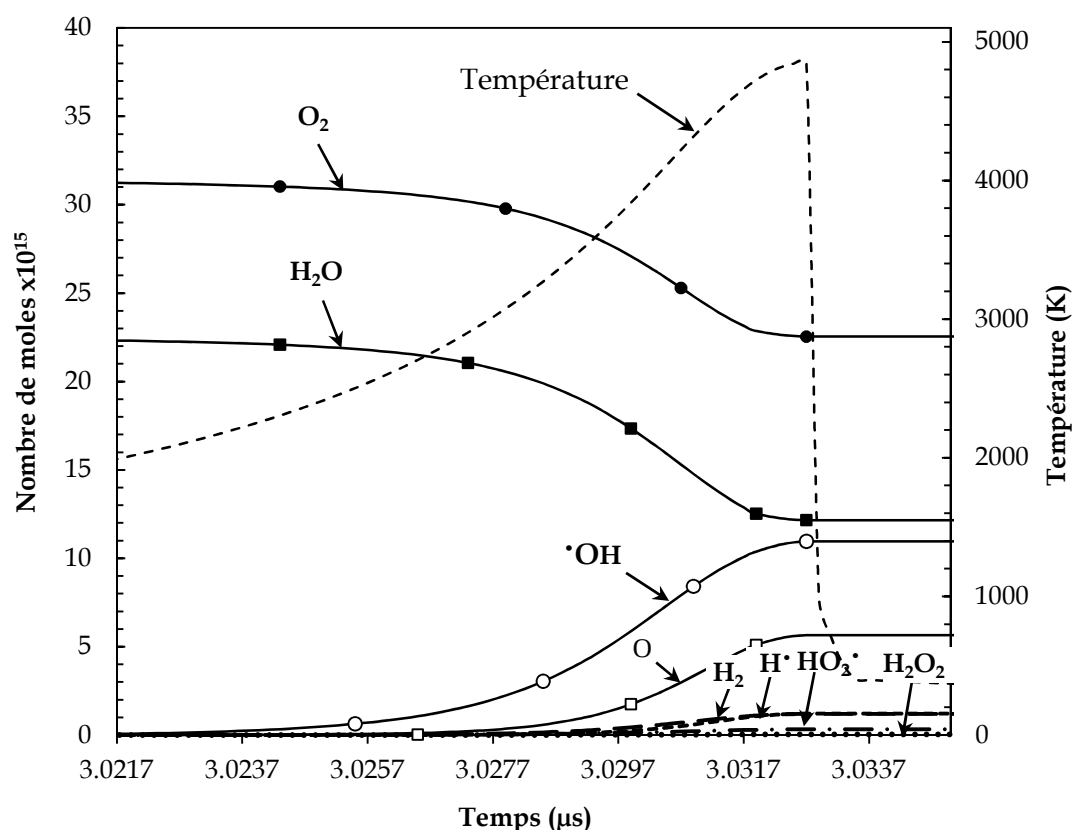


Figure I.3 : Variations des nombres de moles de toutes les espèces chimiques présentes dans la bulle en fonction du temps autour de la fin de l'implosion, pour les mêmes conditions que celles de la Figure I.1. L'axe horizontal est présenté pour seulement 0,018 μs .

augmentent de manières brutales, plus de 25 % d'oxygène et 40 % de vapeur d'eau sont dissociés en quelques nanosecondes (~ 9 ns) et de nombreux produits chimiques tels que H_2 , $HO_2^\bullet$, $H^\bullet$, O , et $^\bullet OH$ sont créés dans la bulle. D'après la Figure I.3, il semble que parmi tous les oxydants, seuls les $^\bullet OH$ et les atomes d'oxygène sont formés avec des quantités appréciables et ils représentent plus de 90 % des oxydants formés dans la bulle (~ 60 % pour les $^\bullet OH$ et ~ 30 % pour les atomes d'oxygène). Le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) n'est pas formé dans la bulle car à haute température le H_2O_2 est instable et se décompose surtout par la réaction $H_2O_2 + M \rightarrow 2^\bullet OH + M$. Il est également observé que la quantité de chacune des espèces oxydantes formées dans la bulle atteint une limite maximale à la fin de l'implosion. Aussi, la quantité de chaque espèce chimique présente dans la bulle devient constante après la fin de l'implosion du fait que la température à l'intérieur de la bulle décroît brutalement et aucun transfert de matière n'a également été pris en compte. Des observations similaires ont été rapportées par Yasui *et al.* [51].

I.2.3. Analyse chimique

L'analyse chimique effectuée dans le cas de la Figure I.3 a montré que les $^\bullet OH$ sont formés dans la bulle principalement par les réactions $H_2O + M \rightarrow H^\bullet + ^\bullet OH + M$, $H_2O_2 + M \rightarrow 2^\bullet OH$ et $HO_2^\bullet + O \rightarrow ^\bullet OH + O_2$ et consommés surtout par les réactions $2^\bullet OH \rightarrow O + H_2O$, $HO_2^\bullet + ^\bullet OH \rightarrow H_2O + O_2$ et $^\bullet OH + M \rightarrow H^\bullet + O + M$. Les atomes d'oxygène sont créés principalement par $2^\bullet OH \rightarrow O + H_2O$ et $^\bullet OH + M \rightarrow H^\bullet + O + M$ et consommés surtout par $O + ^\bullet OH \rightarrow O_2 + H^\bullet$, $HO_2^\bullet + O \rightarrow ^\bullet OH + O_2$ et $2O + M \rightarrow O_2 + M$. Les radicaux $HO_2^\bullet$ sont créés à partir de $H + O_2 + M \rightarrow HO_2^\bullet + M$ et consommés principalement par les réactions $HO_2^\bullet + ^\bullet OH \rightarrow H_2O + O_2$, $O + HO_2^\bullet \rightarrow ^\bullet OH + O_2$, $2HO_2^\bullet \rightarrow H_2O_2 + O_2$ et $2HO_2^\bullet + H^\bullet \rightarrow H_2O_2 + ^\bullet OH$. Les radicaux $H^\bullet$ sont formés par $H_2O + M \rightarrow H^\bullet + ^\bullet OH + M$, $O + ^\bullet OH \rightarrow O_2 + H^\bullet$ et $^\bullet OH + M \rightarrow O + H^\bullet + M$ et consommés par $H^\bullet + O_2 + M \rightarrow HO_2^\bullet + M$. L'hydrogène H_2 n'est pas formé par recombinaison des radicaux $H^\bullet$ ($H^\bullet + H^\bullet + M \rightarrow H_2 + M$) comme il est rapporté dans la littérature, mais à partir de la réaction $H^\bullet + ^\bullet OH \rightarrow H_2 + O$ et consommé principalement par $^\bullet OH + H_2 \rightarrow H^\bullet + H_2O$.

III.2.4. Effet de l'amplitude acoustique

Des simulations numériques des réactions chimiques se déroulant dans la bulle ont été effectuées à 300 kHz pour plusieurs amplitudes acoustiques (1,5, 2, 2,5 et 3 atm) où la pression statique et la température du liquide sont de 1 atm et 20 °C respectivement. Selon certaines études expérimentales [52,53], le rayon ambiant (R_0) d'une bulle active dépend fortement de l'amplitude acoustique et les résultats de ces études ont montré que R_0 d'une bulle active augmente lorsque l'amplitude acoustique augmente. Dans notre précédent travail [49], nous avons étudié en détail l'effet de la fréquence ultrasonore et de l'amplitude acoustique sur le rayon ambiant (R_0) pour une bulle d'oxygène en utilisant le même modèle adopté dans cette étude. Les résultats obtenus ont été en bon accord avec les observations expérimentales. Ainsi, dans les présentes simulations numériques, le rayon ambiant (R_0) a été choisi en fonction de l'amplitude acoustique selon notre étude précédente [49]. Les valeurs sélectionnées sont de 3,5 μm pour 1,5 atm, 4,25 μm pour 2 atm, 5,25 μm pour 2,5 atm et 6 μm pour 3 atm. À notre connaissance, cette approche de variation de R_0 avec l'amplitude acoustique a rarement été utilisée dans les calculs numériques existants.

La Figure I.4 présente la production par implosion des espèces oxydantes ($\cdot\text{OH}$, O , $\text{H}\cdot$, $\text{HO}_2\cdot$ et H_2O_2) créées dans la bulle en fonction de l'amplitude acoustique. Il est clairement observé qu'une augmentation de l'amplitude acoustique produit une augmentation notable des quantités des oxydants.

Malheureusement, une comparaison directe entre les résultats de ce modèle établi sur la base d'une bulle unique et les résultats expérimentaux obtenus en solution (système à multibulles) est impossible. Ceci est dû à la complexité du système à multibulles qui inclut des phénomènes d'interactions bulle-bulle (coalescence, clusters,... etc,) qui ne sont pas pris en compte dans cette étude de simulation numérique. Néanmoins, la tendance globale obtenue (Figure I.4) est en accord avec celle obtenue en solutions. Plusieurs travaux expérimentaux ont rapporté que l'activité sonochimique est

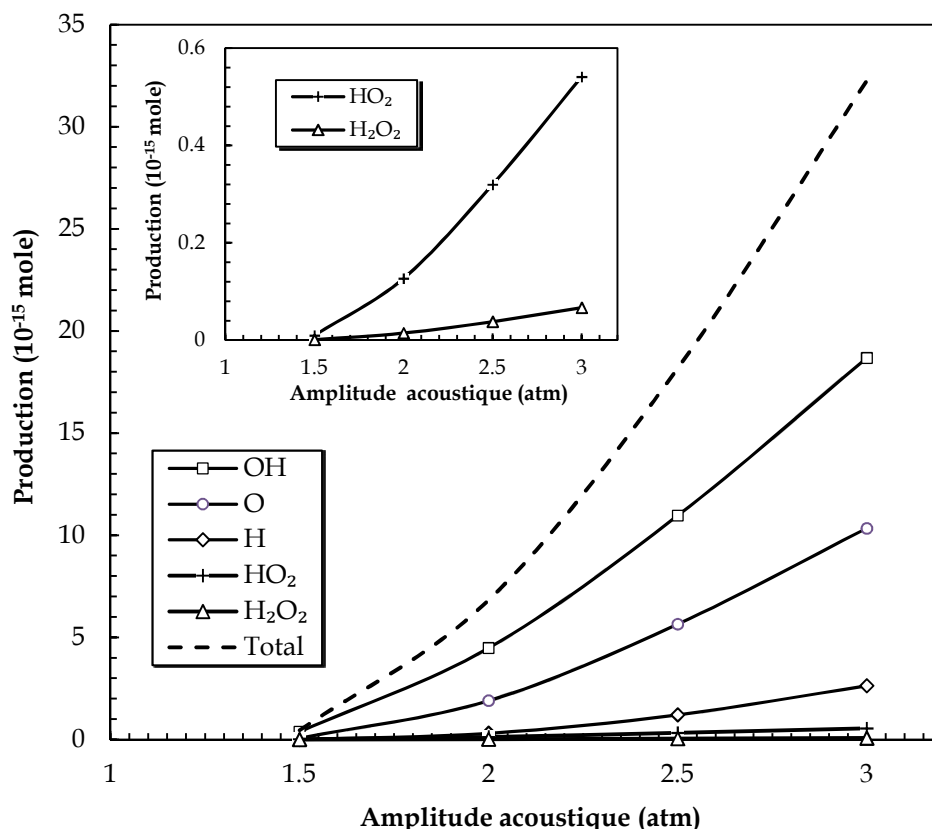


Figure I.4 : Production par implosion pour chaque espèce oxydante créée dans la bulle en fonction de l'amplitude acoustique. La Figure insérée est une vue agrandie pour HO₂[•] et H₂O₂ (conditions : rayon ambiant de la bulle : 3,5 μm pour 1,5 atm, 4,25 μm pour 2 atm, 5,25 μm pour 2,5 atm et 6 μm pour 3 atm ; fréquence : 300 kHz ; température du liquide : 20 °C ; pression statique : 1 atm).

nettement améliorée lorsque la puissance ultrasonore (ou acoustique) augmente. Par exemple, Koda *et al.* [47] ont analysé la variation de l'efficacité sonochimique dans plusieurs réacteurs ultrasonores opérant à différentes fréquences (25–1200 kHz) et diverses puissances électriques (35–220 W). Leurs résultats ont montré que dans toutes les conditions de sonolyse, l'activité sonochimique, quantifiée par les dosimétries sonochimiques, augmente de façon linéaire avec l'augmentation de la puissance. Dans nos précédents travaux [54], nous avons trouvé à 300 kHz que la vitesse de production de I₃⁻, Fe³⁺ et de H₂O₂ en solutions aqueuses augmente avec l'augmentation de la puissance acoustique dans l'intervalle 17,7 à 25,5 W. Mark *et al.* [55] ont mesuré la production sonochimique des •OH en fonction de la puissance électrique. Ils ont trouvé

que la production des $\bullet\text{OH}$ augmente avec la puissance jusqu'à atteindre un plateau. Kanthale *et al.* [56] ont montré que la production de H_2O_2 ainsi que l'intensité de sonoluminescence dans l'eau pure augmentent avec la puissance acoustique (2–20 W) pour toutes les fréquences d'irradiation utilisées (213, 355, 647 et 1056 kHz).

L'effet améliorant de l'amplitude acoustique vis-à-vis de la production des espèces oxydantes peut s'interpréter comme suit : lorsque l'amplitude acoustique augmente, le taux d'expansion de la cavité (R_{max}/R_0) augmente et comme la pression de la vapeur d'eau P_v reste constante durant la phase d'expansion, plus de vapeur d'eau sera piégée dans la bulle lorsque l'amplitude augmente (Figure I.5), ce qui peut amortir l'implosion de la bulle en raison de l'effet endothermique de la vapeur d'eau ($\gamma_{\text{vapeur}} = 1,33 < \gamma_{\text{O}_2} = 1,4$). Mais, parallèlement, le taux de compression de la bulle ($R_{\text{max}}/R_{\text{min}}$)

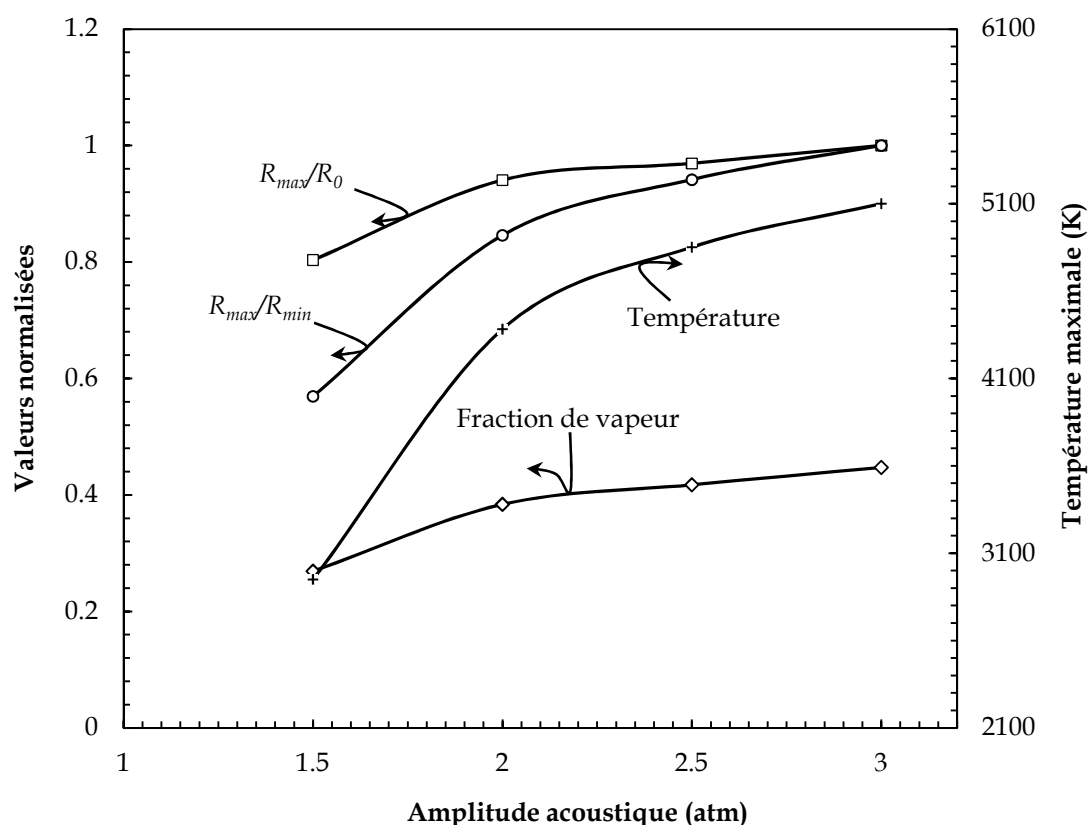


Figure I.5 : Taux d'expansion (R_{max}/R_0), taux de compression ($R_{\text{max}}/R_{\text{min}}$), fraction de la vapeur d'eau piégée à l'implosion et température maximale atteinte lors de l'implosion en fonction de l'amplitude acoustique, pour les mêmes conditions que celles de la Figure I.4. Les valeurs de R_{max}/R_0 et $R_{\text{max}}/R_{\text{min}}$ sont normalisées par rapport aux plus grandes valeurs obtenues à 3 atm d'amplitude acoustique.

augmente avec l'augmentation de l'amplitude acoustique ce qui mène à une augmentation de la température maximale atteinte lors de l'implosion comme on peut le voir sur la Figure I.5. Par conséquent, l'augmentation de la température et la quantité de vapeur d'eau piégée à l'implosion avec l'augmentation de l'amplitude acoustique améliore nettement la production des radicaux libres qui viennent essentiellement de la dissociation des molécules de H_2O à l'intérieur de la bulle.

1.2.5. Effet de la pression statique

Afin d'étudier l'effet de la pression statique sur la production des espèces oxydantes, des simulations numériques des réactions chimiques se déroulant dans la bulle au moment de l'implosion ont été effectuées pour plusieurs pressions statiques (0,3–3 atm) à différentes amplitudes acoustiques.

La Figure I.6 présente les résultats de l'effet de la pression statique sur la production par implosion des espèces oxydantes ($\cdot OH$, O , $H\cdot$, $HO_2\cdot$ et H_2O_2) créées dans la bulle pour une fréquence de 300 kHz et une amplitude acoustique de 2,5 atm. Il est observé qu'il existe une pression statique optimale de $\sim 0,9$ atm à laquelle la production des espèces oxydantes est maximale. Pour des valeurs inférieures ou supérieures à 0,9 atm, l'effet de la pression statique diminue graduellement pour finalement aboutir au seuil de production (10^{-22} mole [51]) à 0,2 atm (borne inférieure) et 3 atm (borne supérieure).

L'existence d'un optimum de pression statique pour la production des oxydants peut être la conséquence de deux effets compétitifs : la quantité de vapeur d'eau piégée au moment de l'implosion et le taux d'expansion de la bulle. Ces deux paramètres sont présentés avec la température maximale atteinte lors de l'implosion en fonction de la pression statique sur la Figure I.7. D'un côté, lorsque la pression statique au-dessus du liquide augmente, la quantité de vapeur d'eau piégée dans la bulle diminue, ce qui conduit à une augmentation de la valeur du rapport polytropique g du mélange gazeux ($g_{vapeur} = 1,33$ est inférieur à celui de l'oxygène $g_{O_2} = 1,4$) et, par conséquent,

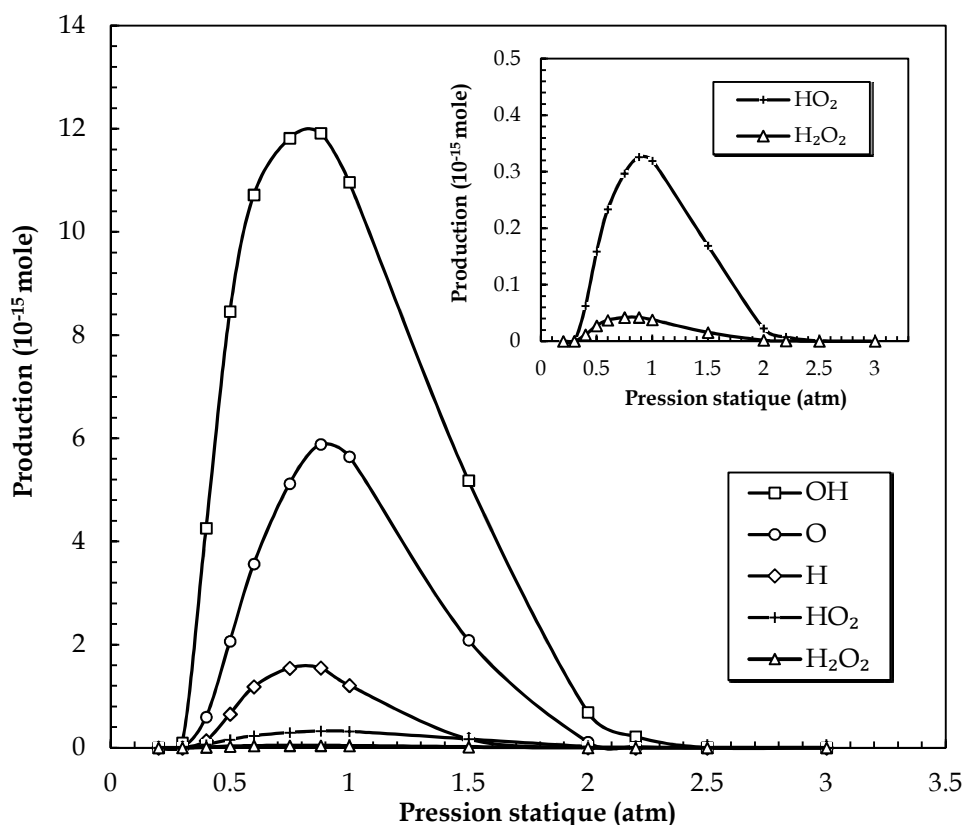


Figure I.6 : Production par implosion pour chaque espèce oxydante créée dans la bulle en fonction de la pression statique. La Figure latérale insérée est une vue agrandie pour $\text{HO}_2^\bullet$ et H_2O_2 (conditions : rayon ambiant de la bulle : $5,25 \mu\text{m}$; fréquence : 300 kHz ; amplitude acoustique : 2,5 atm ; température du liquide : 20°C).

la température maximale atteinte lors de l'implosion augmente lorsque g augmente. De l'autre côté, le taux d'expansion de la bulle diminue quand la pression statique augmente. Ceci diminue l'intensité de l'implosion, ce qui réduit la température maximale atteinte lors de l'implosion. Ces deux effets compétitifs conduisent certainement à une valeur optimale de pression statique qui maximise la production des oxydants dans la bulle. Il est cependant observé que l'augmentation de la pression statique agit comme si l'amplitude acoustique diminue car le contenu de la bulle en vapeur d'eau diminue et la bulle se dilate moins.

Sur les Figures I.8(a) et I.8(b) les résultats des simulations sont présentés en fonction de la pression statique pour différentes amplitudes acoustiques. La Figure I.8 (a) présente la température maximale atteinte lors de l'implosion. Pour une amplitude

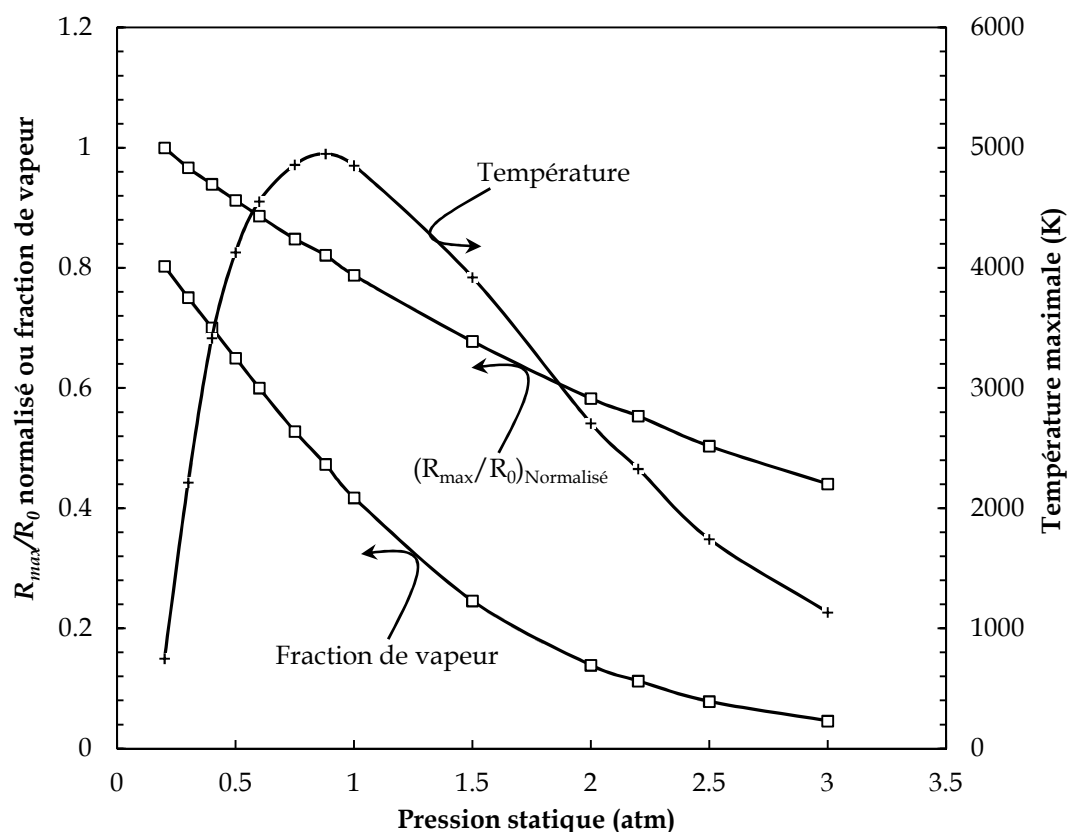


Figure I.7 : Taux d'expansion normalisé, fraction de vapeur d'eau piégée au moment de l'implosion et température maximale atteinte lors de l'implosion en fonction de la pression statique, pour les mêmes conditions que celles de la Figure I.6. Les valeurs de R_{max}/R_0 sont normalisées par rapport à la plus grande valeur obtenue à 0,2 atm de pression statique.

acoustique donnée, il est observé que la température augmente avec l'augmentation de la pression statique, passe par un maximum et puis diminue pour une augmentation continue de la pression statique. Lorsque l'amplitude acoustique augmente, la température maximale augmente et la courbe est décalée vers les hautes pressions statiques. Le même comportement est observé pour la variation de la quantité des oxydants formés par implosion en fonction de la pression statique pour plusieurs amplitudes acoustiques comme le montre la Figure I.8(b). La quantité des oxydants sur la Figure I.8(b) présente la somme des nombres de moles de tous les oxydants ($\cdot\text{OH}$, $\text{H}\cdot$, O , $\text{HO}_2\cdot$ et H_2O_2) formés dans la bulle par implosion. De la Figure I.8(b), il est également observé que les bornes inférieure et supérieure de la pression statique pour la production des oxydants augmentent avec l'augmentation de l'amplitude acoustique. À 3 atm

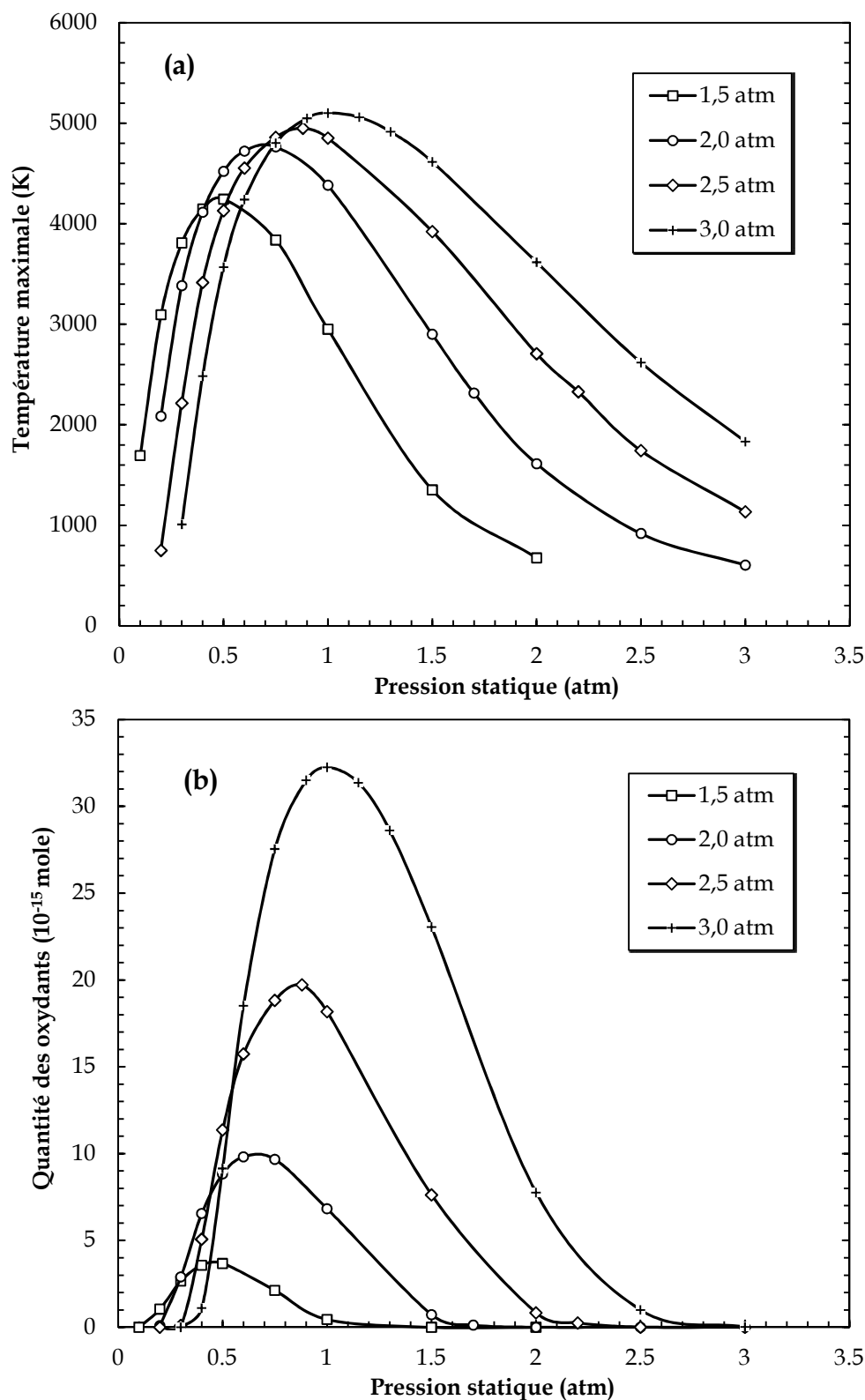


Figure I.8 : Température maximale atteinte lors de l'implosion (a) et quantité des oxydants formés par implosion (b) en fonction de la pression statique pour plusieurs amplitudes acoustiques (conditions : rayon ambiant de la bulle : 3,5 μm pour 1,5 atm, 4,25 μm pour 2 atm, 5,25 μm pour 2,5 atm et 6 μm pour 3 atm ; fréquence : 300 kHz ; température du liquide : 20 $^{\circ}\text{C}$).

d'amplitude acoustique, la pression statique optimale est de 1 atm. Cette valeur optimale diminue à 0,9, 0,6 et 0,5 atm lorsque l'amplitude acoustique diminue à 2,5, 2 et 1,5 atm respectivement. De plus, la quantité optimale des oxydants diminue quand l'amplitude acoustique diminue.

Plusieurs rapports expérimentaux supportent la tendance générale observée dans cette étude de simulation numérique sur l'effet de la pression statique. A titre d'exemple, les quantités de H_2O_2 , de nitrate et de nitrite formées lors de la sonolyse de l'eau sous atmosphère d'air sont nulles pour des pressions d'air inférieures à 100 mm H_2O , au-dessus desquelles la production augmente jusqu'à un maximum à 1520 mm H_2O pour finalement tendre vers zéro pour des pressions supérieures à 4180 mm H_2O [57]. Des résultats similaires ont été rapportés lors des mesures de l'intensité sonoluminescente dans l'eau où l'intensité maximale de luminescence se trouve décalée vers des valeurs élevées de pression statique lorsque la puissance ultrasonore augmente [57]. Henglein et Gutierrez [58] ont trouvé à 1 MHz que lorsque la pression d'oxygène augmente, la vitesse d'oxydation de KI augmente jusqu'à un maximum et puis diminue. La valeur maximale est également déplacée vers des pressions statiques élevées lorsque la puissance acoustique augmente [58]. Van Iersel *et al.* [59] ont rapporté qu'il existe un optimum de pression statique pour une production maximale de triiodure lors de la sonolyse de solutions aqueuses de KI à 20 kHz.

III.2.6. Effet de la température du liquide

Des simulations numériques des réactions chimiques se produisant dans la bulle au moment de l'implosion ont été effectuées pour plusieurs températures du liquide (10–60 °C) à différentes amplitudes acoustiques (1,5–3 atm).

La Figure I.9 présente la production par implosion des espèces oxydantes créées dans la bulle en fonction de la température du liquide pour une fréquence de 300 kHz et une amplitude acoustique de 2,5 atm. Pour $\cdot\text{OH}$, $\text{HO}_2\cdot$ et H_2O_2 , il est observé que leurs productions augmentent avec l'augmentation de la température de 10 à 20 °C et puis

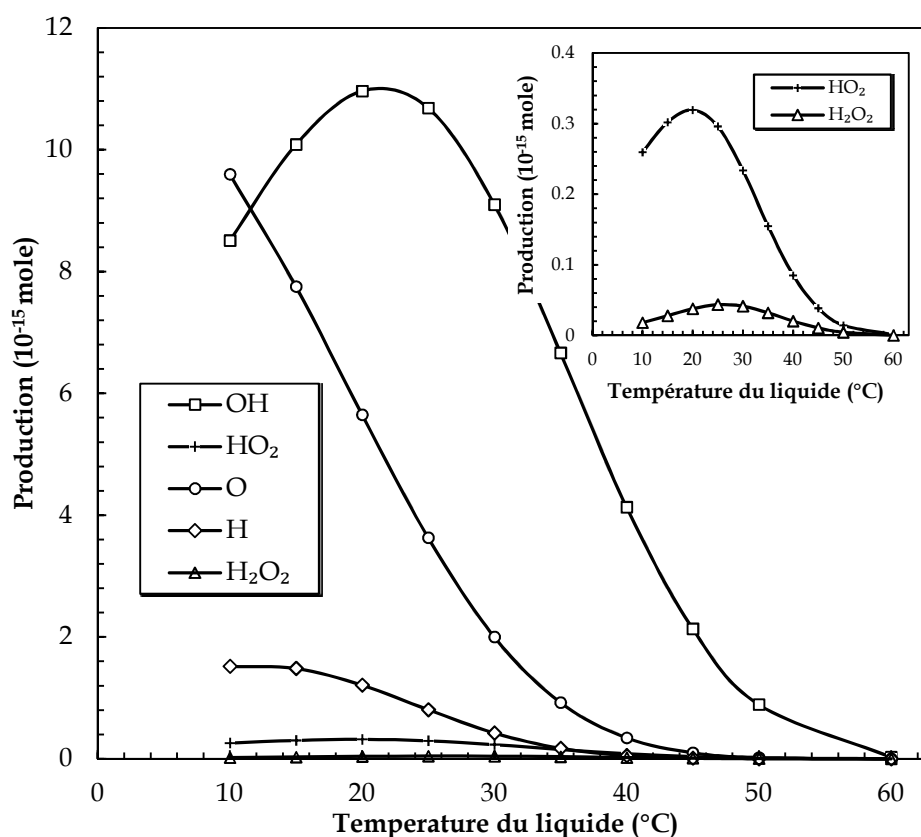


Figure I.9 : Production par implosion pour chaque espèce oxydante créée dans la bulle en fonction de la température du liquide. La Figure latérale insérée est une vue agrandie pour $\text{HO}_2^\bullet$ et H_2O_2 (conditions : rayon ambiant de la bulle : $5,25 \mu\text{m}$; fréquence : 300 kHz ; amplitude acoustique : 2,5 atm ; pression statique : 1 atm).

diminue rapidement pour une augmentation continue de la température au-delà de 20 °C. Pour O et $\text{H}^\bullet$, on n'observe pas d'optimum. La production des atomes d'oxygène diminue rapidement avec l'augmentation de la température. L'évolution de la formation des radicaux $\text{H}^\bullet$ commence par un petit plateau pour les basses températures ($\leq 15 \text{ °C}$) et puis diminue progressivement lorsque la température augmente continuellement au-dessus de 15 °C.

Compte tenu du fait que les simulations numériques n'ont montré aucun effet notable de la température du liquide sur le taux d'expansion et la durée d'implosion de la bulle, l'optimum de température du liquide observé pour la production de $\text{OH}^\bullet$, $\text{HO}_2^\bullet$ et H_2O_2 peut être expliqué comme suit [60] : lorsque la température du liquide augmente, la pression de la vapeur d'eau augmente et, par conséquent, plus de vapeur d'eau sera

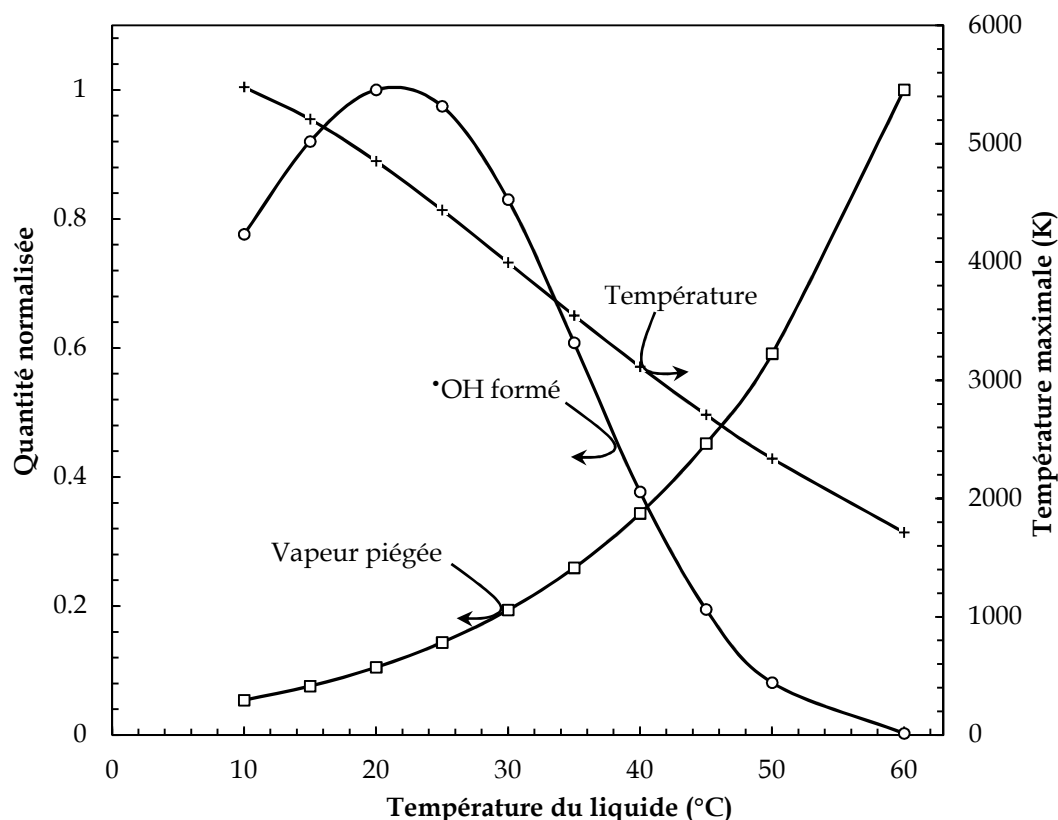


Figure I.10 : Quantités normalisées de la vapeur d’eau piégée par l’implosion et des radicaux $\bullet\text{OH}$ formés par implosion et la température maximale atteinte lors de l’implosion en fonction de la température du liquide, pour les mêmes conditions de la Figure I.9.

piégée lors de l’implosion de la bulle comme le montre la Figure I.10. Cela peut favoriser la formation des radicaux libres car ils sont produits de la dissociation des molécules d’eau. Mais l’augmentation de la température du liquide engendre simultanément des implosions moins violentes (décroissance de g du mélange gazeux) menant à un abaissement de la température maximale atteinte lors de l’implosion (Figure I.10), ce qui réduit la décomposition des molécules en radicaux libres. Ces deux effets concurrents devraient conduire à un optimum de température du liquide pour la production des oxydants ($\bullet\text{OH}$, $\text{HO}_2\bullet$ et H_2O_2) dans la bulle comme le montre la Figure I.9.

Sur les Figures I.11(a) et I.11(b), la température maximale atteinte lors de l’implosion et la quantité des oxydants créés dans la bulle par implosion sont présentées en fonction de la température du liquide pour plusieurs amplitudes acoustiques.

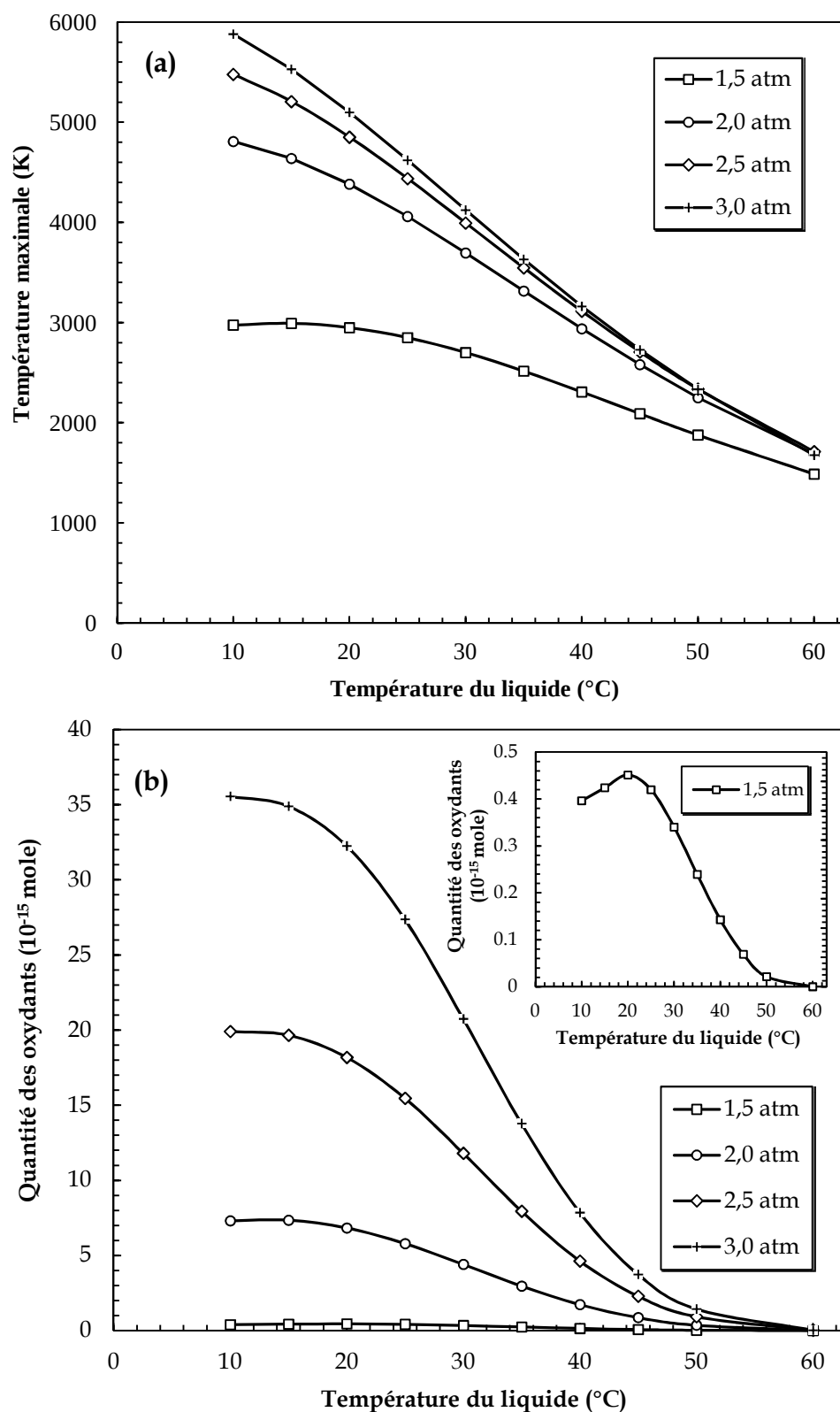


Figure I.11 : Température maximale atteinte lors de l'implosion (a) et quantité des oxydants formés par implosion (b) en fonction de la température du liquide pour plusieurs amplitudes acoustiques (conditions : rayon ambiant de la bulle : 3,5 μm pour 1,5 atm, 4,25 μm pour 2 atm, 5,25 μm pour 2,5 atm et 6 μm pour 3 atm ; fréquence : 300 kHz ; pression statique : 1 atm).

La quantité des oxydants sur la Figure I.11(b) présente la somme des nombres de moles de tous les oxydants ($\cdot\text{OH}$, $\text{H}\cdot$, O , $\text{HO}_2\cdot$ et H_2O_2) formés dans la bulle par implosion. La Figure I.11(a) montre que pour toutes les amplitudes acoustiques, la température maximale atteinte lors de l'implosion décroît rapidement avec l'augmentation de la température du liquide. Pour 1,5 et 2 atm d'amplitudes acoustiques, la Figure I.11(b) présente un maximum à 20 °C. Pour 2,5 et 3 atm, la variation de la quantité des oxydants débute par un palier pour les faibles températures (inférieures à 15 °C) et puis décroît notablement lorsque la température augmente au-dessus de 15 °C. Il semble que la température optimale pour la production des oxydants est déplacée vers les faibles températures lorsque l'amplitude acoustique augmente. Le même comportement a été rapporté par Entezari et Kruus [61] à 900 kHz pour plusieurs puissances acoustiques (7, 25 et 76 W) lorsqu'ils examinent l'oxydation de KI en solution aqueuse (système à multibulles).

La plupart des observations rapportées dans la littérature concernant la sonochimie et la sonoluminescence semblent indiquer qu'une augmentation de la température ambiante du liquide produit un effet sonochimique global moins intense, ce qui est la tendance obtenue dans cette étude (système à bulle unique) pour des amplitudes acoustiques élevées (Figure I.11(b)). À 300 kHz, nous avons rapporté dans un précédent travail [54] que la vitesse d'oxydation de KI en solution aqueuse diminue lorsque la température du liquide augmente dans l'intervalle 25–55 °C. Mark *et al.* [55] ont observé une décroissance intense des rendements de production de $\cdot\text{OH}$ et H_2O_2 dans l'eau lorsque la température de la solution augmente. En utilisant la dosimétrie terephthalate, Mason *et al.* [62] et Iida *et al.* [63] ont rapporté que la sonolyse à haute température réduit grandement l'intensité de l'émission fluorescente. À 20 kHz, Entezari et Kruus [61] ont également souligné la diminution de la production de triiodure en solution aqueuse de KI avec l'augmentation de la température du liquide.

Finalement, il est nécessaire de mentionner ici que l'efficacité des réactions sonochimiques en solutions ne peut pas être attribuée uniquement à l'événement d'une seule bulle, mais également au nombre de bulles et aux interactions entre bulles (coalescence, cluster, ... etc.), qui dépendent à leur tour des conditions opératoires. À titre d'exemple, l'augmentation de l'amplitude acoustique entraîne, en plus de l'augmentation de l'activité d'une bulle individuelle, une augmentation substantielle du nombre de bulles [56,54], ce qui peut former un nuage dense de bulles à proximité du transducteur bloquant la transmission de l'énergie acoustique dans le liquide [6,65]. L'augmentation de l'amplitude acoustique engendre également la génération de bulles de grandes tailles qui peuvent coalescer et s'échapper avant l'implosion [65]. Ainsi, l'effet net résultant de l'ensemble de ces phénomènes peut conduire à une amplitude acoustique optimale pour un rendement sonochimique maximal [66]. Les mêmes considérations doivent être prises en compte pour la température du liquide. Le nombre de bulles ainsi que l'effet de coalescence augmentent avec l'augmentation de la température du liquide [6], ce qui peut également conduire à une température optimale pour les réactions sonochimiques [61].

Finalement, malgré toutes les considérations exposées ci-dessus concernant l'effet des paramètres opératoires sur les réactions sonochimiques, la présente étude théorique sur l'effet de l'amplitude acoustique, la pression statique et la température du liquide sur la sonochimie a montré une bonne tendance apparente entre les résultats du modèle basé sur un système à bulle unique et de nombreuses observations expérimentales rapportées dans la littérature. A cet effet, le modèle développé dans ce travail peut être un guide pratique et simple aux chercheurs pour l'optimisation des conditions opératoires. La métrologie adoptée dans cette étude peut également constituer le noyau de départ pour la modélisation et le dimensionnement des réacteurs sonochimiques.

Conclusion

Des simulations numériques des réactions chimiques se déroulant dans une bulle isolée remplie d'oxygène et de vapeur d'eau oscillant périodiquement dans l'eau sous l'influence d'une onde ultrasonore ont été effectuées pour plusieurs amplitudes acoustiques, différentes pressions statiques et diverses températures du liquide. Les résultats numériques obtenus ont montré que les radicaux $\cdot\text{OH}$ et les atomes d'oxygène sont les oxydants les plus abondants dans une bulle d'oxygène. Il a été observé que la quantité des oxydants augmente avec l'augmentation de l'amplitude acoustique dans l'intervalle 1,5–3 atm. Pour chaque amplitude acoustique, il existe une pression statique optimale pour la production des oxydants. La valeur optimale de la pression statique est déplacée vers des pressions élevées lorsque l'amplitude acoustique augmente. Similairement, pour chaque amplitude acoustique, une température optimale du liquide a été observée pour la production de $\cdot\text{OH}$, $\text{HO}_2\cdot$ and H_2O_2 . Pour 1,5 et 2 atm d'amplitudes acoustiques, la quantité des oxydants présente un net maximum à $\sim 20^\circ\text{C}$ alors qu'à 2,5 et 3 atm la quantité des oxydants débute par un palier pour les faibles températures ($\leq 15^\circ\text{C}$) et puis diminue rapidement lorsque la température du liquide s'élève au-dessus de 15°C . Le modèle adopté dans cette étude est capable de prédire la tendance générale de production des oxydants observée dans de nombreux travaux expérimentaux réalisés dans le domaine de la sonochimie.

Références bibliographiques

- [1] K.S. Suslick, Y. Didenko, M.M. Fang, T. Hyeon, K.J. Kolbeck, W.B. McNamara, M.M. Mdleleni, M.M. Wong, Acoustic cavitation and its chemical consequences, *Philosophical Transactions of The Royal Society A: Mathematical, Physical & Engineering Sciences* 357 (1999) 335–353.
- [2] T.G. Leighton, *The acoustic Bubble*, Academic press, London, UK, 1994.
- [3] K.S. Suslick, D.A. Hammerton, R.E. Cline, The sonochemical hot spot, *Journal of the American Chemical Society* 108 (1986) 641–5642.
- [4] K.S. Suslick, D. Flannigan, Inside a collapsing bubble: Sonoluminescence and the conditions during cavitation, *Annual Review of Physical Chemistry* 59 (2008) 659–683.
- [5] P. Riesz, D. Berdahl, C.L. Christman, Free radical generation by ultrasound in aqueous and nonaqueous solutions, *Environmental Health Perspectives* 64 (1985) 233–252.
- [6] Y.G. Adewuyi, Sonochemistry: environmental science and engineering applications, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 40 (2001) 4681–4715.
- [7] F.R. Young, *Sonoluminescence*, CRC Press, Boca Raton, Florida, 2005.
- [8] K.S. Suslick, Sonoluminescence and sonochemistry, *Encyclopedia of Physical Science and Technology*, 3rd ed., R.A. Meyers (ed.), Academic Press, Inc.: San Diego, 2001.
- [9] V. Kamath, A. Prosperetti, F.N. Egolfopoulos, A theoretical study of sonoluminescence, *Journal of the Acoustical Society of America* 94 (1993) 248–260.
- [10] D.V. Prasad Naidu, R. Rajan, R. Kumar, K.S. Gandhi, V.H. Arakeri, S. Chandrasekaran, Modelling of a batch sonochemical reactor, *Chemical Engineering Science* 49 (1994) 877–888.
- [11] C. Gong, D.P. Hart, Ultrasound induced cavitation and sonochemical yields, *Journal of the Acoustical Society of America* 104 (1998) 2675–2682.
- [12] K. Yasui, T. Tuziuti, M. Sivakumar, Y. Iida, Theoretical study of single-bubble sonochemistry, *The Journal of Chemical Physics* 122 (2005) 224706.

- [13] A.J. Colussi, L.K. Weavers, M.R. Hoffmann, Chemical bubble dynamics and quantitative sonochemistry, *Journal of Physical Chemistry A* 102 (1998) 6927–6934.
- [14] S. Sochard, A.M. Wilhelm, H. Delmas, Modelling of free radicals production in a collapsing gas-vapour bubble, *Ultrasonics Sonochemistry* 4 (1997) 77–84.
- [15] B.D. Storey, A.J. Szeri, A reduced model for cavitation physics for use in sonochemistry, *Proceedings of The Royal Society of London A* 457 (2001) 1685–1700.
- [16] S. Merouani, O. Hamdaoui, Y. Rezgui, M. Guemini, Computer simulation of chemical reactions occurring in collapsing acoustical bubble: Dependence of free radicals production on operational conditions, *Research on Chemical Intermediates* (2013), in press, DOI 10.1007/s11164-013-1240-y.
- [17] W. Lauterborn, Numerical investigation of nonlinear oscillations of gas bubbles in liquids, *Journal of the Acoustical Society of America* 59 (1976) 283–293.
- [18] L.A. Crum, The polytropic exponent of gas contained within air bubbles pulsating in a liquid, *Journal of the Acoustical Society of America* 73 (1983) 116–120.
- [19] J.B. Keller, I.I. Kolodner, Damping of underwater explosion bubble oscillations, *Journal of Applied Physics* 27 (1956) 1152–1161.
- [20] J.B. Keller, M.J. Miksis, Bubble oscillations of large amplitude, *Journal of the Acoustical Society of America* 68 (1980) 628–633.
- [21] A. Prosperetti, A. Lezzi, Bubble dynamics in a compressible liquid. Part 1. First-order theory, *Journal of Fluid Mechanics* 168 (1986) 457–478.
- [22] Y. Hao, A. Prosperetti, The dynamics of vapor bubbles in acoustic pressure fields, *Physics of Fluids* 11 (1999) 2008–2019.
- [23] L. Stricker, A. Prosperetti, D. Lohse, Validation of an approximate model for the thermal behavior in acoustically driven bubbles, *Journal of the Acoustical Society of America* 130 (2011) 3243–3251.
- [24] P. Koch, T. Kurz, U. Parlitz, W. Lauterborn, Bubble dynamics in a standing sound field: The bubble habitat, *Journal of the Acoustical Society of America* 130 (2011) 3370–3378.

- [25] P.R. Gogate, A.B. Pandit, Engineering design method for cavitational reactors: I. Sonochemical reactors, *American Institute of Chemical Engineers Journal* 46 (2000) 372–379.
- [26] N.P. Vichare, P. Senthilkumar, V.S. Moholkar, P.R. Gogate, A.B. Pandit, Energy analysis in acoustic cavitation, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 39 (2000) 1480–1486.
- [27] B.D. Storey, A.J. Szeri, Water vapor, sonoluminescence and sonochemistry, *Proceedings of The Royal Society of London A* 456 (2000) 1685–1709.
- [28] K. Yasui, A new formulation of bubble dynamics for sonoluminescence, PhD thesis, Waseda University, Japan, 1996.
- [29] L. Yuan, Sonochemical effects on single-bubble sonoluminescence, *Physical Review E* 72 (2005) 046309-1–046309-20.
- [30] S. Fujikawa, T. Akamatsu, Effects of the non-equilibrium condensation of vapour on the pressure wave produced by the collapse of a bubble in a liquid, *Journal of Fluid Mechanics* 97 (1980) 481–512.
- [31] R.K. Sinnott, Coulson & Richardson's Chemical Engineering, Volume 6, 4th ed., Elsevier, 2005, pp. 937–957.
- [32] A.K. Coker, Fortran Programs for Chemical Process Design, Analysis, and Simulation, Gulf Publishing company, Houston, Texas, 1995, pp. 104–108.
- [33] C.S. Dutcher, A.S. Wexler, S.L. Clegg, Surface tensions of inorganic multicomponent aqueous electrolyte solutions and melts, *Journal of Physical Chemistry A* 114 (2000) 12216–12213.
- [34] M. Laliberté, Model for calculating the viscosity of aqueous Solutions, *Journal of Chemical & Engineering Data* 52 (2007) 321–335.
- [35] W. Wagner, H-J. Kretzschmar, International Steam Tables: properties of water and steam based on the industrial formulation IAPWSIF97, 2nd ed., Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin, 2008, pp. 170–188.
- [36] C.F. Beaton, G.F. Hewitt, Physical property data for the design engineer, Hemisphere Publishing Corporation, New York, 1989, pp. 273–306.

- [37] M.O. Conaire, H.J. Curran, J.M. Simmie, W.J. Pitz, C.K. Westbrook, A comprehensive modeling study of hydrogen oxidation, *International Journal of Chemical Kinetics* 36 (2004) 603–622.
- [38] M.A. Mueller, T.J. Kim, R.A. Yetter, F.L. Dryer, Flow Reactor Studies and Kinetic Modeling of the H_2/O_2 Reaction, *International Journal of Chemical Kinetics* 31 (1999) 113–125.
- [39] K. Yasui, T. Tuziuti, Y. Iida, H. Mitome, Theoretical study of the ambient-pressure dependence of sonochemical reactions, *The Journal of Chemical Physics* 119 (2003) 346–356.
- [40] W.C. Gardiner, J. Troe, *Combustion Chemistry*, W. C. Gardiner (ed.), Springer Verlag, New York, 1984.
- [41] NIST Chemical Kinetics Database (2013), <http://kinetics.nist.gov/index.php>.
- [42] G. Hauke, D. Fuster, C. Dopazo, Dynamic of a single cavitating and reacting bubble, *Physical Review E* 75 (2007) 066310-1–066310-14.
- [43] J-W. Kang, H-M. Hung, A. Lin, M.R. Hoffmann, The sonolytic destruction of methyl Tertiary butyl ether (MTBE) by ultrasonic irradiation: The role of O_3 , H_2O_2 , frequency and power density, *Environmental Science & Technology* 3 (1999) 3199–3205.
- [44] M.A. Beckett, I. Hua, Elucidation of the 1,4-Dioxane decomposition pathway at discrete ultrasonic frequencies, *Environmental Science & Technology* 34 (2000) 3944–3953.
- [45] M.A. Beckett, I. Hua, Impact of ultrasonic frequency on aqueous sonoluminescence and sonochemistry, *Journal of Physical Chemistry A* 105 (2001) 3796–3802.
- [46] G. Zhang, The application of aqueous sonochemistry and supercritical water oxidation to environmental engineering, PhD thesis, Purdue University, USA, 2001.
- [47] 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.

- [48] L. Yang, J.Z. Sostaric, J.F. Rathman, L.K. Weavers, Effect of ultrasound frequency on pulsed sonolytic degradation of octylbenzene sulfonic acid, *Journal of Physical Chemistry B* 112 (2008) 852–858.
- [49] S. Merouani, O. Hamdaoui, Y. Rezgui, M. Guemini, Effects of ultrasound frequency and acoustic amplitude on the size of sonochemically active bubbles–Theoretical study, *Ultrasonics Sonochemistry* 20 (2013) 815–819.
- [50] O. Louisnard, J. Gonzáles-García, Acoustic cavitation, in: H. Feng, G. Barbosa-Canovas and J. Weiss (eds.), *Ultrasound technology for food and bioprocessing*, Springer Science+Business Media, New York, 2011, pp. 23.
- [51] K. Yasui, T. Tuziuti, J. Lee, T. Kozuka, A. Towada, The range of ambient radius for an active bubble in sonoluminescence and sonochemical reactions, *The Journal of Chemical Physics* 128 (2008) 184705-1–184705-12.
- [52] A. Brotchie, F. Grieser, M. Ashokkumar, Effect of power and frequency on bubble-size distributions in acoustic cavitation, *Physical Review Letters* 102 (2009) 084302-1–084302-4.
- [53] B.P. Barber, C.C. Wu, R. Lofsted, P.H. Roberts, S.J. Putterman, Sensitivity of sonoluminescence to experimental parameters, *Physical Review Letters* 72 (1994) 1380–1383.
- [54] 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.
- [55] G. Mark, A. Tauber, R. Laupert, H-P. Schechmann, 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.
- [56] P. Kanthale, F. Ashokkumar, F. Grieser, Sonoluminescence, sonochemistry (H₂O₂ yield) and bubble dynamics: frequency and power effects, *Ultrasonics Sonochemistry* 15 (2008) 143–150.
- [57] A. Weissler, Sononochemistry: the production of chemical changes with sound waves, *Journal of the Acoustical Society of America* 24 (1953) 651–657.

- [58] A. Henglein, A. Gutierrez, Sonochemistry and sonoluminescence: effects of external pressure, *Journal of Physical Chemistry* 97 (1993) 158–162.
- [59] M.M. Van Iersel, J-P.A.J. Van den Manacker, N.E. Benes, J.T.F. Keurentjes, Pressure-Induced reduction of shielding for improving sonochemical activity, *Journal of Physical Chemistry B* 111 (2007) 3081–3084.
- [60] S. Sochard, A.M. Wilhelm, H. Delmas, Gas-vapour bubble dynamics and homogeneous sonochemistry, *Chemical Engineering Science* 53 (1998) 239–254.
- [61] M.H. Entezari, P. Kruus, Effects of frequency on sonochemical reactions II. Temperature and intensity effects, *Ultrasonics Sonochemistry* 3 (1996) 19–24.
- [62] T.J. Mason, J.P. Lorimer, D.M. Bates, Y. Zhao, Dosimetry in sonochemistry: the uses of aqueous terephthalate ions as a fluorescence monitor, *Ultrasonics Sonochemistry* 1 (1994) S91–S95.
- [63] Y. Iida, K. Yasui, T. Tuziuti, M. Sivakumar, Sonochemistry and its dosimetry, *Microchemical Journal* 80 (2005) 159–164.
- [64] S. Labouret, J. Frohly, Distribution en tailles des bulles d'un champ de cavitation ultrasonore, 10^{ème} Congrès Français d'Acoustique, Lyon, 12–16 April 2010 (<http://hal.archives-ouvertes.fr/docs/00/55/11/51/PDF/000441.pdf>).
- [65] N.P. Vichare, P. Senthilkumar, V.S. Moholkar, P.R. Gogate, A.B. Pandit, Energy analysis in acoustic cavitation, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 39 (2000) 1480–1486.
- [66] M. Cutierrez, A. Henglein, Chemical action of pulsed ultrasound: observation of an unprecedented intensity effect, *Journal of Physical Chemistry* 94 (1990) 3625–3628.

Chapitre II

Effets de la fréquence ultrasonore et de l'amplitude acoustique sur la taille des bulles sonochimiquement actives : Étude théorique*

Résumé

Dans ce chapitre, la taille des bulles sonochimiquement actives est étudiée. Des simulations numériques des réactions chimiques se déroulant dans une bulle remplie d'oxygène et de vapeur d'eau sont effectuées pour plusieurs rayons ambiants de bulle à différentes fréquences et amplitudes acoustiques dans l'objectif d'examiner l'effet de ces deux paramètres importants en sonochimie sur la taille des bulles sonochimiquement actives. Le modèle employé combine la dynamique d'implosion d'une bulle de cavitation acoustique avec un modèle de cinétique chimique adoptée. Les résultats de cette étude théorique sont comparés avec des résultats expérimentaux rassemblés à partir de la littérature et des tendances globales identiques sont observées. Les résultats numériques ont montré que, dans toutes les conditions de simulation, il existe un rayon optimal pour une production maximale des oxydants dans la bulle. La gamme des rayons de la population active diminue avec l'augmentation de la fréquence et augmente lorsque l'amplitude acoustique augmente. Le rayon optimal diminue avec l'augmentation de la fréquence. Pour 200 et 300 kHz, le rayon optimal augmente linéairement avec l'augmentation de l'amplitude acoustique alors que des minimaux ont été observés à 500 et 1000 kHz.

Introduction

Actuellement, il est bien établi que la sonolyse de l'eau, sous certaines conditions, génère des bulles de cavitation qui peuvent grossir et imploser violemment en produisant des espèces très réactives (comme $H^\bullet$, $^\bullet OH$, $HO_2^\bullet$, O et H_2O_2) et en émettant de la lumière, la SonoLuminescence (SL) [1–4]. L'origine de ces phénomènes est les conditions extrêmes de température et de pression (~ 5000 K et ~ 1000 atm, respectivement) développées dans les bulles au stade final de leur implosion [5].

L'un des paramètres fondamentaux qui caractérise les réactions sonochimiques est la taille des bulles qui peuvent produire un effet chimique (sonochimie). La connaissance de ce paramètre est importante car elle détermine l'importance des effets

* Merouani *et al.*, Effects of ultrasound frequency and acoustic amplitude on the size of sonochemically active bubbles–Theoretical study, *Ultrasonics Sonochemistry* 20 (2013) 815–819.

chimiques et physiques produits par la cavitation acoustique. Diverses techniques expérimentales telles que la diffraction de la lumière laser [6], la détection de la cavitation active [7] et des techniques de Phase-Doppler [6,8] ont été employées pour l'estimation de la taille des bulles de cavitation. La majorité de ces techniques ont été réalisées à 20 kHz. Récemment, une étude importante examinant l'effet de la fréquence ultrasonore et la puissance acoustique sur la taille et la distribution en taille dans l'eau des bulles d'un champ de cavitation ultrasonore a été publiée par Brotchie *et al.* [9]. L'étude a montré que la taille moyenne des bulles actives ainsi que leur distribution augmentent avec l'augmentation de la puissance acoustique et diminuent quand la fréquence ultrasonore augmente.

Théoriquement, bien qu'il existe plusieurs modèles qui étudient les vitesses des réactions chimiques dans une bulle de cavitation acoustique [10-16], seulement quelques études ont examiné la taille (en terme de rayon ambiant) des bulles qui peuvent produire des oxydants. La plus intéressante parmi ces études est celle effectuée par Yasui *et al.* [17]. Utilisant un modèle complet, Yasui *et al.* [17] ont estimé la gamme de rayons des bulles pour la production des oxydants dans une bulle d'air. Malgré le détail de ce modèle, l'étude n'a fournie qu'une quantité limitée d'informations concernant l'effet de la fréquence et de l'amplitude acoustique sur la taille des bulles actives car le papier ne traite que deux fréquences ultrasonores (20 et 300 kHz).

La préposition de ce chapitre est ainsi l'étude de l'effet de la fréquence et de l'amplitude acoustique sur la taille des bulles sonochimiquement actives en utilisant un modèle qui combine la dynamique d'implosion d'une bulle acoustique avec un modèle de cinétique chimique consistant en une série de réactions chimiques se déroulant dans la bulle au moment final de l'implosion. Les simulations numériques des réactions chimiques sont effectuées pour différentes fréquences (200, 300, 500 et 1000 kHz) et plusieurs amplitudes acoustiques comprises entre 1,5 et 3 atm. Les résultats de ce chapitre ont été publiés dans une revue internationale [18].

II.1. Modèle

Le modèle utilisé dans cette étude de simulation pour étudier l'effet de la fréquence ultrasonore et de l'amplitude acoustique sur la taille des bulles sonochimiquement actives est présenté en détail au chapitre I (paragraphe I.1). Toutes les simulations numériques sont effectuées pour une bulle initialement remplie d'oxygène et de vapeur d'eau.

II.2. Résultats et discussion

La sonochimie est généralement pratiquée pour des fréquences allant de 20 kHz jusqu'à 1 MHz. Cependant, la vraie sonochimie est observée pour des fréquences comprises entre 200 kHz et 1 MHz [19-24]. Dans cette étude, les simulations numériques sont effectuées pour des fréquences de 200, 300, 500 et 1000 kHz pour balayer la majorité des fréquences employées en sonochimie.

II.2.1. Effet du rayon ambiant de la bulle sur la production des oxydants

Afin d'établir une relation entre les quantités des oxydants formés dans la bulle par implosion et le rayon ambiant de la bulle (R_0), des simulations numériques des réactions chimiques se déroulant dans la bulle ont été effectuées à 500 kHz de fréquence et 2,5 atm d'amplitude acoustique pour différents rayons ambiants. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure II.1. Il est observé que la borne inférieure du rayon ambiant pour la production des oxydants est presque la même pour tous les oxydants ($0,3 \mu\text{m}$ si le seuil de production est supposé être de 10^{-22} mole [17]), alors que la borne supérieure varie de $6,8 \mu\text{m}$ pour $\text{H}^\bullet$ et O à $7 \mu\text{m}$ pour $^\bullet\text{OH}$ et $\text{HO}_2^\bullet$ (le seuil de production est toujours fixé à 10^{-22} mole [17]). Il est aussi observé que le H_2O_2 ne se forme pas en quantité appréciable pour toute la gamme de rayons ambiants.

Pour discuter les résultats de la Figure II.1, on définit d'abord la quantité des oxydants par la somme des nombres de moles de tous les oxydants ($^\bullet\text{OH}$, $\text{HO}_2^\bullet$, $\text{H}^\bullet$, O et H_2O_2) formés dans la bulle par implosion. Dans ce qui suit, la quantité des oxydants

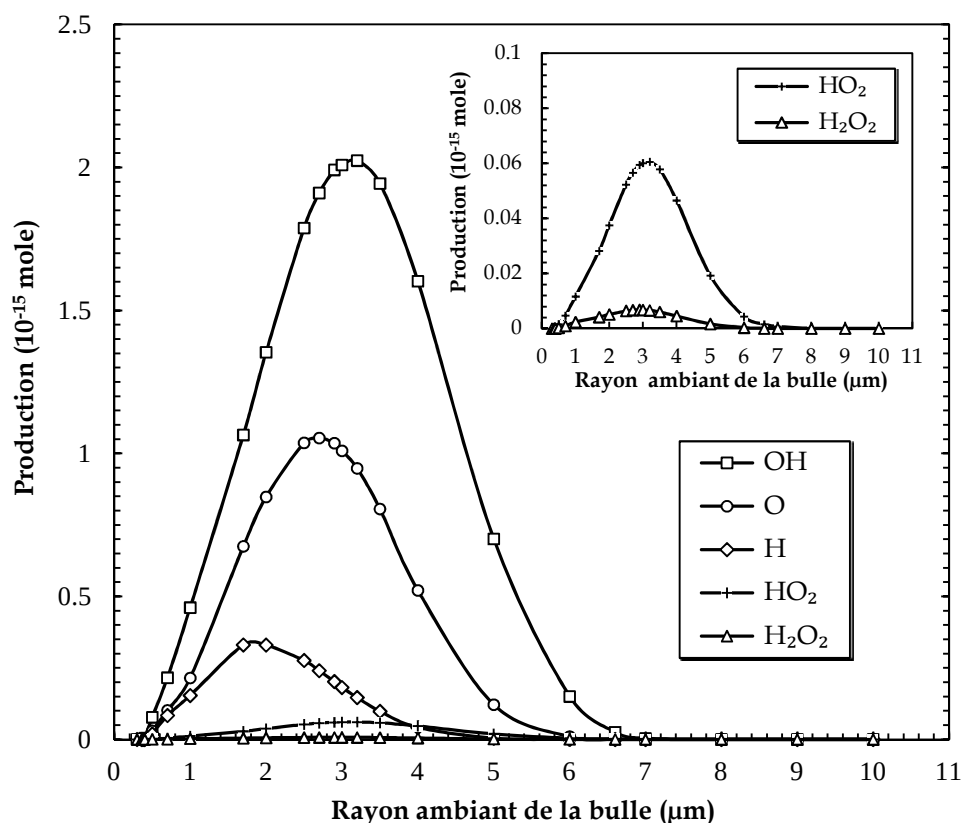


Figure II.1 : Production par implosion pour chaque espèce oxydante créée dans la bulle en fonction du rayon ambiant de la bulle. La Figure latérale insérée est une vue agrandie pour HO₂[•] et H₂O₂ (conditions : fréquence: 500 kHz ; amplitude acoustique : 2,5 atm ; température du liquide : 20 °C ; pression statique : 1 atm).

sera utilisée pour exprimer l'activité sonochimique de la bulle. Sur la Figure II.2, la quantité des oxydants formés par implosion, la quantité de la vapeur d'eau piégée dans la bulle au moment de l'implosion et la température et la pression maximales atteintes dans la bulle lors de l'implosion sont présentées en fonction du rayon ambiant de la bulle. D'après cette Figure, la gamme de rayons ambiants pour des bulles sonochimiquement actives est de 0,38 à 7 μm. Le rayon optimal est de 3 μm. Selon certains résultats expérimentaux, la gamme de rayons ambiants pour des bulles actives est assez étroite : de 2,8 à 3,7 μm à 515 kHz pour des bulles sonoluminescentes [25] et de 2,6 à 4,2 μm à 575 kHz pour des bulles sonochimiluminescentes [9].

L'existence d'une taille optimale de la bulle qui maximise la production des oxydants est en général la conséquence de deux facteurs compétitifs : la quantité de la

vapeur d'eau piégée dans la bulle au moment de l'implosion et la température et la pression maximales atteintes dans la bulle lors de l'implosion. Ces deux paramètres sont présentés sur la Figure II.2. Dans la littérature [17,26-28], il est généralement accepté qu'une grande quantité de vapeur d'eau dans la bulle au moment de l'effondrement provoque une réduction de la température maximale atteinte du fait que la vapeur d'eau possède un rapport polytropique γ inférieur à celui de l'oxygène ($\gamma_{H_2O} = 1,33$, $\gamma_{O_2} = 1,4$). Cet effet n'est pas observé pour des bulles de rayons ambiants inférieurs à 1 μm car la quantité de vapeur, même si elle augmente avec le rayon de la bulle dans cette région, reste très petite que celle nécessaire pour provoquer une réduction de la température. Il en résulte que la quantité des oxydants augmente avec l'augmentation du rayon de la bulle jusqu'à 1 μm du fait que la température maximale à l'implosion augmente.

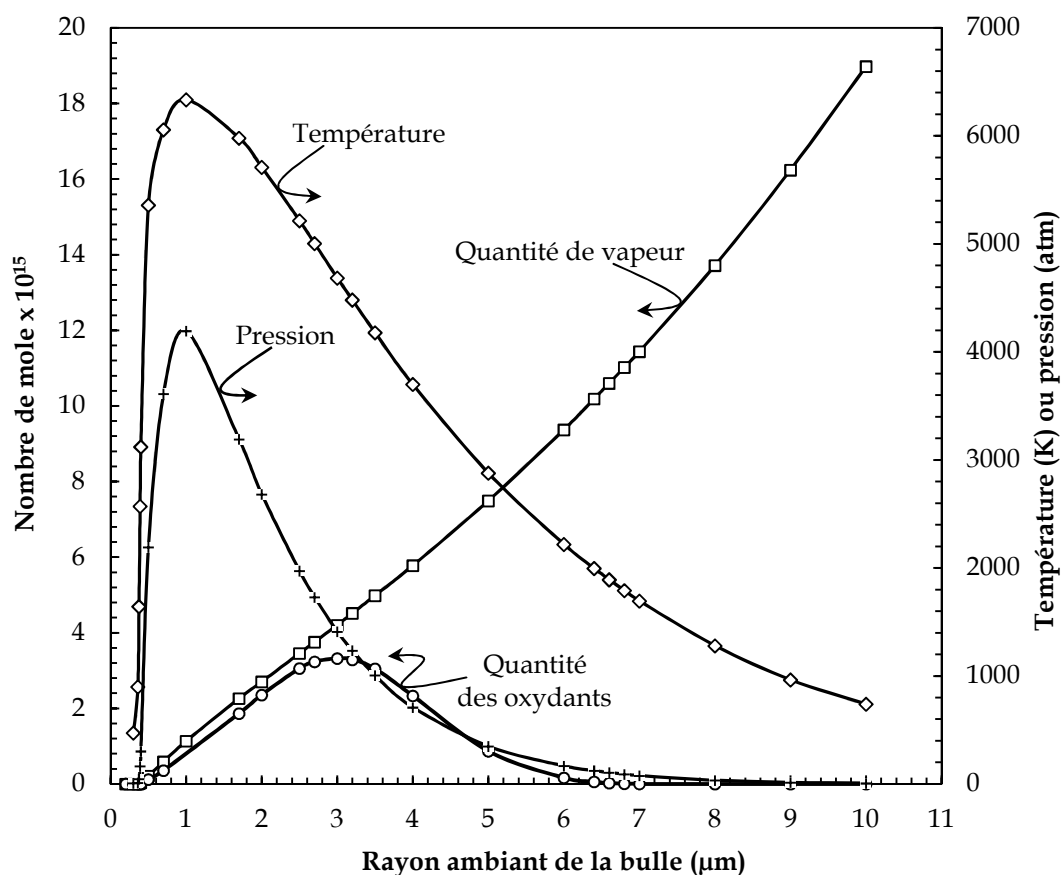


Figure II.2 : Variations de la quantité des oxydants, la quantité de la vapeur d'eau piégée à l'implosion et la température et la pression maximales atteintes dans la bulle lors de l'implosion en fonction du rayon ambiant de la bulle, pour les mêmes conditions que celles de la Figure II.1.

L'importante élévation de la température autour de 1 μm peut être expliquée, en plus de la faible quantité de vapeur piégée, par le fort taux de compression comme le montre la Figure II.3. Les fortes pressions atteintes lors de l'implosion pour les bulles d'environ 1 μm de rayon contribuent aux faibles productions car les fortes pressions réduisent sensiblement la dissociation des molécules et ainsi la production des radicaux libres [26].

La Figure II.2 montre également que lorsque le rayon de la bulle augmente au-delà de 1 μm , la température maximale atteinte lors l'implosion diminue, ce qui est dans ce cas dû à l'effet endothermique de la vapeur d'eau. Mais malgré ça, la quantité des oxydants continue à augmenter avec le rayon jusqu'à 3 μm et puis diminue. Ceci est parce qu'en plus des pressions relativement faibles développées dans les bulles de rayons ambiants compris entre 1 et 3 μm , des températures très élevées (supérieures à 4500 K) sont toujours produites dans ces bulles, ce qui favorise la formation d'un

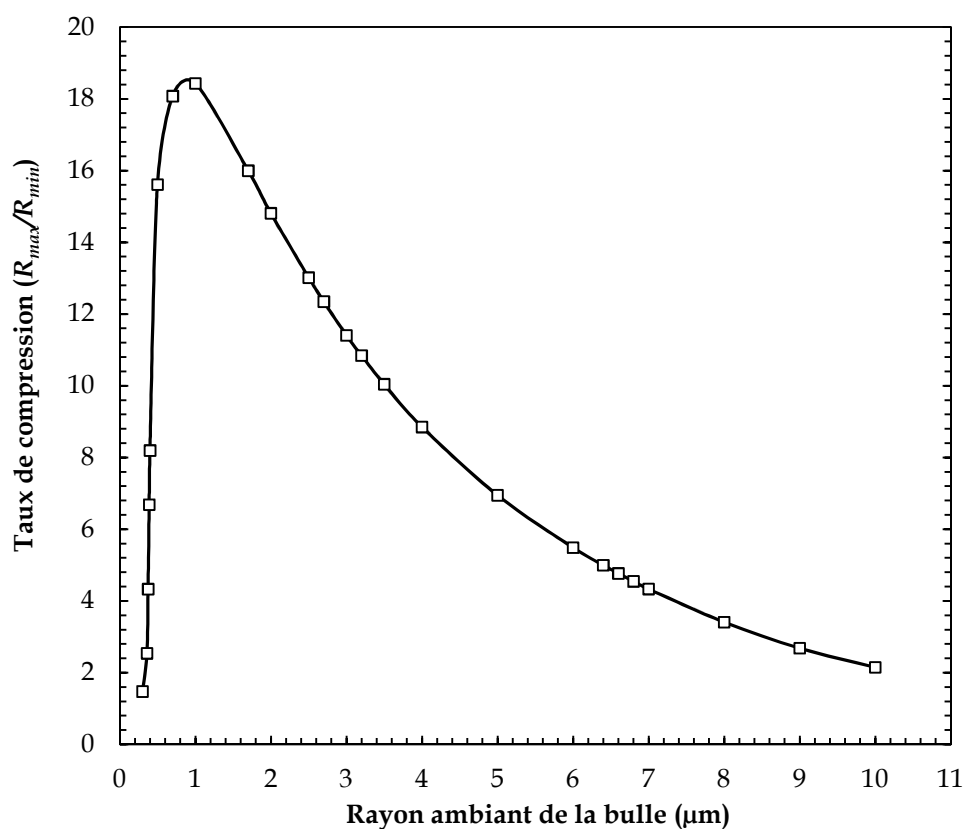


Figure II.3 : Taux de compression (R_{max}/R_{min}) en fonction du rayon ambiant de la bulle, pour les mêmes conditions que celles de la Figure II.1.

surplus de radicaux *via* la dissociation de la quantité excédentaire de la vapeur d'eau.

En conclusion, il semble qu'il existe un équilibre entre les températures élevées développées lors de l'effondrement et la quantité de la vapeur d'eau piégée dans la bulle au moment de l'implosion pour lequel la production par implosion des oxydants atteint une valeur maximale.

II.2.2. Effet de la fréquence ultrasonore sur la taille des bulles actives

Pour mieux comprendre l'effet de la fréquence sur la taille de la population active des bulles, des simulations numériques des réactions chimiques se déroulant dans la bulle ont été effectuées pour différents rayons ambiants à des fréquences de 200, 300, 500 et 1000 kHz. L'amplitude acoustique est de 2,5 atm. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure II.4 sous forme de production normalisée en fonction du rayon ambiant pour les quatre fréquences sélectionnées.

A partir de la Figure II.4, il est clairement observé que lorsque la fréquence augmente, la gamme de rayons ambiants pour des bulles actives est moins étendue et le rayon optimal est plus petit. Expérimentalement, en plus de la diminution de la distribution de taille avec l'augmentation de la fréquence, Brotchie *et al.* [9] ont trouvé que la taille moyenne de la population active diminue lorsque la fréquence augmente, ce qui est, qualitativement, ce qu'on a obtenu dans cette étude théorique (Figure II.4) car le rayon optimal déterminé numériquement représente en réalité la taille moyenne de la population active déterminée expérimentalement. Il est important de signaler ici que les résultats de Brotchie *et al.* [9] ont été obtenus pour un système à plusieurs bulles (solution) tandis que nos résultats ont été obtenus pour un système à bulle unique. Ainsi, une comparaison directe entre les résultats du modèle et ceux de l'expérimentation est impossible, mais des tendances globales semblables ont été observées entre les résultats théoriques et expérimentaux.

Dans le Tableau II.1, les gammes de rayons ambiants ainsi que les rayons optimaux déterminés dans cette étude pour 1,5 et 2,5 atm d'amplitudes acoustiques, le

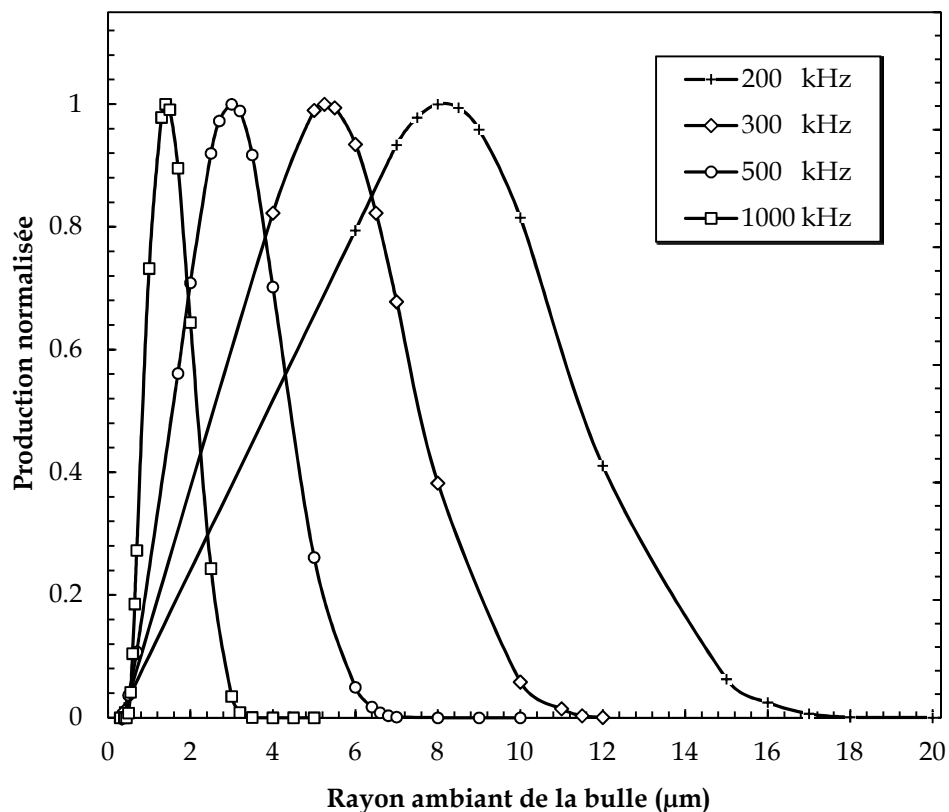


Figure II.4 : Production normalisée des oxydants formés par implosion en fonction du rayon ambiant de la bulle pour différentes fréquences (conditions : amplitude acoustique : 2,5 atm ; température du liquide : 20 °C ; pression statique : 1 atm).

rayon de résonance linéaire (R_r) et d'autres résultats théoriques et expérimentaux collectés à partir de la littérature sont présentés en fonction de la fréquence. Le rayon de résonance linéaire est calculé par l'équation suivante [29] :

$$R_r = \sqrt{\frac{3\gamma p_\infty}{\rho_L \omega^2}} \quad (\text{II.1})$$

où $\omega = 2\pi f$ est la fréquence angulaire des ultrasons.

Il est important de noter que la plupart des résultats expérimentaux présentés dans le Tableau II.1 ont été déterminés à faibles amplitudes acoustiques tandis que les résultats théoriques de Yasui et ses collaborateurs [17,30] ont été calculés pour des amplitudes acoustiques relativement élevées. C'est pour cette raison qu'on a préféré présenter nos résultats pour deux amplitudes acoustiques représentatives : 1,5 et 2,5 atm.

TABLEAU II.1 : Comparaison entre les résultats théoriques et expérimentaux qui déterminent le rayon ambiant de la bulle (R_0) à différentes fréquences.

Fréquence (kHz)	Rayon de résonance linéaire (μm) ^a	Gamme de rayons ambiants (μm) ^b		Résultats théoriques de Yasui (μm) ^c	Rayon optimal de la bulle (μm) ^b		Rayon mesuré (μm)
		1,5 atm	2,5 atm		1,5 atm	2,5 atm	
200	16,31	1,2–13,5	0,33–18,5	-	5,0	8,0	3,9 (213 kHz) ^d 8,0 (230 kHz) ^e
300	10,87	1,5–8,5	0,35–12,5	0,28–8,0	3,5	5,2	3,2 (355 kHz) ^d 5–7 (350 kHz) ^f
500	6,52	2,0–5,0	0,38–7,0	-	2,7	3,0	2,8–3,7 (515 kHz) ^g 4,3 (515 kHz) ^h
1000	3,26	1,25–3,2	0,45–3,2	0,1–3,0	1,85	1,5	2,0 (1056 kHz) ^d 0,9–1,38 (1 MHz) ⁱ

(a) Calculé par l'équation II.1.

(b) Résultats de cette étude.

(c) Résultats de Yasui et ses collaborateurs [17,30].

(d) Brothie *et al.* [9].

(e) Thiemann *et al.* [31].

(f) Labouret et Frohly [32].

(g) Lee *et al.* [25].

(h) Brothie *et al.* [33].

(i) Chen *et al.* [7].

L'observation la plus importante qui peut être faite à partir du tableau II.1 est que les rayons ambiants optimaux pour les bulles les plus actives sont toujours inférieurs aux rayons de résonance linéaire (R_r) correspondants. Un comportement similaire a été observé par Burdin *et al.* [6], Yasui *et al.* [17] et Brotchie *et al.* [9]. Il est également observé que les gammes de rayons ambiants déterminées expérimentalement sont assez étroites par rapport à celles déterminées dans notre étude. En revanche, les résultats théoriques de Yasui et ses collaborateurs [17,30] obtenus à 300 et 1000 kHz pour une bulle d'air sont assez comparables à nos résultats. La différence observée dans la gamme de rayons ambiants entre les résultats théoriques et expérimentaux peut être attribuée aux différents gaz de saturation employés : l'oxygène dans notre étude et l'air pour les travaux de Yasui et ses collaborateurs [17,30] et Brotchie *et al.* [9]. En effet, selon quelques études expérimentales [34–36], l'activité sonochimique sous atmosphère saturée en oxygène est plus grande que lorsque le liquide est saturé en air.

1.2.3. Effet de l'amplitude acoustique sur la taille des bulles actives

L'effet de l'amplitude acoustique sur la taille (la gamme et le rayon optimal) des bulles actives a été étudié pour des valeurs comprises entre 1,5 et 3 atm. Les résultats obtenus sont présentés pour plusieurs fréquences (200, 300, 500 et 1000 kHz) sur les Figures II.5(a) à II.5(d). Pour une fréquence donnée, il est observé qu'une augmentation de l'amplitude acoustique conduit à une augmentation de la gamme de rayons ambiants de la population active. Ces résultats sont en bon accord avec les résultats expérimentaux de Labouret et Frohly [32] effectués à 350 kHz et 1,1 MHz. Cependant, le rayon optimal de production présente des comportements différents lorsque l'amplitude acoustique augmente (Figures II.5(a)– II.5(d)). Néanmoins, la tendance générale est l'augmentation du rayon ambiant optimal avec l'augmentation de l'amplitude acoustique. Pour bien clarifier ce point, la relation entre le rayon ambiant optimal et l'amplitude acoustique est présentée sur la Figure II.6 pour plusieurs fréquences. La première remarque observée directement à partir de la Figure II.6 est que les pentes des courbes diminuent lorsque

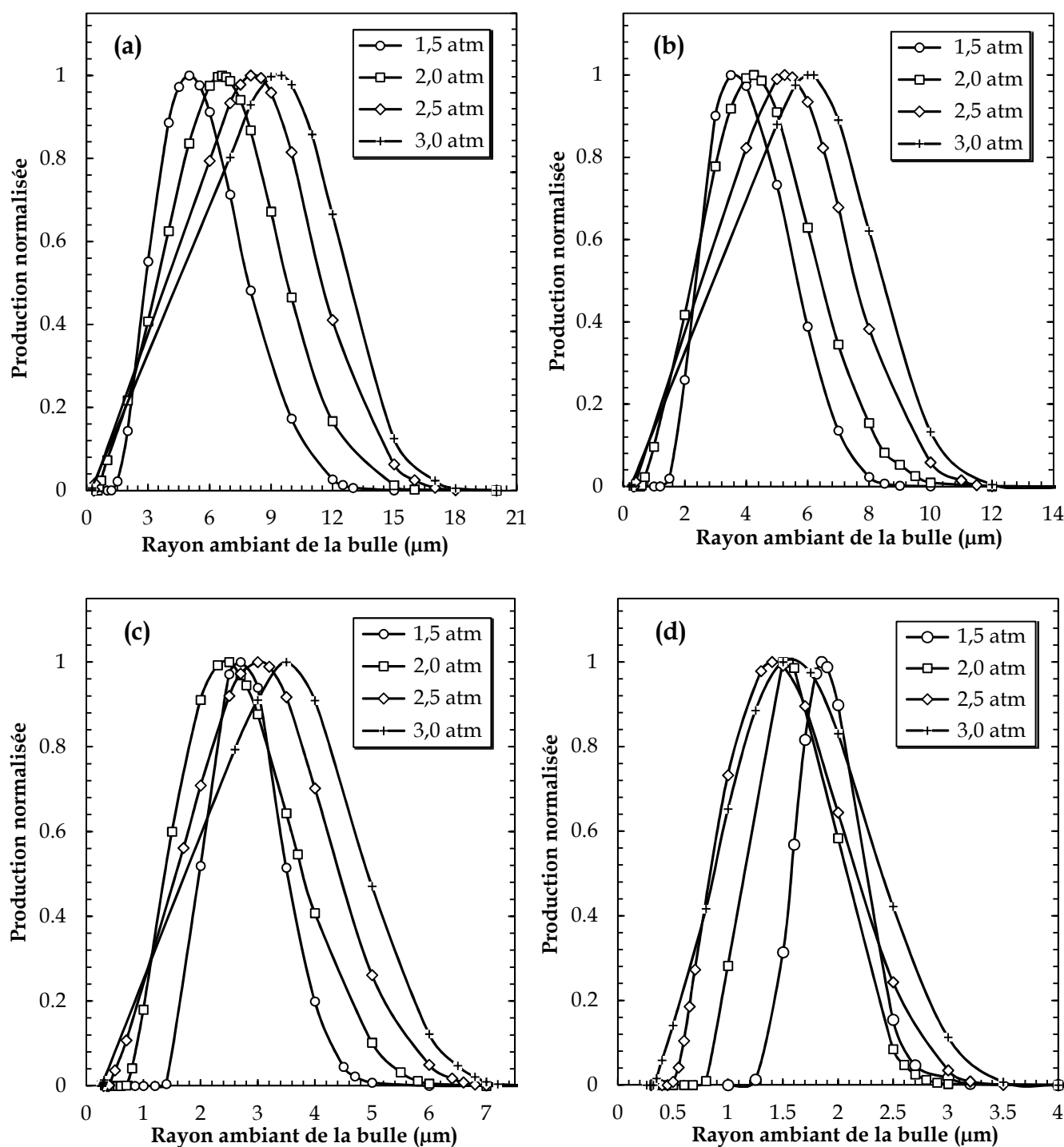


Figure II.5 : Productions normalisées des oxydants formés par implosion en fonction du rayon ambiant de la bulle pour différentes fréquences et amplitudes acoustiques (conditions : température du liquide : 20 °C ; pression statique : 1 atm). (a) 200 kHz, (b) 300 kHz, (c) 500 kHz et (d) 1000 kHz.

la fréquence augmente. Pour 200 et 300 kHz, des relations linéaires entre le rayon ambiant optimal et l'amplitude acoustique sont obtenues :

$$R_0(\mu\text{m}) = 2,98 P_A(\text{atm}) + 0,57, \quad R^2 = 0,9994 \quad \text{pour 200 kHz} \quad (\text{II.2})$$

$$R_0(\mu\text{m}) = 1,7 P_A(\text{atm}) + 0,925, \quad R^2 = 0,9966 \quad \text{pour 300 kHz} \quad (\text{II.3})$$

Pour 500 et 1000 kHz, les variations du rayon ambiant optimal avec l'amplitude acoustique présente des minimaux peu marqués à environ 1,5 et 2,5 atm respectivement. Le même comportement a été expérimentalement observé par Huang *et al.* [37] à 25 kHz. À 1000 KHz, lorsque l'amplitude acoustique augmente par un facteur de 2 (de 1,5 à 3 atm), le rayon optimal de la bulle ne diminue que par environ 20 %. Il semble que la gamme des amplitudes acoustiques utilisées dans cette étude n'a pas d'influence

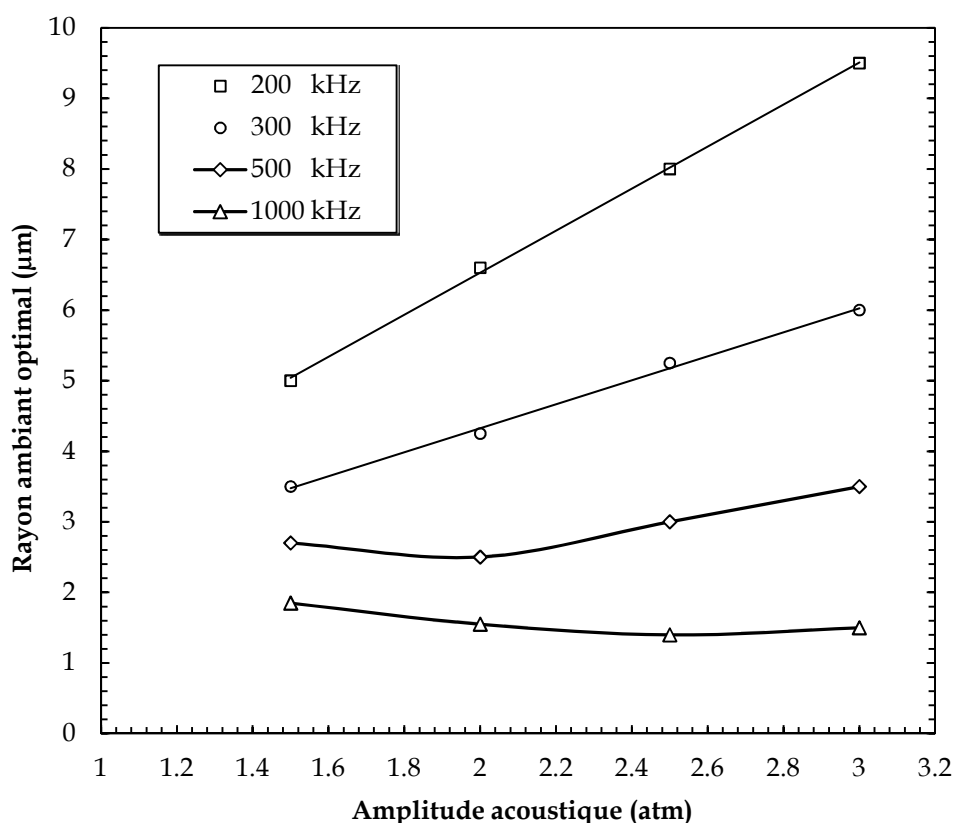


Figure II.6 : Variation du rayon ambiant optimal pour la production des oxydants en fonction de l'amplitude acoustique pour différentes fréquences ultrasonores (conditions : température : 20 °C ; pression statique : 1 atm).

significative sur la taille optimale de la bulle pour une fréquence de 1000 kHz, ce qui n'est pas en accord avec les résultats expérimentaux de Brotchie *et al.* [9] où la taille moyenne des bulles augmente avec l'augmentation de la puissance acoustique jusqu'à atteindre un palier.

Finalement, bien que les déterminations expérimentales de la taille des bulles actives sont basées sur des bilans de matières (diffusion rectifiée) et ne sont pas reliées aux mesures directes, la tendance générale obtenue dans cette étude de simulation numérique concernant l'augmentation de la taille ambiante de la bulle avec l'augmentation de l'amplitude acoustique est en accord avec plusieurs travaux effectués pour un système à bulle unique [38-40].

Conclusion

Dans cette étude, l'effet de la fréquence ultrasonore et de l'amplitude acoustique sur la taille des bulles sonochimiquement actives a été étudié. Les simulations numériques ont montré qu'il existe un rayon optimal pour lequel la production des oxydants dans la bulle est maximale. Il a été observé que la taille optimale d'une bulle active est toujours inférieure à la taille de résonance linéaire. La gamme de rayons des bulles sonochimiquement actives diminue avec l'augmentation de la fréquence et augmente lorsque l'amplitude acoustique augmente. Le rayon ambiant optimal diminue avec l'augmentation de la fréquence. Pour 200 et 300 kHz, le rayon ambiant optimal augmente linéairement avec l'augmentation de l'amplitude acoustique alors que des minimaux peu marqués ont été observés à 500 et 1000 kHz.

Références bibliographiques

- [1] K.S. Suslick, Y. Didenko, M.M. Fang, T. Hyeon, K.J. Kolbeck, W.B. McNamara, M.M. Mdleleni, M.M. Wong, Acoustic cavitation and its chemical consequences, *Philosophical Transactions of The Royal Society A: Mathematical, Physical & Engineering Sciences* 357 (1999) 335–353.
- [2] T. Leong, M. Ashokkumar, S. Kentish, The fundamentals of power ultrasound– A review, *Acoustics Australia* 39 (2011) 54–63.
- [3] P. Riesz, D. Berdahl, C.L. Christman, Free radical generation by ultrasound in aqueous and nonaqueous solutions, *Environmental Health Perspectives* 64 (1985) 233–252.
- [4] F.R. Young, *Sonoluminescence*, CRC Press, Boca Raton, Florida, 2005.
- [5] K.S. Suslick, *Sonoluminescence and sonochemistry*, *Encyclopedia of Physical Science and Technology*, 3rd ed., R.A. Meyers (ed.), Academic Press, Inc.: San Diego, 2001.
- [6] F. Burdin, N.A. Tsochatzidis, P. Guiraud, A.M. Wilhelm, H. Delmas, Characterisation of the acoustic cavitation cloud by two laser techniques, *Ultrasonics Sonochemistry* 6 (1999) 43–51.
- [7] W-S. Chen, T.J. Matula, L.A. Crum, The disappearance of ultrasound contrast bubbles: observations of bubble dissolution and cavitation nucleation, *Ultrasound in Medicine & Biology* 28 (2002) 793–803.
- [8] N.A. Tsochatzidis, P. Guiraud, A. Wilhelm, H. Delmas, Determination of velocity, size and concentration of ultrasonic cavitation bubbles by the phase-Doppler technique, *Chemical Engineering Science* 56 (2001) 1831–1840.
- [9] A. Brotchie, F. Grieser, M. Ashokkumar, Effect of power and frequency on bubble-size distributions in acoustic cavitation, *Physical Review Letters* 102 (2009) 084302-1– 084302-4.
- [10] V. Kamath, A. Prosperetti, F.N. Egolfopoulos, A theoretical study of sonoluminescence, *Journal of the Acoustical Society of America* 94 (1993) 248–260.

- [11] D.V. Prasad Naidu, R. Rajan, R. Kumar, K.S. Gandhi, V.H. Arakeri, S. Chandrasekaran, Modelling of a batch sonochemical reactor, *Chemical Engineering Science* 49 (1994) 877–888.
- [12] S. Sochard, A.M. Wilhelm, H. Delmas, Modelling of free radicals production in a collapsing gas-vapour bubble, *Ultrasonics Sonochemistry* 4 (1997) 77–84.
- [13] A.J. Colussi, L.K. Weavers, M.R. Hoffmann, Chemical bubble dynamics and quantitative sonochemistry, *Journal of Physical Chemistry A* 102 (1998) 6927–6934.
- [14] T. Sivasankar, A.W. Paunikar, V.S. Moholkar, Mechanistic approach to enhancement of the yield of a sonochemical reaction, *American Institute of Chemical Engineers Journal* 53 (2007) 1132–1143.
- [15] C. Gong, D.P. Hart, Ultrasound induced cavitation and sonochemical yields, *Journal of the Acoustical Society of America* 104 (1998) 2675–2682.
- [16] B.D. Storey, A.J. Szeri, A reduced model for cavitation physics for use in sonochemistry, *Proceedings of The Royal Society of London A* 457 (2001) 1685–1700.
- [17] K. Yasui, T. Tuziuti, J. Lee, T. Kozuka, A. Towada, The range of ambient radius for an active bubble in sonoluminescence and sonochemical reactions, *The Journal of Chemical Physics* 128 (2008) 184705-1–184705-12.
- [18] S. Merouani, O. Hamdaoui, Y. Rezgui, M. Guemini, Effects of ultrasound frequency and acoustic amplitude on the size of sonochemically active bubbles–Theoretical study, *Ultrasonics Sonochemistry* 20 (2013) 815–819.
- [19] M.A. Beckett, I. Hua, Impact of ultrasonic frequency on aqueous sonoluminescence and sonochemistry, *Journal of Physical Chemistry A* 105 (2001) 3796–3802.
- [20] L. Yang, J.Z. Sostaric, J.F. Rathman, L.K. Weavers, Effect of ultrasound frequency on pulsed sonolytic degradation of octylbenzene sulfonic acid, *Journal of Physical Chemistry B* 112 (2008) 852–858.
- [21] J-W. Kang, H-M. Hung, A. Lin, M.R. Hoffmann, The sonolytic destruction of methyl Tertiary butyl ether (MTBE) by ultrasonic irradiation: The role of O_3 , H_2O_2 , frequency and power density, *Environmental Science & Technology* 3 (1999) 3199–3205.

- [22] M.A. Beckett, I. Hua, Elucidation of the 1,4-Dioxane decomposition pathway at discrete ultrasonic frequencies, *Environmental Science & Technology* 34 (2000) 3944–3953.
- [23] 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.
- [24] T. Lesko, A. Colussi, M. Hoffmann, Sonochemical decomposition of phenol: evidence for a synergistic effect of ozone and ultrasound for the elimination of total organic carbon from Water, *Environmental Science & Technology* 40 (2006) 6818–6823.
- [25] J. Lee, M. Ashokkumar, S. Kentish, F. Grieser, Determination of the size distribution of sonoluminescence bubbles in a pulsed acoustic field, *Journal of the American Chemical Society* 127 (2005) 16810–16811.
- [26] B.D. Storey, A.J. Szeri, Water vapor, sonoluminescence and sonochemistry, *Proceedings of The Royal Society of London A* 456 (2000) 1685–1709.
- [27] R. Toegel, B. Gompf, R. Pecha, D. Loshe, Does water vapor prevent upscaling sonoluminescence?, *Physical Review Letters* 85 (2000) 3165–3168.
- [28] K. Yasui, Temperature in multibubble sonoluminescence, *The Journal of Chemical Physics* 115 (2001) 2893–2896.
- [29] T.G. Leighton, *The acoustic Bubble*, Academic press, London, UK, 1994.
- [30] K. Yasui, Influence of ultrasonic frequency on multibubble sonoluminescence, *Journal of the American Chemical Society* 112 (2002) 1405–1413.
- [31] A. Thiemann, T. Nowak, R. Mettin, F. Holsteyns, A. Lippert, Characterization of an acoustic cavitation bubble structure at 230 kHz, *Ultrasonics Sonochemistry* 18 (2011) 595–600.
- [32] S. Labouret, J. Frohly, Distribution en tailles des bulles d'un champ de cavitation ultrasonore, 10^{ème} Congrès Français d'Acoustique (2010), (<http://hal.archives-ouvertes.fr/docs/00/55/11/51/PDF/000441.pdf>).
- [33] A. Brotchie, T. Statham, M. Zhou, L. Dharmarathane, F. Grieser, M. Ashokkumar, Acoustic bubble sizes, coalescence, and sonochemical activity in aqueous

- electrolyte solutions saturated with different gases, *Langmuir* 26 (2010) 12690–12695.
- [34] E.L. Mead, R.G. Sutherland, R.E. Verrall, The effect of ultrasound on water in the presence of dissolved gases, *Canadian Journal of chemistry* 54 (1976) 1114–1120.
- [35] C. Pétrier, E. Combet, T. Mason, Oxygen-induced concurrent ultrasonic degradation of volatile and non-volatile aromatic compounds, *Ultrasonics Sonochemistry* 14 (2007) 117–121.
- [36] 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.
- [37] W. Huang, W. Chen, Y. Liu, X. Gao, The evolution of the cavitation bubble driven by different sound pressure, *Ultrasonics* 44 (2006) e407–e410.
- [38] T. J. Matula, Inertial cavitation and single-bubble sonoluminescence, *Philosophical Transactions of The Royal Society of London A* 357 (1999) 225–249.
- [39] S.J. Putterman, K.R. Weninger, Sonoluminescence: How bubbles turn sound into light, *Annual Review of Fluid Mechanics* 32 (2000) 445–476.
- [40] B.P. Barber, C.C. Wu, R. Lofsted, P.H. Roberts, S.J. Putterman, Sensitivity of sonoluminescence to experimental parameters, *Physical Review Letters* 72 (1994) 1380–1383.

Estimation théorique de la température et la pression à l'intérieur d'une bulle de cavitation acoustique*

Résumé

Dans ce chapitre, des simulations numériques des réactions chimiques se déroulant dans une bulle d'oxygène ont été réalisées pour diverses combinaisons (plus de 400 points) de plusieurs paramètres opératoires tels que la fréquence ultrasonore (20–1000 kHz), l'amplitude acoustique (1,5–3 atm), la pression statique (0,3–3 atm) et la température du liquide (10–60 °C). L'objectif de cette série de calculs est de corrélérer la production des radicaux $\cdot\text{OH}$ aux conditions maximales de température et de pression développées dans les bulles au moment final de leurs implosions. Les résultats des simulations numériques montrent clairement qu'il existe une température optimale d'environ 5200 ± 200 K et une pression optimale d'environ 2500 ± 200 atm pour la production des $\cdot\text{OH}$ à l'intérieur des bulles. Ces valeurs estimées de température et de pression sont en bon accord avec les températures et les pressions déterminées expérimentalement. L'existence d'un optimum de température et de pression à l'intérieur des bulles pour la production des $\cdot\text{OH}$ résulte d'une forte compétition entre les réactions de production et celles de consommation des $\cdot\text{OH}$ à très hautes températures (> 5000 K).

Introduction

La formation d'espèces réactives telles que $\cdot\text{OH}$, $\text{H}\cdot$, $\text{HO}_2\cdot$, O et H_2O_2 suite à l'effondrement violent des bulles de cavitation acoustique est le mécanisme primaire de la sonochimie [1,2]. Les températures et les pressions extrêmement élevées atteintes à l'intérieur des bulles lors de l'implosion sont les paramètres cruciaux qui influencent la formation des radicaux [3,4]. Ces conditions sont également responsables de la sonoluminescence, phénomène d'émission de lumière par une bulle unique (Single Bubble Sonoluminescence, SBSL) ou plusieurs bulles (Multibubble Sonoluminescence, MBSL) piégées dans un liquide irradié par une onde sonore [5,6]. Cette émission lumineuse est formée d'un continuum allant de l'ultraviolet au proche infrarouge [7].

* Merouani *et al.*, Theoretical estimation of the temperature and pressure within collapsing acoustical bubbles, *Ultrasonics Sonochemistry* 210 (2014) 53–59.

Malgré les avancées importantes effectuées sur ce sujet (sonochimie et sonoluminescence), la température atteinte à l'intérieur d'une bulle de cavitation acoustique n'est pas encore totalement déterminée et plusieurs études de recherche tentent d'estimer cette température. En ajustant des spectres de sonoluminescence enregistrés pour une bulle unique (SBSL), des températures dans l'intervalle 5000–20000 K ont été estimées [6,7]. Cependant, des estimations expérimentales basées sur la sonochimie et la sonoluminescence à multibulles (MBSL) ont fourni des températures plus modérées, dans l'intervalle 750–6000 K. Misík *et al.* [8], en utilisant des expériences de piégeage de spin par résonance paramagnétique électronique (RPE) lors de sonolyse de mélanges de H₂O/D₂O, ont trouvé que la température déterminée dépend du spin utilisé et elle est dans la gamme de 1000 à 4600 K. Misík et Reisz [9], en utilisant une technique similaire à celle de Misík *et al.* [8] (piégeage de radicaux par résonance paramagnétique électronique (RPE)), ont estimé la température de la bulle lors de la production des radicaux dans des liquides organiques. La température de la bulle est dans l'intervalle 750–6000 K. Suslick *et al.* [10] ont postulé qu'il existe deux zones de réactivité sonochimique distinctes : l'intérieur de la bulle renfermant les gaz et les vapeurs où une température de 5200±650 K et une pression de 500 atm sont estimées et la couche limite du liquide qui entoure immédiatement la cavité (l'interface gaz/solution) avec une température d'environ 1900 K. Henglein et ses collaborateurs [11], par la sonolyse du méthane en solutions aqueuses saturées en argon, ont estimé des températures dans l'intervalle 1930–2720 K, selon la concentration du méthane et de l'argon dans la solution. La valeur de 2720 K a été déterminée dans l'eau pure et la température diminue avec l'augmentation de la concentration du méthane dans la solution. En utilisant la sonolyse du *tert*-butanol, Tauber *et al.* [12] ont estimé des températures dans l'intervalle 2300–3600 K. La température la plus élevée a été obtenue dans l'eau pure tandis que la température la plus basse a été obtenue dans la solution la plus concentrée en *tert*-butanol [12]. Ashokkumar et ses collaborateurs [13–15]

ont estimé la température de la bulle dans différentes conditions en utilisant la méthode de recombinaison des radicaux méthyles (*Methyl Radical Recombination, MRR*). Ils ont trouvé que les températures les plus élevées sont obtenues dans l'eau pure et elles sont grandement affectées par la fréquence. Ils ont déterminé des températures de 3400 ± 200 K, 4300 ± 200 K et 3700 ± 200 K (6200 K [15]) pour des fréquences de 20, 355 et 1056 kHz respectivement.

Dans ce travail, nous avons estimé théoriquement la température et la pression optimales atteintes à l'intérieur des bulles de cavitation pour la production des radicaux $\bullet\text{OH}$. Des simulations numériques des réactions chimiques qui se déroulent dans une bulle d'oxygène ont été réalisées pour plus de 400 combinaisons de divers paramètres opératoires tels que la fréquence (20–1000 kHz), l'amplitude acoustique (1,5–3 atm), la pression statique (0,3–3 atm) et la température du liquide (10–60 °C). Les résultats de ce chapitre ont été publiés dans une revue internationale [16].

III.1. Modèle

Le modèle utilisé dans cette étude pour l'estimation des conditions optimales de température et de pression à l'intérieur des bulles pour la production des radicaux hydroxyles ($\bullet\text{OH}$) est présenté en détail au chapitre I (paragraphe I.1). Toutes les simulations numériques ont été effectuées pour une bulle initialement remplie d'oxygène et de vapeur d'eau.

III.2. Résultats et discussion

Les simulations numériques de la présente étude ont été effectuées pour des fréquences dans l'intervalle 20–1000 kHz car c'est la gamme des fréquences habituellement utilisées en sonochimie. Un autre paramètre important pour les simulations numériques est le rayon ambiant de la bulle (R_0). Des études expérimentales [17–21] et théoriques [22–24] récentes ont démontré que les bulles dans un champ de cavitation produit dans un liquide sous l'effet des ultrasons ne peuvent pas avoir une

TABEAU III.1: Gammes des paramètres utilisés dans cette étude théorique. Toutes les simulations numériques ont été effectuées pour une bulle initialement composée d'oxygène et de vapeur d'eau.

Fréquence f (kHz)	amplitude acoustique P_A (atm)	Pression statique p_∞ (atm)	Température du liquide T_∞ (°C)	Intervalle de rayons ambiants R_0 (μm)	Nombre de combinaisons
20	1	0,8, 1	20	1–25 ^{a,b}	40
200	1,5–3	1	20	0,25–18 ^{c,d}	70
300	1,5–3	0,1 (0,3–3 atm pour $T_\infty = 20$ °C)	20 (10–60 °C pour $p_\infty = 1$ atm)	0,25–12 ^{d,e,f}	140
500	1,5–3	1	20–50	0,25–7 ^d	100
1000	1,5–3	1	20	0,25–3,5 ^{d,e,g}	60

(a) Burdin *et al.* [18].

(b) Tsochatzidis *et al.* [19].

(c) Thiemann *et al.* [20].

(d) Merouani *et al.* [22].

(e) Labouret and Frohly [21].

(f) Yasui *et al.* [23].

(g) Yasui *et al.* [24].

taille fixe, mais leur taille doit être présentée par un intervalle de valeurs. Aussi, l'intervalle lui-même de rayons ambiants est fortement tributaire des paramètres opératoires contrôlables, particulièrement la fréquence ultrasonore. Dans cette étude, les gammes de rayons ambiants ont été sélectionnées en fonction de la fréquence selon les résultats expérimentaux et théoriques. Le Tableau III.1 regroupe toutes les informations concernant les gammes des paramètres utilisés dans cette étude de simulation.

III.2.1. Température et pression optimales pour la production des radicaux $\bullet\text{OH}$

Pour chaque point (plus de 400 points de combinaison (Tableau III.1)), la fraction molaire des radicaux $\bullet\text{OH}$ formés à l'intérieur de la bulle par implosion est reliée aux conditions maximales de température et de pression atteintes dans la bulle lors de l'implosion (à la fin de l'implosion). La corrélation entre la température maximale atteinte dans la bulle et la fraction molaire des $\bullet\text{OH}$ créés par implosion est présentée sur la Figure III.1. La corrélation entre la pression maximale atteinte dans la bulle et la fraction molaire des $\bullet\text{OH}$ créés par implosion est présentée sur la Figure III.2. A partir de ces figures, deux nuages de points constituant la fraction molaire des $\bullet\text{OH}$ créés par implosion en fonction de la température (Figure III.1) et de la pression (Figure III.2) ont été obtenues. Les résultats des simulations montrent clairement qu'il existe une température optimale d'environ 5200 ± 200 K (Figure III.1) et une pression optimale d'environ 2500 ± 200 atm (Figure III.2) pour la production des radicaux $\bullet\text{OH}$. Suslick et ses collaborateurs [10] ont estimé par des mesures cinétiques une température maximale de 5200 ± 650 K. Le même groupe de recherche estime également une température maximale de 5100 ± 200 K en effectuant des mesures spectroscopiques lors de la sonoluminescence à multibulles (MBSL) émise par des atomes métalliques libres à leurs états excités [7,25]. Ashokkumar et ses collaborateurs [15], en utilisant la méthode de recombinaison des radicaux méthyles (MRR), ont déterminé une température maximale comprise entre 5000 et 6000 K. Ainsi, la température optimale déterminée dans notre étude de simulation (5200 ± 200 K) est en bon accord avec les températures déterminées expérimentalement.

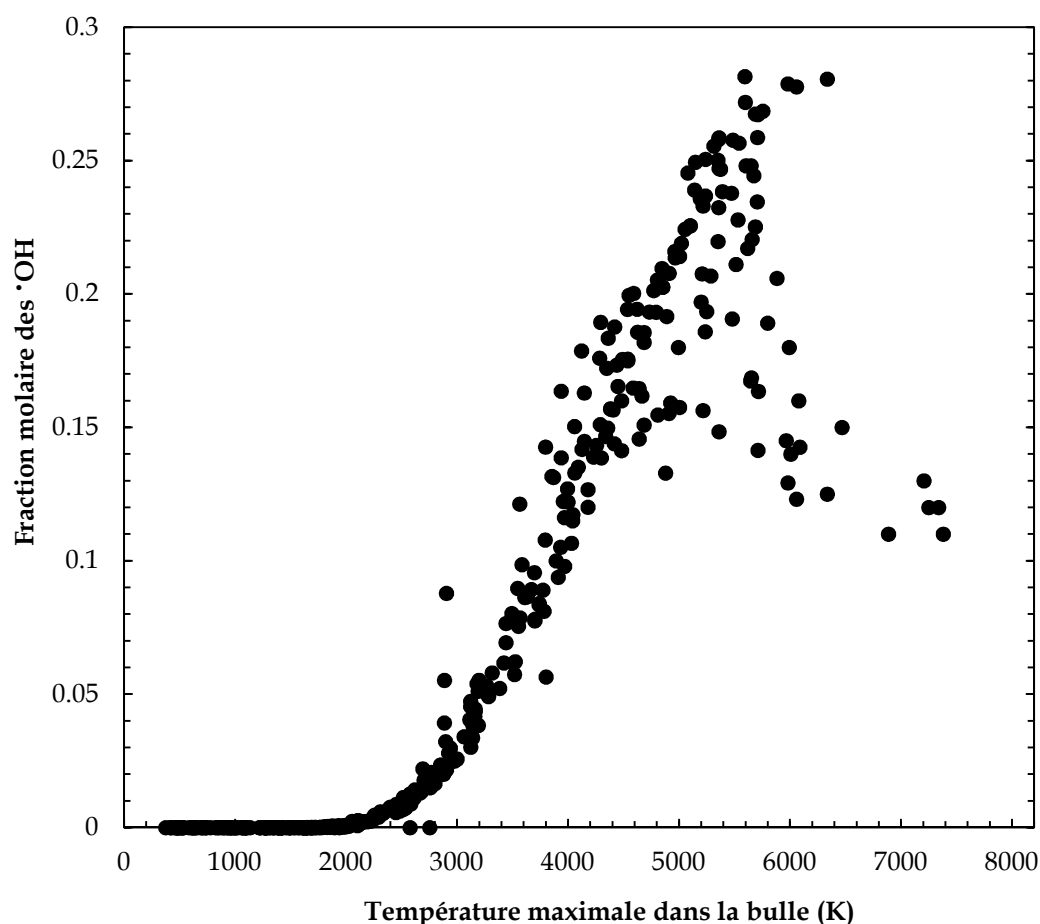


Figure III.1 : Corrélation entre la température maximale atteinte dans la bulle et la fraction molaire des $\bullet\text{OH}$ formés à l'intérieur de la bulle par implosion pour des bulles initialement composées d'oxygène et de vapeur d'eau. Les résultats de simulation ont été obtenus pour plus de 400 points de combinaison entre divers paramètres tels que la fréquence (20–1000 kHz), l'amplitude acoustique (1–3 atm), la pression statique (0,3–3 atm), la température du liquide (10–60 °C) et le rayon ambiant de la bulle R_0 (Tableau III.1). Une température optimale pour la production des $\bullet\text{OH}$ est clairement observée à environ 5200 ± 200 K.

De plus, Suslick et ses collaborateurs [26] ont estimé une pression moyenne de 1500 atm à l'intérieur d'une bulle unique sonoluminescente et, pour des pressions acoustiques élevées, des pressions maximales allant jusqu'à 3700 atm ont été estimées. Ainsi, la valeur de la pression optimale (2500 ± 200 atm) déterminée dans notre étude de simulation pour une bulle d'oxygène est dans le même ordre de grandeur avec les pressions estimées expérimentalement. La différence observée peut être attribuée aux différents gaz de saturation employés : O_2 pour notre étude théorique et l'argon pour les travaux de Suslick et ses collaborateurs et d'Ashokkumar et ses collaborateurs.

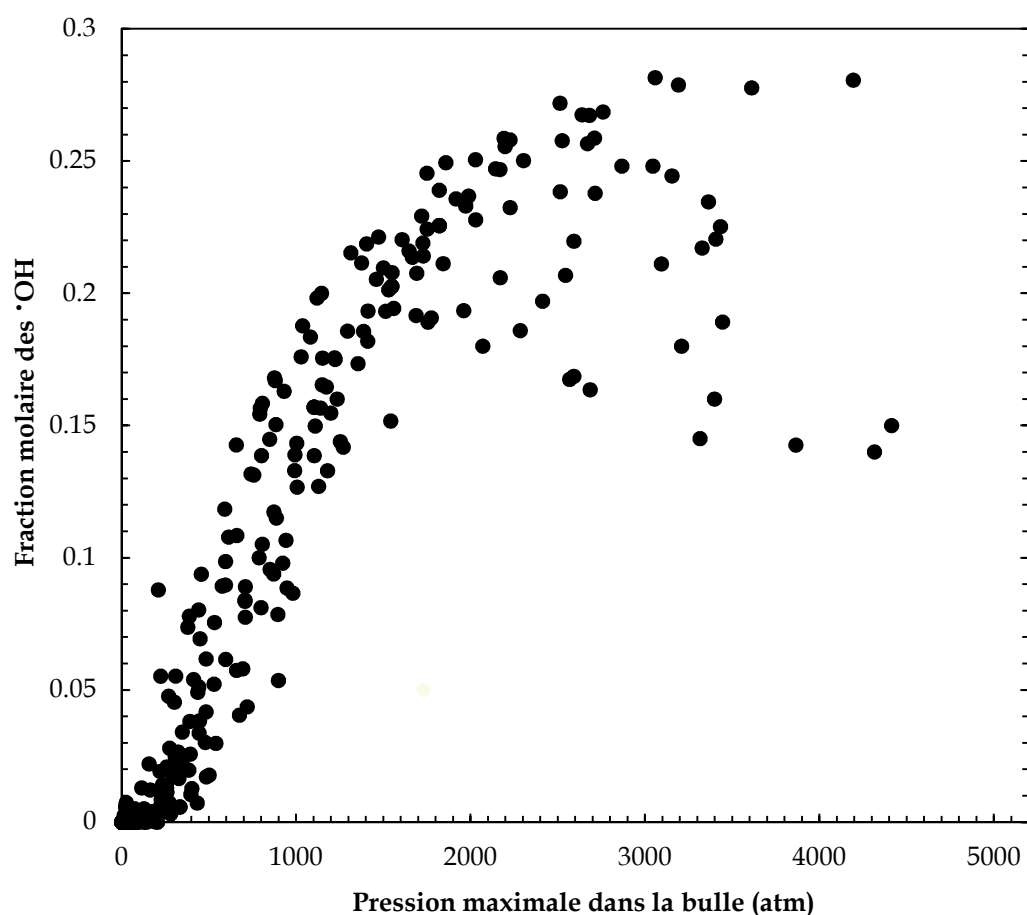


Figure III.2 : Corrélation entre la pression maximale atteinte dans la bulle et la fraction molaire des $\bullet\text{OH}$ formés à l'intérieur de la bulle par implosion pour des bulles initialement composées d'oxygène et de vapeur d'eau. Les résultats de simulation ont été obtenus pour plus de 400 points de combinaison entre divers paramètres tels que la fréquence (20–1000 kHz), l'amplitude acoustique (1–3 atm), la pression statique (0,3–3 atm), la température du liquide (10–60 °C) et le rayon ambiant de la bulle R_0 (Tableau III.1). Une pression optimale pour la production des $\bullet\text{OH}$ est clairement observée à environ 2500 ± 200 atm.

Une autre remarque importante qui peut être faite à partir de la Figure III.1 est que, bien que toutes les bulles ayant des températures maximales dans l'intervalle 1000–7000 K sont actives et peuvent produire un effet chimique, les bulles les plus actives sont celles atteignant des températures dans l'intervalle 4000–6000 K, ce qui est presque l'intervalle qui inclut la quasi-totalité des températures estimées expérimentalement. De même, toutes les bulles dont la pression maximale à l'implosion est dans l'intervalle 100–4000 atm sont actives et peuvent produire un effet chimique (Figure III.2). Cet intervalle



de pression (100–4000 atm) recouvre toute la gamme des pressions estimées expérimentalement, qui est entre 300 et 4000 atm [7].

Les tendances observées sur les Figures III.1 et III.2 peuvent être la conséquence directe de la distribution de la température et la pression maximales à l'effondrement en fonction du rayon ambiant. Pour vérifier ce point, les distributions de la température et de la pression maximales à l'implosion en fonction du rayon ambiant sont présentées sur les Figures III.3(a) et III.3(b) respectivement, pour certaines conditions du Tableau III.1. D'abord, il est observé que les courbes de distribution de la température (Figure III.3(a)) et de la pression (Figure III.3(b)) ne sont pas homogènes pour chaque gamme de rayons ambiants (presque linéaire pour 20 kHz, diminue rapidement pour 200 et 300 kHz et présente un maximum à ~ 7500 K (Figure III.3(a)) et ~ 9000 atm (Figure III.3(b)) pour les plus petits rayons à 500 et 1000 kHz). De plus, il n'existe pas une corrélation directe et claire entre la distribution des propriétés de la cavitation (température et pression) et le rayon ambiant de la bulle, contrairement aux Figures III.1 et III.2 où de fortes corrélations ont été obtenues entre la fraction molaire des $\bullet\text{OH}$ et la température maximale d'une part (Figure III.1) et la fraction molaire des $\bullet\text{OH}$ et la pression maximale d'autre part (Figure III.2). Ainsi, les résultats des Figure III.1 et III.2 concernant les variations de la fraction molaire des $\bullet\text{OH}$ créés par implosion avec la température et la pression maximales à l'implosion ne présentent pas l'effet direct de la distribution de la température et de la pression de cavitation en fonction du rayon ambiant.

Yasui *et al.* [27], en utilisant un modèle plus détaillé, ont estimé une température optimale de 5500 K pour la production des oxydants dans une bulle d'air parce que, tel que rapporté par les auteurs [27], pour des températures plus élevées (> 5500 K), les oxydants sont fortement consommés à l'intérieur des bulles par les oxydes d'azote. Dans notre cas (une bulle d'oxygène), en l'absence d'azote, l'existence d'une température et d'une pression optimales pour la production des $\bullet\text{OH}$ peut être attribuée aux

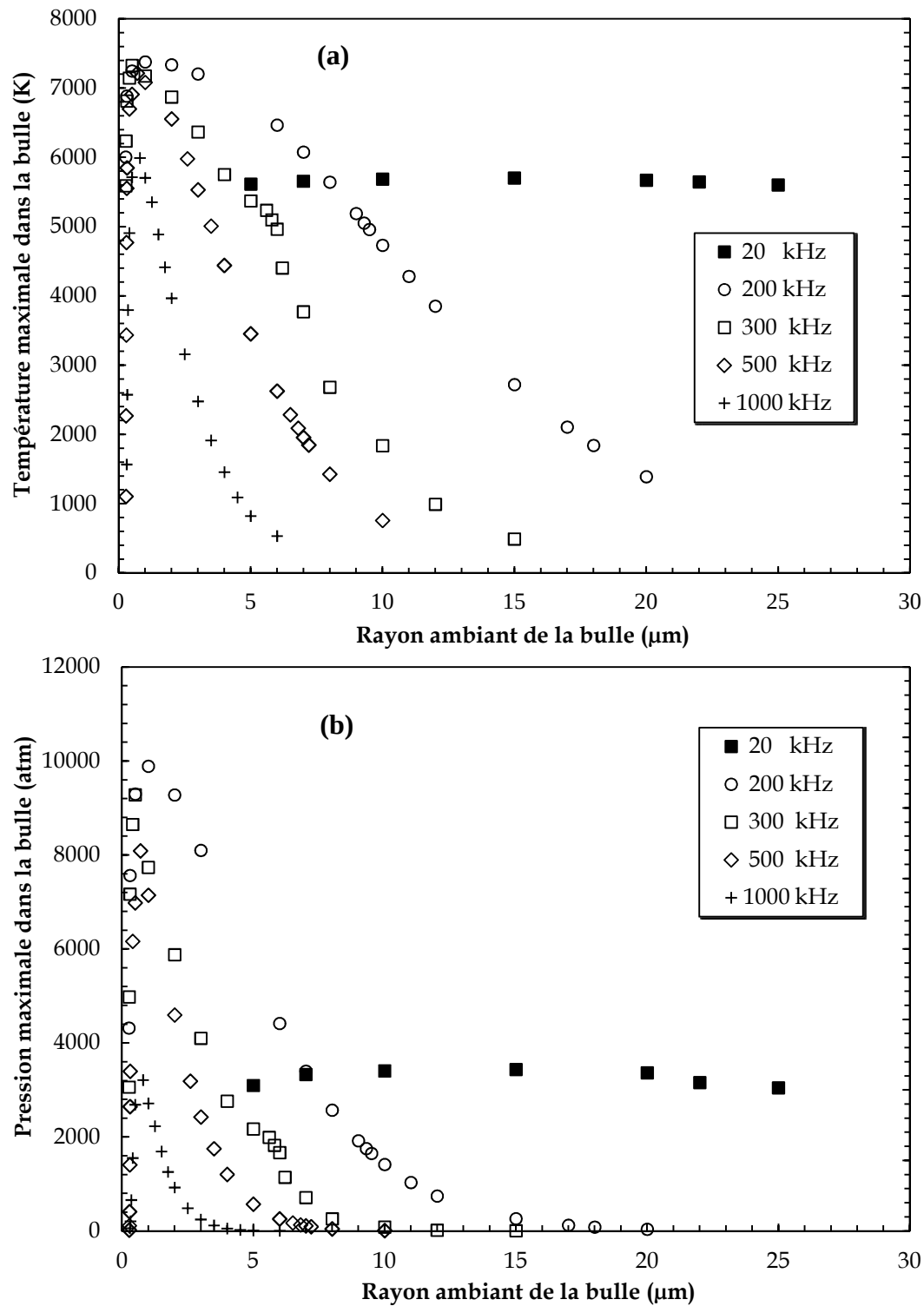


Figure III.3 : Courbes de distribution de la température (a) et de la pression (b) maximales à l'implosion pour plusieurs rayons ambiants (R_0) de la bulle (conditions : fréquence : 20–1000 kHz, aptitude acoustique : 1 atm pour 20 kHz et 3 atm pour les autres fréquences, température du liquide : 20 °C, pression statique : 1 atm). Il est clairement observé qu'il n'existe pas une corrélation claire entre la température ou la pression à l'implosion et le rayon ambiant de la bulle, ce qui exclue la contribution directe de la distribution de la température et de la pression à l'implosion sur le comportement des Figure III.1 et III.2.

compétitions entre les réactions de consommation et celles de production des $\bullet\text{OH}$ à hautes températures. La maîtrise des réactions responsables de la production et de la consommation des $\bullet\text{OH}$ est difficile en raison des différentes conditions opératoires (combinaison entre les paramètres). Toutefois, en se basant sur les résultats des Figures III.1 et III.2, on peut voir que pour des températures inférieures à 4500 K et des pressions plus faibles que 1800 atm, des évolutions linéaires des nuages de points constituant la fraction molaire des radicaux $\bullet\text{OH}$ créés par implosion en fonction de la température (Figure III.1) et la pression (Figure III.2) sont observées. Ainsi, nous pouvons dire que les réactions de consommation des $\bullet\text{OH}$ n'ont pas un impact significatif lorsque la température et la pression dans la bulle sont inférieures à 4500 K et 1800 atm respectivement et, par conséquent, les réactions de production des $\bullet\text{OH}$ sont toujours dominantes. Cependant, lorsque la température et la pression de la bulle à l'effondrement dépassent 4500 K et 1800 atm respectivement, on observe une baisse dans les allures des nuages de points des Figures III.1 et III.2, ce qui indique que l'effet des réactions de consommation des $\bullet\text{OH}$ est devenu notable. L'efficacité des réactions de consommation vis-à-vis du piégeage des radicaux $\bullet\text{OH}$ augmente avec l'augmentation de la température et la pression au-dessus de 4500 K et 1800 atm respectivement pour finalement produire une température optimale d'environ 5200 ± 200 K et une pression optimale d'environ 2500 ± 200 atm pour la production des radicaux $\bullet\text{OH}$. C'est probablement la seule raison de l'existence d'une température et d'une pression optimales pour la production des oxydants ($\bullet\text{OH}$) dans les bulles de cavitation.

Finalement, il faut souligner que nous n'avons pas optimisé la température de la bulle pour la contrôler parce qu'elle est un paramètre incontrôlable de la cavitation acoustique, mais le but est de clarifier par des simulations numériques, pour la première fois pour une bulle d'oxygène, qu'il existe une température optimale pour la production des radicaux $\bullet\text{OH}$. Ceci constitue une avancée dans le domaine de la cavitation utilisée pour la sonochimie parce que la température à l'intérieur de la bulle est le paramètre

essentiel qui caractérise les bulles de cavitation acoustique [15]. En outre, la température optimale estimée numériquement dans cette étude est dans le même ordre de grandeur que la température maximale déterminée expérimentalement dans la littérature, car les déterminations expérimentales et numériques sont des méthodes indirectes basées sur la quantification des produits de la réaction sonochimique (le radical $\bullet\text{OH}$ pour la détermination numérique et l'acétylène et l'éthane dans le cas des déterminations expérimentales basées sur la méthode de recombinaison des radicaux méthyles (MRR) [15]). La détermination de la température maximale atteinte dans la bulle est donc essentielle à la compréhension des phénomènes (sonochimie, sonoluminescence, etc) engendrés par les bulles de cavitation au sein d'un liquide.

Conclusion

Dans cette étude, nous avons réalisé une série de simulations numériques des réactions chimiques à l'intérieur d'une bulle sphérique isolée oscillant dans l'eau irradiée par une onde ultrasonore. Les simulations ont été effectuées pour diverses combinaisons (plus de 400 points) de plusieurs paramètres opératoires tels que la fréquence ultrasonore (20–1000 kHz), l'amplitude acoustique (jusqu'à 3 atm), la pression statique (0,3–3 atm) et la température du liquide (10–60 °C). L'objectif de cette série de calculs est de corréler la production des radicaux $\bullet\text{OH}$ à la température et la pression maximales développées dans les bulles suite à leur implosion. Une température optimale d'environ 5200 ± 200 K et une pression optimale d'environ 2500 ± 200 atm ont été obtenues. Ces valeurs estimées de température et de pression optimales pour la production des radicaux $\bullet\text{OH}$ sont en bon accord avec celles déterminées expérimentalement. La compétition entre les réactions de production et celles de consommation des radicaux $\bullet\text{OH}$ est la seule raison de l'existence d'une température et d'une pression optimales pour la production des radicaux $\bullet\text{OH}$ dans des bulles initialement composées d'oxygène et de vapeur d'eau.

Références bibliographiques

- [1] T.J. Mason, J.P. Lorimer, *Applied sonochemistry: the use of power ultrasound in chemistry and processing*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2002, pp.25–60.
- [2] P. Riesz, D. Berdahl, C.L. Christman, Free radical generation by ultrasound in aqueous and nonaqueous solutions, *Environmental Health Perspectives* 64 (1985) 233–252.
- [3] K.S. Suslick, Y. Didenko, M.M. Fang, T. Hyeon, K.J. Kolbeck, W.B. McNamara, M. Mdleleni, M.M. Wong, Acoustic cavitation and its chemical consequences, *Philosophical Transactions of The Royal Society A: Mathematical, Physical & Engineering Sciences* 357 (1999) 335–353.
- [4] K.S. Suslick, *Sonochemistry*, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons, Inc., (2000).
- [5] K.S. Suslick, *Sonoluminescence and sonochemistry*, Encyclopedia of Physical Science and Technology, 3rd ed., R.A. Meyers (ed.), Academic Press, Inc.: San Diego, 2001.
- [6] F.R. Young, *Sonoluminescence*, CRC Press, Boca Raton, Florida, 2005.
- [7] K.S. Suslick, D.J. Flannigan, Inside a collapsing bubble: Sonoluminescence and the conditions during cavitation, *Annual Review of Physical Chemistry* 59 (2008) 659–683.
- [8] V. Misík, N. Miyoshi, P. Reisz, EPR-spin trapping of the sonolysis of H₂O/D₂O mixtures: probing the temperatures of cavitation regions, *Journal of Physical Chemistry* 99 (1995) 3605–3611.
- [9] V. Misík, P. Reisz, EPR study of free radical induced by ultrasound in organic liquids: II. Probing the temperatures of cavitation regions, *Ultrasonics Sonochemistry* 3 (1996) 25–37.
- [10] K.S. Suslick, D.A. Hammerton, R.E. Cline, The sonochemical hot spot, *Journal of the American Chemical Society* 108 (1986) 641–5642.
- [11] E.J. Hart, C.H. Fischer, A. Henglein, Sonolysis of hydrocarbons in aqueous solution, *International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part C. Radiation Physics and Chemistry* 36 (1990) 511–516.

- [12] A. Tauber, G. Mark, H.P. Schuchmann, C. Von Sonntag, Sonolysis of tert-butyl alcohol in aqueous solution, *Journal of the Chemical Society Perkin Transaction 2* (1999) 1129–1135.
- [13] E. Ciawi, J. Rae, M. Ashokkumar, F. Grieser, Determination of temperatures within acoustically generated bubbles in aqueous solutions at different ultrasound frequencies, *Journal of Physical Chemistry B* 110 (2006) 13656–13660.
- [14] J. Rae, M. Ashokkumar, E. Eulaerts, C. Von Sonntag, J. Reisse, F. Grieser, Estimation of ultrasound induced cavitation bubble temperatures in aqueous solutions, *Ultrasonics Sonochemistry* 12 (2005) 325–329.
- [15] M. Ashokkumar, The characterization of acoustic cavitation bubbles– An overview, *Ultrasonics Sonochemistry* 18 (2011) 864–872.
- [16] S. Merouani, O. Hamdaoui, Y. Rezgui, M. Guemini, Theoretical estimation of the temperature and pressure within collapsing acoustical bubbles, *Ultrasonics Sonochemistry* 21 (2014) 53–59.
- [17] A. Brotchie, F. Grieser, M. Ashokkumar, Effect of power and frequency on bubble-size distributions in acoustic cavitation, *Physical Review Letters* 102 (2009) 084302-1–084302-4.
- [18] F. Burdin, N.A. Tsochatzidis, P. Guiraud, A.M. Wilhelm, H. Delmas, Characterisation of the acoustic cavitation cloud by two laser techniques, *Ultrasonics Sonochemistry* 6 (1999) 43–51.
- [19] N.A. Tsochatzidis, P. Guiraud, A. Wilhelm, H. Delmas, Determination of velocity, size and concentration of ultrasonic cavitation bubbles by the phase-Doppler technique, *Chemical Engineering Science* 56 (2001) 1831–1840.
- [20] A. Thiemann, T. Nowak, R. Mettin, F. Holsteyns, A. Lippert, Characterization of an acoustic cavitation bubble structure at 230 kHz, *Ultrasonics Sonochemistry* 18 (2011) 595–600.
- [21] S. Labouret, J. Frohly, Distribution en tailles des bulles d'un champ de cavitation ultrasonore, 10^{ème} Congrès Français d'Acoustique, Lyon, 12–16 April 2010 (<http://hal.archives-ouvertes.fr/docs/00/55/11/51/PDF/000441.pdf>).

- [22] S. Merouani, O. Hamdaoui, Y. Rezgui, M. Guemini, Effects of ultrasound frequency and acoustic amplitude on the size of sonochemically active bubbles -Theoretical study, *Ultrasonics Sonochemistry* 20 (2013) 815-819.
- [23] K. Yasui, T. Tuziuti, J. Lee, T. Kozuka, A. Towada, The range of ambient radius for an active bubble in sonoluminescence and sonochemical reactions, *The Journal of Chemical Physics* 128 (2008) 184705-1-184705-12.
- [24] K. Yasui, Influence of ultrasonic frequency on multibubble sonoluminescence, *Journal of the Acoustical Society of America* 112 (2002) 1405-1413.
- [25] W.B. McNamara, Y.T. Didenko, K. S. Suslick, Sonoluminescence temperatures during multi-bubble cavitation, *Nature* 404 (2001) 772-775.
- [26] D.J. Flannigan, S.D. Hopkins, C.G. Camara, S.J. Putterman, K.S. Suslick, Measurement of pressure and density inside a single sonoluminescing bubble, *Physical Review Letters* 96 (2006) 204301-1-204301-4.
- [27] K. Yasui, T. Tuziuti, Y. Iida, Optimum bubble temperature for the sonochemical production of oxidants, *Ultrasonics* 42 (2004) 579-584.

Chapitre IV

Analyse énergétique d'une bulle de cavitation acoustique : Relation entre l'énergie de la bulle et les paramètres sonochimiques*

Résumé

Dans ce chapitre, une étude énergétique d'une bulle de cavitation acoustique oscillant dans l'eau irradiée par une onde ultrasonore est réalisée pour plusieurs conditions d'amplitude acoustique, de fréquence ultrasonore, de pression statique et de température du liquide afin d'interpréter certains résultats publiés dans la littérature concernant l'effet des paramètres opératoires sur la sonochimie et la sonoluminescence. L'équation de Keller-Miksis décrite dans le chapitre I a été employée comme un modèle de dynamique de la bulle. Les résultats des simulations numériques ont montré que la vitesse d'accumulation de l'énergie dans la bulle (la puissance) durant l'implosion adiabatique augmente linéairement avec l'augmentation de l'amplitude acoustique dans l'intervalle 1,5-3 atm et diminue rapidement lorsque la fréquence augmente dans l'intervalle 200-1000 kHz. Il existe une pression statique optimale à laquelle la puissance est maximale. La valeur optimale de la pression statique est déplacée vers des pressions élevées lorsque l'amplitude acoustique augmente. La puissance de la bulle est légèrement affectée par l'augmentation de la température du liquide dans l'intervalle 10 à 60 °C. Les résultats de cette étude de simulation numérique permettent d'expliquer efficacement l'effet des paramètres opératoires sur de nombreuses observations expérimentales effectuées dans le domaine de la sonochimie et la sonoluminescence.

Introduction

La conséquence directe de la transmission des ultrasons à travers un liquide est l'apparition de microbulles de cavitation qui peuvent grossir et imploser violemment en produisant des points chauds '*hot spots*' caractérisés par des températures et des pressions extrêmement élevées (~ 5000 K et ~ 1000 atm respectivement) [1,2]. Ce phénomène, appelé cavitation acoustique, est responsable de la majorité des applications impliquant les ultrasons (synthèse des matériaux, traitement des eaux, technologies alimentaires,...) et également à l'émission de la lumière, la SonoLuminescence (SL) [3,4].

La cavitation acoustique est un système de nature extrêmement complexe dû au comportement chaotique du nuage de bulles (milliards de bulles) formé. D'un point

* Merouani *et al.*, Energy analysis during acoustic bubble oscillations: Relationship between bubble energy and sonochemical parameters, Ultrasonics 54 (2014) 227-232.

de vue ingénierie, les systèmes de cavitation doivent d'abord être étudiés pour une seule bulle de taille connue oscillant dans un champ de pression connu. Ces études, systèmes à bulle unique, fournissent le seul moyen pour comprendre la dépendance de la dynamique de la bulle aux paramètres opératoires (fréquence, amplitude acoustique, pression statique, température, ...) et d'expliquer, ainsi, l'efficacité des procédés sonochimiques sur la base du phénomène de cavitation. De nombreux travaux de recherche ont utilisé cette approche d'explication. Gogate *et al.* [5,6] ont corrélé les vitesses de formation du triiodure aux températures et pressions extrêmes développées dans la bulle à la fin de l'implosion en utilisant un modèle de dynamique. Sivasankar *et al.* [7] ont également pris une approche similaire pour expliquer des tendances observées lors de l'oxydation sonolytique de KI. Prasad Naidu *et al.* [8] ont expliqué la production du triiodure lors de la sonolyse de solutions aqueuses de KI à différentes concentrations et sous diverses atmosphères de saturation. Ils ont utilisé l'équation de Rayleigh-Plesset pour la dynamique de la bulle avec le critère de Flynn [9], qui suppose que la phase de l'implosion adiabatique débute lorsque la pression partielle du gaz à l'intérieur de la bulle est égale à la pression de vapeur du liquide. La forme utilisée de l'équation de Rayleigh-Plesset dans les travaux de Prasad Naidu *et al.* [8] n'a pas pris en compte la compressibilité du liquide et, par conséquent, ils ont terminé les simulations numériques à l'instant où la vitesse de paroi de la bulle (dR/dt) atteint la vitesse du son dans l'eau ($\sim 1500 \text{ m s}^{-1}$). La compressibilité du liquide a été ajoutée par Gogate et Pandit [10] où des corrélations donnant la pression de l'effondrement de la bulle en fonction de l'intensité, la fréquence des ultrasons et la taille initiale R_0 de la bulle ont été développées. Notons ici que l'étude de Gogate et Pandit [10] a fourni des résultats qui sont en contradiction avec ce qui est décrit dans la littérature concernant l'effet des paramètres opératoires, comme l'augmentation de la pression maximale à l'implosion lorsque la fréquence augmente. Kanthale *et al.* [11] ont interprété leurs résultats sur l'effet de la fréquence et la

puissance acoustique sur la sonochimie (production de H_2O_2) et la sonoluminescence produites dans l'eau pure sur la base d'un modèle à bulle unique.

La plupart des observations expérimentales rapportées dans la littérature (y compris celles citées ci-dessus) concernant la sonochimie ou la sonoluminescence interprètent leurs résultats sur la base de la température ou la pression développées dans la bulle à la fin de l'implosion (conditions maximales). Cependant, la température et la pression maximales à l'effondrement ne sont pas les seuls facteurs décisifs qui contrôlent l'activité sonochimique ou sonoluminescente. Les autres facteurs qui semblent importants sont la quantité de la vapeur piégée au moment de l'implosion et la durée de l'implosion de la bulle. Dans cette étude, nous avons relié, de manière qualitative, l'efficacité d'une réaction sonochimique à l'énergie de la bulle qui inclut, en plus de la température et la pression à l'effondrement, la durée de l'implosion et la fraction de la vapeur d'eau piégée au moment de l'implosion. L'énergie de la bulle est théoriquement estimée pour plusieurs conditions opératoires de fréquence, d'amplitude acoustique, de pression statique et de température du liquide afin d'expliquer les résultats de la littérature concernant l'effet des paramètres opératoires sur la sonochimie et la sonoluminescence. Les résultats de ce chapitre ont été publiés dans une revue internationale [12].

VI.1. Modèle

L'étude énergétique menée dans ce chapitre a été réalisée en s'appuyant sur le modèle de la dynamique décrit au chapitre I (Paragraphe I.1.1).

L'énergie interne (DU) de la bulle est donnée par la somme des énergies DU_{iso} , énergie de la phase d'expansion isothermique, et DU_{ad} , énergie de la phase d'implosion adiabatique. Comme DU_{iso} est nulle, l'énergie interne de la bulle est ainsi donnée par :

$$\Delta U = \Delta U_{ad} = \Delta W + \Delta Q \quad (IV.1)$$

où DQ est la quantité de chaleur échangée avec le liquide durant la phase adiabatique ($DQ=0$) et DW est le travail fourni au système (la bulle). Le travail DW est donné pour un temps t de la phase adiabatique par :

$$\Delta W = \frac{p(t)V(t) - p_{min} V_{max}}{\gamma - 1} \quad (IV.2)$$

$p(t)$ et $V(t)$ sont, respectivement, la pression et la température à l'intérieur de la bulle à l'instant t et p_{min} et V_{max} sont, respectivement, le volume maximal de la bulle et la pression minimale atteinte dans la bulle (p_{min} et V_{max} correspondent à $R=R_{max}$). La pression minimale p_{min} est donnée par :

$$p_{min} = P_v + P_{g0} \left(\frac{R_0}{R_{max}} \right)^3 \quad (IV.3)$$

L'énergie interne instantanée de la bulle peut donc être exprimée par :

$$\Delta U = \frac{p(t)V(t) - p_{min} V_{max}}{\gamma - 1} \quad (IV.4)$$

A la fin de l'implosion, l'énergie interne de la bulle est donnée par l'expression suivante :

$$\Delta U = \frac{p_{max} V_{min} - p_{min} V_{max}}{\gamma - 1} \quad (IV.5)$$

où V_{min} et p_{max} sont respectivement, le volume minimal de la bulle et la pression maximale développée dans la bulle à la fin de l'implosion (V_{min} et p_{max} correspondent à $R=R_{min}$).

Le temps au bout duquel l'énergie est accumulée dans la cavité (la durée de l'implosion t_c) est d'une importance capitale car elle permet de comparer l'efficacité de la cavité pour différentes conditions. Pour cela, on définit la puissance E , ou la vitesse d'accumulation de l'énergie, comme étant l'énergie interne DU divisée par la durée de l'implosion t_c [13]:

$$E = \frac{\Delta U}{\tau_c} \quad (\text{IV.6})$$

IV.2. Résultats et discussion

D'après l'étude détaillée menée au chapitre II, il est maintenant bien établi que le rayon ambiant R_0 d'une bulle active est fortement tributaire des paramètres de l'onde acoustique (la fréquence et l'amplitude acoustique). Les bulles actives sont celles qui sont capables de produire la sonochimie ou la sonoluminescence lors de leurs implosions violentes. Nous avons démontré au chapitre II que le rayon ambiant de la bulle (R_0) augmente avec l'augmentation de l'amplitude acoustique et diminue lorsque la fréquence augmente (tendance générale). Les résultats du chapitre II, publiés dans la référence [14], ont été qualitativement et quantitativement en bon accord avec les résultats expérimentaux. Dans le cadre de cette étude énergétique, les valeurs de R_0 pour les simulations numériques de l'équation de la dynamique (Equation I.1 du chapitre I) ont été sélectionnées en fonction de la fréquence et de l'amplitude selon les résultats du chapitre II, publiés dans la référence [14]. Les valeurs sélectionnées sont présentées dans le Tableau IV.1.

TABLEAU IV.1 : Rayon ambiant de la bulle (R_0) pour différentes fréquences et amplitudes acoustiques (valeurs sélectionnées selon les résultats du chapitre II, Figure II.6).

Fréquence	200 kHz	300 kHz	500 kHz	1000 kHz
Amplitude	R_0 (μm)			
1,5 atm	5,0	3,5	2,7	1,85
2,0 atm	6,6	4,25	2,5	1,55
2,5 atm	8,0	5,25	3,0	1,4
3,0 atm	9,5	6,0	3,5	1,5

IV.2.1. Dynamique de la bulle et analyse énergétique

Avant de commencer, il est important de noter que le phénomène de l'effondrement de la bulle et la fragmentation subséquente dépendent de nombreux facteurs tels que l'instabilité de la surface, les conditions du flux local et la population des bulles à proximité de la cavité [7]. Pour des raisons de simplification, nous supposons que dans les applications sonochimiques la cavitation est transitoire et la bulle se fragmente lors de la première implosion après une expansion initiale. Par conséquent, nous nous sommes intéressés à la première expansion et l'effondrement ultérieur.

Sur les Figures IV.1(a) et IV.1(b), les résultats des simulations au cours de l'implosion de la bulle sont présentés en fonction du temps pour une fréquence de 300 kHz et une amplitude acoustique de 2,5 atm. Le rayon réduit de la bulle (R/R_{max}) et l'énergie interne DU sont présentés sur la Figure IV.1(a). Durant la phase d'implosion, la bulle est comprimée violemment jusqu'à 7 % de son rayon maximal R_{max} ($t_c \approx 0,82 \mu s$). L'énergie interne DU commence par une croissance latente et puis augmente brusquement au stade final de l'implosion ($\sim 3,02 \mu s$). Un comportement similaire à celui de DU est observé pour la température et la pression à l'intérieur de la bulle au cours de l'implosion comme le montre la Figure IV.1(b). À la fin de l'implosion, la température et la pression augmentent jusqu'à 4800 K et 1540 atm respectivement. Ainsi, comme DU est reliée aux conditions d'implosion (Equation IV.5), la raison de l'augmentation de DU durant l'implosion de la bulle est l'augmentation de la température et la pression internes durant cette même phase.

IV.2.2. Effet de l'amplitude acoustique

La Figure IV.2(a) présente l'effet de l'amplitude acoustique sur la puissance E pour une fréquence de 300 kHz. La puissance E calculée pour une seule implosion augmente de manière linéaire avec l'augmentation de l'amplitude acoustique dans l'intervalle 1,5–3 atm.

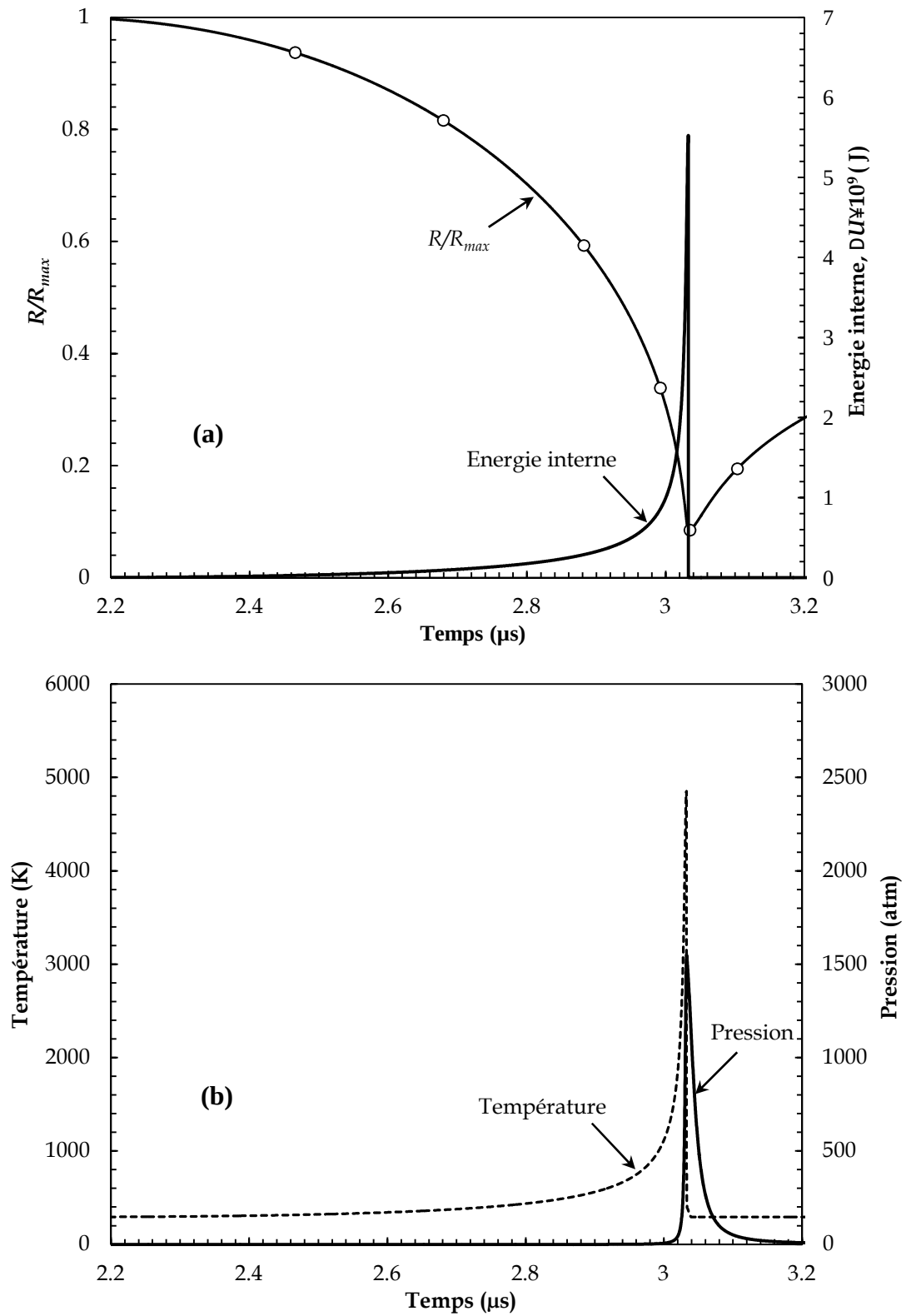


Figure IV.1 : Variations du rayon réduit de la bulle (R/R_{max}) et l'énergie interne ΔU (a) et la température et la pression à l'intérieur de la bulle (b) en fonction du temps durant l'implosion (conditions : rayon ambiant de la bulle : 5,25 μm ; fréquence : 300 kHz ; amplitude acoustique : 2,5 atm ; température du liquide : 20 °C ; pression statique : 1 atm).

Plusieurs rapports expérimentaux en sonochimie et en sonoluminescence supportent le comportement observé. Par exemple, Koda *et al.* [15] ont étudié la variation de l'efficacité sonochimique dans des réacteurs sonochimiques de plusieurs configurations opérant à différentes fréquences (25–1200 kHz) et puissances électriques (35–220 W). Leurs résultats ont montré que dans toutes les conditions de sonolyse, l'efficacité sonochimique, quantifiée par les dosimétries sonochimiques, augmente de manière linéaire avec l'augmentation de la puissance. Kanthale *et al.* [11] ont montré que la production sonochimique de H_2O_2 ainsi que l'intensité de sonoluminescence dans l'eau pure augmentent avec la puissance acoustique (2–20 W) pour toutes les fréquences utilisées (213, 355, 647 et 1056 kHz). À 300 kHz, la production sonochimique de I_3^- , Fe^{3+} et H_2O_2 [16] ainsi que l'oxydation de la Rhodamine B [17] et du Bisphénol A [18] ont été améliorées avec l'augmentation de la puissance. Plusieurs résultats similaires ont été publiés dans la littérature [19–21].

Lorsqu'une amplitude acoustique élevée est appliquée, la bulle est exposée à une grande pression négative au cours de la phase de raréfaction de l'onde sonore et à une grande pression positive durant la phase de compression. Ceci produit de grandes valeurs de $R_{\max}$ et petites valeurs de $R_{\min}$, donc de grandes valeurs du taux de compression $R_{\max}/R_{\min}$. Plus $R_{\max}/R_{\min}$ est grand, plus grands seront $T_{\max}$ et $P_{\max}$ (température et pression maximales atteintes à la fin de l'implosion), ce qui produit donc de grandes valeurs de ΔU lorsque l'amplitude augmente. Il est possible d'observer sur la Figure IV.2(b) qu'effectivement, les $T_{\max}$ et $P_{\max}$ augmentent lorsque le taux de compression $R_{\max}/R_{\min}$ augmente. Mais l'augmentation de l'amplitude acoustique mène en même temps à l'augmentation de la durée d'implosion t_c . Cependant, l'ordre d'augmentation de ΔU avec l'amplitude acoustique est plus grand que celui de t_c , ce qui produit de grandes valeurs de puissance E pour les amplitudes acoustiques élevées. Il est nécessaire de noter ici que l'augmentation de t_c peut également être attribuée à l'augmentation de R_0 avec l'amplitude acoustique. Cependant, les résultats des

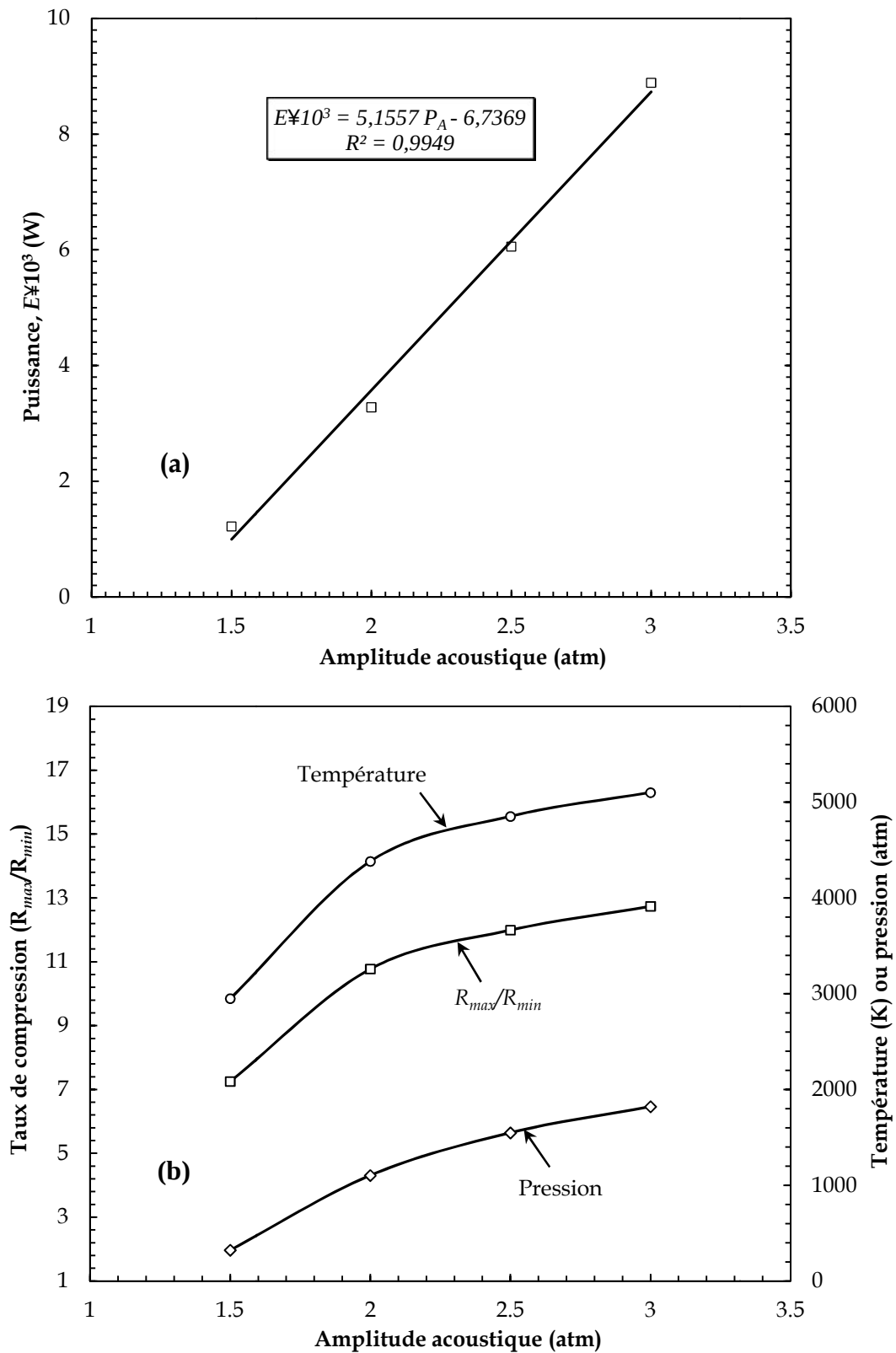


Figure IV.2 : Variations de la puissance E calculée pour une seule implosion **(a)** et du taux de compression (R_{max}/R_{min}) et la température et la pression maximales à l'implosion **(b)** en fonction de l'amplitude acoustique P_A (conditions : rayon ambiant de la bulle : *Tableau IV.1* ; fréquence : 300 kHz ; température du liquide : 20 °C ; pression statique : 1 atm).

simulations ont montré que l'augmentation de t_c est majoritairement due à l'augmentation de l'amplitude acoustique elle-même.

En conclusion, les cavités sont plus efficaces à hautes amplitudes acoustiques. Dans un milieu non compressible, Vichare *et al.* [13] ont conclu que les cavités sont moins efficaces à grandes amplitudes acoustiques.

IV.2.3. Effet de la fréquence ultrasonore

Afin d'étudier l'effet de la fréquence sur la puissance E , des simulations numériques de l'oscillation de la bulle ont été effectuées pour plusieurs fréquences (200, 300, 500 et 1000 kHz) et amplitudes acoustiques (1,5, 2, 2,5 et 3 atm). Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure VI.3(a). L'axe vertical de la Figure IV.3(a) est en échelle logarithmique. A partir de cette figure, on remarque que la puissance E est plus élevée à basse fréquence pour toutes les amplitudes acoustiques.

Les résultats de la Figure IV.3(a) peuvent être la conséquence d'un certain nombre de facteurs tels que la décroissance de T_{max} et P_{max} , l'augmentation de la quantité de vapeur d'eau piégée au moment de l'implosion et la diminution de la durée de vie et la durée d'implosion t_c . Comment ces facteurs interagissent en fonction de la fréquence ? Une explication possible peut être établie sur la base des résultats de simulation. Les basses fréquences offrent assez de temps pour l'expansion de la bulle et conduisent à des taux élevés d'expansion (R_{max}/R_0) et de compression (R_{max}/R_{min}) comme on peut le voir sur la Figure IV.3(b). Il en résulte que les implosions vont être très violentes et génèrent des valeurs élevées de T_{max} et p_{max} (Figure VI.3(b)). D'autre part, l'expansion aux grandes valeurs de R_{max} est toujours accompagnée d'une grande quantité de vapeur qui va être piégée dans la bulle durant l'implosion (Figure IV.3(b)), ce qui va diminuer le rapport polytropique γ du mélange vapeur/gaz et, par la suite, va diminuer les T_{max} et p_{max} . Pour des fréquences élevées (supérieures à 200 kHz), le premier mécanisme est dominant et l'effet net de la diminution de la fréquence est l'augmentation de T_{max} et p_{max} (Figure IV.3(b)) [22]. La décroissance de T_{max} et p_{max} et l'augmentation de γ avec l'augmentation

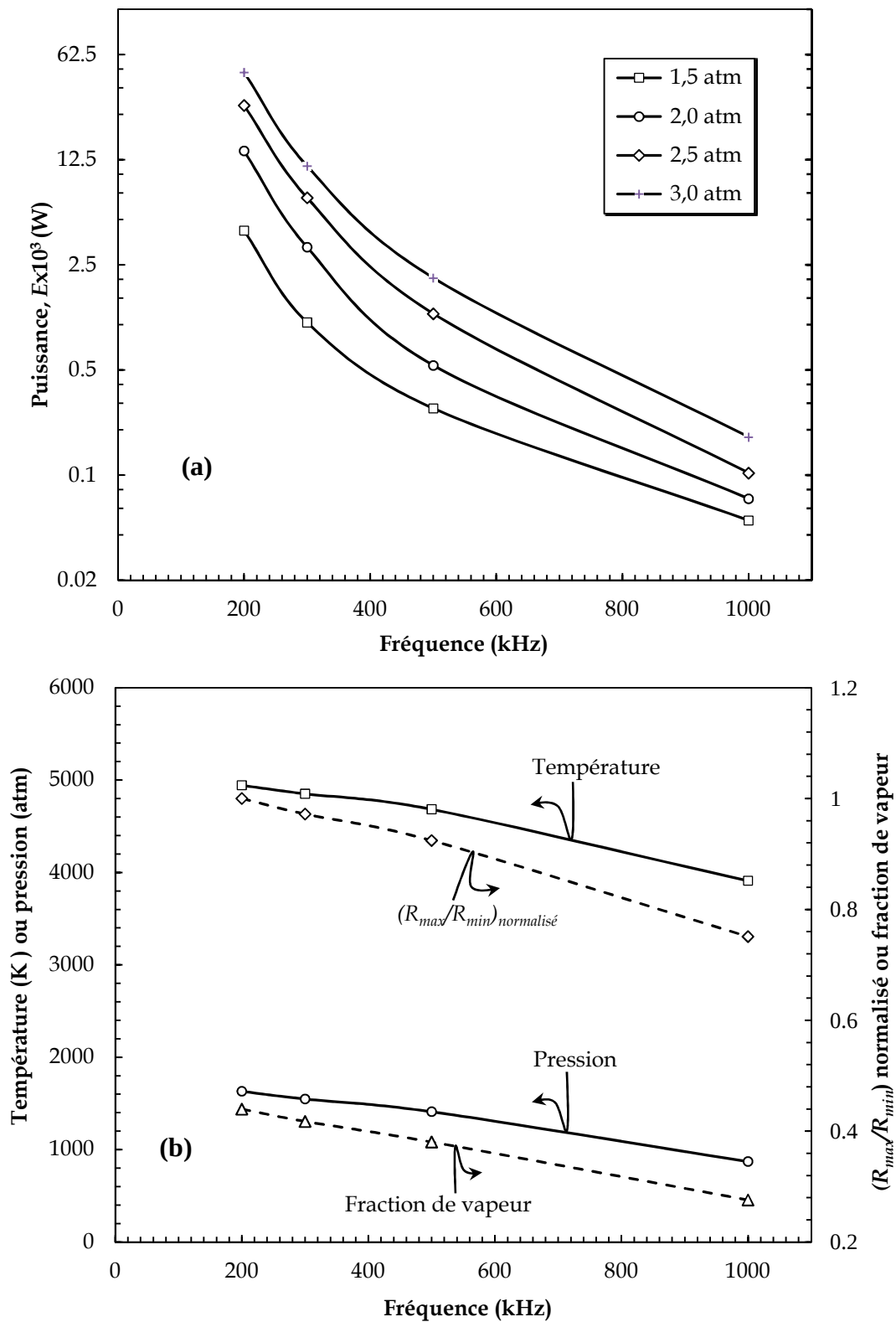


Figure IV.3 : Variations de la puissance E calculée pour une seule implosion **(a)** et du taux de compression normalisé, fraction de la vapeur piégée à l'implosion et la température et la pression maximales à l'implosion **(b)** en fonction de la fréquence ultrasonore pour plusieurs amplitudes acoustiques [2,5 atm en **(b)**] (conditions : rayon ambiant de la bulle : *Tableau IV.1* ; fréquence : 200-1000 kHz ; température du liquide : 20 °C ; pression statique : 1 atm). L'axe vertical en **(a)** est en échelle logarithmique.

de la fréquence conduisent à de faibles valeurs de ΔU à hautes fréquences. De plus, à haute fréquence, la bulle n'a pas assez de temps pour stocker l'énergie car la durée de l'implosion est très courte. Cependant, la vitesse de diminution de ΔU avec l'augmentation de la fréquence est plus rapide par rapport à celle de t_c , ce qui produit des puissances E plus faibles lorsque la fréquence augmente.

Ainsi, on peut conclure de cette simulation numérique effectuée pour une bulle isolée que les cavités sont moins efficaces à hautes fréquences. Dans un milieu incompressible, Vichare *et al.* [13] ont conclu que la cavitation est plus efficace à hautes fréquences.

Pétrier et ses collaborateurs ont examiné l'oxydation du phénol [23], du bisphénol A [18] et des chlorophénols [24] à plusieurs fréquences dans l'intervalle 200–800 kHz. Dans tous les cas, ils ont trouvé que l'efficacité sonochimique décroît avec l'augmentation de la fréquence. Kanthale *et al.* [11] ont montré que la production sonochimique de H_2O_2 ainsi que l'intensité de sonoluminescence dans l'eau pure diminue avec l'augmentation de la fréquence dans l'intervalle 213–1056 kHz. Beckett et Hua [25] ont observé le même comportement de diminution de l'intensité sonoluminescente avec l'augmentation de la fréquence dans la gamme 355 à 1071 kHz. Ainsi, il existe plusieurs résultats expérimentaux qui supportent la variation observée de la puissance E pour une seule bulle avec la fréquence ultrasonore (Figure IV.3(a)).

IV.2.4. Effet de la pression statique

L'effet de la variation de la pression statique p_∞ dans la gamme 0,3 à 3 atm sur la puissance E est étudié pour plusieurs amplitudes acoustiques. La fréquence est toujours fixée à 300 kHz. Les résultats des simulations numériques sont présentés sur la Figure IV.4. Un optimum de pression statique est observé pour chaque amplitude acoustique. La valeur optimale de p_∞ est déplacée vers les valeurs élevées lorsque l'amplitude acoustique augmente. À 3 atm d'amplitude acoustique, la pression statique optimale

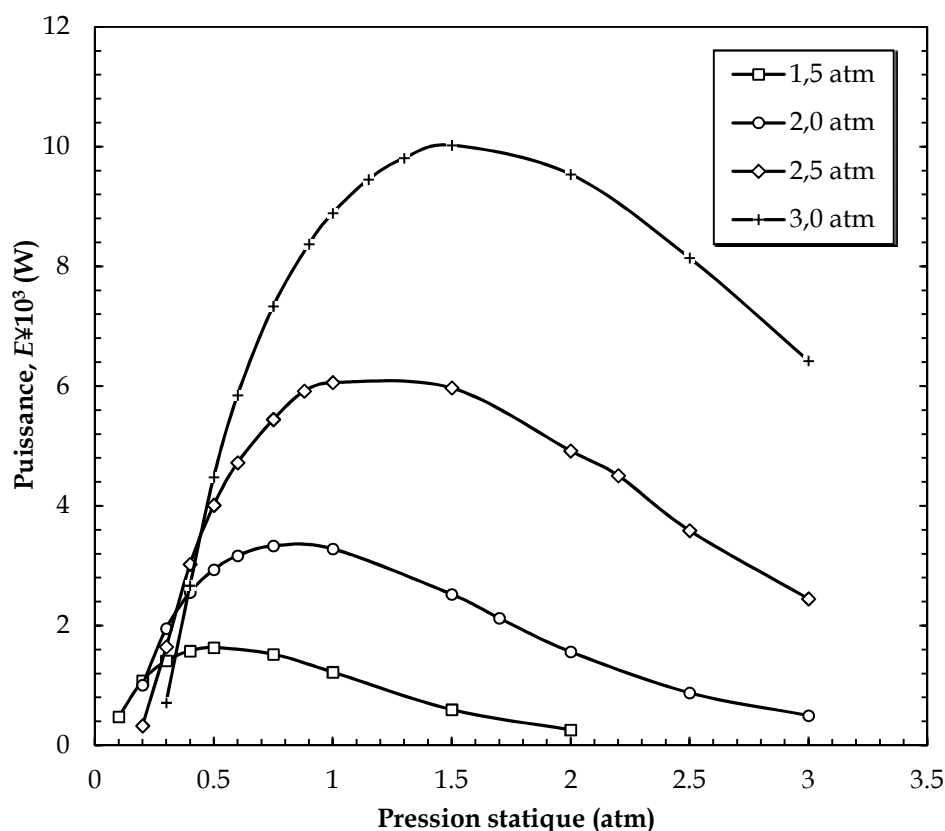


Figure IV.4 : Variation de la puissance E calculée pour une seule implosion en fonction la pression statique pour plusieurs amplitudes acoustiques (conditions : rayon ambiant de la bulle : *Tableau IV.1* ; fréquence : 300 kHz ; température du liquide : 20 °C).

est de 1,5 atm. Cette valeur optimale diminue à 1, 0,75 et 0,5 atm lorsque l'amplitude acoustique diminue à 2,5, 2 et 1,5 atm respectivement.

L'optimum de p_{∞} résulte d'une compétition entre certains facteurs tels que la quantité de vapeur d'eau piégée par l'implosion, les taux d'expansion et de compression et la durée d'implosion t_c qui sont sensiblement affectés par la variation de la pression statique. Cependant, le mécanisme de compétition qui permet de produire un optimum d'énergie (ou puissance E) est encore mal maîtrisé. Malgré tous, il existe dans la littérature plusieurs études expérimentales qui supportent qualitativement la présence d'un optimum de pression p_{∞} pour la sonochimie et la sonoluminescence. Par exemple, la production de H_2O_2 , des nitrates et des nitrites lors de la sonolyse de l'eau en présence d'air était nulle pour des pressions d'air inférieures à 100 mm H_2O , au-dessus desquelles

la production augmente jusqu'à un maximum à 1520 mm H₂O pour finalement tendre progressivement à zéro pour des pressions supérieures à 4180 mm H₂O [26]. Le même comportement a été observé lors des mesures de l'intensité lumineuse où l'intensité maximale de luminescence est décalée vers des valeurs élevées de pression statique lorsque la puissance acoustique augmente [26]. Chendke [27] a souligné également l'existence d'un optimum de pression statique qui maximise l'intensité de sonoluminescence dans l'eau pure saturée en azote. Henglein et Gutierrez [28] ont trouvé à 1 MHz que lorsque la pression d'oxygène augmente, la vitesse d'oxydation de KI augmente jusqu'à un maximum et puis elle diminue. Le maximum est décalé vers des pressions statiques élevées lorsque la puissance acoustique augmente.

IV.2.5. Effet de la température du liquide

La Figure IV.5 présente la variation de la puissance E en fonction de la température du liquide (10–60 °C) pour plusieurs amplitudes acoustiques et une fréquence de 300 kHz. Il semble à partir de cette figure que la température ne présente pas un effet significatif sur la puissance E . Effectivement, d'après les résultats de certaines études expérimentales, la température du liquide ne semble pas un facteur décisif en sonochimie. À titre d'exemple, dans les travaux de Wu *et al.* [29], l'oxydation sonochimique du CCl₄ n'a presque pas été affectée par la température dans l'intervalle 20–60 °C. Similairement, la production sonolytique du triiodure à partir de solutions aqueuses de KI-CCl₄ montre seulement une légère diminution avec l'élévation de la température dans la gamme 2 à 60 °C [30]. Cependant, l'élévation de la température du liquide réduit sensiblement l'intensité de sonoluminescence [27]. Une des explications possibles de ceci est que la sonochimie dépend des conditions moyennes de l'implosion (température, pression, durée d'implosion, fractions des gaz, ...) tandis que la sonoluminescence dépend principalement de la température maximale (T_{max}) atteinte dans la bulle à la fin de l'implosion [11].

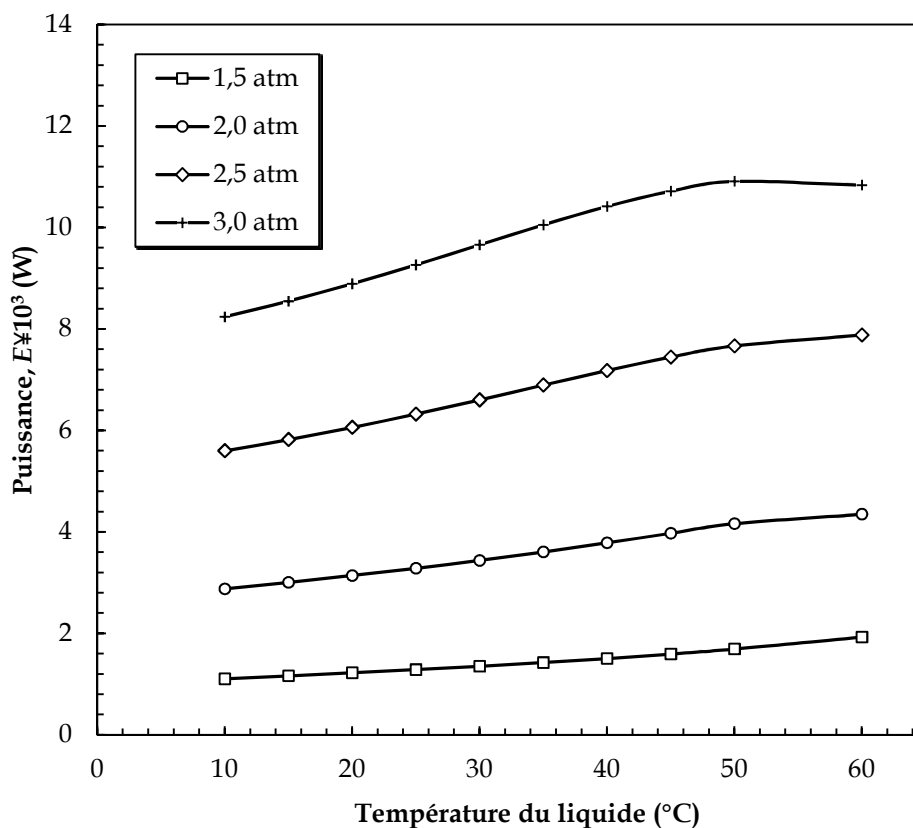


Figure IV.5 : Variation de la puissance E calculée pour une seule implosion en fonction de la température du liquide pour plusieurs amplitudes acoustiques (conditions : rayon ambiant de la bulle : *Tableau IV.1* ; fréquence : 300 kHz ; pression statique : 1 atm).

Conclusion

L'énergie d'une bulle de cavitation acoustique a été théoriquement estimée pour plusieurs conditions de fréquence ultrasonore, d'amplitude acoustique, de pression statique et de température du liquide. Les résultats obtenus ont montré que l'énergie de la bulle (ou la puissance E) augmente linéairement avec l'augmentation de l'amplitude acoustique dans l'intervalle 1,5–3 atm et diminue lorsque la fréquence augmente dans l'intervalle 200–1000 kHz. Il existe une pression statique optimale qui maximise la puissance E dans la bulle. La pression statique optimale est décalée vers des valeurs élevées lorsque l'amplitude acoustique augmente. La puissance E est légèrement affectée par l'augmentation de la température dans la gamme 10 à 60 °C. Malgré que les résultats de cette étude théorique ont été établis pour une seule bulle, il semble qu'ils sont capables d'expliquer efficacement le comportement chimique observé dans de

nombreuses investigations expérimentales effectuées dans le domaine de la sonochimie et la sonoluminescence.

Références bibliographiques

- [1] Y.G. Adewuyi, Sonochemistry: environmental science and engineering applications, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 40 (2001) 4681–4715.
- [2] K.S. Suslick, Y. Didenko, M.M. Fang, T. Hyeon, K.J. Kolbeck, W.B. McNamara, M.M. Mdleleni, M.M. Wong, Acoustic cavitation and its chemical consequences, *Philosophical Transactions of The Royal Society A: Mathematical, Physical & Engineering Sciences* 357 (1999) 335–353.
- [3] T.G. Leighton, *The acoustic Bubble*, Academic press, London, UK, 1994.
- [4] K.S. Suslick, Sonoluminescence and sonochemistry, *Encyclopedia of Physical Science and Technology*, 3rd ed., R.A. Meyers (ed.), Academic Press, Inc.: San Diego, 2001.
- [5] P.R. Gogate, I.Z. Shirgaonkar, M. Sivakumar, P.S. Kumar, N.P. Vichare, A.B. Pandit, Cavitation reactors: efficiency assessment using a model reaction, *American Institute of Chemical Engineers Journal* 47 (2001) 2526–2538.
- [6] P.R. Gogate, S. Mujumdar, A.B. Pandit, Large scale sonochemical reactor for process intensifications: Design and experimental validation, *Journal of chemical Technology and Biotechnology* 78 (2003) 685–693.
- [7] T. Sivasankar, A.W. Paunikar, V.S. Moholkar, Mechanistic approach to enhancement of the yield of a sonochemical reaction, *American Institute of Chemical Engineers Journal* 53 (2007) 1132–1143.
- [8] D.V. Prasad Naidu, R. Rajan, R. Kumar, K.S. Gandhi, V.H. Arakeri, S. Chandrasekaran, Modelling of a batch sonochemical reactor, *Chemical Engineering Science* 49 (1994) 877–888.
- [9] H.G. Flynn, Physics of acoustic cavitation in liquids, in: W.P. Mason (Ed.), *Physical Acoustics, Principles and Methods*, Part B, vol. I, Academic Press, New York, 1964, pp. 57–172
- [10] P.R. Gogate, A.B. Pandit, Engineering design method for cavitation reactors: I. Sonochemical reactors, *American Institute of Chemical Engineers Journal* 46 (2000) 372–379.

- [11] P. Kanthale, F. Ashokkumar, F. Grieser, Sonoluminescence, sonochemistry (H_2O_2 yield) and bubble dynamics: frequency and power effects, *Ultrasonics Sonochemistry* 15 (2008) 143–150.
- [12] S. Merouani, O. Hamdaoui, Y. Rezgui, M. Guemini, Energy analysis during acoustic bubble oscillations: Relationship between bubble energy and sonochemical parameters, *Ultrasonics* 54 (2013) 227–232.
- [13] N.P. Vichare, P. Senthilkumar, V.S. Moholkar, P.R. Gogate, A.B. Pandit, Energy analysis in acoustic cavitation, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 39 (2000) 1480–1486.
- [14] S. Merouani, O. Hamdaoui, Y. Rezgui, M. Guemini, Effects of ultrasound frequency and acoustic amplitude on the size of sonochemically active bubbles–Theoretical study, *Ultrasonics Sonochemistry* 20 (2013) 815–819.
- [15] 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.
- [16] S. Merouani, O. Hamdaoui, F. Saoudi, M. Chiha, Influence of experimental parameters on sonochemistry dosimetries: KI oxidation, Fricke reaction and H_2O_2 production, *Journal of Hazardous Materials* 178 (2010) 1007–1014.
- [17] S. Merouani, O. Hamdaoui, F. Saoudi, M. Chiha, Sonochemical degradation of Rhodamine B in aqueous phase: Effects of additives, *Chemical Engineering Journal* 158 (2010) 550–557.
- [18] 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.
- [19] M. Entezari, P. Kruus, Effect of frequency on sonochemical reactions. II: temperature and intensity effects, *Ultrasonics Sonochemistry* 3 (1996) 19–24.
- [20] Y. Hu, Z. Zhang, C. Yang, Measurement of hydroxyl radical production in ultrasonic aqueous solution by a novel chemiluminescence method, *Ultrasonics Sonochemistry* 15 (2008) 665–672.

- [21] S.R. Auzay, J.B.E. Naffrechoux, comparison of characterization methods in high frequency sonochemical reactors of differing configurations, *Ultrasonics Sonochemistry* 17 (2010) 547-554.
- [22] R. Toegel, B. Gompf, R. Pecha, D. Lohse, Does water vapor prevent upscaling sonoluminescence, *Physical Review Letters* 85 (2000) 3165-3186.
- [23] 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.
- [24] C. Pétrier, D. Casadonte, The sonochemical degradation of aromatic and chloroaromatic contaminants, *Advances in Sonochemistry* 6 (2001) 91-109.
- [25] M.A. Beckett, I. Hua, Impact of ultrasonic frequency on aqueous sonoluminescence and sonochemistry, *Journal of Physical Chemistry A* 105 (2001) 3796-3802.
- [26] A. Weissler, Sononochemistry: the production of chemical changes with sound waves. *Journal of the Acoustical Society of America* 24 (1953) 651-657.
- [27] P.K. Chendke, the sonoluminescence and sonochemical reactions of aqueous solutions, PhD thesis, University of Michigan, USA, 1982.
- [28] A. Henglein, A. Gutierrez, Sonochemistry and sonoluminescence: effects of external pressure, *Journal of Physical Chemistry* 97 (1993) 158-162.
- [29] J.M. Wu, H.S. Huang, C.D. Livengood, Ultrasonic destruction of chlorinated compounds in aqueous solution, *Environmental Progress* 11 (1992) 195-201.
- [30] A. Weissler, H.W. Cooper, S. Snyder, Chemical effect of ultrasound waves: oxidation of potassium iodide solution by carbon tetrachloride, *Journal of the American Chemical society* 72 (1950) 1769-1775.

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de ce travail était l'étude théorique de quelques aspects fondamentaux (activité sonochimique, taille, énergie, température et pression) des bulles de cavitation acoustique. Le modèle employé le long de cette étude combine la dynamique d'implosion d'une bulle isolée de cavitation acoustique avec un modèle de cinétique chimique consistant en une série de 19 réactions chimiques réversibles se déroulant dans la bulle au moment de son implosion violente. Les simulations numériques des réactions chimiques ont été effectuées pour différentes conditions opératoires de fréquence ultrasonore, d'amplitude acoustique, de pression statique et de température du liquide.

L'effet de l'amplitude acoustique, la pression statique et la température du liquide sur la production des espèces oxydantes produites lors de l'implosion de la bulle a été étudié. Il a été observé que la quantité des oxydants augmente avec l'augmentation de l'amplitude acoustique dans l'intervalle 1,5–3 atm. Il existe une pression statique optimale pour une production maximale des oxydants dans la bulle. La valeur optimale de la pression statique est déplacée vers des valeurs élevées lorsque l'amplitude acoustique augmente. Similairement, il existe une température optimale pour la production des oxydants dans la bulle. La valeur de la température optimale est déplacée vers les basses températures lorsque l'amplitude acoustique augmente.

L'effet de la fréquence et de l'amplitude acoustique sur la taille des bulles sonochimiquement actives a été examiné. Les résultats obtenus ont montré que dans toutes les conditions de simulation il existe un rayon optimal auquel la production des oxydants dans la bulle est maximale. La gamme de rayons ambiants de la population active diminue avec l'augmentation de la fréquence et augmente lorsque l'amplitude acoustique augmente. Le rayon optimal diminue avec l'augmentation de la fréquence. Pour 200 et 300 kHz, le rayon optimal augmente linéairement avec l'augmentation de l'amplitude acoustique alors que des minimaux ont été observés à 500 et 1000 kHz.

La température et la pression optimales atteintes dans la bulle pour la production des radicaux $\cdot\text{OH}$ ont été estimées pour une large gamme de paramètres opératoires. Les résultats de simulation ont montré qu'il existe une température optimale d'environ 5200 ± 200 K et une pression optimale d'environ 2500 ± 200 atm pour la production des radicaux $\cdot\text{OH}$. Ces valeurs optimales estimées de température et de pression sont en bon accord avec celles déterminées expérimentalement.

L'énergie de la bulle a été estimée pour plusieurs conditions d'amplitude acoustique, de fréquence ultrasonore, de pression statique et de température du liquide. Les résultats obtenus ont montré que la vitesse d'accumulation de l'énergie dans la bulle (ou la puissance) augmente linéairement avec l'augmentation de l'amplitude acoustique dans l'intervalle 1,5–3 atm et diminue lorsque la fréquence augmente dans l'intervalle 200–1000 kHz. Il existe une pression statique optimale à laquelle la puissance est maximale. La valeur optimale de la pression statique est déplacée vers des pressions élevées lorsque l'amplitude acoustique augmente. La puissance de la bulle est légèrement affectée par l'augmentation de la température dans l'intervalle 10–60 °C.

Finalement, cette étude de modélisation a fourni un certain nombre de données et d'informations concernant l'activité sonochimique et la taille des bulles de cavitation acoustique. Elle présente également l'influence des paramètres opératoires sur la taille et l'énergie de la bulle ainsi que la concentration des oxydants formés lors de l'implosion d'une bulle de cavitation acoustique. Plusieurs résultats ont été générés, certains mécanismes ont été expliqués, mais la complexité du sujet laisse le champ libre à une poursuite des travaux dans certains domaines :

- Prise en compte des phénomènes de transfert sur la dynamique de la bulle,
- Couplage direct des équations de la dynamique et de la réaction chimique,
- Proposition de mécanismes réactionnels plus détaillés et plus raffinés pour les cas des bulles d'air, d'azote, d'argon, etc.,...

Dérivation de l'équation de la dynamique de la bulle (Equation de Keller-Miksis)*

On travaille en coordonnées sphériques. La distance d'un point quelconque du liquide au centre de la bulle est r et le rayon de la bulle est décrit par $R(t)$. La bulle est initialement au repos dans un liquide supposé compressible et d'étendue infinie (Figure 1). Un champ acoustique sinusoïdal est imposé à l'instant $t=0$ dans le liquide très loin de la bulle, la pression dans le liquide vaut alors

$$P_L(r \rightarrow \infty) = P_\infty(t) = p_\infty - P_A \sin(2\pi f t) \quad (1)$$

où P_L est la pression dans le liquide à la distance r à l'instant t et p_∞ est la pression statique. La bulle de gaz et de vapeur, modélisée par une cavité sphérique, commence alors à osciller radialement, provoquant la mise en mouvement du liquide environnant.

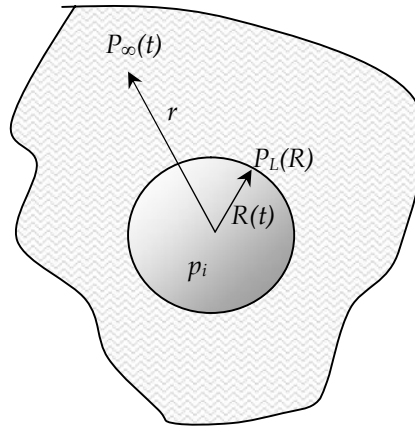


Figure 1 : Schématisation de la bulle soumise à un champ acoustique.

Le point de départ pour la dérivation de l'équation de la dynamique sont les équations décrivant la conservation de la masse et la conservation de la quantité de mouvement dans le liquide entourant la cavité.

▪ *Conservation de la masse*

$$\frac{1}{\rho_L} \left(\frac{\partial \rho_L}{\partial t} + u_L \frac{\partial \rho_L}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 u_L) = 0 \quad (2)$$

ρ_L est la masse volumique du liquide et u_L est la vitesse du liquide.

* S. Sochard, A.M. Wilhelm, H. Delmas, Gas-vapour bubble dynamics and homogeneous sonochemistry, Chemical Engineering Science 53 (1998) 239–254.

▪ *Conservation de la quantité de mouvement*

$$\rho_L \left(\frac{\partial u_L}{\partial t} + u_L \frac{\partial u_L}{\partial r} \right) = - \frac{\partial p_L}{\partial r} + \frac{4}{3} \mu_L r^2 \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial u_L}{\partial r} \right) = 0 \quad (3)$$

La vitesse du son dans le liquide, c , ainsi que l'enthalpie locale du liquide, h_L , sont définies par :

$$c^2 = \left(\frac{\partial p_L}{\partial \rho_L} \right)_s \quad (4), \quad h_L(r, t) = \int_{p_\infty(t)}^{p_L(r, t)} \frac{\partial p_L}{\rho_L} \quad (5)$$

De plus, comme le mouvement de la bulle est uniquement radiale (symétrie sphérique), le potentiel des vitesses φ s'écrit alors

$$\frac{\partial \varphi_L}{\partial r} = u_L \quad (6)$$

φ_L tend vers zéro quand r tend vers l'infini ($r \rightarrow \infty$).

En utilisant φ_L et h_L au lieu de u_L et p_L , les équations (2) et (3) sont réécrites (en négligeant le terme de viscosité dans l'équation (3) et en utilisant l'équation (4)) :

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \varphi_L}{\partial r} \right) - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \varphi_L}{\partial t^2} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial \varphi_L}{\partial r} \left(\frac{\partial^2 \varphi_L}{\partial t \partial r} - u_L \frac{\partial h_L}{\partial r} \right) \quad (7)$$

$$\frac{\partial \varphi_L}{\partial t} + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \varphi_L}{\partial r} \right)^2 + h_L = 0 \quad (8)$$

La vitesse du son c est très grande (donc $1/c^2 \rightarrow 0$), le terme droit de l'équation (7) est donc négligé. Keller et ses collaborateurs^{1,2} ont résolu les équations (7) et (8) en utilisant la solution particulière $\varphi_L = [ft - (r/c)]/r$ et en intégrant entre l'infini et la paroi de la bulle, avec la condition aux limites suivante (en négligeant le transfert de matière) :

$$\frac{\partial \varphi_L}{\partial r} = \dot{R} \quad (9)$$

Ceci conduit à l'équation de Keller-Miksis :

$$\left(1 - \frac{\dot{R}}{c} \right) R \ddot{R} + \frac{3}{2} \left(1 - \frac{\dot{R}}{3c} \right) \dot{R}^2 = \frac{1}{\rho_L} \left(1 + \frac{\dot{R}}{c} + \frac{R}{c} \frac{d}{dt} \right) [p_L(R) - p_\infty(t)] \quad (10)$$

$M = \dot{R}/c$ est le nombre de Mac

¹ J.B. Keller, I.I. Kolodner, Damping of underwater explosion bubble oscillations, *Journal of Applied Physics* 27 (1956) 1152-1161.

² J.B. Keller, M.J. Miksis, Bubble oscillations of large amplitude, *Journal of the Acoustical Society of America* 68 (1980) 628-633.

Computer simulation of chemical reactions occurring in collapsing acoustical bubble: dependence of free radicals production on operational conditions

Slimane Merouani · Oualid Hamdaoui ·
Yacine Rezgui · Miloud Guemini

Received: 18 February 2013 / Accepted: 25 April 2013

© Springer Science+Business Media Dordrecht 2013

Abstract Acoustic cavitation is responsible for both sonochemistry and sonoluminescence. In this theoretical investigation, computer simulation of chemical reactions occurring in an isolated cavitation bubble oscillating in water irradiated by an ultrasonic wave has been performed for various acoustic amplitudes, different static pressures and diverse liquid temperatures to study the relationship between these three key parameters in sonochemistry and the oxidants created in the bubble. The results of the numerical simulations indicated that the main oxidants created in an O_2 bubble are $\bullet OH$ radical and O atom. The amount of the oxidants formed in the bubble at the end of the bubble collapse increases as the acoustic amplitude increases from 1.5 to 3 atm. For each acoustic amplitude, there exists an optimal static pressure for the production of the oxidants, which shifts toward a higher value as the acoustic amplitude increases. Correspondingly, for each acoustic amplitude, an optimum of liquid temperature was observed at 20 °C for $\bullet OH$, $HO_2\bullet$ and H_2O_2 . The simple model adopted in this work, after comparisons with the trends obtained with the literature experimental observations, seems to satisfactorily explain the experimental observations and should practically aid in optimization of operating conditions for sonochemical reactions. Results from this study were discussed and some recommendations were given.

Keywords Sonochemistry · Computer simulation · Chemical reactions · Acoustic amplitude · Static pressure · Liquid temperature

S. Merouani · O. Hamdaoui (✉)

Laboratory of Environmental Engineering, Department of Process Engineering, Faculty of Engineering, Badji Mokhtar—Annaba University, P.O. Box 12, 23000 Annaba, Algeria
e-mail: ohamdaoui@yahoo.fr; oualid.hamdaoui@univ-annaba.org

Y. Rezgui · M. Guemini

Laboratory of Applied Chemistry and Materials Technology, University of Oum El-Bouaghi, P.O. Box 358, 04000 Oum El Bouaghi, Algeria

Introduction

Chemical effects of ultrasound (sonochemistry) are due to the phenomenon of acoustic cavitation, which involves the formation and the subsequent collapse of microbubbles from acoustical wave-induced compression/rarefaction [1]. The microbubbles formed during the rarefaction part of the wave contain vaporized liquid or gas, which was previously dissolved in the liquid. The microbubbles can be either stable, oscillating about their average or equilibrium size for many acoustic cycles, or transient when they grow to a certain size in one or at most a few acoustic cycles and violently collapse during the compression part of the wave [2]. The sudden collapse of these microbubbles leads to localized, transient high temperatures and pressures (up to and above 5,000 K and 1,000 atm, respectively [1, 3]), resulting in the generation of highly reactive species including hydroxyl ($\bullet\text{OH}$), hydrogen ($\text{H}\bullet$) and perhydroxyl ($\text{HO}_2\bullet$) radicals and hydrogen peroxide (H_2O_2) [3, 4]. The formation of $\text{H}\bullet$ and $\bullet\text{OH}$ is attributed to the thermal dissociation of water vapor present in the cavities during the compression phase [3, 4]. The radicals generated either react with each other to form new molecules and radicals or diffuse into the bulk solution to serve as oxidants [4]. Reactions involving free radicals can occur within the collapsing bubble, at the interface of the bubble and in the surrounding liquid [3–5]. Under certain conditions, bubble collapse can also result in light emission, sonoluminescence, originating from the core of the bubble during the final stages of collapse [6].

Several recent studies have attempted to explain the interactions between bubble dynamics and chemical reactions occurring in the bubble. For example, Kamath et al. [7] estimated the production of $\bullet\text{OH}$ radicals by decoupling the bubble dynamics equation and the chemical kinetics. Prasad Naidu et al. [8] modeled the equilibrium production of various radicals using the Rayleigh–Plesset equation for the radial motion of the bubble, coupled with Flynn’s assumption that the bubble becomes a closed system during collapse, when the partial pressure of gas becomes equal to the vapor pressure. The entire growth period and the initial phase of the collapse were assumed to be isothermal, whereas the later stage of the collapse was considered to be adiabatic. Gong and Hard [9] also adopted a similar approach of coupling bubble dynamics with the chemical kinetics and explained some trends in sonochemistry. Other complex models that adopt the combination approach were also available in the literature [10–12].

Several experimental studies on the influence of operating parameters such as acoustic amplitude, static pressure and liquid temperature on sonochemistry and/or sonoluminescence have been published and have shown the importance of these parameters. In the present paper, we focused our study on the basis of the hot spot theory [13] to investigate theoretically the effects of acoustic amplitude, static pressure and liquid temperature on sonochemical production of oxidizing species in collapsing bubble using a model that combines the dynamic of bubble collapse with the chemical kinetics of single cavitation bubble. Chemical reactions occurring in an isolated bubble oscillating in water irradiated by an ultrasonic wave were simulated for various acoustic amplitudes (up to 3 atm), different static pressures (0.2–3 atm) and diverse liquid temperatures (10–60 °C). Results from this model are used to explain some experimentally observed sonochemical phenomena.

Model

Bubble dynamics model

A gas and vapor filled spherical bubble isolated in an infinite, compressible and viscous liquid oscillates under the action of a sinusoidal sound wave. The temperature and pressure in the bubble are assumed to be spatially uniform and the gas content of the bubble behaves as an ideal gas [14]. The radial dynamics of the bubble is described by a good model furnished by the Keller–Miksis equation [15, 16]:

$$\left(1 - \frac{\dot{R}}{c}\right) R \ddot{R} + \frac{3}{2} \left(1 - \frac{\dot{R}}{3c}\right) \dot{R}^2 = \frac{1}{\rho_L} \left(1 + \frac{\dot{R}}{c} + \frac{R}{c} \frac{d}{dt}\right) [p_B - P(t)] \quad (1)$$

in this equation dots denote time derivatives (d/dt), c is the speed of sound in the liquid, ρ_L is the density of the liquid, $P(t)$ denotes the sum of the static ambient pressure and the time-dependent pressure field driving the bubble into oscillation and p_B is the pressure on the liquid side of the interface, related to the bubble internal pressure p by the balance of normal stresses across the interface, namely:

$$p_B = p - \frac{2\sigma}{R} - 4\mu \frac{\dot{R}}{R} \quad (2)$$

in which σ is the surface tension and μ is the liquid viscosity.

In the present study, we consider ambient pressures of the form [16]:

$$P(t) = p_\infty - P_A \sin(2\pi f t) \quad (3)$$

where p_∞ is the static pressure, P_A is the acoustic pressure amplitude and f is the sound frequency. The acoustic amplitude P_A is correlated with the acoustic intensity I_a , or power per unit area, as $P_A = (2I_a \rho_L c)^{1/2}$ [3]. Equation (1) is only accurate to first order in the bubble wall Mach number ($\dot{R}/c$) but, for all acoustic amplitudes in this study, this level of accuracy is sufficient (the speed of the bubble wall ($|\dot{R}|$) at the collapse never exceeds the sound velocity in the liquid (c), which is the assumption used in the derivation of the equation) [15].

In the present model, the expansion of the bubble is considered as isothermal and its total compression (implosion phase) is treated as adiabatic [11, 17]. The mass and heat transfer at the bubble wall have not been considered in this study and it should be noted that there exist some research studies that include these effects [9–12, 18]. For a comparative point of view, the inclusion of these effects, leading to a realistic situation, might change the absolute values of the predicted collapse temperature and pressure but definitively will not change the predicted trends, including the quantitative variation of the maximum radius, the collapse time and the maximum collapse temperature with variation in operational conditions [11, 18]. Additionally, the importance of mass and heat transfer occur over multiple cycles of oscillation changing, in this case, the internal composition of the vapor phase [9]. Consequently, as the present numerical calculations were carried out for one acoustic cycle, the mass and heat transfer will not also affect significantly the

quantitative bubble yield, predicted in one acoustic cycle. So, in order to reduce computational parameters, the current model takes, as input, initial bubble vapor content and neglects mass and heat transfer during bubble expansion and collapse.

On the basis of the above assumptions, the pressure and temperature inside the bubble at any instant during adiabatic phase can be calculated from the bubble size, using the adiabatic law:

$$p = \left[P_v + P_{g0} \left(\frac{R_0}{R_{\max}} \right)^3 \right] \left(\frac{R_{\max}}{R} \right)^{3\gamma} \quad (4)$$

$$T = T_{\infty} \left(\frac{R_{\max}}{R} \right)^{3(\gamma-1)} \quad (5)$$

where P_v is the vapor pressure, $P_{g0} = p_{\infty} + (2\sigma/R_0) - P_v$ is the gas pressure in the bubble at its ambient state ($R = R_0$), R_0 is the ambient bubble radius, T_{∞} is the bulk liquid temperature, $R_{\max}$ is the maximum radius of the bubble and γ is the ratio of specific heats capacities (c_p/c_v) of the vapor/gas mixture. It is important to notice here that the assumption of spatial uniform pressure and temperature inside the bubble is valid as long as inertia effects are negligible and the velocity of the bubble wall is below the speed of sound in the vapor/gas mixture. This assumption was justified in detail in the paper published by Kamath et al. [9]. Also, Yasui et al. [10] and Fujikawa and Akamatzu [19] were pointed out in their models which include heat transfer that the bubble temperature and pressure are roughly uniform except at a very thin layer, called thermal boundary, near the bubble wall.

Several physical properties in the above equations change with the liquid temperature (water is the liquid medium in this study). They have estimated as follows:

- *Vapor pressure*: The vapor pressure of water P_v (in N m^{-2}) at temperature T (in K) is calculated using Antoine's equation [20]:

$$\ln(P_v/133.32) = 18.3036 - \frac{3816.44}{T - 46.13} \quad (6)$$

- *Liquid density*: The density of water ρ_L (in kg m^{-3}) at any temperature T (in $^{\circ}\text{C}$) is estimated by the following correlation [21]:

$$\rho_L = 334.71 \times 0.274 \left(1 - \frac{T}{T_c} \right)^{2/7} \quad (7)$$

where T_c is the critical temperature of water (374.2°C).

- *Surface tension*: The surface tension of water σ (in N m^{-1}) is estimated as function of temperature (in K) by the following expression [22]:

$$\sigma = 0.2358 \left(\frac{647.15 - T}{647.15} \right)^{1.256} \times \left[1 - 0.625 \left(\frac{647.15 - T}{647.15} \right) \right] \quad (8)$$

- *Liquid viscosity*: The viscosity of water μ (in $\text{N m}^{-2} \text{ s}$) is calculated as function of temperature T (in K) in the range of 273–373 K by [23]:

$$\mu = 10^{-3} \times \frac{(T - 27)}{[0.05594(T - 273) + 5.2842](T - 273) + 137.37} \quad (9)$$

- *Speed of sound*: The speed of sound c (in m s^{-1}) was correlated as function of temperature T (in K) in the range 273–373 K by the following interpolated polygon obtained by interpolation of the *International Steam Tables* experimental data [24]:

$$c = 1402.7 + 4.9045(T - 273) - 4.72 \times 10^{-2}(T - 273)^2 + 1.242 \times 10^{-4}(T - 273)^3 \quad (10)$$

We would like to mention here that experimental data [24, 25] shows that the elevation of ambient static pressure in the range of 0.2–3 atm has no effect on physical properties of water.

In the present model, the maximum internal temperature and pressure reached in the bubble at the end of the bubble collapse are approximated by:

$$T_{\max} = T_{\infty} \left(\frac{R_{\max}}{R_{\min}} \right)^{3(\gamma-1)} \quad (11)$$

$$p_{\max} = \left[P_v + P_{g0} \left(\frac{R_0}{R_{\max}} \right)^3 \right] \left(\frac{R_{\max}}{R_{\min}} \right)^{3\gamma} \quad (12)$$

where $R_{\min}$ is the minimum radius of the bubble at the collapse (corresponded to the velocity of the collapse dR/dt equal to zero).

Chemical kinetics model

For a bubble initially containing oxygen and water vapor, a kinetic mechanism consisting in nineteen elementary chemical reactions is taken into account involving the chemical species O_2 , H_2O , $\cdot\text{OH}$, $\text{H}\cdot$, O , $\text{HO}_2\cdot$, H_2 and H_2O_2 . The kinetic mechanism used in the present numerical simulations was detailed in the literature [7, 26, 27].

The chemical kinetics model consists of the reaction mechanism and determines the production as function of time of each species during the bubble collapse. The detail of the chemical model used for the simulation of the reactions system has been well described by Choi et al. [28].

Procedure of the numerical simulation

The simulation of the reactions system occurring in the bubble starts at the beginning of the adiabatic phase (at time corresponded to $R_{\max}$). The input parameters of the reactions system are the composition of the bubble on water vapor and oxygen at this point, the temperature and pressure profiles in the bubble during adiabatic phase and the collapse time. All these parameters were obtained by solving the dynamics equation (Eq. 1). The bubble temperature increases during the adiabatic phase, the reaction system evolves and radicals start to form by thermal

dissociation of H_2O and O_2 molecules in the bubble. Thus, the composition of the bubble on all species expected to be present (O_2 , H_2O , $\bullet\text{OH}$, $\text{H}\bullet$, O , $\text{HO}_2\bullet$, H_2 and H_2O_2) was determined at any temperature during the collapse phase. The simulation of the reactions system was stopped after the end of the bubble collapse. The numerical simulation performed for all conditions indicated that the amount of each chemical species created inside a bubble attained their upper limit at the end of the collapse as the bubble temperature and pressure reached their upper values at this point. Thus, in the following, the amount of each species created in the bubble is defined as that of the end of the bubble collapse. Also, the sonochemical activity of a bubble is represented by the amount of the oxidants, which is defined as the sum of the number of moles of all the oxidants ($\bullet\text{OH}$, $\text{HO}_2\bullet$, $\text{H}\bullet$, O , H_2O_2) formed in the bubble per collapse.

It is important to mention here that a lot of numerical reports that do not insert the kinetics part in their studies interpret the overall efficiency of sonochemical reactions, i.e. radical production, on the basis of just many output results of single-bubble dynamics (example: maximum temperature or pressure, collapse time or R_{max}/t_c where t_c is the collapse time). These interpretations are not really justified because the single-bubble sonochemical yield, i.e. free radicals production, results from the interaction of all the output results of the bubble dynamics, which are declared in the current study as inputs for the chemical kinetics model. Because of this, the kinetic results provided by the present numerical simulations should be a very justified starting point for interpreting the overall qualitative sonochemical observations.

Results and discussion

The range of ultrasound frequency commonly used in sonochemistry is from 20 kHz to ~ 1 MHz. However, in recent research, an optimum ultrasonic frequency has been reported to be around 300 kHz with regard to the rate of H_2O_2 production and pollutants oxidation [29–31]. Thus, the present numerical simulations have been performed at 300 kHz.

Effect of acoustic amplitude

Numerical simulations of chemical reactions occurring in an O_2 bubble oscillating under the ultrasound frequency of 300 kHz have been performed for various acoustic amplitudes (up to 3 atm). The static pressure is 1 atm and the liquid temperature is 20 °C. According to some recent experimental studies [32–34], the ambient radius (R_0) of a typical active bubble is strongly dependent on the acoustic amplitude, and results from these studies showed that R_0 increases as acoustic amplitude increases. In our recent paper [35], we have studied in detail the effects of acoustic amplitude and ultrasonic frequency on the ambient radius (R_0) for an isolated cavitation bubble. Results from the study agree well, qualitatively and quantitatively, with the experimental observations as illustrated in this paper [35]. Thus, in the present numerical simulations, the ambient radius (R_0) was selected as function of acoustic amplitude according to our previous study [35] as 3.5 μm for

1.5 atm, 4.25 μm for 2 atm, 5.25 μm for 2.5 atm and 6 μm for 3 atm. To the best of our knowledge, this approach of varying initial bubble radius (R_0) with acoustic amplitude has rarely been addressed before in the existing numerical calculations.

In Fig. 1, the amount of each chemical oxidant created in the bubble per collapse is shown as function of acoustic amplitude. The obtained results clearly demonstrate that an increase in acoustic amplitude from 1.5 to 3 atm results in an intense increase in the amount of the oxidants.

While the present model focuses on single bubble, experimental results reported in the literature were obtained from a bulk solution (multibubble system). Therefore, an exact comparison between this model and experimental results is impossible. This is in fact due to the complexity of the multibubble system which includes the bubble–bubble interactions phenomenon (coalescence, clustering, etc.) that is not considered in the present model. However, bearing in mind all the considerations, it clearly appears that the trends of the sonochemical yields in single bubble (Fig. 1) are consistent with that in bulk solutions observed in various reports on the effect of acoustic amplitude on the sonochemistry reaction yield. For example, Koda et al. [31] analyzed the variation in the sonochemical efficiency in various laboratory-scale sonochemical reactors of operating power in the range of 35–220 W with irradiation frequency in the range of 25–1,200 kHz. The obtained results indicate that sonochemical efficiency as quantified by chemical dosimetry increases linearly with increasing ultrasonic power. In our previous work [36], we found at 300 kHz that sonochemical production of I_3^- , Fe^{3+} and H_2O_2 increased with increasing acoustic power from 13.7 to 25.7 W. At 300 kHz, Mark et al. [37] measured sonochemical yields of the $\bullet\text{OH}$ radicals as a function of the acoustic power input.

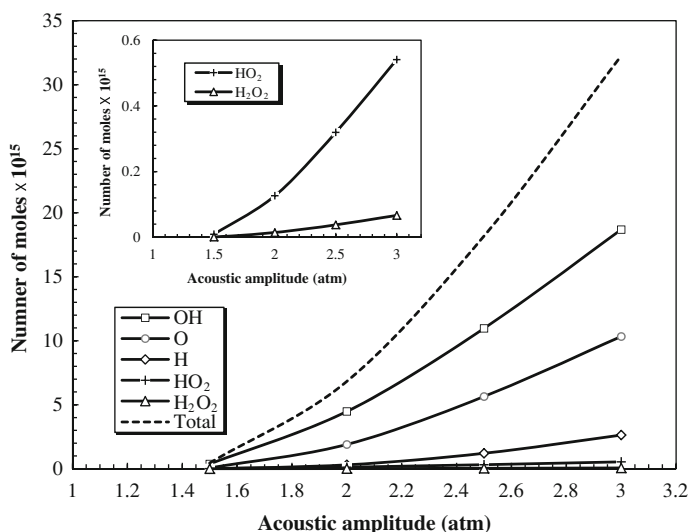


Fig. 1 Production per collapse of each chemical oxidant created in the bubble as function of acoustic amplitude. The lateral figure is a zoomed view for HO_2 and H_2O_2 (conditions: ambient bubble radius: 3.5 μm for 1.5 atm, 4.25 μm for 2 atm, 5.25 μm for 2.5 atm and 6 μm for 3 atm; frequency: 300 kHz; liquid temperature: 20 $^\circ\text{C}$; static pressure: 1 atm)

They found that the yield of the $\bullet\text{OH}$ increased with the increase of acoustic power up to a plateau. Kanthale et al. [38] showed that the H_2O_2 yields and sonoluminescence intensities in water increase with acoustic power (2–20 W) for all the tested irradiation frequencies (213, 355, 647, and 1,056 kHz).

The increase in the predicted single-bubble sonochemical yields with acoustic amplitude may be explained as follows: with an increase in acoustic amplitude, the expansion ratio of the cavity (R_{max}/R_0) will increase and, since the partial pressure of water is always equal to vapor pressure, more water vapor should be present inside the cavity to cushion the collapse. But, in turn, the compression ratio of cavity ($R_{\text{max}}/R_{\text{min}}$) also increases with increasing acoustic amplitude, leading to increase the collapse temperature as indicated in Fig. 2. In addition, the increase in the amount of the trapped water with increasing acoustic amplitude (Fig. 2) can promote the formation of free radicals, since they result from the dissociation of the water molecules. Consequently, an increase in acoustic amplitude will thus result in greater sonochemical effects in the collapsing bubble.

As a recommendation for this operating parameter, the acoustic amplitude for 300 kHz sonochemistry processes should be selected, with great confidence, as high as possible in the range of 1.5–3 atm to ensure the maximum sonochemical activity. This is confirmed in the experiments of Torres et al. [39] conducted for the same conditions as the present numerical investigation.

Effect of static pressure

In order to study the static pressure dependence on the production of the oxidants, computer simulations have been performed for various static pressures (0.2–3 atm) and various acoustic amplitudes.

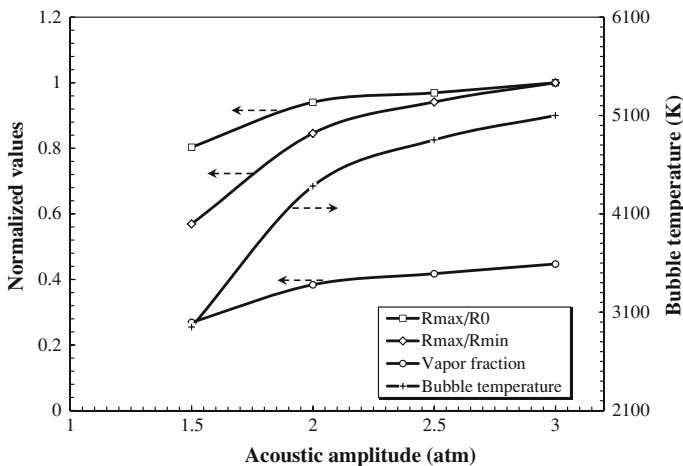


Fig. 2 Normalized expansion and compression ratios, trapped vapor fraction and bubble temperature as a function of acoustic amplitude. Results obtained for the same conditions as in Fig. 1. Values of expansion and compression ratios are normalized with respect to the corresponding maximum values obtained at 3 atm of acoustic amplitude

In Fig. 3, the amount of each oxidant created in the bubble per collapse is shown as a function of static pressure for 300 kHz and 2.5 atm of ultrasound frequency and acoustic amplitude, respectively. It is seen that the production of each oxidant occurs at a maximum rate at about 0.9 atm; at lower and higher static pressures, the effect decreases and finally reaches the threshold limit of the production, which is assumed as 10^{-22} mol [35], at 0.1 atm (the lower bound) and 3 atm (the upper bound). The observed maxima in the production of the oxidants at 0.9 atm of static pressure may be explained as a consequence of competing effects: the amount of water vapor trapped at the collapse and the expansion ratio of the bubble. These two parameters are presented together with the bubble temperature in Fig. 4. On the one hand, as the static pressure above the liquid increases, the amount of water vapor trapped in the bubble decreases, leading to higher specific heat ratio γ of the gas mixture (γ of water vapor, 1.33, is less than γ of oxygen, 1.4). Thus, the bubble temperature increases as γ increases. On the other hand, as the static pressure increases, the expansion ratio of the bubble decreases, resulting in a less violent collapse which reduces the bubble temperature. These two opposite effects should lead to an optimal bubble temperature and, thus, to maxima in the production rate of the oxidants. It is noted, therefore, that the increase of the static pressure works as if the acoustic amplitude decreases because the vapor content decreases and the bubble expands less.

In Fig. 5a, b, the calculated results as function of ambient static pressures are shown for various acoustic amplitudes. In Fig. 5a, the bubble temperature at the collapse is shown. It is seen that, for given acoustic amplitude, the bubble temperature initially increases with ambient static pressure, passes through a

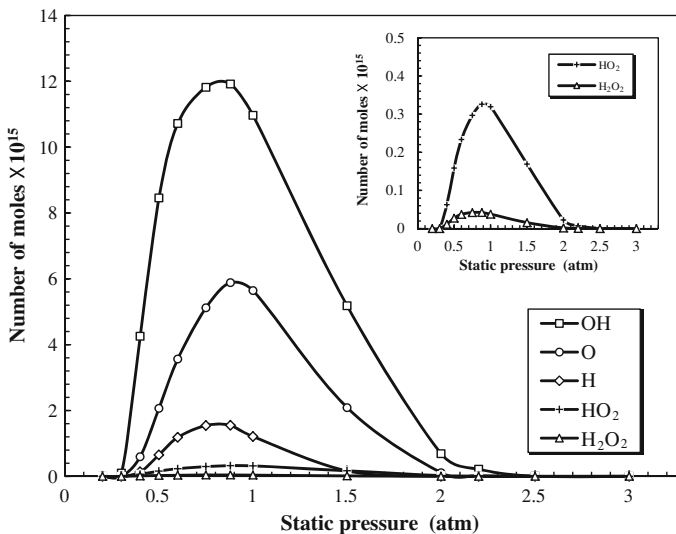


Fig. 3 Production per collapse of each chemical oxidant created in the bubble as function of static pressure. The inset is a zoomed view for HO_2 and H_2O_2 (conditions: ambient bubble radius: $5.25 \mu\text{m}$; frequency: 300 kHz; acoustic amplitude: 2.5 atm; liquid temperature: 20°C)

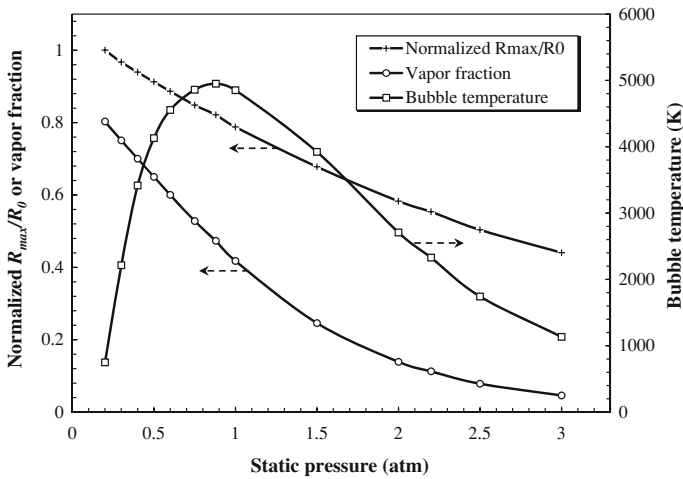


Fig. 4 Normalized expansion ratio, trapped vapor fraction and bubble temperature as function of static pressure. Results obtained for the same conditions as in Fig. 3. Values of expansion ratio are normalized with respect to the maximum value obtained at 0.2 atm of static pressure

maximum, and then decreases with the further increase in the static pressure. As the acoustic amplitude increases, the bubble temperature increases and the curve shifts toward a higher value of the static pressure. A similar behavior is observed for the amount of the oxidants created per collapse as a function of static pressure for various acoustic amplitudes as shown in Fig. 5b. From this figure, it is also observed that the lower and upper bounds of static pressure for the production of the oxidants increase with increasing acoustic amplitude. At the acoustic amplitude of 3 atm, the optimal static pressure for the production of the oxidants is 1 atm. This optimal value of the static pressure decreases to 0.9, 0.6, and 0.5 atm as the acoustic amplitude decreases, respectively, to 2.5, 2, and 1.5 atm (Fig. 5b). In addition, the amount of the oxidants created per collapse at the optimal static pressure decreases as the acoustic amplitude decreases.

Though an exact comparison between the predicted results (numerical simulations) in single-bubble and those in bulk solution (experiments) is not possible, the observed trend of the dependence of the production of the oxidants on static pressure agrees well with the experimental results. For example, the amount of hydrogen peroxide, nitrate and nitrite produced by ultrasound irradiation of water was found to be zero at air pressures less than 100 mm, above which it increases to maximum at 1,520 mm, finally decreasing to zero at 4,180 mm [40]. Similar results were reported by measurement of sonoluminescence intensity, but the maximum intensity of luminescence shifts toward higher static pressures when the ultrasonic power is increased [40], which is the same trend observed in Fig. 5a, because luminescence intensity depends on the maximum temperature of the collapse [40]. Henglein and Gutierrez [41] found at 1 MHz that, as the static pressure increases, the rate of KI oxidation increases to a maximum and then decreases with a

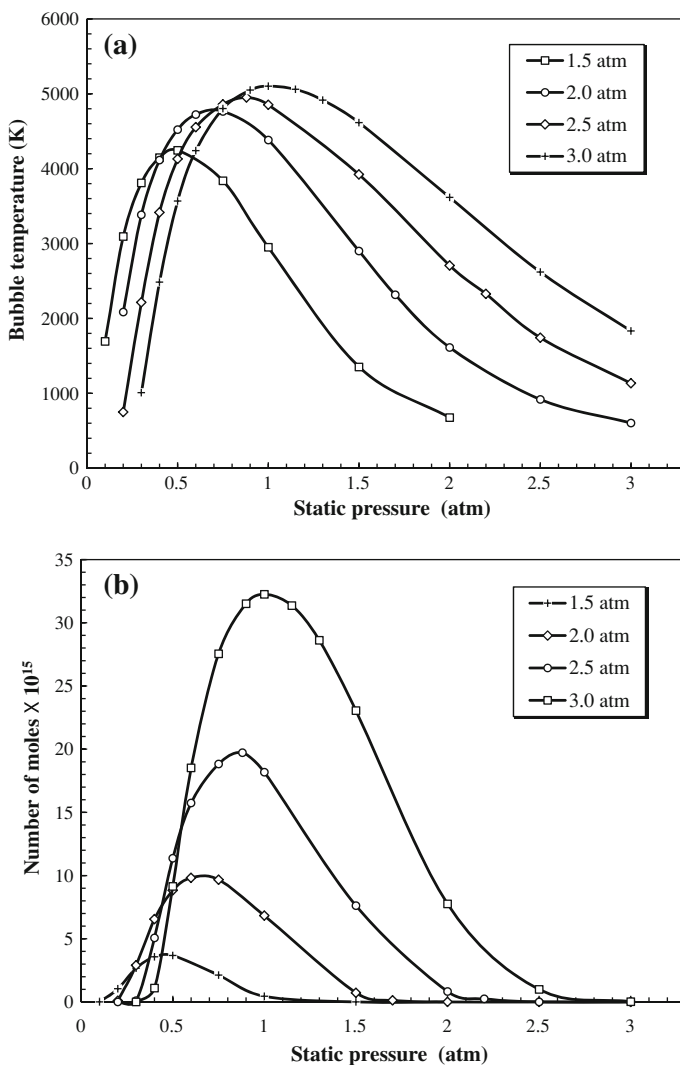


Fig. 5 **a** Bubble temperature and **b** amount of the oxidants created in an O_2 bubble as function of static pressure for various acoustic amplitudes (conditions: ambient bubble radius: $3.5 \mu\text{m}$ for 1.5 atm, $4.25 \mu\text{m}$ for 2 atm, $5.25 \mu\text{m}$ for 2.5 atm and $6 \mu\text{m}$ for 3 atm; frequency: 300 kHz; liquid temperature: 20°C)

continuous increase in static pressure. The maximum also shifts toward higher values of static pressure as the acoustic amplitude increases. Van Iersel et al. [42] found at 20 kHz that the sonochemical oxidation of iodide is increased with increasing static pressure from 1 to 5 bar and then decreases to zero at around 8 bar.

Basing on the results of the numerical simulations, we recommend to carrying out all experimental sonochemical reactions at 300 kHz of ultrasound frequency at atmospheric static pressure (~ 1 atm) for high acoustic amplitudes.

Effect of liquid temperature

Numerical simulations of chemical reactions inside an O_2 bubble have been performed for various liquid temperatures (10–60 °C) and diverse acoustic amplitudes (1.5–3 atm).

In Fig. 6, the amount of each oxidant created in the bubble per collapse is shown as a function of liquid temperature for the ultrasonic frequency of 300 kHz and the acoustic amplitude of 2.5 atm. It can be seen that the production of $\bullet OH$, $HO_2\bullet$ and H_2O_2 increases as the liquid temperature increases from 10 to 20 °C and then decreases with the further increase in the liquid temperature. For O and $H\bullet$, there is no optimum. The production of O atoms decreases sharply with the increase of the liquid temperature. For $H\bullet$, the production starts with a plateau at low temperatures and then decreases with an increase in the liquid temperature.

Numerical calculations of the bubble dynamics performed for liquid temperature ranging from 10 to 60 °C showed that liquid temperature has practically no effect on the expansion ratio and the collapse time of the bubble. Thus, the optima of $\bullet OH$, $HO_2\bullet$ and H_2O_2 can be explained as follows [12]: as the liquid temperature increases, the vapor pressure increases, and consequently more vapor is trapped by the collapse as can be seen in Fig. 7. This can promote the formation of free radicals since they come from the dissociation of the water molecules. But increasing the liquid temperature simultaneously involves less violent collapses (decreasing γ of the gas mixture) leading to a lower internal temperature at the end of the bubble collapse (Fig. 7), which reduces the decomposition of molecules into free radicals.

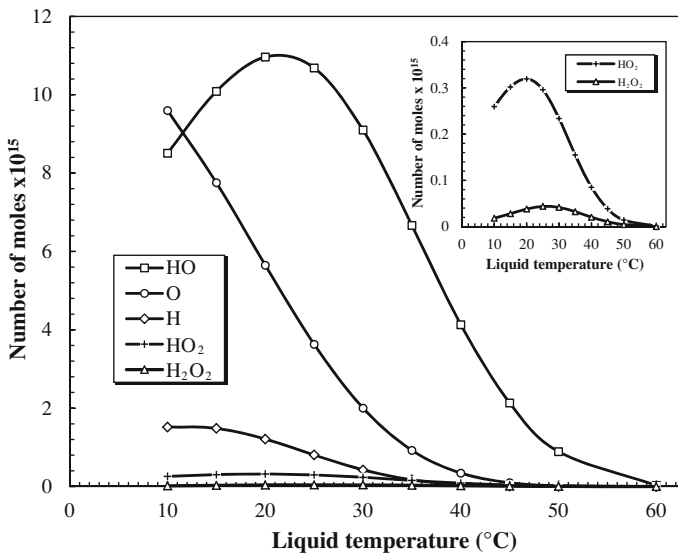


Fig. 6 Production per collapse of each chemical oxidant created in the bubble as function of liquid temperature. The *inset* is a zoomed view for HO_2 and H_2O_2 (conditions: ambient bubble radius: 5.25 μm ; frequency: 300 kHz; acoustic amplitude: 2.5 atm; static pressure: 1 atm)

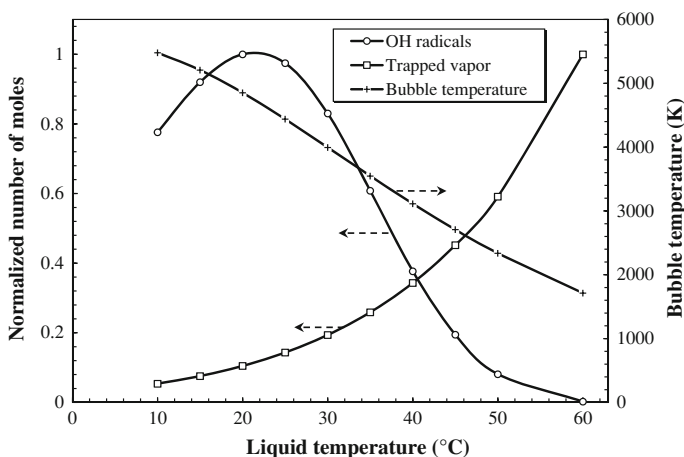


Fig. 7 Amount of water vapor trapped at the collapse, bubble temperature and amount of OH radical created in the bubble as function of liquid temperature. Results obtained for the same conditions as in Fig. 6

These two competing effects should lead to an optimum of the liquid temperature for the oxidants ($\bullet\text{OH}$, $\text{HO}_2\bullet$ and H_2O_2) formation as shown in Fig. 6.

In Fig. 8a, b, the bubble temperature and the amount of the oxidants created in the bubble per collapse, respectively, are shown as function of liquid temperature for various acoustic amplitudes. Figure 8a shows that, for given acoustic amplitude, the bubble temperature decreases monotonically as the liquid temperature increases. For 1.5 and 2 atm, the amount of the oxidants presents a maximum at 20 °C. However, at 2.5 and 3 atm, there is no optimum, but the amount of the oxidants starts with a slight plateau at low temperatures (less than 15 °C) and then decreases sharply with the further increase in liquid temperature above 15 °C. It seems that the optima of the liquid temperature shifts toward low temperature for high levels of acoustic amplitude. An exactly similar behavior has been reported by Entezari and Kruus [43] at 900 kHz for various acoustic powers (7, 25 and 76 W) when they examined the oxidation of potassium iodide in aqueous solutions.

Most observations reported in the literature concerning sonochemistry appear to indicate that an increase in the ambient liquid temperature results in an overall decrease in the sonochemical effect, which is what we obtained in our study (single-bubble system) at higher acoustic amplitudes (Fig. 8b). At 300 kHz, we have reported in our previous work [36] that the sonochemical degradation of iodide decreased with increasing temperature from 25 to 55 °C. Mark et al. [37] observed a monotonic decrease in $\bullet\text{OH}$ and H_2O_2 yields in water as the liquid temperature increased. Using the terephthalate dosimetry, Mason et al. [44] and Iida et al. [45] found that, with sonication at higher temperature, there is a decrease in the fluorescence emission. At 20 kHz, the liberated triiodide decreased with increasing liquid temperature in the range 5–50 °C [43].

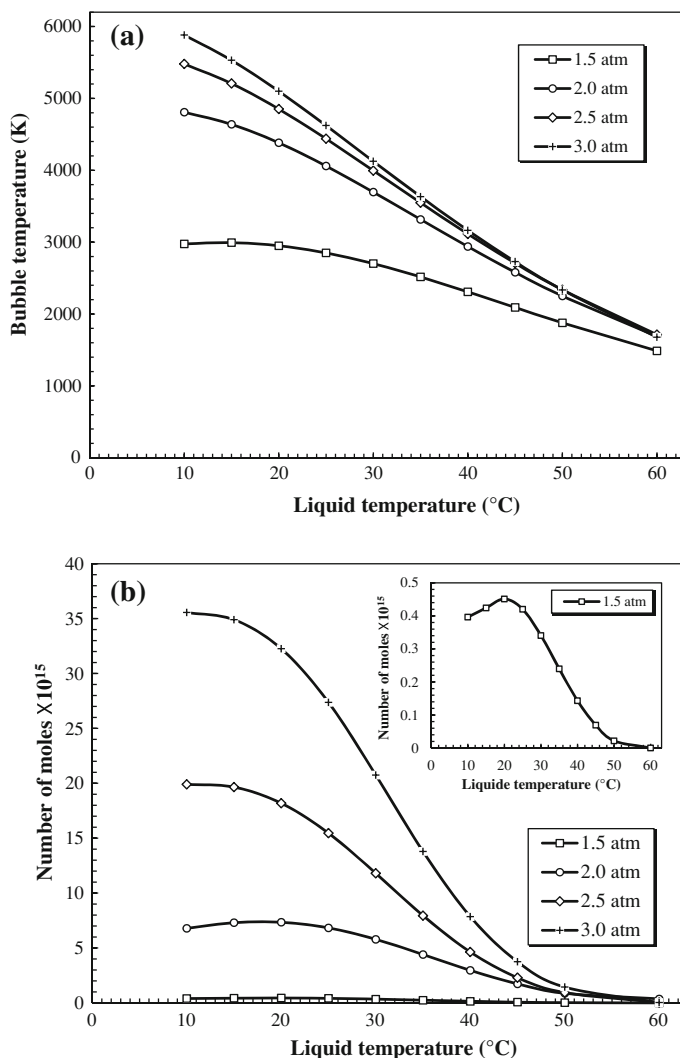


Fig. 8 **a** Bubble temperature and **b** amount of the oxidants created in an O_2 bubble as function of liquid temperature for various acoustic amplitudes. The *inset* in **(b)** is a zoomed view for 1.5 atm (conditions: ambient bubble radius: 3.5 μm for 1.5 atm, 4.25 μm for 2 atm, 5.25 μm for 2.5 atm and 6 μm for 3 atm; frequency: 300 kHz; static pressure: 1 atm)

Combining the above theoretical and experimental observations, to ensure maximum yields, sonochemical processes should be carried out at relatively low liquid temperatures (10–20 $^{\circ}\text{C}$).

Finally, we would like to mention here that the overall efficiency of sonochemical reactions cannot be attributed to the single-bubble event alone but also to the number of active cavities formed in the reactor and to the bubble–bubble interaction phenomena (coalescence, clustering, etc.), which in turn depend on the

operational conditions of the experiment. For example, increasing acoustic amplitude will result, in addition to the rise of individual cavitation activity, in a substantial increase in the number of cavitation bubbles [34, 38], which can form a dense cloud of bubbles near the transducer which acts to block the energy transmitted from the transducer to the liquid [2, 17]. Also, an increase in the acoustic amplitude causes the generation of large numbers of bubbles, which may coalesce and escape before the collapse [17]. Thus, the net effect of all this could result in optimum acoustic amplitude giving a maximum sonochemical effect (see, e.g., Ref. [46]).

Additionally, with the increasing of the aqueous temperature, though the yield associated with the individual cavity decreases, the number of cavitation bubbles increases, though this results in a lowering of the cavitation threshold due to the rise in vapor pressure associated with heating of liquid [2]. The bubble–bubble coalescence may also be increased with the liquid temperature. Thus, the net effect of the bulk temperature increasing could result in an optimum reaction temperature for the maximum sonochemical efficiency (see, e.g., Ref. [43]).

In summary, despite all the considerations discussed above concerning the effects of operating parameters on the bubbles number and bubble–bubble interactions, the present theoretical simulations on the effects of acoustic amplitude, static pressure, and liquid temperature on single-bubble sonochemistry showed a good apparent trend between the model based on the single-bubble system and a substantial amount of experimental studies conducted in the field of sonochemistry. The model developed in this work, although simple, should practically aid in the optimization of the operating parameters in sonochemistry applications. The methodology adopted in this study is a useful starting point for the modeling and designing of sonochemical reactors.

Conclusion

Numerical simulations of chemical reactions inside an isolated spherical oxygen bubble have been performed at 300 kHz for different acoustic amplitudes, various static pressures, and diverse liquid temperatures, using a model that combines the dynamics of bubble collapse with the chemical kinetics of a single bubble of oxygen. The numerical simulations have revealed that $\bullet\text{OH}$ radical and O atoms are the main oxidants created in the bubble. It was found that the amount of the oxidants created in the bubble increased as the acoustic amplitude increased. There exists an optimal static pressure for the production of the oxidants which depends on the acoustic amplitude. The optimal static pressure shifts toward a higher value as the acoustic amplitude increases. Correspondingly, an optimal liquid temperature (20 °C) has been observed for many oxidizing species ($\bullet\text{OH}$, $\text{HO}_2\bullet$ and H_2O_2), above which further increases cause a monotonically decrease in the production of the oxidants. At 1.5 and 2 atm, the amount of the oxidants presents a maximum at 20 °C. At 2.5 and 3 atm, there is no optimum, but the amount of the oxidants starts with a plateau at low temperatures (less than 15 °C) and then decreases sharply with further increases in liquid temperature above 15 °C. The simple model developed in

this work, after comparisons of the trends, seems to satisfactorily explain the experimental observations and should practically aid in optimization of the sonochemical operating conditions.

Acknowledgments The financial support by the General Directorate for Scientific Research and Technological Development (PNR Project No. 4/D/25) and the Ministry of Higher Education and Scientific Research of Algeria (Projects No. J0101120090018 and J0101120120098) is greatly acknowledged.

References

1. K.S. Suslick, Y. Didenko, M.M. Fang, T. Hyeon, K.J. Kolbeck, W.B. McNamara, M.M. Mdleleni, M.M. Wong, *Philos. Trans. R. Soc. Lond. A* **357**, 335 (1999)
2. L.H. Thompson, L.K. Doraiswamy, *Ind. Eng. Chem. Res.* **38**, 1215 (1999)
3. Y.G. Adewuyi, *Ind. Eng. Chem. Res.* **40**, 4681 (2001)
4. P. Riesz, D. Berdahl, C.L. Christman, *Environ. Health Perspect.* **64**, 233 (1985)
5. Y.G. Adewuyi, *Environ. Sci. Technol.* **39**, 3409 (2005)
6. K.S. Suslick, in *Encyclopedia of Physical Science and Technology*, 3rd edn. ed. by R.A. Meyers (Academic, San Diego, 2001)
7. V. Kamath, A. Prosperetti, F.N. Egolfopoulos, *J. Acoust. Soc. Am.* **94**, 248 (1993)
8. D.V. Prasad Naidu, R. Rajan, R. Kumar, K.S. Gandhi, V.H. Arakeri, S. Chandrasekaran, *Chem. Eng. Sci.* **49**, 877 (1994)
9. C. Gong, D.P. Hart, *J. Acoust. Soc. Am.* **104**, 2675 (1998)
10. K. Yasui, T. Tuziuti, M. Sivakumar, Y. Iida, *J. Chem. Phys.* **122**, 224706 (2005)
11. A.J. Colussi, L.K. Weavers, M.R. Hoffmann, *J. Phys. Chem. A* **102**, 6927 (1998)
12. S. Sochard, A.M. Wilhelm, H. Delmas, *Ultrason. Sonochem.* **4**, 77 (1997)
13. K.S. Suslick, D.A. Hammerton, R.E. Cline, *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 641 (1986)
14. L.A. Crum, *J. Acoust. Soc. Am.* **73**, 116 (1983)
15. J.B. Keller, M.J. Miksis, *J. Acoust. Soc. Am.* **68**, 628 (1980)
16. Y. Hao, A. Prosperetti, *Phys. Fluids* **11**, 2008 (1999)
17. N.P. Vichare, P. Senthilkumar, V.S. Moholkar, P.R. Gogate, A.B. Pandit, *Ind. Eng. Chem. Res.* **39**, 1480 (2000)
18. B.D. Storey, A.J. Szeri, *Proc. R. Soc. Lond. A* **456**, 1685 (2000)
19. S. Fujikawa, T. Akamatsu, *J. Fluid Mech.* **97**, 481 (1980)
20. R.K. Sinnott, *Coulson & Richardson's Chemical Engineering*, vol. 6, 4th edn. (Elsevier Butterworth-Heinemann, Oxford, 2005), pp. 937–957
21. Coker AK, *Fortran programs for chemical process design, analysis, and simulation*. (Gulf Publishing Company, Houston, Texas, 1995), pp. 104–108
22. C.S. Dutcher, A.S. Wexler, S.L. Clegg, *J. Phys. Chem. A* **114**, 12216 (2000)
23. M. Laliberté, *J. Chem. Eng. Data* **52**, 321 (2007)
24. W. Wagner, H.-J. Kretzschmar, *International steam tables: properties of water and steam based on the industrial formulation IAPWSIF97*, 2nd edn (Springer, Berlin, 2008), pp. 170–188
25. Beaton CF, Hewitt GF, *Physical property data for the design engineer* (Hemisphere, New York, 1989), pp. 273–306
26. M.O. Conaire, H.J. Curran, J.M. Simmie, W.J. Pitz, C.K. Westbrook, *Int. J. Chem. Kinet.* **36**, 603 (2004)
27. M.A. Mueller, T.J. Kim, R.A. Yetter, F.L. Dryer, *Int. J. Chem. Kinet.* **31**, 113 (1999)
28. B.-S. Choi, J.S. Oh, S.-W. Lee, H. Kim, J. Yi, *Ind. Eng. Chem. Res.* **40**, 4040 (2001)
29. M.A. Beckett, I. Hua, *J. Phys. Chem. A* **105**, 3796 (2001)
30. J.W. Kang, H.M. Hung, A. Lin, M.R. Hoffmann, *Environ. Sci. Technol.* **3**, 3199 (1993)
31. S. Koda, T. Kimura, T. Kondo, H. Mitome, *Ultrason. Sonochem.* **10**, 149 (2003)
32. A. Brothie, F. Grieser, M. Ashokkumar, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 084302 (2009)
33. B.P. Barber, C.C. Wu, R. Lofsted, P.H. Roberts, S.J. Putterman, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 1380 (1994)
34. S. Labouret, J. Frohly, 10ème Congrès Français d'Acoustique (2010), <http://hal.archives-ouvertes.fr/docs/00/55/11/51/PDF/000441.pdf>

35. S. Merouani, O. Hamdaoui, Y. Rezgui, M. Guemini, *Ultrason. Sonochem.* **20**, 815 (2013)
36. S. Merouani, O. Hamdaoui, F. Saoudi, M. Chiha, J. Hazard. Mater. **178**, 1007 (2010)
37. G. Mark, A. Tauber, R. Laupert, H.-P. Schechmann, D. Schulz, A. Mues, C. Von Sonntag, *Ultrason. Sonochem.* **5**, 41 (1998)
38. P. Kanthale, M. Ashokkumar, F. Grieser, *Ultrason. Sonochem.* **15**, 143 (2008)
39. R.A. Torres, C. Pétrier, E. Combet, M. Carrier, C. Pulgarin, *Ultrason. Sonochem.* **15**, 605 (2008)
40. A. Weissler, *J. Acoust. Soc. Am.* **24**, 651 (1953)
41. A. Henglein, A. Gutierrez, *J. Phys. Chem.* **97**, 158 (1993)
42. M.M. Van Iersel, J.-P.A.J. Den Manacker Van, N.E. Benes, J.T.F. Keurentjes, *J. Phys. Chem. B* **111**, 3081 (2007)
43. M.H. Entezari, P. Kruus, *Ultrason. Sonochem.* **3**, 19 (1996)
44. T.J. Mason, J.P. Lorimer, D.M. Bates, Y. Zhao, *Ultrason. Sonochem.* **1**, S91 (1994)
45. Y. Iida, K. Yasui, T. Tuziuti, M. Sivakumar, *Microchem. J.* **80**, 159 (2005)
46. M. Cutierrez, A. Henglein, *J. Phys. Chem.* **94**, 3625 (1990)



Effects of ultrasound frequency and acoustic amplitude on the size of sonochemically active bubbles – Theoretical study

Slimane Merouani^a, Oualid Hamdaoui^{a,*}, Yacine Rezgui^b, Miloud Guemini^b

^a Laboratory of Environmental Engineering, Department of Process Engineering, Faculty of Engineering, Badji Mokhtar – Annaba University, P.O. Box 12, 23000 Annaba, Algeria

^b Laboratory of Applied Chemistry and Materials Technology, University of Oum El-Bouaghi, P.O. Box 358, 04000 Oum El Bouaghi, Algeria

ARTICLE INFO

Article history:

Received 1 September 2012

Received in revised form 12 October 2012

Accepted 13 October 2012

Available online 7 November 2012

Keywords:

Numerical simulation

Chemical kinetics

Ultrasonic frequency

Acoustic amplitude

Ambient bubble radius

ABSTRACT

Numerical simulation of chemical reactions inside an isolated spherical bubble of oxygen has been performed for various ambient bubble radii at different frequencies and acoustic amplitudes to study the effects of these two parameters on the range of ambient radius for an active bubble in sonochemical reactions. The employed model combines the dynamic of bubble collapse with the chemical kinetics of single cavitation bubble. Results from this model were compared with some experimental results presented in the literature and good apparent trends between them were observed. The numerical calculations of this study showed that there always exists an optimal ambient bubble radius at which the production of oxidizing species at the end of the bubble collapse attained their upper limit. It was shown that the range of ambient radius for an active bubble increased with increasing acoustic amplitude and decreased with increasing ultrasound frequency. The optimal ambient radius decreased with increasing frequency. Analysis of curves showing optimal ambient radius versus acoustic amplitude for different ultrasonic frequencies indicated that for 200 and 300 kHz, the optimal ambient radius increased linearly with increasing acoustic amplitude up to 3 atm. However, slight minima of optimal radius were observed for the curves obtained at 500 and 1000 kHz.

© 2012 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

One of the most fundamental parameters which characterize the sonochemical reaction field is the size of bubbles that can undergo inertial collapse to produce sonochemical effects. The measurement of this parameter is difficult due to the complex nature of acoustic cavitation. There have been several studies [1–3] investigating the cavitation bubble size using different techniques, with the majority conducted at 20 kHz. Recently, Brotchie et al. [4] investigated the effects of ultrasound frequency and acoustic power on the bubble-size distribution in water using a new pulsed ultrasound method. They found that the mean bubble size increased with increasing acoustic power and decreased with increasing ultrasound frequency.

Theoretically there have been several models investigating the rates of chemical reactions inside a collapsing bubble [5–9]. However, to the best of our knowledge, there are only a few studies that investigate the size (in term of ambient bubble radius) of bubbles which can produce sonochemistry. The most extensive of these studies was that conducted by Yasui et al. [10]. Using a comprehensive model, they have estimated the range of ambient radius for the production of oxidants in an oscillating air bubble. Despite the detail of this model, a limited amount of information about the

effect of ultrasound frequency and acoustic amplitude on the range of ambient radius for an active bubble was given.

The purpose of this paper is to investigate the effects of ultrasound frequency and acoustic amplitude on the range of ambient radius for an active bubble in sonochemical reactions using a model that combines the dynamic of bubble collapse with the chemical kinetics of single cavitation bubble. Numerical simulations of chemical reactions inside an oxygen bubble were performed for various ambient bubble radii at different frequencies (200, 300, 500 and 1000 kHz) and acoustic amplitudes (up to 3 atm).

2. Model

In the adopted model, the oscillated bubble is assumed to be spherically symmetric and is initially composed of mixture of oxygen and water vapor. The temperature and pressure in the bubble are assumed to be spatially uniform and the gas content of the bubble behaves as an ideal gas [11]. The radial dynamics of the bubble is described by the Keller equation that includes first order terms in the Mach number $M = \dot{R}/c$ [12,13]:

$$\left(1 - \frac{\dot{R}}{c}\right) R \ddot{R} + \frac{3}{2} \left(1 - \frac{\dot{R}}{3c}\right) \dot{R}^2 = \frac{1}{\rho_L} \left(1 + \frac{\dot{R}}{c} + \frac{R}{c} \frac{d}{dt}\right) \left[p - p_\infty - \frac{2\sigma}{R} - 4\mu \frac{\dot{R}}{R} + P_A \sin(2\pi f t)\right] \quad (1)$$

* Corresponding author. Tel./fax: +213 38876560.

E-mail addresses: ohamdaoui@yahoo.fr, oualid.hamdaoui@univ-annaba.org (O. Hamdaoui).

in this equation dots denote time derivatives (d/dt), R is the radius of the bubble, c is the speed of sound in the liquid, ρ_L is the density of the liquid, σ is the surface tension, μ is the liquid viscosity, p is the pressure inside the bubble, p_∞ is the ambient static pressure, P_A is the acoustic amplitude and f is the sound frequency. The acoustic amplitude P_A is correlated with the acoustic intensity I_a , or power per unit area, as $P_A = (2I_a \rho_L c)^{1/2}$ [14].

In the model, the expansion of the bubble is assumed as isothermal and its total compression is considered as adiabatic [7]. This assumption is very accepted as for higher frequencies the lifetime of the bubble is very short and the implosion event occurs very rapidly. A further assumption used is that in one acoustic cycle, the mass and heat transfer at the bubble wall are neglected. However, it should be recognized that the inclusion of these effects will not affect strongly the bubble dynamics and thus the qualitative trend of the bubble temperature and pressure with variation in the operating parameters will not be also affected [7,14,15]. Thus, the current model takes, as input, initial bubble vapor content and neglects mass and heat transfer during bubble expansion and collapse.

On the basis of the above assumptions, the pressure and temperature inside the bubble at any instant during adiabatic phase can be calculated from the bubble size as

$$p = \left[P_v + P_{g0} \left(\frac{R_0}{R_{\max}} \right)^3 \right] \left(\frac{R_{\max}}{R} \right)^{3\gamma} \quad (2)$$

$$T = T_\infty \left(\frac{R_{\max}}{R} \right)^{3(\gamma-1)} \quad (3)$$

where P_v is the vapor pressure, $P_{g0} = p_\infty + (2\sigma/R_0) - P_v$ is the gas pressure in the bubble at its ambient state ($R = R_0$), R_0 is the ambient bubble radius, T_∞ is the bulk liquid temperature, $R_{\max}$ is the maximum radius of the bubble and γ is the ratio of specific heats (c_p/c_v) of the mixture.

For a bubble initially containing oxygen and water vapor, a kinetic mechanism consisting in nineteen elementary chemical reactions is taken into account involving O_2 , H_2O , $\cdot OH$, $H\cdot$, O , $HO_2\cdot$, H_2 and H_2O_2 chemical species. Detailed informations of the kinetics mechanism used in the present numerical simulations were available in the literature [5,16].

The chemical kinetics model consists of the reaction mechanism and determines the production of each species during the bubble collapse. The detail of the chemical model used for the simulation of the reactions system has been well described by Choi et al. [17].

The simulation of the reactions system starts at the beginning of the adiabatic phase. The input parameters of the reactions system are the composition of the bubble on water vapor and oxygen at this point, and the temperature and pressure profiles in the bubble during adiabatic phase. These parameters are obtained by solving the dynamics equation (Eq. (1)). As the bubble temperature increases during the adiabatic phase, the reaction system evolves and radicals start to form by thermal dissociation of H_2O and O_2 molecules in the bubble. Thus, the composition of the bubble on all species expected to be present (O_2 , H_2O , $\cdot OH$, $H\cdot$, O , $HO_2\cdot$, H_2 and H_2O_2) was determined at any temperature during the collapse phase. The numerical simulation performed for all conditions of this study indicated that the amount of each chemical species created inside a bubble attained their upper limit at the end of the collapse as the bubble temperature and pressure reached their upper values at this point. Thus, in the following, the amount of each species created in the bubble is defined as that of the end of the bubble collapse. Also, in the following, the sonochemical activity of a bubble is represented by the amount of the oxidants, which is defined as the sum of the number of moles of all the oxidants ($\cdot OH$, $HO_2\cdot$, $H\cdot$, O , H_2O_2) formed in the bubble per collapse.

3. Results and discussion

Because most of the important researches on sonochemistry are performed at ultrasound frequencies in the range of 200–1000 kHz, the present theoretical study has been performed at these sonication conditions.

3.1. Effect of ambient bubble radius on the production of the oxidants

Numerical calculations for an ultrasonic frequency of 500 kHz and acoustic amplitude of 2.5 atm have been performed for various ambient bubbles radii. The obtained results are plotted in Fig. 1. From this figure, it seems that among all the oxidants, only $\cdot OH$ radicals and oxygen atoms are formed in the bubbles at appreciable amounts. The lower bound of the ambient radius for the production of the oxidants is nearly the same for all the oxidants (0.3 μm if the threshold of the production is assumed as 10^{-22} mol [10]), whereas the upper bound varies from 6.8 μm for $H\cdot$ and O atoms to 7 μm for $\cdot OH$ and $HO_2\cdot$ radicals (the threshold of the production is also assumed as 10^{-22} mol). For each oxidant, there exists an optimal ambient bubble radius at which the amount of this oxidant is highest. The existence of an optimal radius for the production of the oxidants has been previously obtained by Sochard et al. [6] at 20 kHz and Yasui et al. [10] at 300 kHz.

From Fig. 1, it was noticed that the range of ambient bubble radius for sonochemically active bubble is from 0.3 to 7 μm and the optimal ambient bubble radius is 3 μm . According to some experimental data, the range of ambient bubble radius for an active bubble is rather narrow: from 2.8 to 3.7 μm at 515 kHz for sonoluminescing bubbles [18] and from 2.6 to 4.2 μm at 575 kHz for sonochimiluminescing bubbles [4].

3.2. Effect of ultrasound frequency and acoustic amplitude on the size of sonochemically active bubbles

Numerical simulations of chemical reactions were performed for various ambient bubble radii at different frequencies (200, 300, 500 and 1000 kHz) and acoustic amplitudes (up to 3 atm). Normalized values of the production of the oxidants are shown in Fig. 2 as function of ambient bubble radius for the four selected

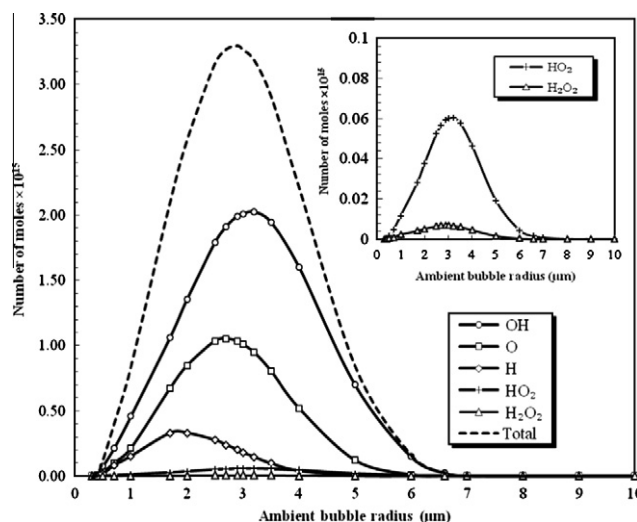


Fig. 1. Production per collapse of each chemical oxidant as function of ambient bubble radius. The lateral figure is a zoomed view for HO_2 and H_2O_2 (conditions: frequency: 500 kHz; acoustic amplitude: 2.5 atm; temperature: 20 °C; static pressure: 1 atm).

frequencies. The values are normalized with respect to the maximum value obtained at each acoustic amplitude for each frequency.

From Fig. 2, it is quite clear that as the ultrasound frequency increases, the range of ambient radius for an active bubble becomes less wideness and the optimal ambient radius becomes smallest. This behavior was observed for all employed acoustic amplitudes. Experimentally, in addition to the size distribution decreasing with increasing acoustic frequency, Brotchie et al. [4] have also observed that the mean bubble size decreases as the frequency of ultrasound increases, which is qualitatively what we observe in the present numerical investigation. We would like to mention here that Brotchie's experimental data were obtained from a bulk solution (multibubble system), whereas our results were obtained from a single bubble system. Therefore, a direct comparison between this model and experimental results is not possible but, despite all these considerations, a similar general trend between results provided by the model and the experimental data has been observed.

In Table 1, the range of the ambient radius and the optimal bubble radius determined in this study for 1.5 and 2.5 atm, the linear resonance radius (R_r), and other theoretical and experimental results collected from the literature are presented together as function of ultrasonic frequency. First of all, it is important to notice that the most experimental results presented in Table 1 were

determined at low acoustic amplitudes; whereas Yasui's results have been obtained at relatively high acoustic amplitudes. This is the reason why we select the two representative acoustic amplitudes (1.5 and 2.5 atm) in this section.

The most important observation that can be made from Table 1 is that the optimal ambient bubble radius for the production of the oxidants is always smaller than the linear resonance radius. Similar behavior has been observed by Burdin et al. [1], Yasui et al. [10] and Brotchie et al. [4]. Another feature in Table 1 is that the range of ambient radius for sonochemically active bubbles determined experimentally is rather narrow than that obtained in our study. Yasui's numerical calculations at 300 and 1000 kHz for an air bubble yield values were more consistent with our numerical calculations. The observed difference in the range of ambient radius for an active bubble between the theoretical and experimental results might be also due to different saturating gases: oxygen for our study and air for Yasui's investigations and Brotchie's experimental data. Indeed, according to some studies in sonochemistry [23,24], oxygen produces more sonochemical yield than air. This possible effect of the saturating gas has been experimentally examined by Brotchie et al. [22].

Now, let discussing the effects of acoustic amplitude on the size (the range and the optimal bubble radius) of sonochemically active bubble. From Fig. 3, It is seen that, for a given ultrasound frequency,

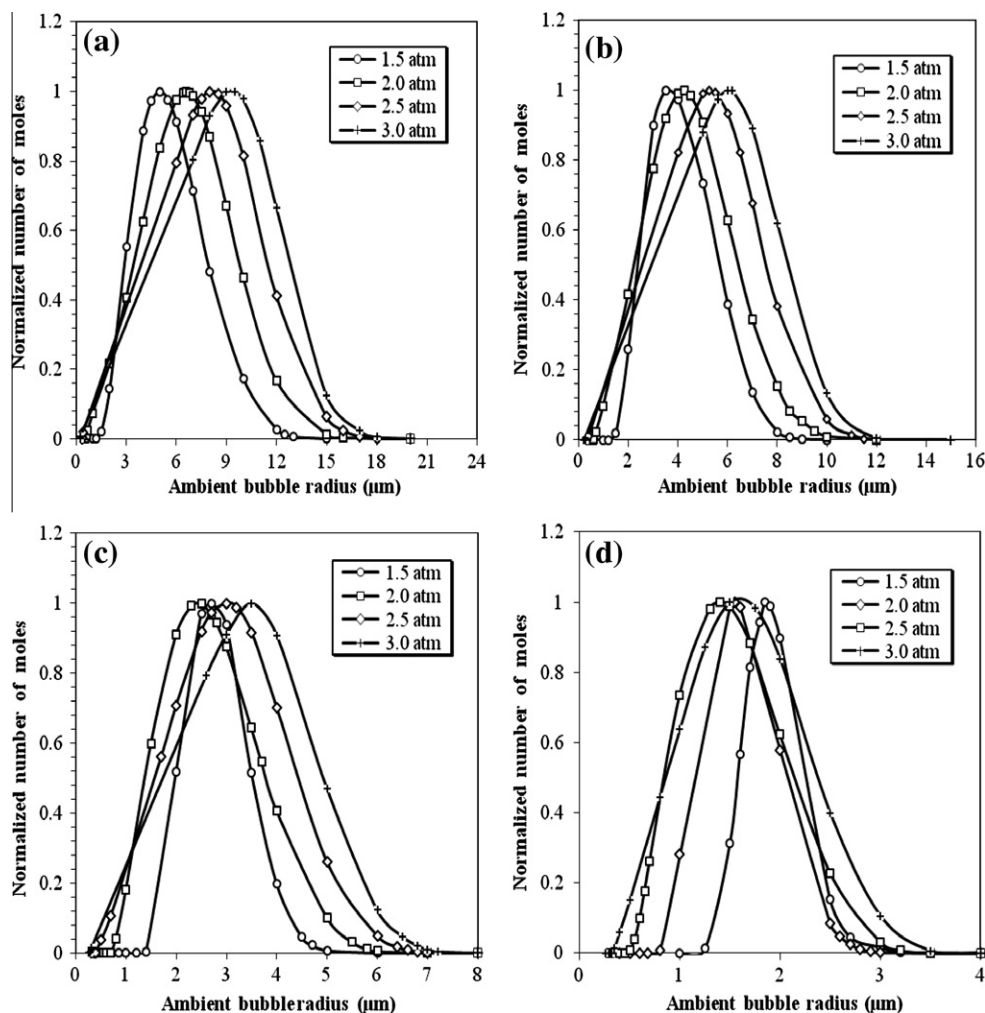
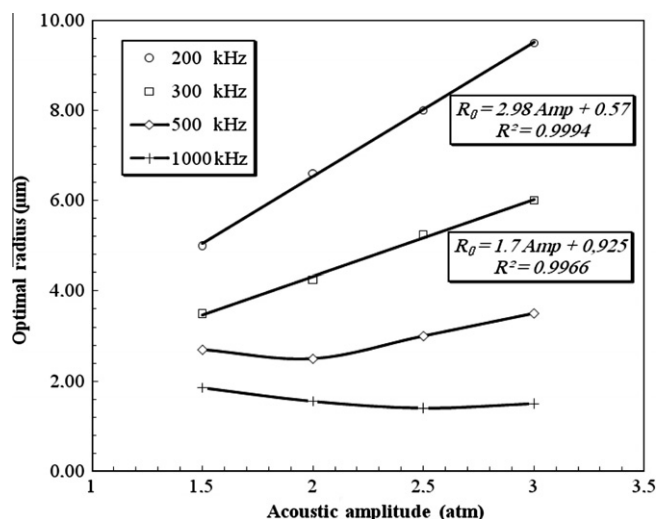


Fig. 2. Normalized values of the number of moles of the oxidants formed per collapse as function of ambient bubble radius for various acoustic amplitudes and frequencies (a) 200 kHz, (b) 300 kHz, (c) 500 kHz, (d) 1000 kHz (conditions: temperature: 20 °C; static pressure: 1 atm). The values are normalized with respect to the maximum value at each amplitude.

Table 1

Comparison between theoretically and experimentally determined cavitation bubble radii at different acoustic frequencies.

Frequency (kHz)	Linear resonance radius (μm) ^a	Theoretical range of bubble radius (μm) ^b		Yasui's theoretical results (μm) ^c	Optimal bubble radius (μm) ^b		Mean measured bubble radius (μm)
		1.5 atm	2.5 atm		1.5 atm	2.5 atm	
200	16.31	1.2–13.5	0.33–18.5	–	5.0	8.0	3.9 (213 kHz) [4] 8.0 (230 kHz) [20]
300	10.87	1.5–8.5	0.35–12.5	0.28–8.0	3.5	5.2	3.2 (355 kHz) [4] 5–7 (350 kHz) [21]
500	6.52	2.0–5.0	0.38–7.0	–	2.7	3.0	2.8–3.7 (515 kHz) [18] 4.3 (515 kHz) [22]
1000	3.26	1.25–3.2	0.45–3.2	0.1–3.0	1.85	1.5	2.0 (1056 kHz) [4] 0.9–1.38 (1 MHz) [2]

^a Calculated using Minnaert's equation [14]: $R_r = \sqrt{3\gamma p_\infty / \rho_l \omega^2}$ where $\omega = 2\pi f$.^b Calculated results in this study.^c Yasui's calculated results [10,19].**Fig. 3.** Optimal bubble radius as function of acoustic amplitude for various ultrasound frequencies (conditions: temperature: 20 °C; static pressure: 1 atm).

an increase in the acoustic amplitude leads to an increase in the range of ambient radius for an active bubble. This result agrees well with the experimental results of Labouret and Frohly [21] that observed at 350 kHz and 1.1 MHz an increase in the range of ambient radius with the acoustic pressure. On the other hand, increasing acoustic amplitude presents different behaviors on the optimum ambient radius. Nevertheless, the general trend is an increase in the optimal radius with an increase in the acoustic amplitude. The relationship between the optimal bubble radius and the acoustic amplitude is examined in Fig. 3 for various ultrasonic frequencies. The first observation that can be made from this figure is that the slope of the curves decreases with increasing ultrasonic frequency. For 200 and 300 kHz, strong linear correlations were observed between the optimal ambient radius and the acoustic amplitude. However, for 500 and 1000 kHz, the optimal ambient radius as function of acoustic power shows a slight minimum at 1.5 and 2.5 atm, respectively. A similar trend has been experimentally observed by Huang et al. [25] at 25 kHz. At 1000 kHz, it seems that the range of acoustic amplitude used in this study has no great effect on the optimal bubble radius for the production of the oxidants.

Finally, although experimental determination of the bubble size is based on mass balance and is not related directly to the calculations, the general trends of increasing size with increasing acoustic amplitude obtained in this numerical simulation are consistent with several experimental studies of single-bubble and multibubble systems [4,26–28].

4. Conclusions

In the present paper, a model that combines a dynamic of single cavitation bubble with the chemical kinetics inside an oxygen bubble has been used to investigate the effects of ultrasound frequency and acoustic amplitude on the size of sonochemically active bubble. The numerical calculation results have shown that, in all conditions of frequency and amplitude, an optimal ambient bubble radius exists for the production of the oxidants. It was shown that the range of ambient radius for an active bubble increased with increasing acoustic amplitude and decreased with increasing ultrasound frequency. The optimal ambient radius decreased with increasing frequency. For 200 and 300 kHz, linear relationships between the optimal radius and the acoustic amplitude were observed, whereas slight minima of optimal radius were observed at 500 and 1000 kHz.

Acknowledgements

The financial support by the General Directorate for Scientific Research and Technological Development (PNR project No. 4/D/25) and the Ministry of Higher Education and Scientific Research of Algeria (projects Nos. J0101120090018 and J0101120120098) is greatly acknowledged.

References

- [1] F. Burdin, N.A. Tsochatzidis, P. Guiraud, A.M. Wilhelm, H. Delmas, Characterisation of the acoustic cavitation cloud by two laser techniques, *Ultrason. Sonochem.* 6 (1999) 43–51.
- [2] W.-S. Chen, T.J. Matula, L.A. Crum, The disappearance of ultrasound contrast bubbles: observations of bubble dissolution and cavitation nucleation, *Ultrasound Med. Biol.* 28 (2002) 793–803.
- [3] N.A. Tsochatzidis, P. Guiraud, A. Wilhelm, H. Delmas, Determination of velocity, size and concentration of ultrasonic cavitation bubbles by the phase-Doppler technique, *Chem. Eng. Sci.* 56 (2001) 1831–1840.
- [4] A. Brotchie, F. Grieser, M. Ashokkumar, Effect of power and frequency on bubble-size distributions in acoustic cavitation, *Phys. Rev. Lett.* 102 (2009) 084302.
- [5] V. Kamath, A. Prosperetti, F.N. Egolfopoulos, A theoretical study of sonoluminescence, *J. Acoust. Soc. Am.* 94 (1993) 248–260.
- [6] S. Sochard, A.M. Wilhelm, H. Delmas, Modelling of free radicals production in a collapsing gas–vapour bubble, *Ultrason. Sonochem.* 4 (1997) 77–84.
- [7] A.J. Colussi, L.K. Weavers, M.R. Hoffmann, Chemical bubble dynamics and quantitative sonochemistry, *J. Phys. Chem. A* 102 (1998) 6927–6934.
- [8] C. Gong, D.P. Hart, Ultrasound induced cavitation and sonochemical yields, *J. Acoust. Soc. Am.* 104 (1998) 2675–2682.
- [9] B.D. Storey, A.J. Szeri, A reduced model for cavitation physics for use in sonochemistry, *Proc. R. Soc. London A* 457 (2001) 1685–1700.
- [10] K. Yasui, T. Tuziuti, J. Lee, T. Kozuka, A. Towada, The range of ambient radius for an active bubble in sonoluminescence and sonochemical reactions, *J. Chem. Phys.* 128 (2008) 184705.
- [11] L.A. Crum, The polytropic exponent of gas contained within air bubbles pulsating in a liquid, *J. Acoust. Soc. Am.* 73 (1983) 116–120.

- [12] J.B. Keller, M.J. Miksis, Bubble oscillations of large amplitude, *J. Acoust. Soc. Am.* 68 (1980) 628–633.
- [13] Y. Hao, A. Prosperetti, The dynamics of vapor bubbles in acoustic pressure fields, *Phys. Fluids* 11 (1999) 2008–2019.
- [14] T.G. Leighton, *The Acoustic Bubble*, Academic press, London, UK, 1994.
- [15] B.D. Storey, A.J. Szeri, Water vapor, sonoluminescence and sonochemistry, *Proc. R. Soc. London A* 456 (2000) 1685–1709.
- [16] J. Li, Z. Zhao, A. Kazakov, F.L. Dryer, An updated comprehensive kinetic model of hydrogen combustion, *Int. J. Chem. Kinet.* 36 (2004) 566–575.
- [17] B.-S. Choi, J.S. Oh, S.-W. Lee, H. Kim, J. Yi, Simulation of the effects of CCl_4 on the ethylene dichloride pyrolysis process, *Ind. Eng. Chem. Res.* 40 (2001) 4040–4049.
- [18] J. Lee, M. Ashokkumar, S. Kentish, F. Grieser, Determination of the size distribution of sonoluminescence bubbles in a pulsed acoustic field, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 16810–16811.
- [19] K. Yasui, Influence of ultrasonic frequency on multibubble sonoluminescence, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (2002) 1405–1413.
- [20] A. Thiemann, T. Nowak, R. Mettin, F. Holsteyns, A. Lippert, Characterization of an acoustic cavitation bubble structure at 230 kHz, *Ultrason. Sonochem.* 18 (2011) 595–600.
- [21] S. Labouret, J. Frohly, Distribution en tailles des bulles d'un champ de cavitation ultrasonore, 10ème Congrès Français d'Acoustique, Lyon, 12–16 April 2010.
- [22] A. Brothie, T. Statham, M. Zhou, L. Dharmarathane, F. Grieser, M. Ashokkumar, Acoustic bubble sizes, coalescence, and sonochemical activity in aqueous electrolyte solutions saturated with different gases, *Langmuir* 26 (2010) 12690–12695.
- [23] 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.
- [24] C. Pétrier, E. Combet, T. Mason, Oxygen-induced concurrent ultrasonic degradation of volatile and non-volatile aromatic compounds, *Ultrason. Sonochem.* 14 (2007) 117–121.
- [25] W. Huang, W. Chen, Y. Liu, X. Gao, The evolution of the cavitation bubble driven by different sound pressure, *Ultrasonics* 44 (2006) e407–e410.
- [26] T.J. Matula, Inertial cavitation and single-bubble sonoluminescence, *Philos. Trans. R. Soc. London A* 357 (1999) 225–249.
- [27] F.R. Young, *Sonoluminescence*, CRC Press, Boca Raton, Florida, 2005.
- [28] B.P. Barber, C.C. Wu, R. Lofsted, P.H. Roberts, S.J. Putterman, Sensitivity of sonoluminescence to experimental parameters, *Phys. Rev. Lett.* 72 (1994) 1380–1383.



Theoretical estimation of the temperature and pressure within collapsing acoustical bubbles



Slimane Merouani^a, Oualid Hamdaoui^{a,*}, Yacine Rezgui^b, Miloud Guemini^b

^a Laboratory of Environmental Engineering, Department of Process Engineering, Faculty of Engineering, Badji Mokhtar – Annaba University, P.O. Box 12, 23000 Annaba, Algeria

^b Laboratory of Applied Chemistry and Materials Technology, University of Oum El-Bouaghi, P.O. Box 358, 04000 Oum El Bouaghi, Algeria

ARTICLE INFO

Article history:

Received 20 April 2013

Received in revised form 13 May 2013

Accepted 20 May 2013

Available online 29 May 2013

Keywords:

Cavitation bubbles

Sonochemical reaction

Computer simulations

·OH radical

Bubble temperature

ABSTRACT

Formation of highly reactive species such as ·OH, H·, HO₂· and H₂O₂ due to transient collapse of cavitation bubbles is the primary mechanism of sonochemical reaction. The crucial parameters influencing the formation of radicals are the temperature and pressure achieved in the bubble during the strong collapse. Experimental determinations estimated a temperature of about 5000 K and pressure of several hundreds of MPa within the collapsing bubble. In this theoretical investigation, computer simulations of chemical reactions occurring in an O₂-bubble oscillating in water irradiated by an ultrasonic wave have been performed for diverse combinations of various parameters such as ultrasound frequency (20–1000 kHz), acoustic amplitude (up to 0.3 MPa), static pressure (0.03–0.3 MPa) and liquid temperature (283–333 K). The aim of this series of computations is to correlate the production of ·OH radicals to the temperature and pressure achieved in the bubble during the strong collapse. The employed model combines the dynamic of bubble collapse in acoustical field with the chemical kinetics of single bubble. The results of the numerical simulations revealed that the main oxidant created in an O₂ bubble is ·OH radical. The computer simulations clearly showed the existence of an optimum bubble temperature of about 5200 ± 200 K and pressure of about 250 ± 20 MPa. The predicted value of the bubble temperature for the production of ·OH radicals is in excellent agreement with that furnished by the experiments. The existence of an optimum bubble temperature and pressure in collapsing bubbles results from the competitions between the reactions of production and those of consumption of ·OH radicals at high temperatures.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Acoustic cavitation is the phenomenon observed when ultrasound of sufficient intensity is transmitted through a liquid causing micron-sized gas and vapor bubbles to oscillate, grow and violently implode giving rise to extreme, but localized, conditions within the collapsed cavities (extremely high temperatures and pressures) [1]. Such conditions are primarily responsible for the chemical effects (sonochemistry) associated with acoustic cavitation in liquids [2]. The extremely high temperatures and pressures formed in collapsing cavitation bubbles in aqueous solutions lead to the thermal dissociation of the trapped water vapor into H· and ·OH radicals, and with other species present, various other reactive species such as HO₂·, O and H₂O₂ may form [2,3]. A parallel reaction pathways exist where volatile solutes may evaporate into the bubble and be pyrolysed by the high core temperatures [2,4]. The radical species produced can recombine, react with other gaseous species present in the cavity, or diffuse out of the bubble into the bulk li-

quid medium to serve as oxidants [5]. Among all the oxidants created in the bubble, ·OH radical is of primary interest because of its high potential of oxidation. Under certain conditions bubble collapse can also result in light emission, sonoluminescence, originating from the hot core of the bubble during the final stages of collapse [4,6].

Experimental determinations of the temperature within a cavitation bubble have been made by a number of research groups. By fitting the experimentally recorded single bubble sonoluminescence spectra, temperatures in the range of 5000–20,000 K have been estimated [7]. However, experimental estimation of the temperature within the collapsing bubbles based on multibubble sonochemistry and sonoluminescence are reported to be between 750 and 6000 K. Misik et al. [8], using the kinetic isotope effect in an EPR spin-trapping study of the sonolysis of H₂O/D₂O mixtures, found that the cavitation temperature determined was dependent on the specific spin trap used and fall in the range of 1000–4600 K. Misik and Reisz [9] used the kinetic isotope effect in the ultrasound induced production of radicals in organic liquids to estimate the temperature during cavitation. The bubble temperature was found to be in the range 750–6000 K. Suslick et al. [10], using comparative rate thermometry in alkane solutions, postulated that there

* Corresponding author. Tel./fax: +213 (0)38876560.

E-mail addresses: ohamdaoui@yahoo.fr, oualid.hamdaoui@univ-annaba.org (O. Hamdaoui).

Nomenclature

$A_f (A_r)$	pre-exponential factor of the forward (reverse) reaction [(cm ³ mol ⁻¹ s ⁻¹) for two body reaction and (cm ⁶ mol ⁻² s ⁻¹) for three body reaction]	P_{g0}	initial gas pressure (Pa)
$b_f (b_r)$	temperature exponent of the forward (reverse) reaction	R	radius of the bubble (m)
c	speed of sound in the liquid medium (m s ⁻¹)	R_{max}	maximum radius of the bubble (m)
$E_{af} (E_{ar})$	activation energy of the forward (reverse) reaction (cal mol ⁻¹)	R_0	ambient bubble radius (m)
f	frequency of ultrasonic wave (Hz)	t	time (s)
I_a	acoustic intensity of ultrasonic irradiation (W m ⁻²)	T	temperature inside a bubble (K)
$k_f (k_r)$	forward (reverse) reaction constant [(cm ³ mol ⁻¹ s ⁻¹) for two body reaction and (cm ⁶ mol ⁻² s ⁻¹) for three body reaction]	T_c	critical temperature of water (374.2 °C)
p	pressure inside a bubble (Pa)	T_∞	ambient liquid temperature (K)
p_∞	ambient static pressure (Pa)	Greek letters	
P_A	amplitude of the acoustic pressure (Pa)	γ	specific heat ratio (c_p/c_v) of the gas mixture
P_v	vapor pressure of water (Pa)	σ	surface tension of liquid water (N m ⁻¹)
		ρ	density of liquid water (Kg m ⁻³)
		μ	viscosity of liquid water (N m ⁻² s)

are two regions of sonochemical reactivity: a gas phase zone within the collapsing cavity with an estimated temperature and pressure of 5200 ± 650 K and 50 MPa, respectively, and a thin liquid layer immediately surrounding the collapsing cavity with an estimated temperature of ~1900 K. Henglein and coworkers [11], by means of sonolysis of methane in argon saturated water, estimated the bubble core temperature to be in the range of 1930–2720 K, depending upon the concentration of methane and argon present in water (the temperature decreased with an increase in the percentage of methane). Using *tert*-butanol sonolysis as means, Tauber et al. [12] estimated the bubble temperature to be in the range 2300–3600 K. The higher temperature was obtained for fresh water, whereas the lower temperature was obtained for solution with the highest concentration of *tert*-butanol. Recently, Ashokkumar and coworkers measured the bubble temperature at different conditions using the Methyl Radical Recombination (MRR) method [13–15]. They found that the maximum bubble temperature is obtained in fresh water and is greatly influenced by the frequency of ultrasound. They estimated maximum temperatures of about 3400 ± 200 K at 20 kHz, 4300 ± 200 K at 366 kHz and 3700 ± 200 K (6200 K [15]) at 1056 kHz [13,14].

In the present study, we have theoretically estimated the optimum temperature of collapsing bubble for the production of the oxidants, i.e. ·OH radicals. The used model combines the dynamic of bubble collapse in acoustical field propagated in water with a chemical kinetics consisting in nineteen reversible chemical reactions occurring at high temperatures during the strong collapse of the bubble. A series of computations were performed for more than 400 combinations between various parameters including ultrasound frequency in the range 20–1000 kHz, acoustic amplitude up to 0.3 MPa, static pressure from 0.03 to 0.3 MPa and liquid temperature between 283 and 333 K.

2. Model

2.1. Bubble dynamics model

The physical situation of the model is that of a gas and vapor filled spherical bubble isolated in water oscillating under the action of a sinusoidal sound wave. The temperature and pressure in the bubble are assumed to be spatially uniform and the gas content of the bubble behaves as an ideal gas [16]. The radial dynamics of the bubble is described by the Keller–Miksis equation [17,18]:

$$\left(1 - \frac{\dot{R}}{c}\right) R \ddot{R} + \frac{3}{2} \left(1 - \frac{\dot{R}}{3c}\right) \dot{R}^2 = \frac{1}{\rho_L} \left(1 + \frac{\dot{R}}{c} + \frac{R}{c} \frac{d}{dt}\right) \times \left[p - p_\infty - \frac{2\sigma}{R} - 4\mu \frac{\dot{R}}{R} + P_A \sin(2\pi f t)\right] \quad (1)$$

in this equation dots denote time derivatives (d/dt), R is the radius of the bubble, c is the speed of sound in the liquid, ρ_L is the density of the liquid, σ is the surface tension, μ is the liquid viscosity, p is the pressure inside the bubble, p_∞ is the ambient static pressure, P_A is the acoustic amplitude and f is the sound frequency. The acoustic amplitude P_A is correlated with the acoustic intensity I_a , or power per unit area, as $P_A = (2I_a \rho_L c)^{1/2}$ [19]. Eq. (1) is only accurate to first order in the bubble wall Mach number ($\dot{R}/c$) but, for all acoustic amplitudes in this study, this level of accuracy is sufficient (the speed of the bubble wall ($\dot{R}$) at the collapse never exceeds the sound velocity in the liquid c , which is the assumption used in the derivation of the equation [17]).

In the present model, the expansion of the bubble is considered as isothermal and its total compression (implosion phase) is treated as adiabatic [20]. This assumption is very accepted as for high frequencies the lifetime of the bubble is very short and the collapse event occurs rapidly. We assume also that the vapor pressure in the bubble remains constant during the bubble expansion phase and there is no gas diffusion during expansion and no mass and heat transfer of any kind during collapse. There exist in the literature some research studies that include these effects [20–22]. For a comparative point of view, the inclusion of these effects, leading to a realistic situation, might change the absolute values of the predicted collapse temperature and pressure but definitively will not change the predicted trends including the qualitative variation of the maximum radius, the collapse time and the maximum collapse temperature with variation in operational conditions. Additionally, the importance of mass and heat transfer occur over multiple cycles of oscillation changing, in this case, the internal composition of the vapor phase. Consequently, as the present numerical calculations were carried out for one acoustic period, the mass and heat transfer will not also affect significantly the quantitative bubble yield, predicted in one acoustic period. So, in order to reduce computational parameters, the current model takes, as input, initial bubble vapor content and neglects mass and heat transfer during bubble expansion and collapse.

On the basis of the above assumptions, the pressure and temperature inside the bubble at any instant during adiabatic phase can be calculated from the bubble size, using the adiabatic law:

$$p = \left[P_v + P_{g0} \left(\frac{R_0}{R_{max}} \right)^3 \right] \left(\frac{R_{max}}{R} \right)^{3\gamma} \quad (2)$$

$$T = T_\infty \left(\frac{R_{max}}{R} \right)^{3(\gamma-1)} \quad (3)$$

where P_v is the vapor pressure, $P_{g0} = p_\infty + (2\sigma/R_0) - P_v$ is the gas pressure in the bubble at its ambient state ($R = R_0$), R_0 is the ambient bubble radius, T_∞ is the bulk liquid temperature, R_{max} is the maximum radius of the bubble and γ is the ratio of specific heats capacities (c_p/c_v) of the gas/vapor mixture. It is important to notice here that the assumption of spatial uniform pressure and temperature inside the bubble is valid as long as inertia effects are negligible and the velocity of the bubble wall is below the speed of sound in the vapor/gas mixture. This assumption was justified in detail in the paper published by Kamath et al. [23]. Also, Yasui et al. [22] and Fujikawa et al. Akamatsu [24] pointed out in their models which include heat transfer that the bubble temperature and pressure are roughly uniform except at a very thin layer, called thermal boundary, near the bubble wall.

2.2. Estimation of physical properties

Several physical properties (saturated vapor pressure, density, surface tension, viscosity and sound velocity) in the above equations change with the liquid temperature T_∞ (water is the liquid medium in this study) and the static pressure p_∞ . The equations for the physical properties have been described in our previous work [25].

2.3. Chemical kinetics model

For a bubble initially containing oxygen and water vapor, a kinetic mechanism consisting in nineteen reversible elementary chemical reactions (Table 1) is taken into account involving O_2 , H_2O , $\cdot OH$, $H\cdot$, O , $HO_2\cdot$, H_2 and H_2O_2 chemical species. The scheme in Table 1 has been partially validated from hydrogen flame studies [26] as well as shock-tube and reactor-type experiments [27]. It has also been used by many research groups in sonochemistry and sonoluminescence [20,23].

Rate expressions for the chemical reactions consider elementary reversible reactions involving k chemical species, which can be represented in the general form as

$$\sum_{k=1}^K \nu_{ki}' X_k \leftrightarrow \sum_{k=1}^K \nu_{ki}'' X_k \quad (4)$$

in which ν_{ki} in the stoichiometric coefficients of the i th reaction and X_k is the chemical symbol for the k th species. The superscript ' indicates forward stoichiometric coefficients, while '' indicates reverse stoichiometric coefficients. The production rate of the k th species can be written as a summation of the rate of the variables for all reactions involving the k th species:

$$\dot{w}_k = \sum_{i=1}^I (\nu_{ki}'' - \nu_{ki}') r_i \quad (k = 1, \dots, K) \quad (5)$$

The rate r_i for the i th reaction is given by the difference of the forward and reverse rates as

$$r_i = k_{fi} \prod_{k=1}^K [X_k]^{\nu_{ki}'} - k_{ri} \prod_{k=1}^K [X_k]^{\nu_{ki}''} \quad (6)$$

where $[X_k]$ is the molar concentration of the k th species and k_{fi} and k_{ri} are the forward and reverse rate constants of the i th reaction, respectively. The forward and reverse rate constants for the i th reactions are assumed to have the following Arrhenius temperature dependence:

$$K_{fi} = A_{fi} T^{b_{fi}} \exp \left(-\frac{E_{a_{fi}}}{R_g T} \right) \quad (7)$$

$$K_{ri} = A_{ri} T^{b_{ri}} \exp \left(-\frac{E_{a_{ri}}}{R_g T} \right) \quad (8)$$

where R_g is the universal gas constant, A_{fi} (A_{ri}) is the pre-exponential factor, b_{fi} (b_{ri}) is the temperature exponent and E_{fi} (E_{ri}) is the activation energy. Arrhenius parameters of each chemical reaction in Table 1 are obtained from the NIST Chemical Kinetics Database [28].

2.4. Procedure of the numerical simulation

The simulation of the reactions system (Table 1) occurring in the bubble starts at the beginning of the adiabatic phase (time corresponding to R_{max}). The input parameters of the reactions system are the composition of the bubble on water vapor and oxygen at

Table 1

Scheme of the possible chemical reactions inside an O_2 cavitation bubble. M is the third body. Subscript "f" denotes the forward reaction and "r" denotes the reverse reaction. A is in ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$) for two body reaction [$\text{cm}^6 \text{mol}^{-2} \text{s}^{-1}$] for a three body reaction], and E_a is in (cal mol^{-1}).

Reaction	A_f	b_f	E_{af}	A_r	b_r	E_{ar}
$H_2O + M \leftrightarrow H\cdot + \cdot OH + M$	1.912×10^{23}	-1.83	1.185×10^5	2.200×10^{22}	-2.00	0.00
$O_2 + M \leftrightarrow O + O + M$	4.515×10^{17}	-0.64	1.189×10^5	6.165×10^{15}	-0.50	0.00
$\cdot OH + M \leftrightarrow O + H\cdot + M$	9.88×10^{17}	-0.74	1.021×10^5	4.714×10^{18}	-1.00	0.00
$H\cdot + O_2 \leftrightarrow O + \cdot OH$	1.915×10^{14}	0.00	1.644×10^4	5.481×10^{11}	0.39	-2.93×10^2
$H\cdot + O_2 + M \leftrightarrow HO_2\cdot + M$	1.475×10^{12}	0.60	0.00	3.090×10^{12}	0.53	4.887×10^4
$O + H_2O \leftrightarrow \cdot OH + \cdot OH$	2.970×10^6	2.02	1.340×10^4	1.465×10^5	2.11	-2.904×10^3
$HO_2\cdot + H\cdot \leftrightarrow H_2 + O_2$	1.660×10^{13}	0.00	8.230×10^2	3.164×10^{12}	0.35	5.551×10^4
$HO_2\cdot + H\cdot \leftrightarrow \cdot OH + \cdot OH$	7.079×10^{13}	0.00	2.950×10^2	2.027×10^{10}	0.72	3.684×10^4
$HO_2\cdot + O \leftrightarrow \cdot OH + O_2$	3.250×10^{13}	0.00	0.00	3.252×10^{12}	0.33	5.328×10^4
$HO_2\cdot + \cdot OH \leftrightarrow H_2O + O_2$	2.890×10^{13}	0.00	-4.970×10^2	5.861×10^{13}	0.24	6.908×10^4
$H_2 + M \leftrightarrow H\cdot + H\cdot + M$	4.577×10^{19}	-1.40	1.044×10^5	1.146×10^{20}	-1.68	8.200×10^2
$O + H_2 \leftrightarrow H\cdot + \cdot OH$	3.820×10^{12}	0.00	7.948×10^3	2.667×10^4	2.65	4.880×10^3
$\cdot OH + H_2 \leftrightarrow H\cdot + H_2O$	2.160×10^8	1.52	3.450×10^3	2.298×10^9	1.40	1.832×10^4
$H_2O_2 + O_2 \leftrightarrow HO_2\cdot + HO_2\cdot$	4.634×10^{16}	-0.35	5.067×10^4	4.200×10^{14}	0.00	1.198×10^4
$H_2O_2 + M \leftrightarrow \cdot OH + \cdot OH + M$	2.951×10^{14}	0.00	4.843×10^4	1.00×10^{14}	-0.37	0.00
$H_2O_2 + H\cdot \leftrightarrow H_2O + \cdot OH$	2.410×10^{13}	0.00	3.970×10^3	1.269×10^8	1.31	7.141×10^4
$H_2O_2 + H\cdot \leftrightarrow H_2 + HO_2\cdot$	6.025×10^{13}	0.00	7.950×10^3	1.041×10^{11}	0.70	2.395×10^4
$H_2O_2 + O \leftrightarrow \cdot OH + HO_2\cdot$	9.550×10^6	2.00	3.970×10^3	8.660×10^3	2.68	1.856×10^4
$H_2O_2 + \cdot OH \leftrightarrow H_2O + HO_2\cdot$	1.000×10^{12}	0.00	0.00	1.838×10^{10}	0.59	3.089×10^4

Table 2

The ranges of parameters used in the present computation study. All numerical simulations were performed for bubbles initially composed of oxygen and water vapor.

Frequency f (kHz)	Acoustic amplitude P_A (MPa)	Static pressure p_∞ (MPa)	Liquid temperature T_∞ (K)	Range of initial radius R_0 (μm)	Number of combinations
20	0.1	0.08, 0.1	298	1–25 ^{a,b}	40
200	0.15–0.3	0.1	293	0.25–18 ^{c,d}	70
300	0.15–0.3	0.1 (0.03–0.3 MPa for $T_\infty = 293$ K)	293 (283–333 K for $p_\infty = 0.1$ MPa)	0.25–12 ^{d,e,f}	140
500	0.15–0.3	0.1	293–323	0.25–7 ^d	100
1000	0.15–0.3	0.1	293	0.25–3.5 ^{d,e,g}	60

^a Burdin et al. [31].

^b Tsochatzidis et al. [32].

^c Thiemann et al. [33].

^d Merouani et al. [35].

^e Labouret and Frohly [34].

^f Yasui et al. [36].

^g Yasui et al. [37].

this point, the temperature and pressure profiles in the bubble during adiabatic phase and the collapse time. All these parameters were obtained by solving the dynamics equation (Eq. (1)). As the bubble temperature increases during the adiabatic phase, the reaction system evolves and radicals start to form by thermal dissociation of H_2O and O_2 molecules in the bubble (Reactions (1) and (2) in Table 1). Thus, the composition of the bubble for all species expected to be present (O_2 , H_2O , $\cdot\text{OH}$, $\text{H}\cdot$, O , $\text{HO}_2\cdot$, H_2 and H_2O_2) was determined at any temperature during the collapse phase. The simulation of the reactions system was stopped after the end of the bubble collapse. It should be also noticed that the effect of the chemical reaction (heat of reaction) occurring in the cavity on the bubble dynamics is known to be not significant [21,29]. The dynamics output results, thus, will not greatly affected by the chemical reactions. This effect is not taken into account in the present numerical investigation.

3. Results and discussion

The present numerical simulations have been performed for ultrasound frequencies in the range of 20–1000 kHz because it is the range of frequencies commonly used in sonochemistry. Another important factor for the numerical calculations is the ambient bubble radius R_0 of bubbles that can produce sonochemical effects. Experimental [30–34] and theoretical [35–37] studies demonstrated that the ambient size of the cavitation bubbles has an interval rather than a fixed size. Moreover, the range itself of the ambient radius is strongly dependent on the experimentally controllable parameters, particularly on the ultrasound frequency. In this study, the ranges of ambient radius R_0 for the numerical simulations are selected as function of frequency according to the experimental and theoretical results. Detailed informations about the ranges of parameters used in the present numerical study are illustrated in Table 2.

3.1. Bubble dynamics and production of the oxidants

In Fig. 1, the calculated bubble radius is shown as function of time for one acoustic cycle with the liquid pressure for an ultrasonic frequency of 500 kHz and pressure amplitude of 0.25 MPa when the ambient radius of an isolated oxygen bubble is 3 μm . It is seen that a bubble initially expands during the rarefaction phase of an ultrasonic wave and when the liquid pressure becomes greater than 1 atm, at the compression phase, the bubble expansion slows down. Finally, the bubble begins to collapses violently and then expands again. The maximum bubble radius is 10.22 μm and the timescale of the bubble expansion is about 3 times larger than that of the collapse.

In Fig. 2, the calculated bubble radius and the temperature inside a bubble are shown as function of time during the collapse phase. The bubble collapses very violently and the temperature and pressure inside a bubble increase suddenly at the end of the bubble collapse up to 4600 K and 1400 atm (~ 140 MPa) and then decrease very soon.

In Fig. 3, the mole fraction of each chemical species in the bubble is shown as function of time at around the end of the bubble collapse. The temperature profile inside the bubble is also included in this figure. In O_2 -saturated water, the main bubble contents are oxygen and water vapor. At the final stage of the bubble collapse when the temperature and pressure inside a bubble increased drastically, more than 20% of oxygen and 40% of water vapor are dissociated in the bubble and many chemical products such as H_2 , $\text{HO}_2\cdot$, $\text{H}\cdot$, O and $\cdot\text{OH}$ are created in the bubble. It is seen that the amount of each chemical oxidants attained their upper limit at the end of the bubble collapse (Fig. 3). From Fig. 3, it is also evident that $\cdot\text{OH}$ radicals is the dominant radical species produced in the bubble and constitute alone more than 60% of the oxidants ($\cdot\text{OH}$, $\text{H}\cdot$, O , $\text{HO}_2\cdot$ and H_2O_2) created in the bubble. In the following Section 3.2 we will, thus, employed only the mole fraction of $\cdot\text{OH}$ radicals formed in the bubble per collapse as means to represent the activity of the collapsing bubble.

The chemical analysis performed for the case of Fig. 3 showed that $\cdot\text{OH}$ radicals are formed in the bubble mainly by the following reactions: $\text{H}_2\text{O} + \text{M} \rightarrow \text{H}\cdot + \cdot\text{OH} + \text{M}$, $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{M} \rightarrow 2\cdot\text{OH}$ and $\text{HO}_2\cdot + \cdot\text{O} \rightarrow \cdot\text{OH} + \text{O}_2$ and consumed mainly thought $2\cdot\text{OH} \rightarrow \text{O} + \text{H}_2\text{O}$, $\text{HO}_2\cdot + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ and $\cdot\text{OH} + \text{M} \rightarrow \text{H}\cdot + \text{O} + \text{M}$. Oxygen atoms are formed mainly thought $2\cdot\text{OH} \rightarrow \text{O} + \text{H}_2\text{O}$ and $\cdot\text{OH} + \text{M} \rightarrow \text{H}\cdot + \text{O} + \text{M}$ and consumed mainly thought $\text{O} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}\cdot$, $\text{HO}_2\cdot + \text{O} \rightarrow \cdot\text{OH} + \text{O}_2$ and $2\text{O} + \text{M} \rightarrow \text{O}_2 + \text{M}$. Peroxy radicals are formed mainly thought $\text{H}\cdot + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HO}_2\cdot + \text{M}$ and consumed mainly thought $\text{HO}_2\cdot + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$, $\text{O} + \text{HO}_2\cdot \rightarrow \cdot\text{OH} + \text{O}_2$, $2\text{HO}_2\cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$ and $2\text{HO}_2\cdot + \text{H}\cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \cdot\text{OH}$. Hydrogen atoms are formed by $\text{H}_2\text{O} + \text{M} \rightarrow \text{H}\cdot + \cdot\text{OH} + \text{M}$, $\text{O} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}\cdot$ and $\cdot\text{OH} + \text{M} \rightarrow \text{O} + \text{H}\cdot + \text{M}$ and consumed mainly thought a reaction $\text{H}\cdot + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HO}_2\cdot + \text{M}$. Molecular hydrogen was not found to be formed by recombination of hydrogen atoms ($\text{H}\cdot + \text{H}\cdot + \text{M} \rightarrow \text{H}_2 + \text{M}$) as reported in the literature but thought a reaction $\text{H}\cdot + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{O} + \text{H}_2$ and consumed mainly by $\cdot\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}\cdot + \text{H}_2\text{O}$. Also, Hydrogen peroxide has not seen to be formed in the bubble at appreciable amount because at higher temperatures H_2O_2 is unstable and dissociates inside a bubble mainly thought a reaction $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{M} \rightarrow 2\cdot\text{OH} + \text{M}$.

3.2. Optimum bubble temperature and pressure

The mole fraction of $\cdot\text{OH}$ radical created in the bubble per collapse for each case of the diverse combinations (more than 400

points of combination (Table 2)) was related to the corresponding maximum temperature and pressure achieved in the bubble at the collapse. The correlation between the bubble temperature and the mole fraction of $\cdot\text{OH}$ radicals created per collapse is shown in Fig. 4. The correlation between the pressure inside a bubble at the collapse and the mole fraction of $\cdot\text{OH}$ radicals formed in the bubble per collapse is shown in Fig. 5. As can be seen, two valleys of points were obtained constituting the mole fraction of $\cdot\text{OH}$ radicals created per collapse as function of temperature (Fig. 4) and pressure (Fig. 5). The numerical simulations clearly showed the existence of an optimum bubble temperature of about 5200 ± 200 K and pressure of about 250 ± 20 MPa for the production of $\cdot\text{OH}$ radicals, as can be seen in Figs. 4 and 5. Suslick and coworkers estimated, by kinetic measurements, a maximum bubble temperature of 5200 ± 650 K [10]. They also determined a temperature of 5100 ± 200 K, using a spectroscopic measurements during multi-bubble sonoluminescence (MBSL) emitted from excited states of free metal atoms [38,39]. Ashokkumar and coworkers [15] determined a maximum bubble temperature between 5000 K and 6000 K using the Methyl Radical Recombination Method (MMR). Thus, the optimum bubble temperature predicted in our study (5200 ± 200 K) is in excellent agreement with the experimentally estimated bubble temperatures. Additionally, Suslick and coworkers [40] experimentally determined an average pressure of about 150 MPa inside a single-sonoluminescing bubble. Upon stronger acoustic driving of the bubble, they estimated a maximum pressure of about 370 MPa [40]. Thus, the optimum value of pressure, 250 ± 20 MPa, predicted in our theoretical study for oxygen bubbles is in the same order of magnitude with the experimentally estimated pressures. The observed difference may be due to the different saturating gases: O_2 for our theoretical study and Ar for Suslick's studies.

Another important statement that can be made from Fig. 4 is that although all bubbles having temperatures at the collapse in the range of 1000–7000 K are active, the more active bubbles are those achieving temperatures between 4000 and 6000 K, which is nearly the same range of experimentally bubble temperatures reported in the literature [10–15]. Correspondingly, all bubbles achieving pressures at the collapse between 10 MPa and 400 MPa are active and can produce chemical effect (Fig. 5). This predicted

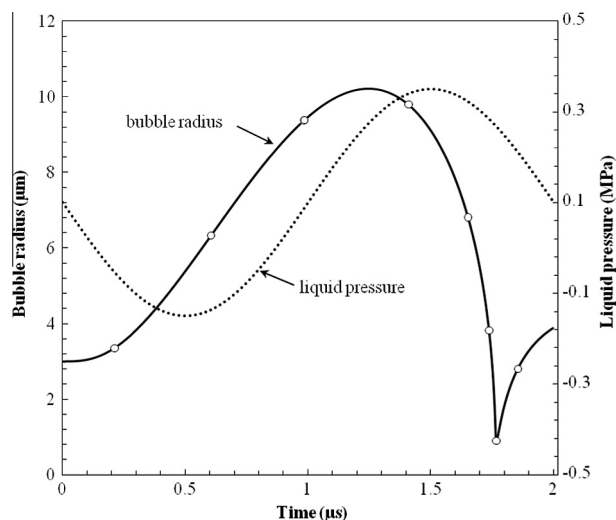


Fig. 1. Bubble radius and liquid pressure as a function of time for one acoustic cycle (2 μs). The liquid pressure is the sum of the acoustic pressure $-P_a \sin 2\pi ft$ and the static pressure P_∞ (conditions: ambient bubble radius: 3 μm ; frequency: 500 kHz; acoustic amplitude: 0.25 MPa; temperature: 293 K; static pressure: 0.1 MPa). The maximum radius is 10.22 μm , the lifetime of the bubble is about 1.765 μs and the collapse time is about 0.52 μs .

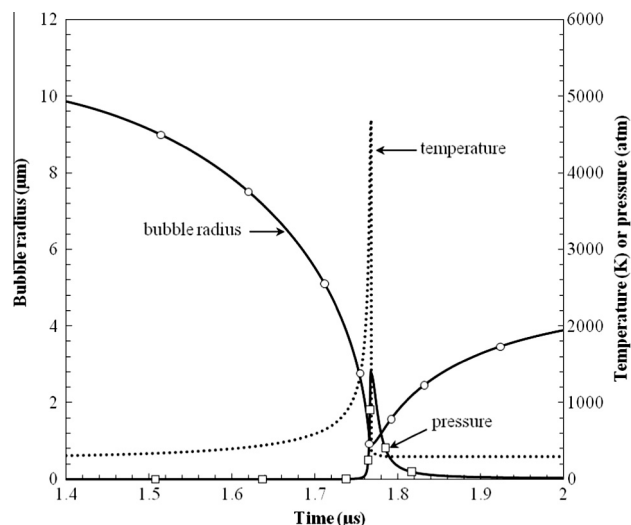


Fig. 2. Bubble radius and temperature and pressure inside a bubble as function of time during the collapse phase of the bubble, for the same conditions as in Fig. 1. The horizontal axis is only for 0.6 μs . A maximum bubble temperature of about 4600 K and pressure of about 1400 atm (~ 140 MPa) are achieved at the end of the collapse. In this figure, we preferred to present the pressure inside a bubble in atm rather than MPa to only present it on the same axis (secondary axis) with the bubble temperature.

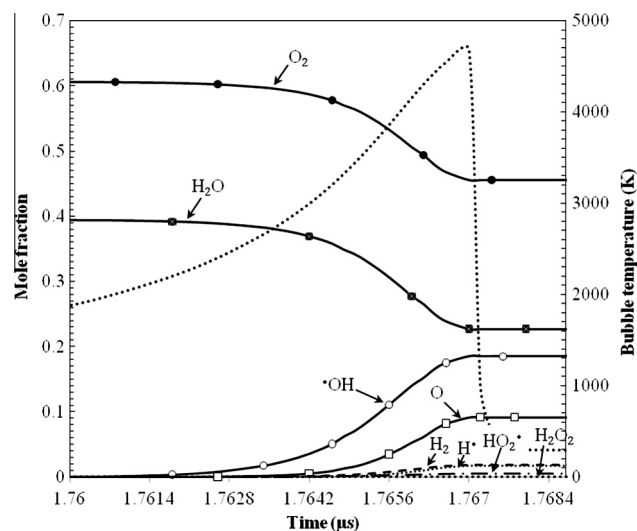


Fig. 3. Mole fraction of each chemical species inside a bubble as function of time at around the end of the bubble collapse. Results obtained for the same conditions as in Fig. 1. The horizontal axis is only for 0.0084 μs . It is clear that $\cdot\text{OH}$ radical is the main product formed inside a bubble at the end of the bubble collapse.

range of pressures, 10–400 MPa, cover the range of pressures determined experimentally, which is from 30 to 400 MPa [39].

It is possible that the distribution of the cavitation bubble temperature and pressure at the collapse with respect to the ambient bubble radius is the reason for the trends observed in Figs. 4 and 5. To verify this point, the distribution of the cavitation properties (temperature and pressure) are plotted in Fig. 6 as function of ambient bubble radius for some conditions of Table 2. From Fig. 6, it is observed that the distribution curves are not homogeneous for each range (linear for 20 kHz, decreases sharply for 200 and 300 and presents a maximum of about 7500 K (Fig. 6a) and 900 MPa (Fig. 6b) for smallest bubble radii at 500 and 1000 kHz)

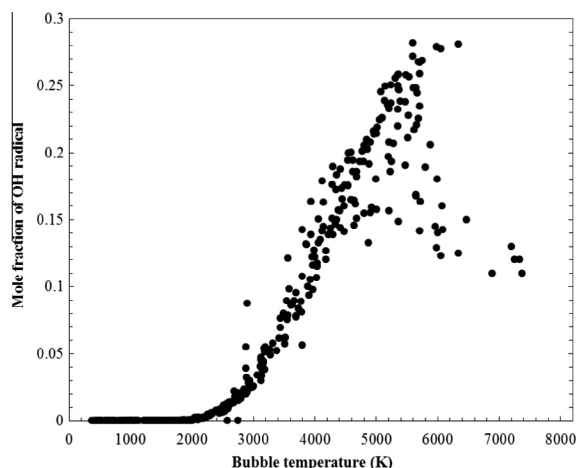


Fig. 4. The correlation between bubble temperature at the collapse and the mole fraction of $\cdot\text{OH}$ radical formed inside a bubble per collapse for oxygen/water vapor bubbles. The numerical results were obtained from more than 400 combinations of different parameters including ultrasound frequency (20–1000 kHz), acoustic amplitude (0.1–0.3 MPa), static pressure (0.03–0.3 MPa), liquid temperature (283–333 K) and initial bubble radii R_0 (Table 2). An optimum bubble temperature for the production of $\cdot\text{OH}$ radicals is clearly observed at about 5200 ± 200 K.

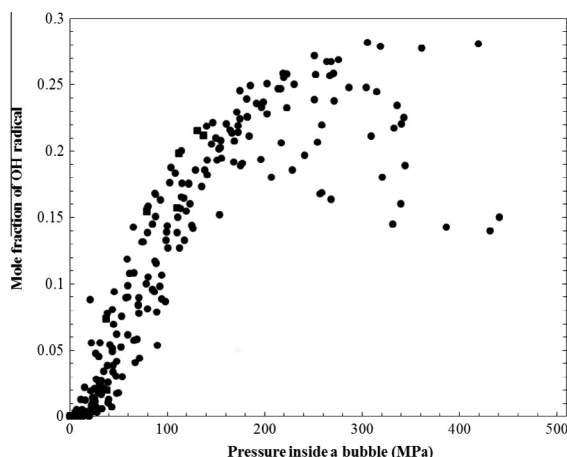


Fig. 5. The correlation between the pressure inside a bubble at the collapse and the mole fraction of $\cdot\text{OH}$ radical formed inside a bubble per collapse for oxygen/water vapor bubbles. The numerical results were obtained from more than 400 combinations of different parameters including ultrasound frequency (20–1000 kHz), acoustic amplitude (0.1–0.3 MPa), static pressure (0.03–0.3 MPa), liquid temperature (283–333 K) and initial bubble radii R_0 (Table 2). An optimum internal pressure is clearly observed at about 250 ± 20 MPa.

and there is no direct correlation between the temperature and pressure distribution and the ambient bubble radius contrary to Figs. 4 and 5 where strong correlations between the mole fraction of $\cdot\text{OH}$ radical and temperature and pressure inside bubbles are observed. Thus, these results (Fig. 6) clearly show that the observed change in the mole fraction of $\cdot\text{OH}$ radical with variation in the bubble temperature (Fig. 4) and pressure (Fig. 5) is not a direct effect of the distribution of the cavitation temperature and pressure with respect to the ambient bubble radius.

Yasui et al. [41], using a more detailed model, predicted an optimum bubble temperature of about 5500 K for the production of the oxidants in an air bubble because, as reported by the authors, for higher bubble temperatures (>5500 K), the oxidants are strongly consumed inside a bubble by oxidizing nitrogen. In our case (O_2

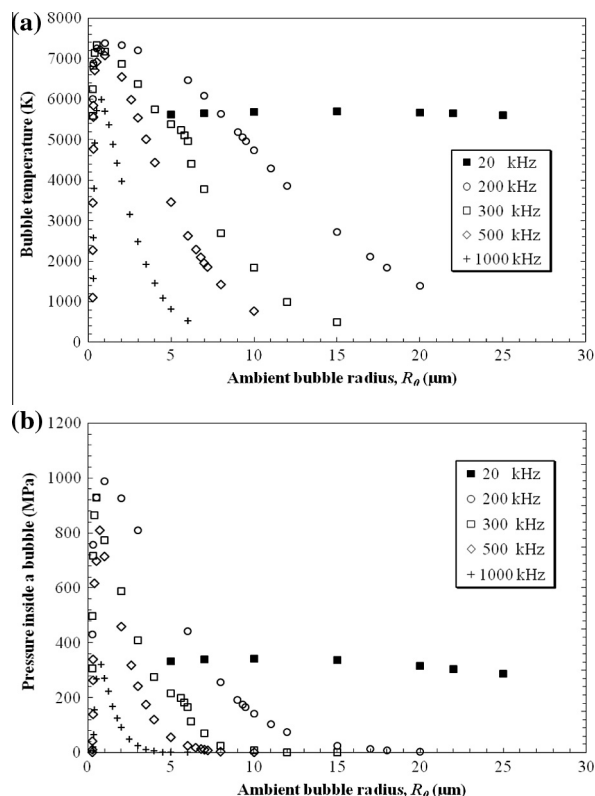


Fig. 6. Distribution of the cavitation bubble temperature (a) and pressure (b) at the collapse for various ambient bubble radii (conditions: frequency: 20–1000 kHz, acoustic amplitude: 0.1 MPa for 20 kHz and 0.3 MPa for the other frequencies, liquid temperature: 293 K, static pressure: 0.1 MPa). It is clearly shown that there is no direct correlation between the temperature and pressure distribution and the ambient bubble radius, which excludes the direct contribution of the bubble temperature and pressure distributions on the trends of Figs. 4 and 5.

bubble), because nitrogen is absent, the existence of an optimum bubble temperature and pressure for the production of $\cdot\text{OH}$ radicals may be attributed to the competition between the reactions of production and those of consumption of $\cdot\text{OH}$ radicals at high temperatures. The determination of the exact reactions for these two processes is difficult because of different operational conditions (combinations between parameters). However, basing on the results of Figs. 4 and 5, it can be seen that for temperatures and pressures less than 4500 K and 180 MPa respectively, linear evolutions of the valleys of points constituting the mole fractions of $\cdot\text{OH}$ radicals created per collapse as function of temperature (Fig. 4) and pressure (Fig. 5) are observed. So, we can make a decision that the reactions of consumption has no significant impacts when the bubble temperature and pressure are less than 4500 K and 180 MPa, respectively and, thus, the reactions of production are always dominated. However, when the bubble temperature and pressure exceed 4500 K and 180 MPa respectively, we observe a decline in the valleys of Figs. 4 and 5, indicating that the reactions of consumption are started to take place by scavenging $\cdot\text{OH}$ radicals. The scavenging effect of the consumption reactions continues to increase with the internal temperature and pressure above 4500 K and 180 MPa to finally yield an optimum temperature of around 5200 K and pressure of around 250 MPa for the production of $\cdot\text{OH}$ radicals. This is possibly the unique reason for the existence of an optimum bubble temperature and pressure for the production of the oxidants, i.e. OH radicals, in the collapsing bubbles.

Finally, we don't optimize the bubble temperature to control it because it is an uncontrollable parameter in the cavitation field, but to clarify by numerical simulations, for the first time, for an oxygen bubble that there exists an optimum bubble temperature for the

production of $\cdot\text{OH}$ radicals. This alone constitutes an advance in the field of cavitation used for sonochemistry because the bubble temperature is the paramount parameter that characterizes the cavitation bubbles in acoustical field [15]. Furthermore, the optimum bubble temperature predicted numerically presents in reality the maximum bubble temperature determined experimentally because both, experimental and numerical determinations, are indirect methods based on quantification of the products of sonochemical reaction (i.e. $\cdot\text{OH}$ radical for the numerical determination and ethylene and ethane in the case of methyl radical recombination (MRR) method [15]). Determining the maximum bubble temperature is, thus, critical to understanding the phenomena (sonochemistry, sonoluminescence, etc.) induced by cavitation bubbles in liquids.

4. Conclusion

In this study, we performed a series of simulations of chemical reactions inside an isolated spherical bubble oscillating in water irradiated by an ultrasonic wave. The simulations were performed for diverse combinations (more than 400 points) of various parameters such as ultrasound frequency (20–1000 kHz), acoustic amplitude (up to 0.3 MPa), static pressure (0.03–0.3 MPa) and liquid temperature (283–333 K). The aim of this series of computations is to correlate the production of $\cdot\text{OH}$ radicals to the temperature and pressure inside a collapsing bubble. An optimum bubble temperature of about 5200 ± 200 K and pressure of about 250 ± 20 MPa were found. These predicted values of the bubble temperature and pressure for the production of $\cdot\text{OH}$ radicals are in good agreement with those furnished by the experiments. The competition between the reactions of production and those of consumption of $\cdot\text{OH}$ radicals is the unique reason for the existence of optimum bubble temperature and pressure for the production of the oxidants, i.e. $\cdot\text{OH}$ radicals, inside a collapsing bubbles initially composed of oxygen and water vapor.

Acknowledgements

The financial support by the General Directorate for Scientific Research and Technological Development (PNR project No. 4/D/25) and the Ministry of Higher Education and Scientific Research of Algeria (projects No. J0101120090018 and J0101120120098) is greatly acknowledged.

References

- [1] T.J. Mason, J.P. Lorimer, *Applied Sonochemistry: The Use of Power Ultrasound in Chemistry and Processing*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2002. pp. 25–60.
- [2] K.S. Suslick, Y. Didenko, M.M. Fang, T. Hyeon, K.J. Kolbeck, W.B. McNamara, M.M. Mdeleni, M.M. Wong, Acoustic cavitation and its chemical consequences, *Phil. Trans. Roy. Soc. A: Math. Phys. Eng. Sci.* 357 (1999) 335–353.
- [3] K.S. Suslick, *Sonochemistry*, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons, Inc., 2000.
- [4] K.S. Suslick, Sonoluminescence and sonochemistry, *Encyclopedia of Physical Science and Technology*, 3rd ed., R.A. Meyers (ed.), Academic Press, Inc.: San Diego, 2001.
- [5] P. Riesz, D. Berdahl, C.L. Christman, Free radical generation by ultrasound in aqueous and nonaqueous solutions, *Environ. Health Persp.* 64 (1985) 233–252.
- [6] M. Ashokkumar, F. Grieser, Single-bubble sonoluminescence – A chemist's overview, *Chem. Phys. Chem.* 5 (2004) 439–448.
- [7] F.R. Young, *Sonoluminescence*, CRC Press, Boca Raton, Florida, 2005. preface and pp. 45–51.
- [8] V. Misík, N. Miyoshi, P. Reisz, EPR-spin trapping of the sonolysis of $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ mixtures: probing the temperatures of cavitation regions, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 3605–3611.
- [9] V. Misík, P. Reisz, EPR study of free radical induced by ultrasound in organic liquids: II. Probing the temperatures of cavitation regions, *Ultrason. Sonochem.* 3 (1996) 25–37.
- [10] K.S. Suslick, D.A. Hammerton, R.E. Cline, The sonochemical hot spot, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 641–664.
- [11] E.J. Hart, C.H. Fischer, A. Henglein, Sonolysis of hydrocarbons in aqueous solution, *Radiat. Phys. Chem.* 36 (1990) 511–516.
- [12] A. Tauber, G. Mark, H.P. Schuchmann, C. Von Sonntag, Sonolysis of tert-butyl alcohol in aqueous solution, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* (1999) 1129–1135.
- [13] E. Ciawi, J. Rae, M. Ashokkumar, F. Grieser, Determination of temperatures within acoustically generated bubbles in aqueous solutions at different ultrasound frequencies, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 13656–13660.
- [14] J. Rae, M. Ashokkumar, E. Eulaerts, C. Von Sonntag, J. Reisse, F. Grieser, Estimation of ultrasound induced cavitation bubble temperatures in aqueous solutions, *Ultrason. Sonochem.* 12 (2005) 325–329.
- [15] M. Ashokkumar, The characterization of acoustic cavitation bubbles – An overview, *Ultrason. Sonochem.* 18 (2011) 864–872.
- [16] L.A. Crum, The polytropic exponent of gas contained within air bubbles pulsating in a liquid, *J. Acoust. Soc. Am.* 73 (1983) 116–120.
- [17] J.B. Keller, I.I. Kolodner, Damping of underwater explosion bubble oscillations, *J. Appl. Phys.* 27 (1956) 1152–1161.
- [18] J.B. Keller, M.J. Miksis, Bubble oscillations of large amplitude, *J. Acoust. Soc. Am.* 68 (1980) 628–633.
- [19] Y.G. Adewuyi, Sonochemistry: environmental science and engineering applications, *Ind. Eng. Chem. Res.* 40 (2001) 4681–4715.
- [20] A.J. Colussi, L.K. Weavers, M.R. Hoffmann, Chemical bubble dynamics and quantitative sonochemistry, *J. Phys. Chem. A* 102 (1998) 6927–6934.
- [21] B.D. Storey, A.J. Szeri, Water vapor, sonoluminescence and sonochemistry, *Proc. R. Soc. Lond. A* 456 (2000) 1685–1709.
- [22] K. Yasui, T. Tuziuti, M. Sivakumar, Y. Iida, Theoretical study of single-bubble sonochemistry, *J. Chem. Phys.* 122 (2005) 224706.
- [23] V. Kamath, A. Prosperetti, F.N. Egolfopoulos, A theoretical study of sonoluminescence, *J. Acoust. Soc. Am.* 94 (1993) 248–260.
- [24] S. Fujikawa, T. Akamatsu, Effects of the non-equilibrium condensation of vapour on the pressure wave produced by the collapse of a bubble in a liquid, *J. Fluid Mech.* 97 (1980) 481–512.
- [25] S. Merouani, O. Hamdaoui, Y. Rezgui, M. Guemini, Computer simulation of chemical reactions occurring in collapsing acoustical bubble dependence of free radicals production on operational conditions, *Res. Chem. Intermed.* (2013). in press, DOI 10.1007/s11164-013-1240-y.
- [26] M.O. Conaire, H.J. Curran, J.M. Simmie, W.J. Pitz, C.K. Westbrook, A comprehensive modeling study of hydrogen oxidation, *Int. J. Chem. Kinet.* 36 (2004) 603–622.
- [27] M.A. Mueller, T.J. Kim, R.A. Yetter, F.L. Dryer, Flow reactor studies and kinetic modeling of the H_2/O_2 reaction, *Int. J. Chem. Kinet.* 31 (1999) 113–125.
- [28] NIST Chemical Kinetics Database, <<http://kinetics.nist.gov/index.php>> (date last viewed 27/9/2012).
- [29] G. Hauke, D. Fuster, C. Dopazo, Dynamic of a single cavitating and reacting bubble, *Phys. Rev. E* 75 (2007) 066310-1–066310-14.
- [30] A. Brothie, F. Grieser, M. Ashokkumar, Effect of power and frequency on bubble-size distributions in acoustic cavitation, *Phys. Rev. Lett.* 102 (2009) 084302-1–084302-4.
- [31] F. Burdin, N.A. Tsochatzidis, P. Guiraud, A.M. Wilhelm, H. Delmas, Characterisation of the acoustic cavitation cloud by two laser techniques, *Ultrason. Sonochem.* 6 (1999) 43–51.
- [32] N.A. Tsochatzidis, P. Guiraud, A. Wilhelm, H. Delmas, Determination of velocity, size and concentration of ultrasonic cavitation bubbles by the phase-Doppler technique, *Chem. Eng. Sci.* 56 (2001) 1831–1840.
- [33] A. Thiemann, T. Nowak, R. Mettin, F. Holsteyns, A. Lippert, Characterization of an acoustic cavitation bubble structure at 230 kHz, *Ultrason. Sonochem.* 18 (2011) 595–600.
- [34] S. Labouret, J. Frohly, Distribution en tailles des bulles d'un champ de cavitation ultrasonore, 10ème Congrès Français d'Acoustique, Lyon, 2010.
- [35] S. Merouani, O. Hamdaoui, Y. Rezgui, M. Guemini, Effects of ultrasound frequency and acoustic amplitude on the size of sonochemically active bubbles – Theoretical study, *Ultrason. Sonochem.* 20 (2013) 815–819.
- [36] K. Yasui, T. Tuziuti, J. Lee, T. Kozuka, A. Towada, The range of ambient radius for an active bubble in sonoluminescence and sonochemical reactions, *J. Chem. Phys.* 128 (2008) 184705-1–184705-12.
- [37] K. Yasui, Influence of ultrasonic frequency on multibubble sonoluminescence, *J. Acoust. Soc. Am.* 112 (2002) 1405–1413.
- [38] W.B. McNamara, Y.T. Didenko, K.S. Suslick, Sonoluminescence temperatures during multi-bubble cavitation, *Nature* 104 (1999) 772–775.
- [39] K.S. Suslick, D.J. Flannigan, Inside a collapsing bubble: sonoluminescence and the conditions during cavitation, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 59 (2008) 659–683.
- [40] D.J. Flannigan, S.D. Hopkins, C.G. Camara, S.J. Putterman, K.S. Suslick, Measurement of pressure and density inside a single sonoluminescing bubble, *Phys. Rev. Lett.* 96 (2006) 204301-1–204301-4.
- [41] K. Yasui, T. Tuziuti, Y. Iida, Optimum bubble temperature for the sonochemical production of oxidants, *Ultrasonics* 42 (2004) 579–584.



Energy analysis during acoustic bubble oscillations: Relationship between bubble energy and sonochemical parameters



Slimane Merouani^a, Oualid Hamdaoui^{a,*}, Yacine Rezgui^b, Miloud Guemini^b

^a Laboratory of Environmental Engineering, Department of Process Engineering, Faculty of Engineering, Badji Mokhtar – Annaba University, P.O. Box 12, 23000 Annaba, Algeria

^b Laboratory of Applied Chemistry and Materials Technology, University of Oum El-Bouaghi, P.O. Box 358, 04000 Oum El Bouaghi, Algeria

ARTICLE INFO

Article history:

Received 27 November 2012

Received in revised form 19 April 2013

Accepted 19 April 2013

Available online 30 April 2013

Keywords:

Energy analysis

Ultrasonic wave

Sonochemistry

Dynamics model

Numerical calculations

ABSTRACT

In this work, energy analysis of an oscillating isolated spherical bubble in water irradiated by an ultrasonic wave has been theoretically studied for various conditions of acoustic amplitude, ultrasound frequency, static pressure and liquid temperature in order to explain the effects of these key parameters on both sonochemistry and sonoluminescence. The Keller–Miksis equation for the temporal variation of the bubble radius in compressible and viscous medium has been employed as a dynamics model. The numerical calculations showed that the rate of energy accumulation, dE/dt , increased linearly with increasing acoustic amplitude in the range of 1.5–3.0 atm and decreased sharply with increasing frequency in the range 200–1000 kHz. There exists an optimal static pressure at which the power w is highest. This optimum shifts toward a higher value as the acoustic amplitude increases. The energy of the bubble slightly increases with the increase in liquid temperature from 10 to 60 °C. The results of this study should be a helpful means to explain a variety of experimental observations conducted in the field of sonochemistry and sonoluminescence concerning the effects of operational parameters.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

A direct consequence of ultrasound transmission through a liquid is the growth of adventitious bubble nuclei, which may collapse violently, generating localized hot-spots of extreme pressure and temperature (~1000 atm and ~5000 K respectively [1,2]). This phenomenon, termed acoustic cavitation, is responsible for the vast majority of applications involving ultrasound (e.g. materials synthesis, environmental remediation, food technology, etc.) and also for the emission of broad wavelength light: sonoluminescence [3,4].

Cavitation systems (multibubble) are extremely complex in nature with numerous interdependent parameters that influence the bubble dynamics and thus the overall efficiency (chemical and/or physical) of the system. From an engineering point of view, cavitation systems would be ideally studied with a single cavitation bubble with known size pulsating in known acoustic pressure field. Such studies of single bubble cavitation provide the means to understand the dependence of operational parameters (such as ultrasonic frequency, acoustic amplitude, static pressure, liquid temperature, ...) on the bubble dynamics and thus, to explain the efficiency of sonochemical processes utilizing cavitation phenomena. A lot of research studies in the literature have

addressed the matter with this approach. Gogate et al. [5,6] have correlated the iodine liberation rate to the extremes of temperature and pressure obtained at the transient collapse using a bubble dynamics model. Sivasankar et al. [7] also took a similar approach and explained some trend in sonochemistry of KI oxidation. Prasad Naidu et al. [8] explain the trend in the rate of iodine liberation with the sonication of aqueous KI solution of various concentrations and different gas atmospheres using the Rayleigh–Plesset equation for the radial motion with Flynn's criterion [9] that suggests the adiabatic collapse phase of the cavity on the basis of the assumption of partial pressure of gas in the bubble equals the vapor pressure of the cavitating media at the operating parameters. The used form of the Rayleigh–Plesset equation in Prasad Naidu's study does not take into account the compressibility of the liquid medium, and hence, Prasad Naidu et al. terminated their simulations at the instance when the bubble wall velocity reaches the velocity of sound in water. Gogate and Pandit [10] added the liquid compressibility to Prasad Naidu's assumptions and developed an empirical correlation that predicts the collapse pressure as function of intensity, ultrasound frequency and initial nuclei size. Kanthale et al. [11] used simulation results provided by a single bubble dynamics model to discuss their results on the effect of ultrasound frequency and acoustic power on both sonochemistry (H₂O₂ yield) and sonoluminescence.

However, most reported studies (including those cited above) correlated their experimental results to the maximum temperature or pressure reached in the bubble at the end of the collapse. In this

* Corresponding author. Tel./fax: +213 (0)38876560.

E-mail addresses: ohamdaoui@yahoo.fr, oualid.hamdaoui@univ-annaba.org (O. Hamdaoui).

study, we related the efficiency of both sonochemical reactions and sonoluminescence to the energy of the cavity which includes simultaneously the temperature and pressure inside a bubble, the collapse duration and other dynamic factors. The energy of the collapsing bubble has been theoretically estimated for various operating conditions of ultrasonic frequency, acoustic amplitude, static pressure and liquid temperature.

2. Model

Before describing the model, we would like to mention that the phenomenon of bubble collapse and subsequent fragmentation depends on many factors such as the surface instability, local flow conditions and the bubble population in the vicinity of the bubble [7]. We assume that in sonochemistry applications, the cavitation is transient and the bubble breaks apart (fragments) at the first collapse after an initial expansion. Therefore, we are only interested in the first expansion and subsequent violent collapse.

The bubble dynamics model used in the present study and the assumptions therein have been fully described in our previous works [12,13]. The following is a brief description of the model. A gas and vapor filled spherical bubble isolated in water oscillates under the action of a sinusoidal sound wave. The radial dynamics of the bubble is described by the Keller–Miksis equation that includes first order terms in the Mach number $M = \dot{R}/c$ [14–16]:

$$\left(1 - \frac{\dot{R}}{c}\right) R \ddot{R} + \frac{3}{2} \left(1 - \frac{\dot{R}}{3c}\right) \dot{R}^2 = \frac{1}{\rho_L} \left(1 + \frac{\dot{R}}{c} + \frac{R}{c} \frac{d}{dt}\right) \left[p - p_\infty - \frac{2\sigma}{R} - 4\mu \frac{\dot{R}}{R} + P_A \sin(2\pi f t)\right] \quad (1)$$

in this equation dots denote time derivatives (d/dt), R is the radius of the bubble, c is speed of sound in the liquid, ρ_L is density of the liquid, σ is surface tension, μ is liquid viscosity, p is pressure inside the bubble, p_∞ is ambient static pressure, P_A is acoustic amplitude and f is the sound frequency. The acoustic amplitude P_A is correlated with the acoustic intensity I_a , or power per unit area, as $P_A = (2I_a \rho_L c)^{1/2}$ [3,10].

The expansion of the bubble is assumed as isothermal and its total compression is considered as adiabatic [17–19]. We also assume that the vapor pressure in the bubble remains constant during the bubble expansion phase and there is no gas diffusion during expansion and no mass and heat transfer of any kind during collapse.

On the basis of the above assumptions, the pressure and temperature inside the bubble at any instant during adiabatic phase can be calculated from the bubble size, using the adiabatic law:

$$p = \left[P_v + P_{g0} \left(\frac{R_0}{R_{\max}} \right)^3 \right] \left(\frac{R_{\max}}{R} \right)^{3\gamma} \quad (2)$$

$$T = T_\infty \left(\frac{R_{\max}}{R} \right)^{3(\gamma-1)} \quad (3)$$

where P_v is the saturated vapor pressure, $P_{g0} = p_\infty + (2\sigma/R_0) - P_v$ is the gas pressure in the bubble at its ambient state ($R = R_0$), R_0 is the ambient bubble radius, T_∞ is the bulk liquid temperature, $R_{\max}$ is the maximum radius of the bubble and γ is the ratio of specific heats capacities (c_p/c_v) of the vapor/gas mixture. The maximum internal temperature ($T_{\max}$) and pressure ($p_{\max}$) reached in the bubble at the end of the bubble collapse are approximated by:

$$T_{\max} = T_\infty \left(\frac{R_{\max}}{R_{\min}} \right)^{3(\gamma-1)} \quad (4)$$

$$p_{\max} = \left[P_v + P_{g0} \left(\frac{R_0}{R_{\max}} \right)^3 \right] \left(\frac{R_{\max}}{R_{\min}} \right)^{3\gamma} \quad (5)$$

where $R_{\min}$ is the minimum radius of the bubble at the collapse.

The Keller–Miksis equation (Eq. (1)) that describes the dynamic of the cavitation bubble is a second-order nonlinear differential equation. This equation has been numerically integrated using the fourth-order Runge–Kutta method. All the physical properties (saturated vapor pressure, density, surface tension, viscosity and sound velocity) in the above equations are calculated for water as function of liquid temperature T_∞ and static pressure p_∞ . The equations for the physical properties have been described in our previous work [13].

In the present study, energy analysis is carried out on the basis of internal energy (ΔE). The variation in the internal energy of the bubble ΔE during its lifetime is given as the sum of internal energies of the two parts, isothermal (noted ΔE_{iso}) and adiabatic (noted ΔE_{ad}), and as $\Delta E_{\text{iso}} = 0$, the internal energy of the bubble resumed to (ΔE_{ad}), which is given as:

$$\Delta E = \Delta E_{\text{ad}} = \Delta W + \Delta Q \quad (6)$$

where ΔQ is the heat exchanged with the liquid during adiabatic phase ($\Delta Q = 0$) and ΔW is the work done to the system (the bubble). ΔW is given for an instant t of the adiabatic phase by:

$$\Delta W = \frac{p(t)V(t) - p_{\min}V_{\max}}{\gamma - 1} \quad (7)$$

here $p(t)$ and $V(t)$ are the internal pressure and temperature at any instant t during adiabatic phase and $p_{\min}$ and $V_{\max}$ are, respectively, the maximum volume of the bubble and the minimum internal pressure achieved in the bubble, (both $p_{\min}$ and $V_{\max}$ are corresponding to $R_{\max}$).

The time scale in which the energy is accumulated in the cavity is of primary importance in order to compare the efficiency of the cavities oscillating with different operating parameters. So, we describe the power w as ΔE divided by the duration of bubble collapse τ_c :

$$w = \frac{\Delta E}{\tau_c} \quad (8)$$

3. Results and discussion

It is well established that the ambient bubble radius R_0 for an active bubble depends on experimentally controllable parameters, particularly on the ultrasonic frequency and acoustic amplitude [20–23]. The active bubbles are those collapsing violently and which are capable of producing sonochemistry and sonoluminescence. Recently, Brothie et al. [23] demonstrated that the ambient radius for an active bubble increased with increasing acoustic amplitude and decreased with increasing ultrasound frequency. In our previous work [12], we have studied in detail the influence of ultrasound frequency in the range of 200–1000 kHz and acoustic amplitude (up to 3 atm) on the ambient radius R_0 for an active bubble in sonochemical reaction using the same dynamics model adopted in this investigation. The obtained theoretical results agree well with the experimental results. Thus, in the present study, the ambient bubble radius R_0 for the numerical simulations of the bubble dynamics were selected as function of frequency and acoustic amplitude according to our previous study. The selected values are presented in Table 1.

3.1. Bubble dynamics and energy analysis

In Fig. 1a and b, the calculated results during the collapse of the bubble are shown as function of time for an ultrasonic frequency of 300 kHz and acoustic amplitude of 2.5 atm. In Fig. 1a, the reduced bubble radius and internal energy ΔE are shown. During the

Table 1

Selected values of ambient bubble radius (R_0) as function of ultrasound frequency and acoustic amplitude [12].

Frequency	200 kHz	300 kHz	500 kHz	1000 kHz
Amplitude (P_A) (atm)	R_0 (μm)			
1.5	5.0	3.5	2.7	1.85
2.0	6.6	4.25	2.5	1.55
2.5	8.0	5.25	3.0	1.4
3.0	9.5	6.0	3.5	1.5

collapse phase, the bubble compresses (collapses) very violently up to 7% of its maximum radius ($\tau_c \approx 0.82 \mu\text{s}$). However, the internal energy of the bubble starts with a slow increase during the first stage and then sharply increases at the end of the collapse ($\sim 3.02 \mu\text{s}$). The same behaviors have been observed for the internal temperature and pressure variations during the implosion phase as shown in Fig. 1b. At the end of the bubble collapse, the temperature and pressure inside a bubble increase drastically up to 4800 K and 1500 atm respectively. Thus, as ΔE is related to the conditions of implosion (Eq. (7)), the reason for the rise of internal energy during adiabatic collapse is the increase in temperature and pressure inside a bubble during its collapse.

3.2. Effect of acoustic amplitude

In Fig. 2a, the effect of acoustic amplitude on the power w is shown for an ultrasonic frequency of 300 kHz. As can be seen,

the power w increases linearly with increasing acoustic amplitude from 1.5 to 3 atm.

While the present model focuses on single bubble, experimental results reported in the literature were obtained from a bulk solution (multibubble system). Therefore, an exact comparison between this model and experimental results is impossible. This is in fact due to the complexity of the multibubble system which includes also the bubble–bubble interactions phenomenon (coalescence, clustering, etc.) that is not considered in the present model. However, although all the considerations, various studies reported in the literature clearly support the observed trends of the variation of the power w with acoustic amplitude. Koda et al. [24] analyzed the variation in the sonochemical efficiency in various laboratory scale sonochemical reactors of operating power in the range of 35–220 W with irradiation frequency in the range of 25–1200 kHz. The obtained results indicate that sonochemical efficiency increases linearly with increasing ultrasonic power. At 300 kHz, the sonochemical oxidation of bisphenol A was found to be higher at higher acoustic power [25]. Other similar results have been also reported by other researchers [26–28]. The sonoluminescence intensity was also found to be increased with acoustic power [11,29].

When higher acoustic amplitudes are applied, the bubble is exposed to greater negative pressures during the rarefaction cycle of ultrasound wave and also greater positive pressures in the subsequent compression cycle. This results in higher R_{max} and lower R_{min}

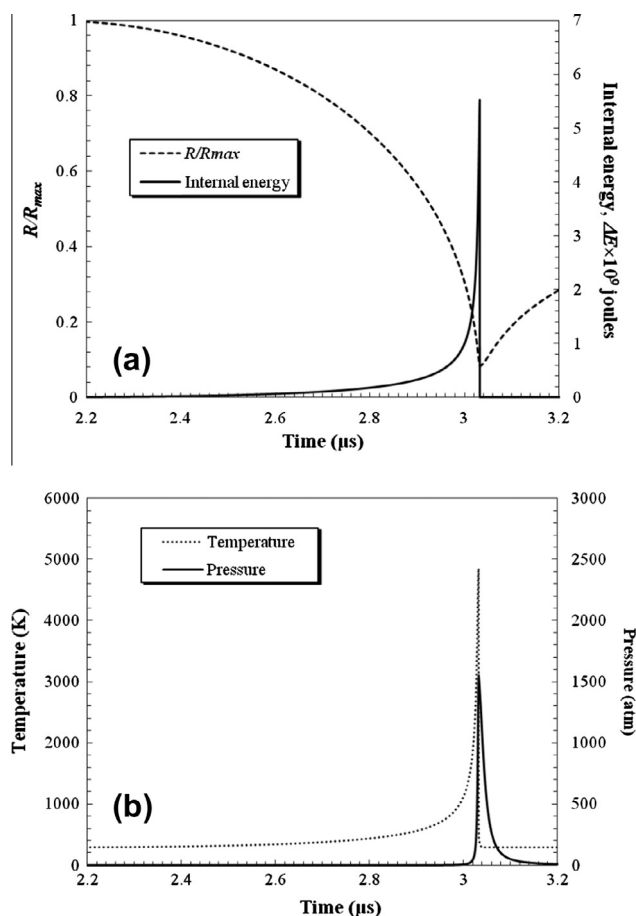


Fig. 1. Reduced bubble radius (R/R_{max}) and internal energy of the bubble (a) and temperature and pressure inside a bubble (b) as function of time during the collapse (conditions: ambient bubble radius: 5.25 μm ; frequency: 300 kHz; acoustic amplitude: 2.5 atm; liquid temperature: 20 °C; static pressure: 1 atm).

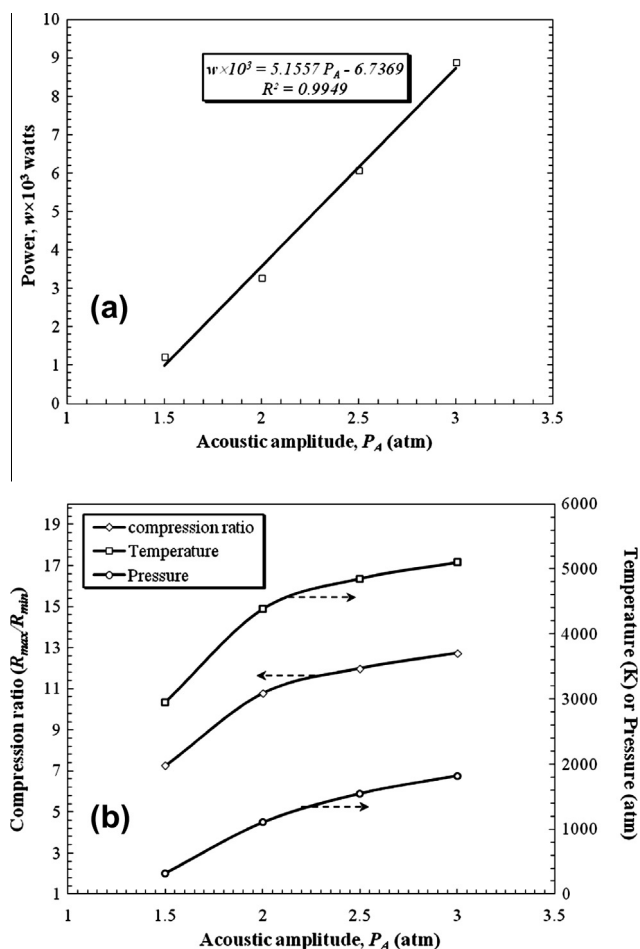


Fig. 2. The calculated power w for one collapse (a) and the compression ratio ($R_{\text{max}}/R_{\text{min}}$) of the bubble and the collapse temperature and pressure (b) as function of acoustic amplitude (conditions: ambient bubble radius: Table 1; frequency: 300 kHz; liquid temperature: 20 °C; static pressure: 1 atm).

values (higher compression ratios $R_{\max}/R_{\min}$). The higher the $R_{\max}/R_{\min}$, the higher will be the $T_{\max}$ and $p_{\max}$ (Eqs. (4) and (5)) and thus would produce a higher energy (ΔE) in the bubble at the collapse. It can be seen from Fig. 2b that as the acoustic amplitude increases, the $R_{\max}/R_{\min}$ increases leading to a corresponding increase in $T_{\max}$ and $p_{\max}$. But increasing acoustic amplitude leads also to an increase in the collapse duration τ_c . However, the order of ΔE increase with acoustic amplitude is greater than that of τ_c which results in higher power w at higher acoustic amplitudes as shown in Fig. 2a. We should noted that the increase in τ_c may also attributed to the increase in ambient radius R_0 of the bubble with acoustic amplitude but, however, the results have shown that the major part of τ_c increase is due to the acoustic amplitude itself. So as a logical conclusion, the cavities are more effective at higher acoustic amplitudes. In incompressible medium, Vichare et al. [17] concluded that the cavities are less effective at higher acoustic amplitudes.

3.3. Effect of ultrasound frequency

In order to seek a correlation between the power w and the driving ultrasound frequency, numerical simulations have been performed for various frequencies (200, 300, 500 and 1000 kHz) at different acoustic amplitudes (1.5, 2, 2.5 and 3.0 atm). The liquid temperature was 20 °C and the static pressure was 1 atm. The obtained results are presented in Fig. 3a. The vertical axis in this figure is in logarithmic scale. As can be seen, the power w is higher at lower ultrasound frequency for all the employed acoustic amplitudes. This result may be as a consequence of a number of factors, such as a decrease in $T_{\max}$ and $p_{\max}$, an increase in amount of water vapor trapped at the collapse and a decrease of the lifetime and the collapse duration τ_c . How ultrasound frequency affects these factors is a complex issue. However, a possible explanation can be made basing on simulation results. Because a smaller frequency gives the bubble more time to expand, it leads to a larger expansion ratio $R_{\max}/R_0$ and so higher compression ratio $R_{\max}/R_{\min}$ as can be seen in Fig. 3b. As a result, the collapse will be stronger and generates higher $T_{\max}$ and $p_{\max}$. On the other hand, the expansion to a larger expansion radius is accompanied by a larger amount of vapor being trapped during collapse Fig. 3b), which decreases γ of the mixture and thus decreases $T_{\max}$ and $p_{\max}$. For high frequencies (above 200 kHz) the first mechanism dominates, and the net effect of decreasing frequency is an increase in $T_{\max}$ and $p_{\max}$ (Fig. 3b). The decrease of $T_{\max}$ and $p_{\max}$ and the increase of γ with increasing frequency would thus result in lower internal energy ΔE at higher ultrasound frequency (Eq. (7)). In addition, at higher frequency, the bubble has not enough time to store energy because the collapse duration τ_c is short at higher frequency. However, the decrease of ΔE with ultrasonic frequency is greater than that of τ_c , which results in lower power w at higher ultrasonic frequency as indicated Fig. 3a. Thus, it can be concluded, on the basis of single bubble dynamics, that cavities are less effective at higher operating frequency.

Pétrieur and co-workers examined the sonochemical degradation of phenol [30], bisphenol A [25] and chlorophenols [31] at various frequencies in the range of 200–800 kHz. They found that the efficiency of sonochemical degradation decreases as the frequency of ultrasound increases. Kanthale et al. [11] found that both sonochemistry (H_2O_2 yield) and sonoluminescence intensity decreases with increasing frequency in the range 213–1056 kHz. The same trend of decreasing sonoluminescence intensity with increasing ultrasonic frequency in the range of 358–1071 kHz was observed by Beckett and Hua [32]. Thus, there are several reports in the literature that support the observed variation of the power w for single bubble with ultrasound frequency.

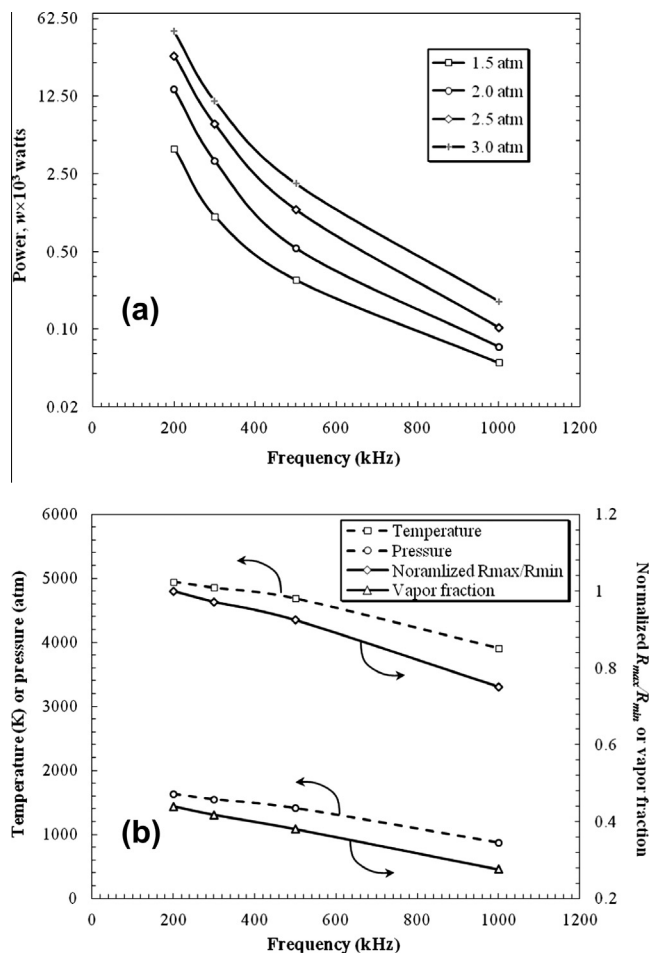


Fig. 3. The calculated power w for one collapse (a) and the temperature and pressure, vapor fraction and normalized $R_{\max}/R_{\min}$ (b) as function of ultrasound frequency for various acoustic amplitudes [2.5 atm for (b)]. Vertical axis in (a) is in logarithmic scale (conditions: ambient bubble radius: Table 1; frequency: 200–1000 kHz; liquid temperature: 20 °C; static pressure: 1 atm).

3.4. Effect of static pressure

The effect of static pressure p_{∞} in the range of 0.3–3.0 atm on the power w has been studied for an ultrasonic frequency of 300 kHz and for various acoustic amplitudes (1.5–3.0 atm). The obtained results are shown in Fig. 4. As can be seen an optimum of static pressure is observed. This optimal value shifts toward higher value of static pressures as acoustic amplitude increases. At the acoustic amplitude of 3 atm, the optimal static pressure is 1.5 atm. This optimal value of the static pressure decreases to 1, 0.75 and 0.5 atm as the acoustic amplitude decreases respectively to 2.5, 2.0 and 1.5 atm. A similar behavior has been observed in our previous work for the production of the oxidants [13].

The obtained maxima of the power w is certainly a consequence of competing factors, such as amount of gas content within the bubble, the expansion and compression ratios and the collapse duration τ_c which are strongly affected by the variation in static pressure. However, how these factors produce maximum energy in the bubble is difficult to explain. Although this, there exist in the literature a certain number of studies that support the existence of a maximum static pressure in both sonochemistry and sonoluminescence. Henglein and Gutierrez [33] found at 1 MHz that as the static pressure increases, the efficiency of KI oxidation increases to a maximum and then decreases with continuous increase in static pressure. The maximum shifts toward higher values

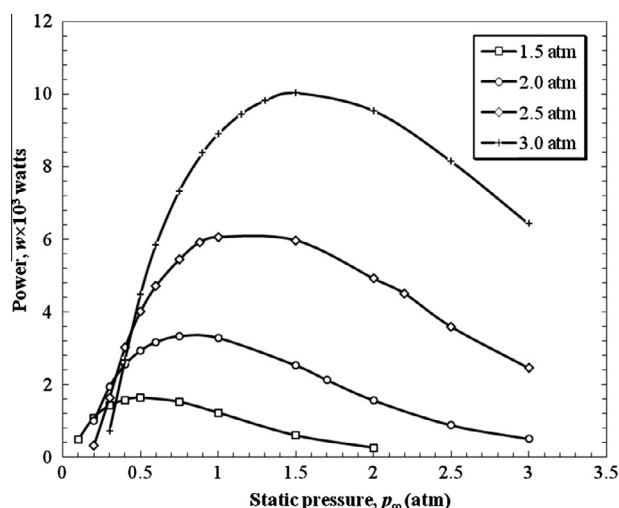


Fig. 4. The calculated power w for one collapse as function of static pressure for various acoustic amplitudes (conditions: ambient bubble radius: $3.5\ \mu\text{m}$ for 1.5 atm, $4.25\ \mu\text{m}$ for 2 atm, $5.25\ \mu\text{m}$ for 2.5 atm and $6\ \mu\text{m}$ for 3 atm; frequency: 300 kHz; liquid temperature: $20\ ^\circ\text{C}$).

of static pressure as the acoustic amplitude increases. Near atmospheric pressure, the disintegration of starch paste by ultrasound occurs at a maximum rate [34]. The amount of hydrogen peroxide, nitrate and nitrite produced by ultrasound irradiation of water is zero at air pressures less than 100 mm H₂O, above which it increases to maximum at 1520 mm H₂O, finally decreasing to zero at 4180 mm H₂O [34]. Similar results were reported by measurement of sonoluminescence intensity, but the maximum intensity of luminescence shifts toward higher static pressures when the ultrasonic power was increased [34], which is the same trend observed in Fig. 4. Chendke [35] found at 20 kHz that sonoluminescence intensity of nitrogen saturated water increases with static pressure, reaching a maximum and subsequently decreases with a further increase in the static pressure.

We note at the end of this section that the variation of static pressure, p_∞ , over the liquid is known to affect strongly the inertial cavitation threshold and the strength of inertial cavitation events [36,37]. The inertial cavitation threshold increases linearly with increasing static pressure at 25.5 kHz [36]. But does the static pressure affect the equilibrium size, R_0 , of the bubble? Experimental studies in this subject are very limited and mostly carried out at low frequencies and at only some points of static pressures. Dan et al. [38] measured R_0 of the bubble in water/glycerine mixture for an acoustic amplitude $P_A = 1.29$ atm and a frequency of around 17.5 kHz. They found that decreasing the ambient static pressure p_∞ over the liquid from 1 atm to 0.9 atm increases R_0 from 7.3 to 9.0 μm , which is in obvious contradiction with the results of Kondic et al. [39] that predict a decrease of R_0 when p_∞ decreased. Thus, the change of R_0 with the static pressure p_∞ is not well established. To address this subject, we are preparing a detailed theoretical analysis of the $R_0 - p_\infty$ dependence for various ultrasound frequencies, including those <200 kHz. The preliminary results performed at 1 MHz showed that as the static pressure increases from 0.5 to 1 atm, the range of R_0 decreases and shifts toward higher values of R_0 , but the optimal radius, which is the typical radius used in the simulations, was not affected by the increase of static pressure in this range of p_∞ (e.g. at $p_\infty = 0.5$ atm, the range of R_0 is ~ 0.3 – $3.2\ \mu\text{m}$ and is ~ 0.5 – 3.2 when $p_\infty = 1$ atm; whereas the optimal radius remained always at $1.4\ \mu\text{m}$). The same trend is observed when p_∞ increases above 1 atm, only a slight increase of the optimal radius is observed. Thus, if the ambient radius R_0 , which is the optimum radius, increases with increasing p_∞ above

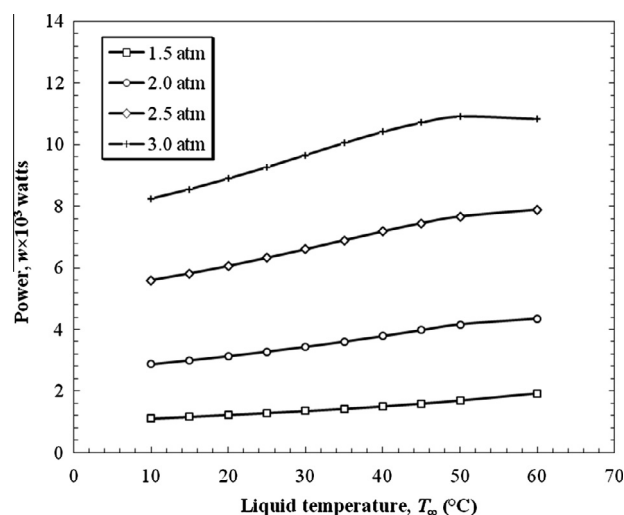


Fig. 5. The calculated power w for one collapse as function of liquid temperature for various acoustic amplitudes (conditions: ambient bubble radius: $3.5\ \mu\text{m}$ for 1.5 atm, $4.25\ \mu\text{m}$ for 2 atm, $5.25\ \mu\text{m}$ for 2.5 atm and $6\ \mu\text{m}$ for 3 atm; frequency: 300 kHz; liquid temperature: $20\ ^\circ\text{C}$).

1 atm, this results in lower corresponding T_{max} and P_{max} and thus to more lower energy. So, the slight increase in R_0 with p_∞ above 1 atm may change the absolute value of the bubble energy but definitely will not change the trend observed in Fig. 4.

3.5. Effect of liquid temperature

Fig. 5 shows the variation of the power w as function of liquid temperature (10 – $60\ ^\circ\text{C}$) for various acoustic amplitudes (1.5–3 atm) when the ultrasound frequency is 300 kHz. As can be seen from this figure, the power w is not strongly affected by the elevation of liquid temperature from 10 to $60\ ^\circ\text{C}$ for all acoustic amplitudes.

Effectively, the ambient liquid temperature does not appear to be a critical factor in many sonochemical effects. For example, the ultrasonic disintegration of starch paste [34] and the sonochemical degradation of CCl_4 [40] are hardly affected by temperature over the range 20 – $60\ ^\circ\text{C}$. Similarly, the liberation of iodine from KI-CCl_4 aqueous solution shows only a slight decrease with temperature from 2 to $60\ ^\circ\text{C}$ [41]. However, the elevation of liquid temperature appears to reduce the sonoluminescence intensity [35]. One of the possible explanations given on the basis of single bubble system [11] is that sonochemical reactions depend upon the average collapse temperature, whereas sonoluminescence intensity depends only on the T_{max} of the collapsing bubble, which decreases as the liquid temperature increases [13].

4. Conclusion

A model for the bubble dynamics in acoustic field have been used to estimate the energy of the bubble at various conditions of ultrasound frequency, acoustic amplitude, static pressure and liquid temperature in order to explain some observations in the field of sonochemistry and sonoluminescence. The energy of the bubble was found to be increased with increasing acoustic amplitude and decreased with increasing ultrasound frequency. There exists an optimal static pressure which shifts toward a higher value as the acoustic amplitude increases. The energy of the bubble slightly increased with the increase in liquid temperature in the range 10 – $60\ ^\circ\text{C}$. The results of this theoretical study, although are obtained from a single bubble system, are able to explain the

qualitative trend observed in some experimental studies in the field of sonochemistry and sonoluminescence phenomena.

Acknowledgements

The financial support by the General Directorate for Scientific Research and Technological Development (PNR Project No. 4/D/25) and the Ministry of Higher Education and Scientific Research of Algeria (Projects Nos. J0101120090018 and J0101120120098) is greatly acknowledged.

References

- [1] L.H. Thompson, L.K. Doraiswamy, Sonochemistry: science and engineering, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 38 (1999) 1215–1249.
- [2] K.S. Suslick, Y. Didenko, M.M. Fang, T. Hyeon, K.J. Kolbeck, W.B. McNamara, M.M. Mdeleleni, M.M. Wong, Acoustic cavitation and its chemical consequences, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series A-Mathematical Physical and Engineering Sciences* 357 (1999) 335–353.
- [3] T.G. Leighton, *The Acoustic Bubble*, Academic Press, London, UK, 1994.
- [4] K.S. Suslick, Sonoluminescence and sonochemistry, in: R.A. Meyers (Ed.), *Encyclopedia of Physical Science and Technology*, third ed., Academic Press, Inc., San Diego, 2001.
- [5] P.R. Gogate, I.Z. Shirgaonkar, M. Sivakumar, P.S. Kumar, N.P. Vichare, A.B. Pandit, Cavitation reactors: efficiency assessment using a model reaction, *American Institute of Chemical Engineers Journal* 47 (2001) 2526–2538.
- [6] P.R. Gogate, S. Mujumdar, A.B. Pandit, Large scale sonochemical reactor for process intensifications: design and experimental validation, *Journal of chemical Technology and Biotechnology* 78 (2003) 685–693.
- [7] T. Sivasankar, A.W. Paunikar, V.S. Moholkar, Mechanistic approach to enhancement of the yield of a sonochemical reaction, *American Institute of Chemical Engineers Journal* 53 (2007) 1132–1143.
- [8] D.V. Prasad Naidu, R. Rajan, R. Kumar, K.S. Gandhi, V.H. Arakeri, S. Chandrasekaran, Modelling of a batch sonochemical reactor, *Chemical Engineering Science* 49 (1994) 877–888.
- [9] H.G. Flynn, Physics of acoustic cavitation in liquids, in: W.P. Mason (Ed.), *Physical Acoustics, Principles and Methods*, Part B, vol. I, Academic Press, New York, 1964, pp. 57–172.
- [10] P.R. Gogate, A.B. Pandit, Engineering design method for cavitation reactors: I. Sonochemical reactors, *American Institute of Chemical Engineers Journal* 46 (2000) 372–379.
- [11] P. Kanthale, F. Ashokkumar, F. Grieser, Sonoluminescence, sonochemistry (H_2O_2 yield) and bubble dynamics: frequency and power effects, *Ultrasonics Sonochemistry* 15 (2008) 143–150.
- [12] S. Merouani, O. Hamdaoui, Y. Rezgui, M. Guemini, Effects of ultrasound frequency and acoustic amplitude on the size of sonochemically active bubbles-theoretical study, *Ultrasonics Sonochemistry* 20 (2013) 815–819.
- [13] S. Merouani, O. Hamdaoui, Y. Rezgui, M. Guemini, Computer simulation of chemical reactions occurring in collapsing acoustical bubble: dependence of free radicals production on operational conditions, *Research on Chemical Intermediates*, <<http://dx.doi.org/10.1007/s11164-013-1240-y>>.
- [14] J.B. Keller, M.J. Miksis, Bubble oscillations of large amplitude, *Journal of the Acoustical Society of America* 68 (1980) 628–633.
- [15] Y. Hao, A. Prosperetti, The dynamics of vapor bubbles in acoustic pressure fields, *Physics of Fluids* 11 (1999) 2008–2019.
- [16] Y. Hao, A. Prosperetti, The effect of viscosity on the spherical stability of oscillating gas bubbles, *Physics of Fluids* 11 (1999) 1309–1317.
- [17] N.P. Vichare, P. Senthilkumar, V.S. Moholkar, P.R. Gogate, A.B. Pandit, Energy analysis in acoustic cavitation, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 39 (2000) 1480–1486.
- [18] A.J. Colussi, L.K. Weavers, M.R. Hoffmann, Chemical bubble dynamics and quantitative sonochemistry, *Journal of Physical Chemistry A* 102 (1998) 6927–6934.
- [19] B.D. Storey, A.J. Szeri, Water vapor, sonoluminescence and sonochemistry, *Proceedings of the Royal Society of London Series A* 456 (2000) 1685–1709.
- [20] F.R. Young, *Sonoluminescence*, CRC Press, Boca Raton, Florida, 2005.
- [21] B.P. Barber, C.C. Wu, R. Lofsted, P.H. Roberts, S.J. Putterman, Sensitivity of sonoluminescence to experimental parameters, *Physical Review Letters* 72 (1994) 1380–1383.
- [22] T.J. Matula, Inertial cavitation and single-bubble sonoluminescence, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series A* 357 (1999) 225–249.
- [23] A. Brothie, F. Grieser, M. Ashokkumar, Effect of power and frequency on bubble-size distributions in acoustic cavitation, *Physical Review Letters* 102 (2009) 084302-1–084302-4.
- [24] 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.
- [25] R.A. Torres, C. Pétier, 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.
- [26] M. Entezari, P. Kruus, Effect of frequency on sonochemical reactions. II: temperature and intensity effects, *Ultrasonics Sonochemistry* 3 (1996) 19–24.
- [27] Y. Hu, Z. Zhang, C. Yang, Measurement of hydroxyl radical production in ultrasonic aqueous solution by a novel chemiluminescence method, *Ultrasonics Sonochemistry* 15 (2008) 665–672.
- [28] S.R. Auzay, J.B.E. Naffrechoux, Comparison of characterization methods in high frequency sonochemical reactors of differing configurations, *Ultrasonics Sonochemistry* 17 (2010) 547–554.
- [29] D. Sunartio, M. Ashokkumar, F. Grieser, The influence of acoustic power on multibubble sonoluminescence in aqueous solution containing organic solutes, *Journal of Physical Chemistry B* 109 (2005) 20044–20050.
- [30] C. Pétier, 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.
- [31] C. Pétier, D. Casadonte, The sonochemical degradation of aromatic and chloroaromatic contaminants, *Advances in Sonochemistry* 6 (2001) 91–109.
- [32] M.A. Beckett, I. Hua, Impact of ultrasonic frequency on aqueous sonoluminescence and sonochemistry, *Journal of Physical Chemistry A* 105 (2001) 3796–3802.
- [33] A. Henglein, A. Gutierrez, Sonochemistry and sonoluminescence: effects of external pressure, *Journal of Physical Chemistry* 97 (1993) 158–162.
- [34] A. Weissler, Sonochemistry: the production of chemical changes with sound waves, *Journal of the Acoustical Society of America* 24 (1953) 651–657.
- [35] P.K. Chendke, The sonoluminescence and sonochemical reactions of aqueous solutions, PhD thesis, University of Michigan, USA, 1982.
- [36] K.B. Bader, J.L. Raymond, J. Mobley, C.C. Church, D.F. Gaitan, The effect of static pressure on the inertial cavitation threshold, *Journal of the Acoustical Society of America* 132 (2012) 728–737.
- [37] K.B. Bader, J. Mobley, C.C. Church, D.F. Gaitan, The effect of static pressure on the strength of inertial cavitation events, *Journal of the Acoustical Society of America* 132 (2012) 2286–2291.
- [38] M. Dan, J.D.N. Cheeke, L. Kondic, Dependence of single-bubble sonoluminescence on ambient pressure, *Ultrasonics* 38 (2000) 566–569.
- [39] L. Kondic, C. Yuan, C.K. Chan, Ambient pressure and single-bubble sonoluminescence, *Physical Review E* 57 (1998) 32–35.
- [40] J.M. Wu, H.S. Huang, C.D. Livengood, Ultrasonic destruction of chlorinated compounds in aqueous solution, *Environmental Progress* 11 (1992) 195–201.
- [41] A. Weissler, H.W. Cooper, S. Snyder, Chemical effect of ultrasound waves: oxidation of potassium iodide solution by carbon tetrachloride, *Journal of the American Chemical Society* 72 (1950) 1769–1775.