

Cavitation acoustique



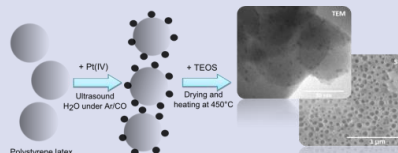
Rachel Pflieger

Institut de Chimie Séparative de Marcoule

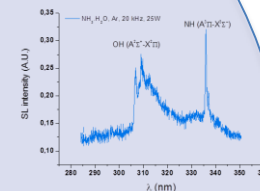
ICSM UMR 5257 – CEA, CNRS, Univ. Montpellier, ENSCM, Bagnols-sur-Cèze Cedex, France



Synthèse de nanoparticules et sonocatalyse



Sono-luminescence et sonochimie fondamentale



Sonochimie des actinides

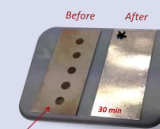


Dissolution de PuO_2
Colloïdes de Pu

Sonochimie aux interfaces



Erosion
Décontamination

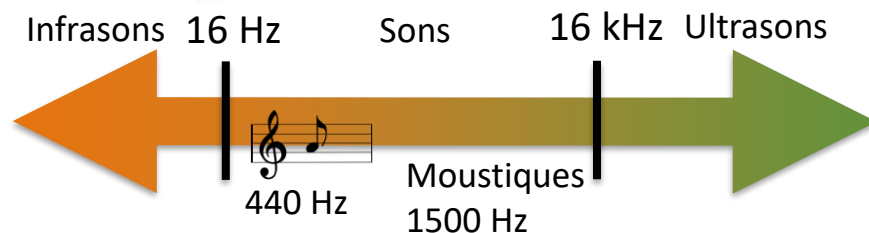
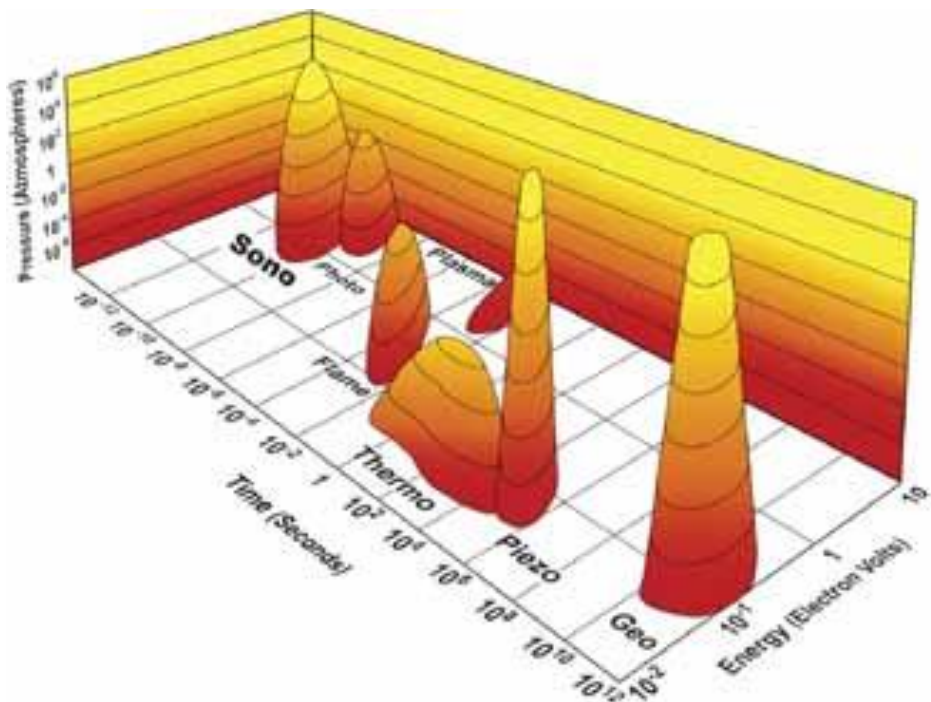


- Définition et aperçu de l'histoire de la sonochimie
- Dynamique des bulles de cavitation et concentration de l'énergie
- Sonochimie et sonoluminescence
- Génération
- Caractérisation des réacteurs sonochimiques
- Quelques exemples d'applications

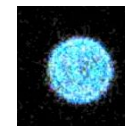


Cavitation acoustique ?

Un plasma un peu exotique



Sous US, nucléation & croissance de bulles de cavitation acoustique
Implosion violente, compression rapide du gaz :
formation d'un **plasma**



**Pas de champ électrique extérieur,
pas d'électrodes, juste un liquide,
du gaz, des US, des bulles**

Sonochimie : chimie sous haute énergie, hautes pression
et température pendant de courts instants

Basses fréquences : 17 – 100 kHz

→ effets physiques des US

micro-jets, ondes de choc,
streaming acoustique
accélération des transferts de
matière, fragmentation, érosion

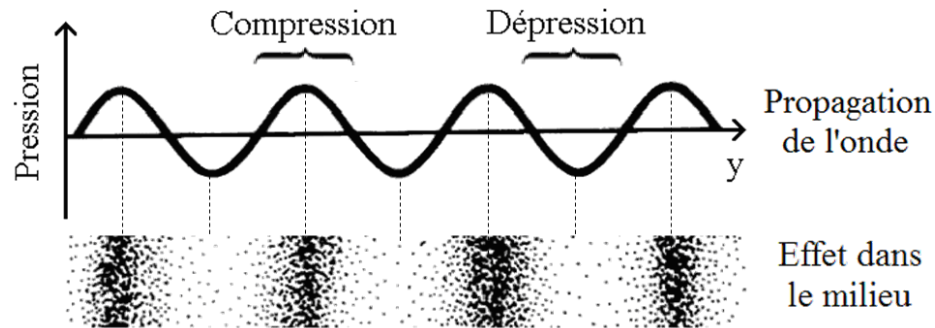
Hautes fréquences : 200 – 1000 kHz

→ effets chimiques des US

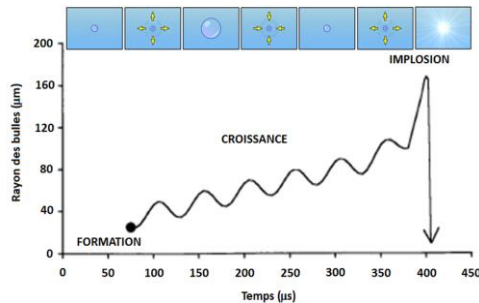
formation de radicaux &
d'espèces actives



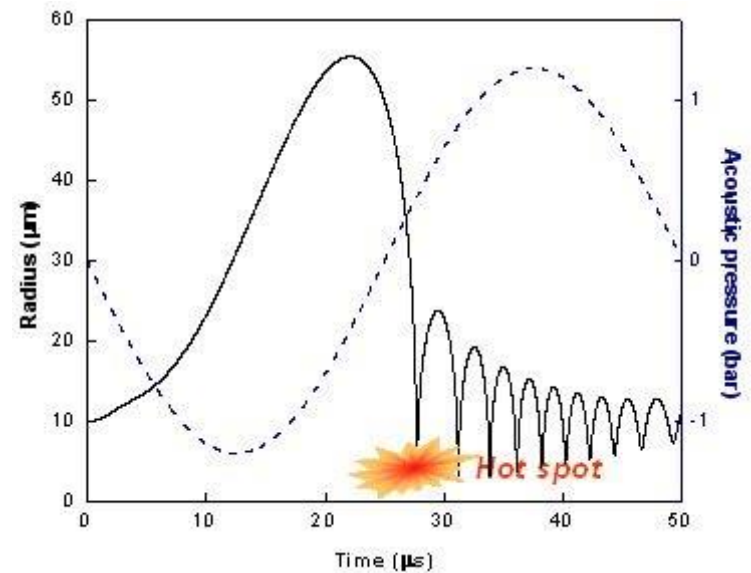
Vie et mort d'une bulle de cavitation



Croissance par diffusion de gaz ou **coalescence** jusqu'à une taille critique puis **implosion violente**



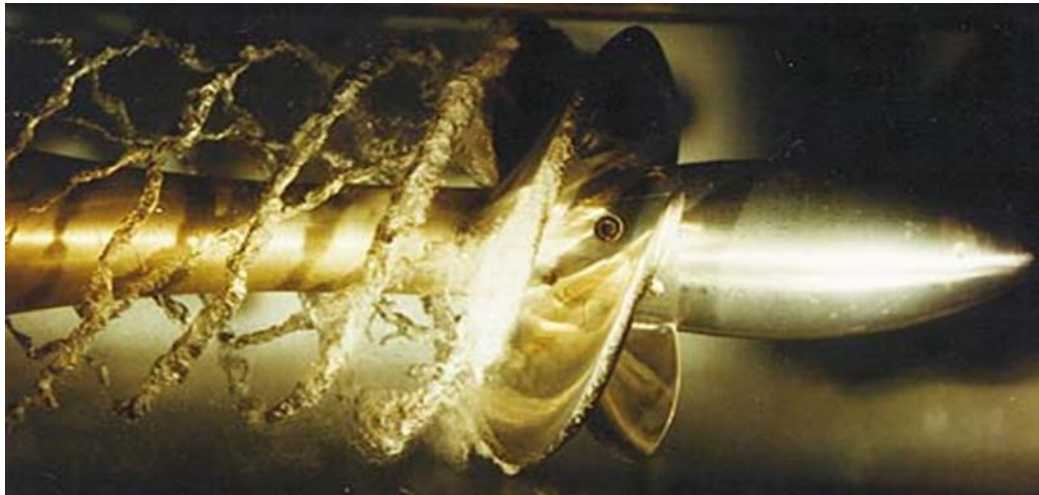
Vision très simplifiée
(souvent : coalescence)



L'origine de l'activité sonochimique est la cavitation acoustique.

Phénomène de cavitation décrit par Thornycroft et Barnaby en 1895:

« Abnormal vibrations of the helix of their submarine were due to large bubbles caused by the movement of the blades and that were imploding under water pressure. »



Érosion rapide des hélices de sous-marins

Cavitation hydrodynamique : formation de bulles (air + vapeur d'eau)

leur effondrement provoque de forts gradients locaux de T , p .

Activité sonochimique

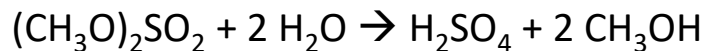
17 kHz - 1 MHz



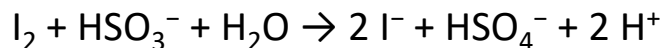
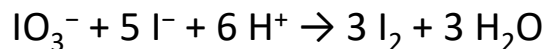
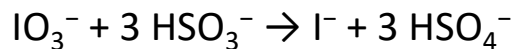
Les effets chimiques des ultrasons (US) sont connus depuis la fin des années 1920

1927 : Richards et Loomis [1] rapportent l'accélération de réactions chimiques sous US

- hydrolyse du diméthylsulfate



- réduction de l'iodate de potassium par l'acide sulfureux



1929 : Schmitt et al. [2] décrivent la sonolyse de l'eau et la formation de radicaux H et OH·



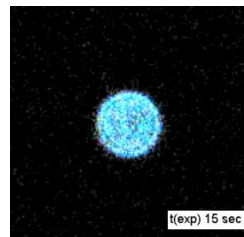
[1] W.T. Richards, A.L. Loomis, The chemical effects of high frequency sound waves. I. A preliminary survey, J. Am. Chem. Soc., 49 (1927) 3086-3100.

[2] F.O. Schmitt, C.H. Johnson, O. A.R., Oxidation promoted by ultrasonic radiation, J. Am. Chem. Soc., 51 (1929) 370-375.

- Marinesco et Trillat (1933) : soumise à des US, une plaque photographique se brouille
- Frenzel et Schultes (1934) observent en parallèle une faible luminescence ; c'est elle qui brouille la plaque photo
- Nombreuses mesures (PMT...) : flashes lumineux, cycliques, dépendant de la fréquence etc. Mais mesures moyennes...
- **Révolution** en 1962 (Yosioka et Omura) - 1970 (Temple) – 1990 (Gaitan et Crum) : découverte de la **SL monobulle (SBSL)**



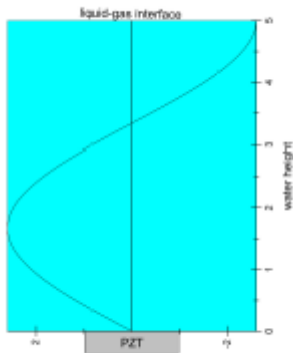
Crum, 1994



SBSL: possibilité de mesurer la dynamique, l'émission de lumière etc.

SL : au total, plus de 15 théories ont émergé, pour la plupart mises en défaut aujourd'hui.

- Éviter la cavitation « naturelle » : se placer **sous le seuil de cavitation**
→ dégazer la solution
- Introduire et stabiliser une bulle
→ créer un piège à bulle : une **onde stationnaire**



$$h = \frac{(2n+1)\lambda}{4}$$

$$\lambda = \frac{c}{f}$$

c vitesse du son, dans l'eau à 20°C $c=1480 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$

f fréquence des US

A 20 kHz : $\lambda=7,4 \text{ cm}$

A 300 kHz : $\lambda=4,9 \text{ mm}$

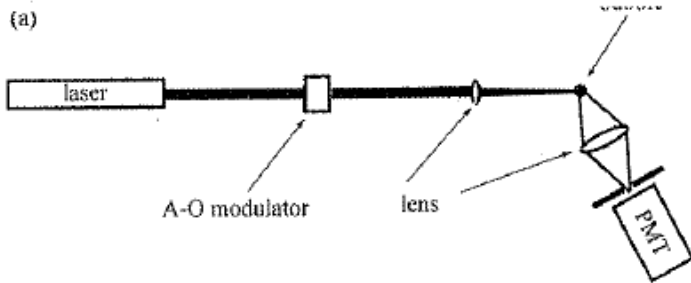
En contrôlant la quantité de gaz dissous et la pression acoustique, il est possible de stabiliser une bulle unique pendant des heures.



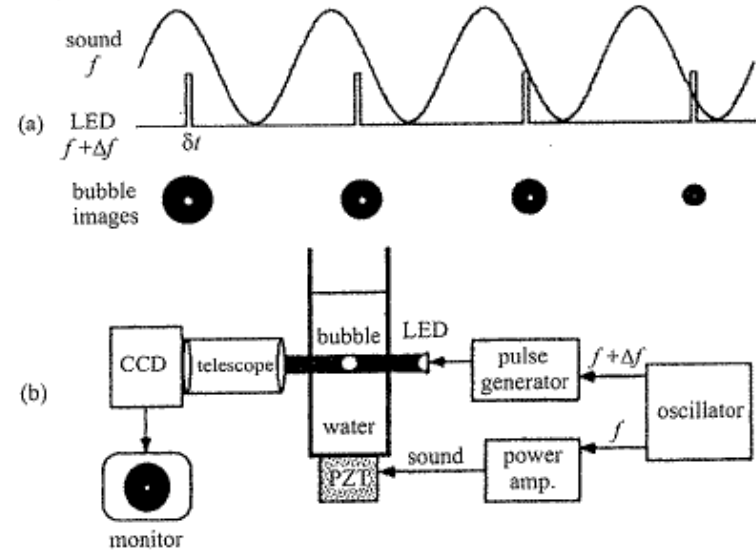
Dynamique et taille des bulles de cavitation

Mesure sur une bulle unique

Par diffusion de la lumière

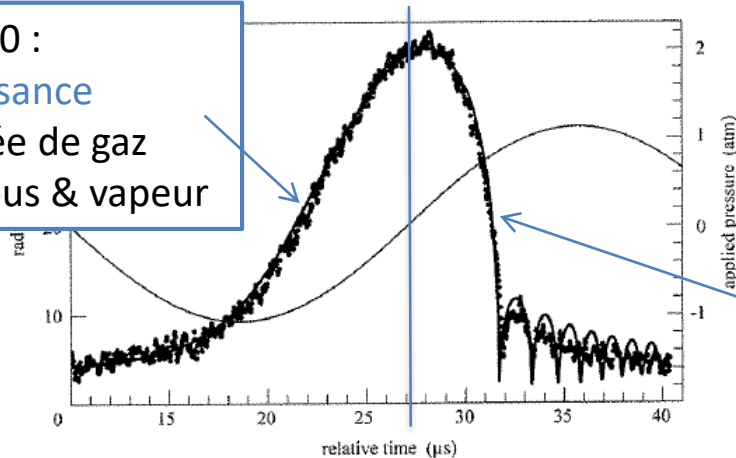


Ou par imagerie directe de la bulle



Dans les limites de l'optique géométrique, l'intensité de la lumière diffusée est $\propto r^2$

$p_{ac} < 0$:
croissance
Entrée de gaz
dissous & vapeur



$p_{ac} > 0$:
effondrement violent

Figure 3.16 Diagram of (a) the experimental principle and (b) the experimental apparatus. (Tian et al. (1996).)

Pression dans une bulle



$$p_{in} = p_{gaz} + p_{vapeur}$$

Bulle immobile :

$$p_{in} = p_{liq} + \frac{2\sigma}{R}$$

Pression dans la bulle

Pression du liquide à l'interface de la bulle

Pression de Laplace

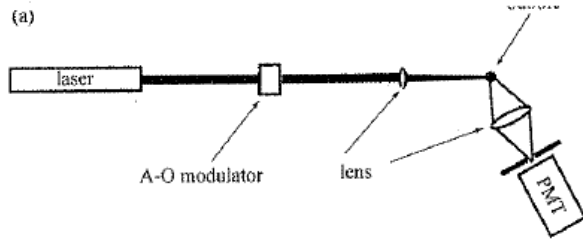
σ : tension de surface
 R : rayon de la bulle

Interface de la bulle en mouvement :

$$p_{in} = p_{liq} + \frac{2\sigma}{R} + \frac{4\mu\dot{R}}{R}$$

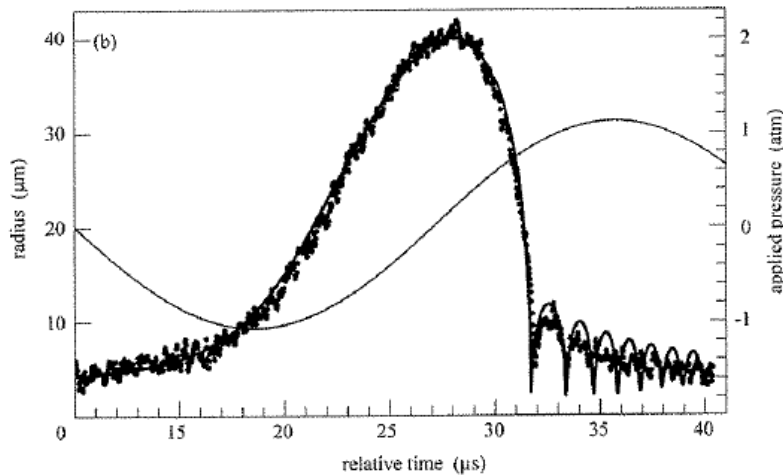
Effet de la viscosité du fluide

Sous US : $p_{liq} = p_{hydrostatique} + p_{acoustique}$



Équation de Rayleigh-Plesset

$$R\ddot{R} + \frac{3}{2}\dot{R}^2 = \frac{1}{\rho} \left[\left(p_h - p_v + \frac{2\sigma}{R_0} \right) \left(\frac{R_0}{R} \right)^{3\gamma} - \frac{2\sigma}{R} - \frac{4\mu\dot{R}}{R} + p_v - p_h - p_a \right]$$



ρ - densité du solvant

R - rayon de la bulle

p_h - pression hydrostatique

p_a - pression acoustique

p_v - pression de vapeur

$$\gamma = C_p / C_v$$

σ - tension de surface

Figure 3.12 (a) Light-scattering technique for measuring the radial oscillations of a sonoluminescence bubble. (b) Instantaneous scattered intensity collected from a pulsating bubble. In the geometrical optics limit, the scattered intensity is proportional to the square of the bubble radius. The normalized drive pressure is shown as well. The data (non-averaged) fit nicely with the Keller-Miksis nonlinear bubble-dynamics equation (Keller and Miksis (1980)). Reproduced with permission from Matula (1999) *Phil Trans Roy Soc Lond A* 357, 225.

Équation améliorée pour prendre en compte compressibilité du fluide...: équation de Keller-Miksis
Et autres développements ultérieurs

Distribution en taille des bulles



H₂O, air

Calcul

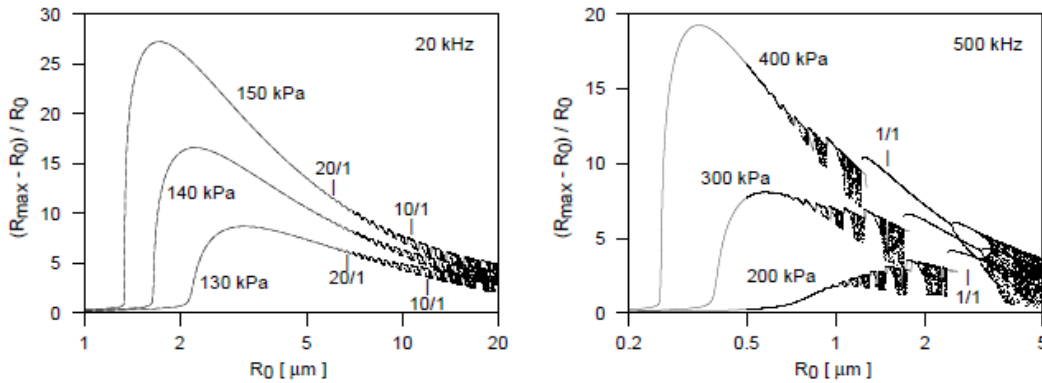
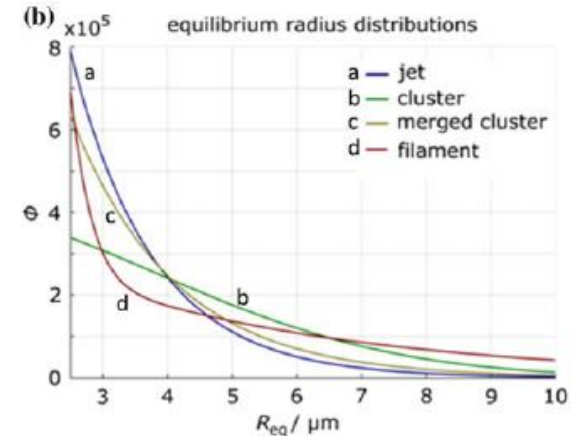


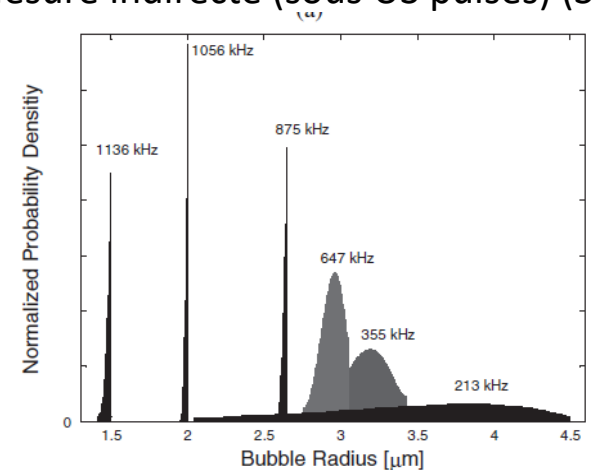
Figure 4. Bubble response at driving frequencies of 20 kHz (left) and 500 kHz (right). The normalized maximum bubble radius during one driving period is plotted vs the equilibrium radius for different driving pressures. If higher-periodic or chaotic solutions occur, more than one point is visible. Certain resonances are indicated by numbers (from Ref. [17]).

**De $< 1 \mu\text{m}$ à $\approx 10 \mu\text{m}$
Augmentation de la fréquence US :
diminution de la taille des bulles**

Mesure directe (25 kHz)



Mesure indirecte (sous US pulsés) (SCL)



Reuter et al, Ultrason Sonochem, 2018
Brotchie, Grieser, Ashokkumar, Phys Rev Lett, 102, 084302 (2009)

[17] W. Lauterborn and R. Mettin, 'Nonlinear bubble dynamics: response curves and more', in *Sonochemistry and Sonoluminescence*, edited by L. A. Crum, T. J. Mason, J. L. Reisse, and K. S. Suslick (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1999).

Formation d'un « point chaud »



Hypothèse usuelle : chauffage quasi-adiabatique du contenu des bulles lors de leur effondrement

$$T_{max} = T_0 \frac{(p_h + p_a)(\gamma - 1)}{p_0} = T_0 \left(\frac{V_{max}}{V_0} \right)^{\gamma-1}$$

$$p_{max} = p_0 \left(\frac{(p_h + p_a)(\gamma - 1)}{p_0} \right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} = p_0 \left(\frac{V_{max}}{V_0} \right)^{\gamma}$$

Ex : bulle d'azote dans l'eau à T_{amb} , p_{atm}

$$T_{max} = 4200 \text{ K}$$

$$P_{max} = 975 \text{ atm}$$

$\gamma = C_p/C_v$, p_0 pression initiale dans la bulle, T_0 température initiale dans la bulle, $p_h + p_a$ pression ressentie, V_{max} (V_0) volume maximal (d'équilibre) de la bulle

Gaz rare : $\gamma = 5/3$

Gaz diatomique : $\gamma = 7/5$

+ excitations & réactions chimiques

→ **T, p plus élevées pour les gaz rares**

Dans ce modèle, plus R_{max} est élevé, plus T_{max} est élevée.

Plus grande concentration de l'énergie à basse fréquence US ? Pas si simple.

- Interaction entre les bulles
- Déformation
- Injection de gouttelettes de liquide
- Coalescence
- Fragmentation

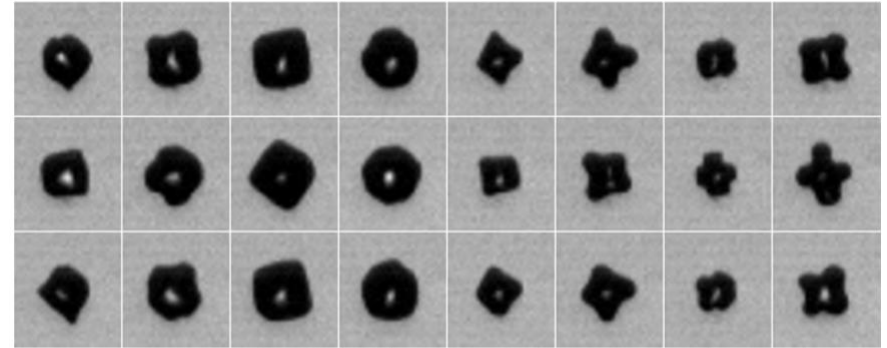
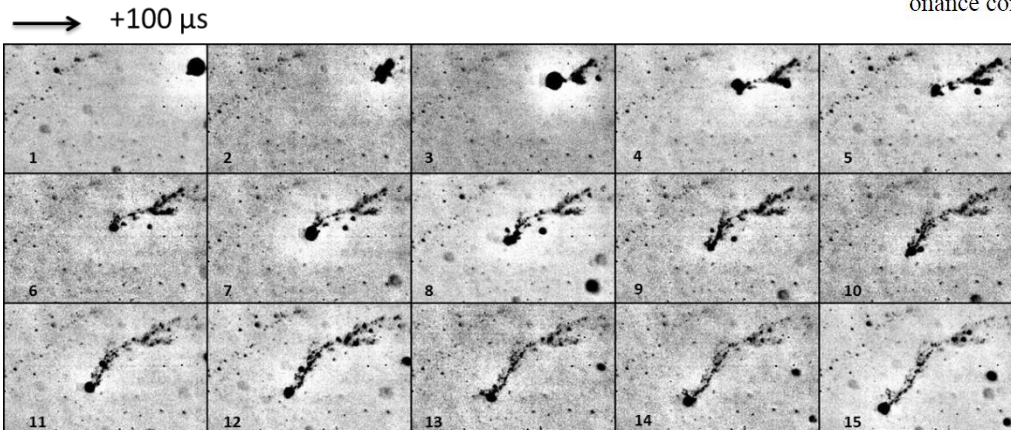


Fig. 1.7: Surface modes of a bubble moderately driven at 18 kHz in partly degassed water. Frames from left to right and top row to bottom row, frame height is about 500 μm , and the mean bubble radius is about 110 μm . Interframe time is 6.7 μs , and roughly the 8 frames of a row correspond to one acoustic driving period. Clearly modal oscillations of $n=4$ are visible with some addition of $n=3$, and the bubble size indeed falls close to the resonance condition for the 4th mode stated in the text (image C. Cairós and A. Troia).



Vidéo : 3 M NaCl, 90 kHz (12 W, Ar 46 mL/min)

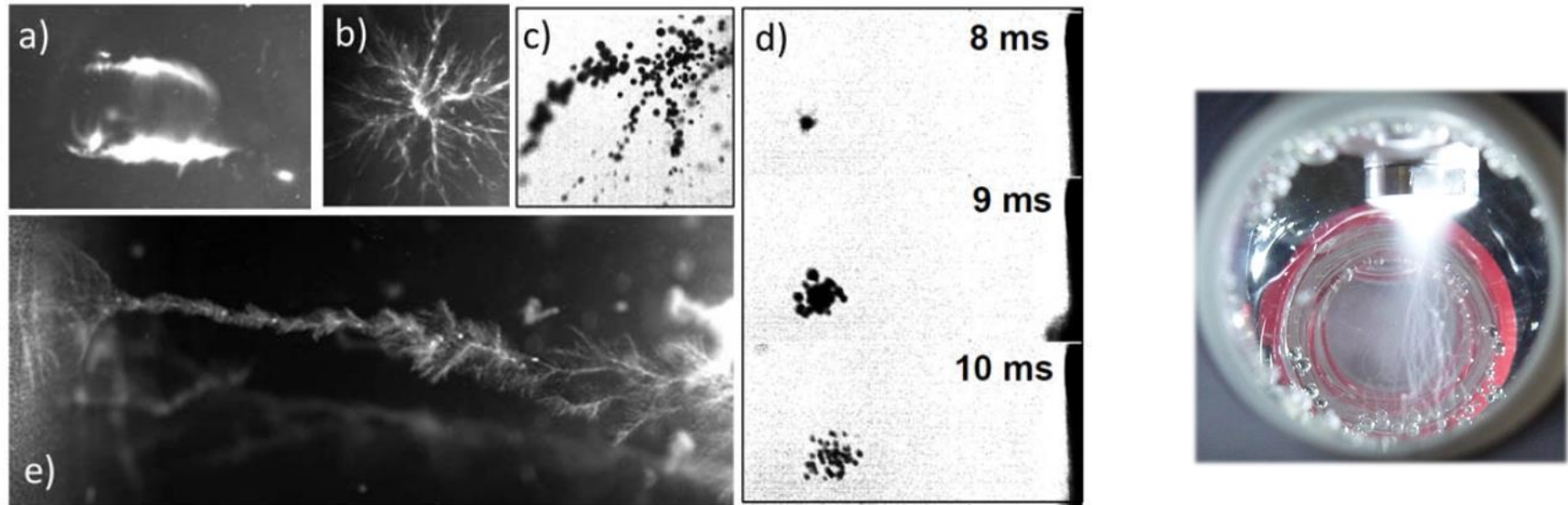
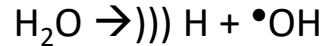


Fig. 1.13: Different typical bubble structures as found in ultrasonic cavitating systems. a) Double layer around the nodal plane of a horizontal standing wave field. b) Filament at the focus of a cylindrical standing wave field. c) Detail of a filament. d) Small bubble cluster at different phases of bubble oscillation: nearly collapsed at 8 ms, expanded at 9 ms, intermediate bubble sizes at 10 ms. e) Flare structure near a submerged transducer [Images a), b) and e) from [70], © Research Signpost 2005. Images c) and d) from [14], © Universitätsverlag Göttingen 2007].

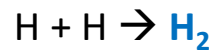
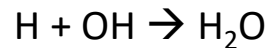


Activité sonochimique et Sonoluminescence

Génération de **radicaux** dans le plasma sonochimique :

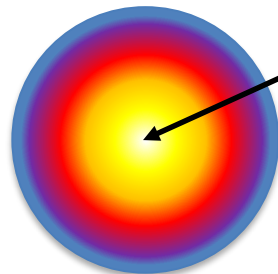


Puis recombinaison :



} Base de l'activité sonochimique en solutions aqueuses

3 zones de réactivité sonochimique :



Cœur très chaud de la bulle, plasma
(milliers de degrés et centaines de bars)
($< 1 \mu\text{m}$, 100 ps)

Interface surchauffée solution-bulle
(centaines de degrés)

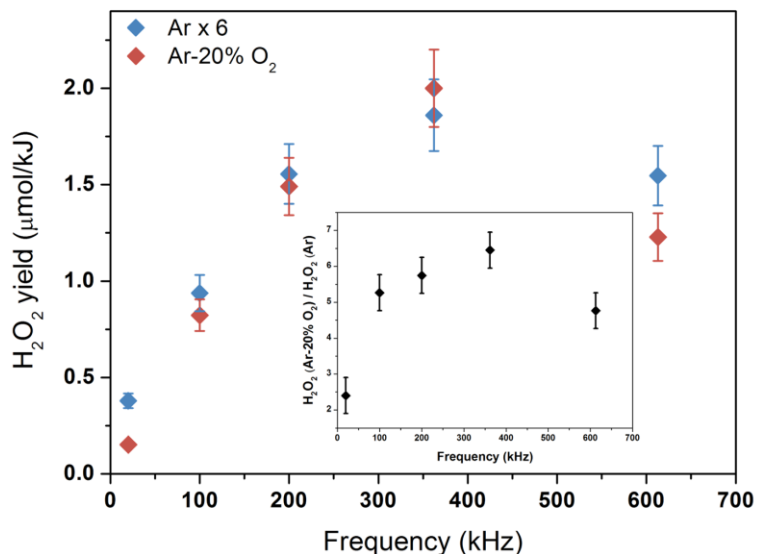
Volume de la solution

Ar vs. Ar/O₂ : effet de la fréquence US

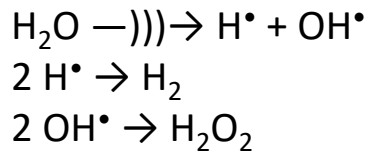


SCL du luminol à différentes fréquences US

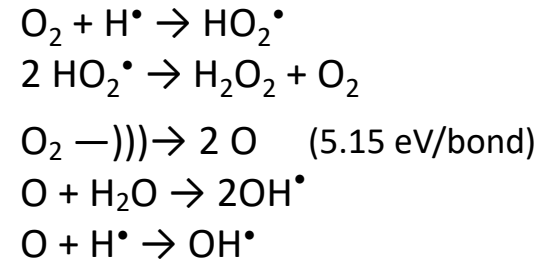
	20 kHz	100 kHz	362 kHz
Ar			
Ar-20%O ₂			



Sous Ar :



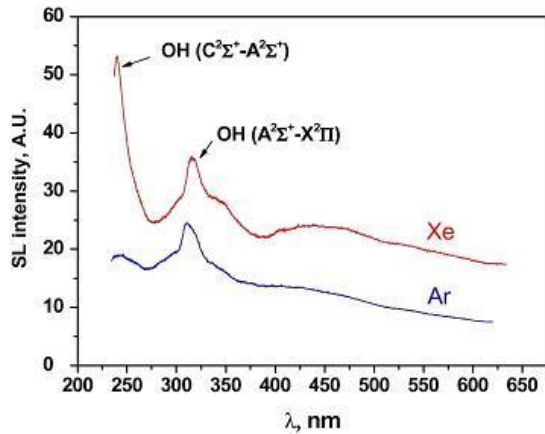
En présence d'O₂ :



Augmentation du rendement en H₂O₂ plus élevée à HF car dissociation de O₂.

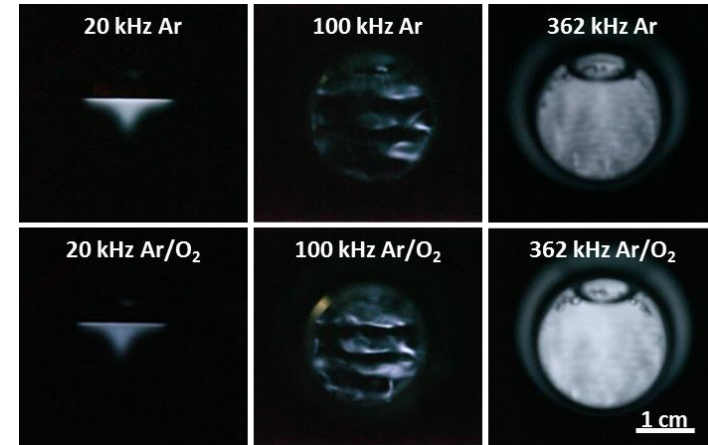


Mesure du rayonnement émis par le plasma sonochimique
 → conditions atteintes dans les bulles
 Mais : **très peu intense** dans l'eau



Continuum + émissions
 d'espèces électroniquement
 excitées

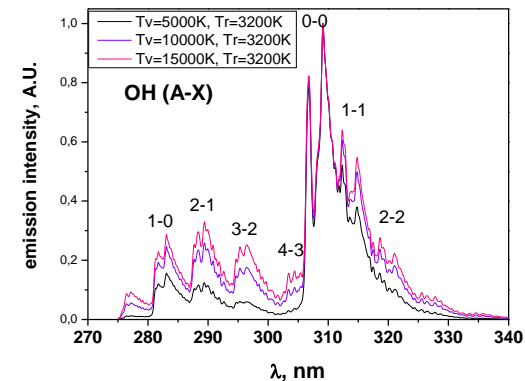
Indication sur espèces formées
 & mécanismes réactionnels



Moyenne spatiale et temporelle

Longueur d'onde dans l'eau :
 4,1 mm à 362 kHz

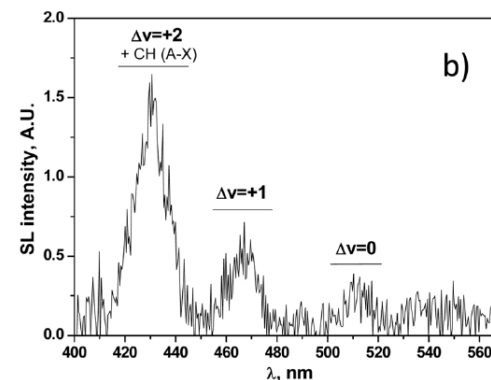
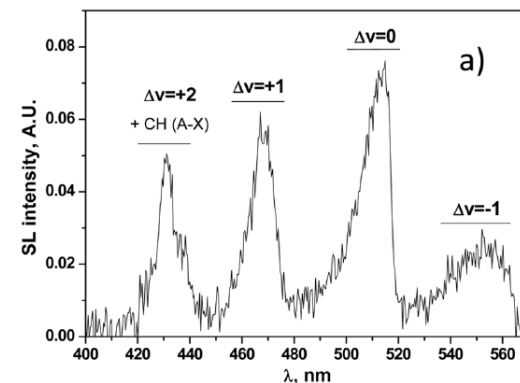
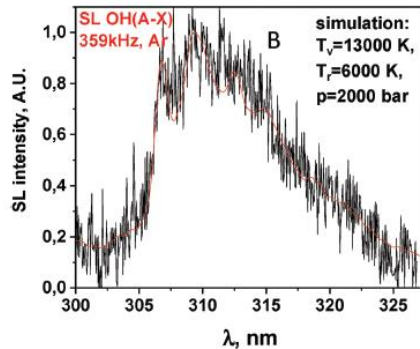
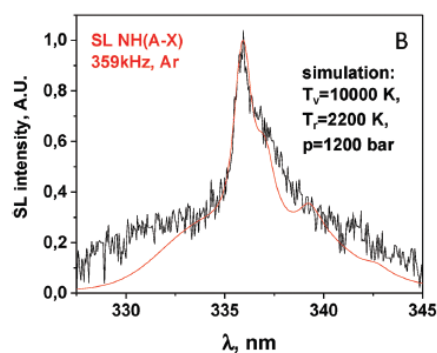
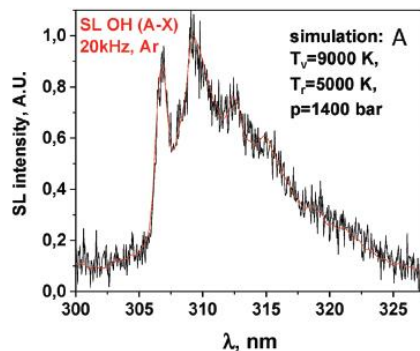
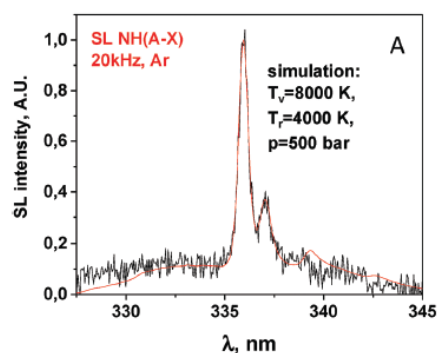
Mesure d'un spectre 10-600 s
 Durée de vie du plasma < 1 μs
 Période US : 50 μs à 20 kHz, 2,8 μs à 362 kHz



T_v estimées (Specair) HF > BF

Fort élargissement des émissions à HF (effet Stark)

Spectres moins informatifs que souhaité



t-BuOH aq, 20 kHz 0,1M Ar (a) &
362 kHz $8,5 \cdot 10^{-4}$ M Ar (b)

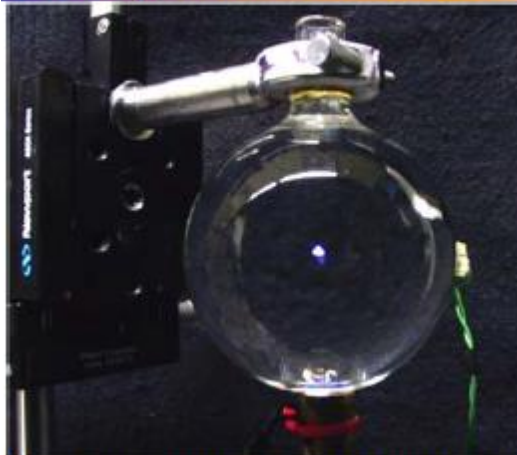
Fig. 5: Molecular emission of OH ($A^2\Sigma^+-X^2\Pi$) and NH ($A^3\Pi-X^3\Sigma^-$) in SL spectra of 0.1 M ammonia solutions sonicated under Ar at 20 kHz and 359 kHz, and their simulations with Specair

Systèmes exotiques riches d'informations Mais éloignés des applications

Pression de vapeur = celle de l'eau; très faible
 H_2SO_4 95 wt % : $2 \cdot 10^{-3}$ mbar

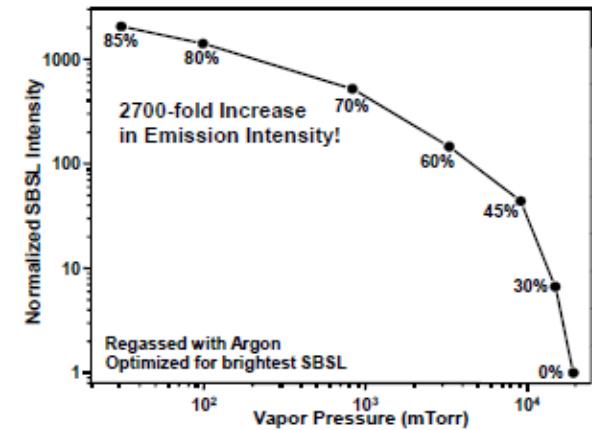
⇒ Contenu de la bulle = gaz dissous
(gaz rare : monoatomique)

⇒ Concentration de l'énergie plus efficace

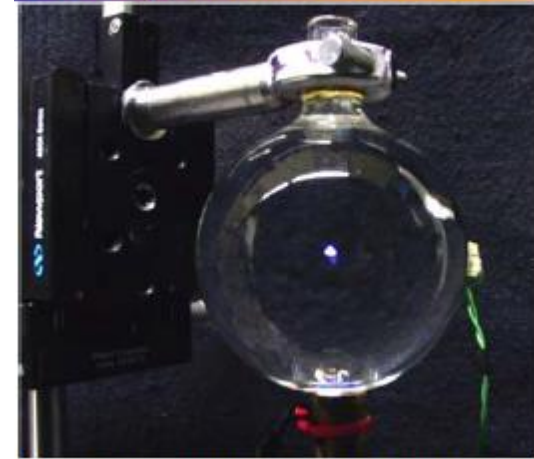
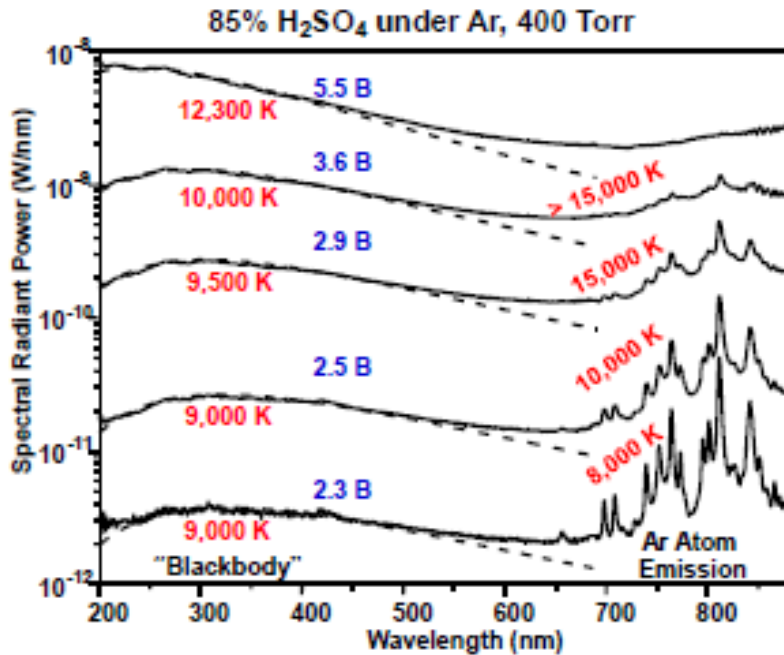


SBSL dans H_2SO_4 : visible dans une pièce éclairée (labo Suslick)

Intensité de SBSL dans H_3PO_4



- SL extrêmement intense
- Contenu des bulles différent : pas de molécules d'eau / polyatomiques



Lignes de l'Ar visibles, contrairement à SL dans l'eau

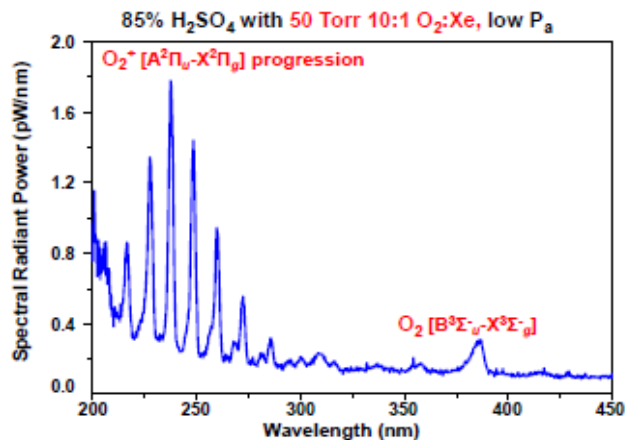
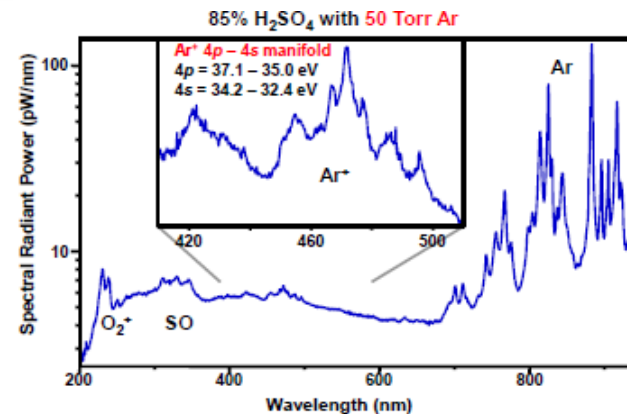
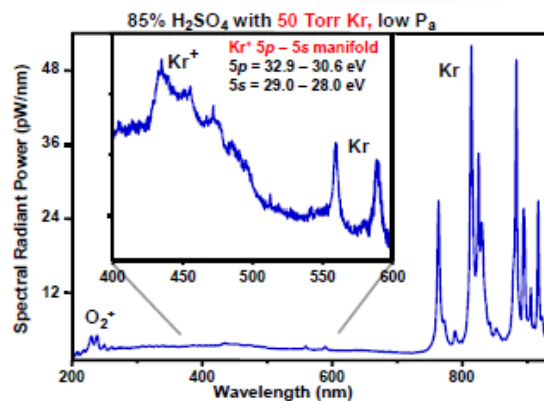
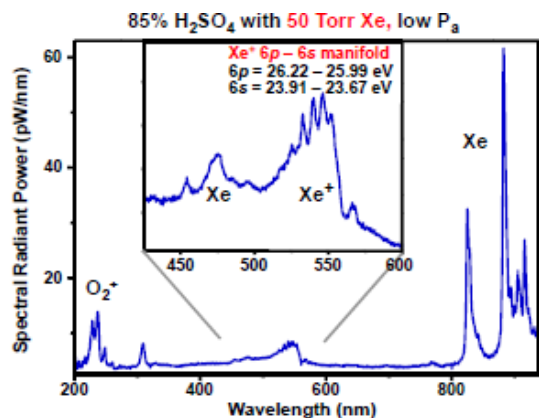
- Conditions plus extrêmes
- Pas (peu) d'eau \Rightarrow pas de désexcitation non radiative

Température correspondant à l'émission de l'Ar :

de 8000 K à > 15000 K (p_{ac} de 2,3 à 5,5 bar)

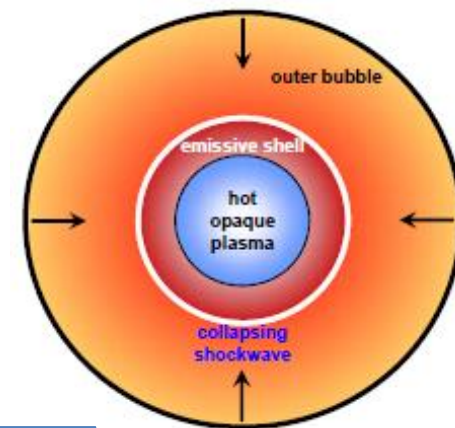
Émissions d'ions

SBSL, 85% H₂SO₄, 67 mbar Ar / Kr / Xe



Niveaux émetteurs très hauts en énergie $\gg \gg T_{Ar}$

O₂⁺ ne peut pas être généré thermiquement (en général : par impact électronique 50-100 eV)

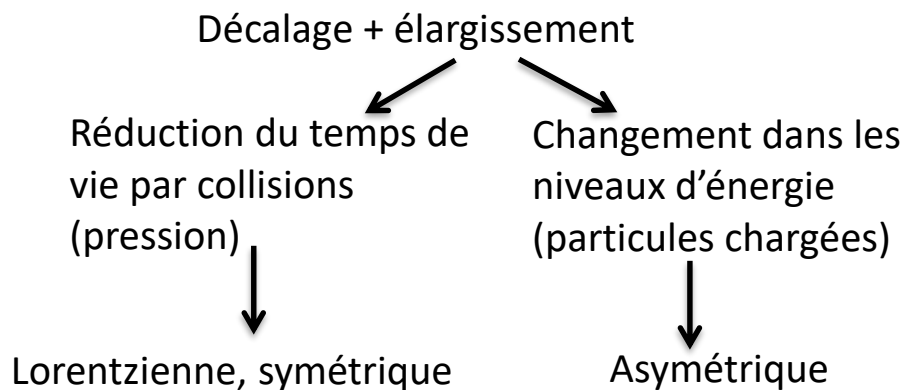
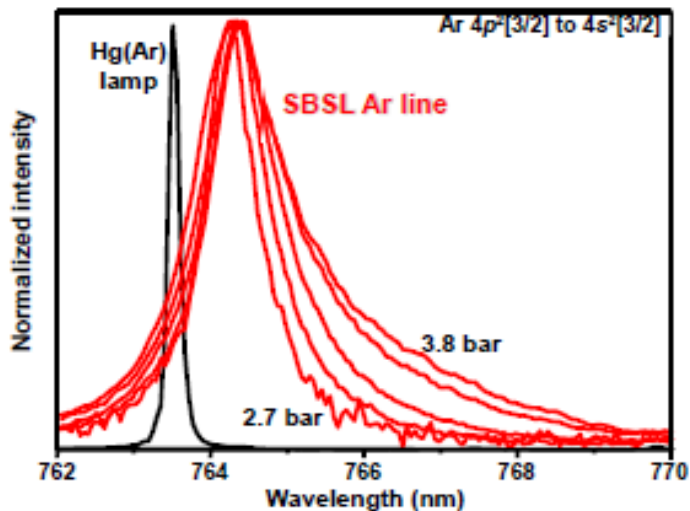


Emissions d'ions extrêmement rares en SL

Asymétrie des lignes d'Ar et caractérisation du plasma



SBSL, H₂SO₄, Ar



P_a (bar)	Obs. T_{Ar} (K)	Obs. Ion Broadening parameter, A	Calc. N_e (cm ⁻³)	Degree of Ionization, α
2.7	7,000	0.093	4×10^{17}	3×10^{-4}
3.0	10,000	0.10	1×10^{18}	8×10^{-4}
3.3	13,000	0.20	2×10^{19}	0.02
3.6	15,000	0.45	5×10^{20}	0.4
3.8	16,000	0.69	4×10^{21}	3

Degree of ionization = avg. charge of Ar in the SL Plasma.

Ionization energies of Ar: Ar⁺ 15.8, Ar²⁺ 27.6, Ar³⁺ 40.7 eV

Total Energy required for Ar → Ar³⁺ + 3e⁻ is 84 eV.
(i.e., ~10⁶ K if thermal).

SBSL, H₂SO₄, Ar

Densités électroniques de 10¹⁷ à 10²¹
degré d'ionisation de 3.10⁻⁴ à 3 !

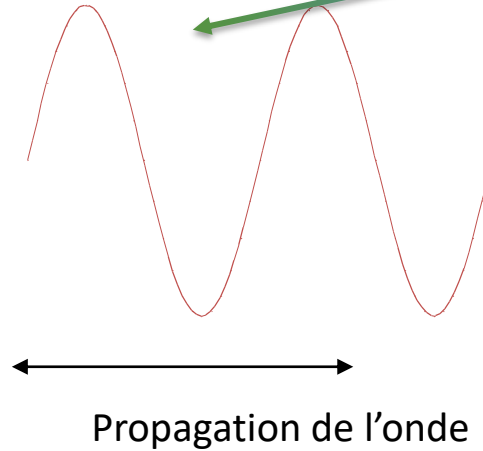
En SL :

pas d'émission de H α
très rarement émission du gaz (Ar, Xe) / d'ions
caractérisation limitée



Comment générer la cavitation acoustique ?

Production
d'une onde
mécanique



Liquide +
gaz dissous

Efficacité dépend du transducteur, du réacteur et de leur couplage

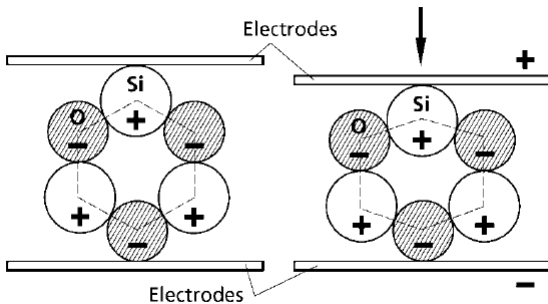
- Quelle que soit l'application
 - Générer l'onde la plus puissante possible
 - Contrôler le système
 - Ne pas abîmer le système
 - Maximiser le rapport énergétique

- Différentes possibilités

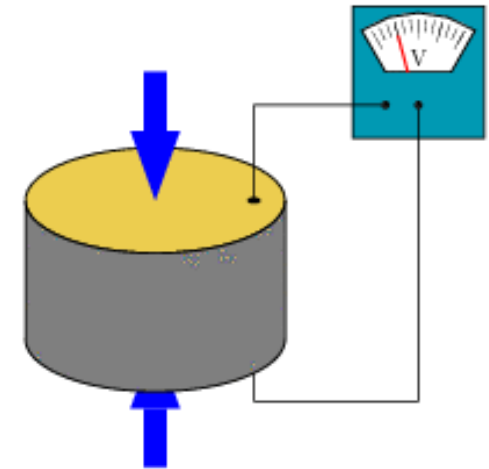
- Mécanique (ex. mouvement de l'air dans un sifflet) ou vibration d'une membrane (CMUT capacity micromachined ultrasonic transducer)
- Electrique (magnétostrictif, électrostrictif, piezoelectrique)

- Les plus communs = les **transducteurs piezoélectriques**

- **Matériaux polarisés sous une contrainte mécanique**
- **Et se déformant sous l'action d'un champ électrique**
- Ex. quartz, titanates, zirconates



Action mécanique → déplacement du barycentre des charges + et - → dipole dans chaque cellule cristalline



- Relation tension - déplacement :

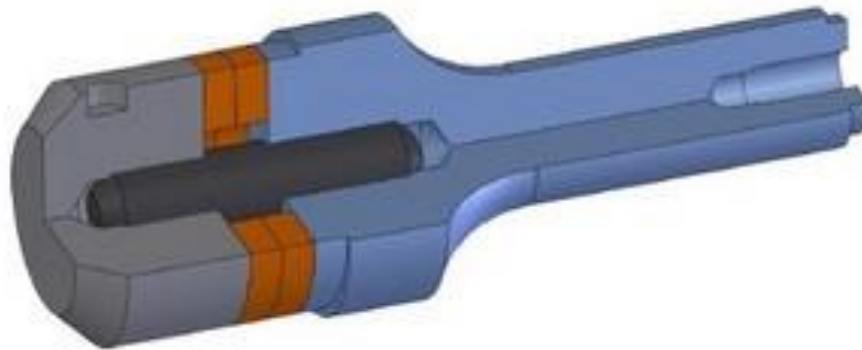
$$\Delta e = d33 \times V$$

e.g. $\Delta e = 0,5 \mu\text{m}$ pour 1000 V et $d33 = 500 \cdot 10^{-12} \text{ m/V}$ (d33 mode longitudinal)

- Empilement de céramiques pour obtenir un déplacement de plusieurs dizaines de μm
- Sinusoïde → vibration

- A BASSE FREQUENCE < 120 kHz

- Système constitué d'un transducteur (empilement de céramiques), d'une sonotrode (transmission de l'onde dans le medium) et d'un booster (amplification)
- Système doit être accordé (transducteur – booster – sonotrode – réacteur)

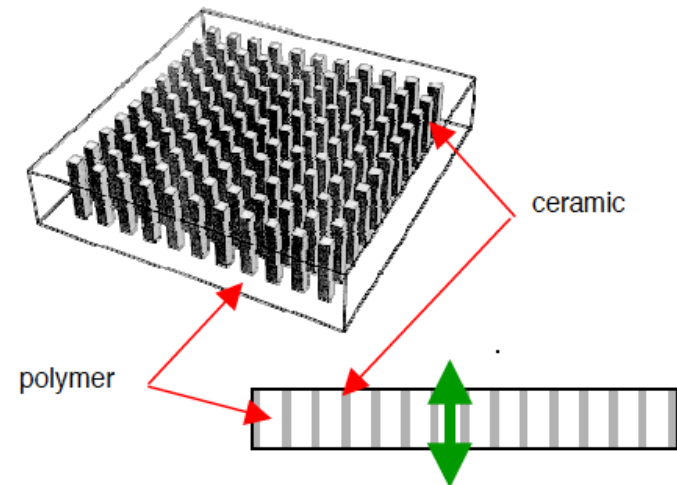
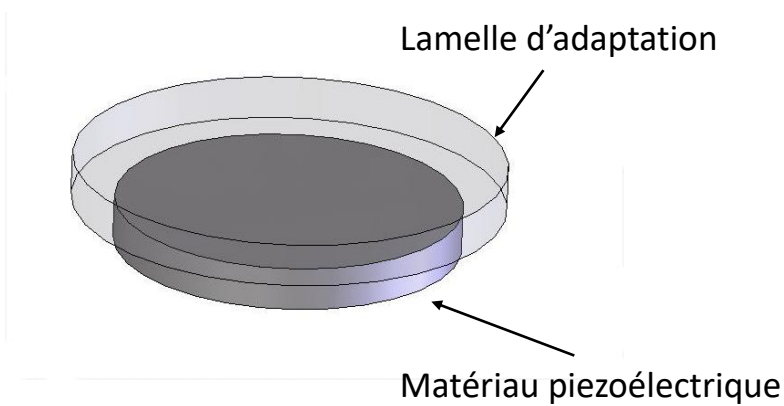


- SPECIFIQUE AUX BASSES FREQUENCES

- Faible sensibilité aux variations du système global
- Diffraction de l'onde au bout de l'émetteur (diamètre de la sonotrode < longueur d'onde dans l'eau – 7,5 cm at 20 kHz)
- Sensibilité aux modifications de longueur (ex. par érosion) : système qui doit être adaptable

- A HAUTE FREQUENCE > 200 kHz

- Système constitué d'un unique composant (l'épaisseur décroît avec la fréquence) ou d'un composite (céramique & résine)



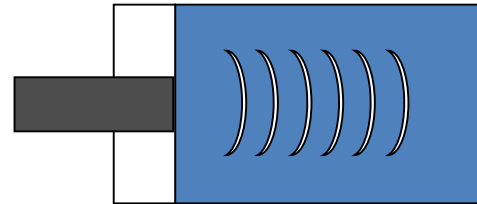
- SPECIFIQUE AUX HAUTES FREQUENCES

- Grande sensibilité à l'ensemble (impédance globale), attention aux réflexions
- Diamètre de la sonotrode > longueur d'onde dans l'eau (3,5 mm à 500 kHz)
- La diminution de l'épaisseur engendre des problèmes de dispersion de la chaleur → rapport puissance/surface bas

Fonction de l'application

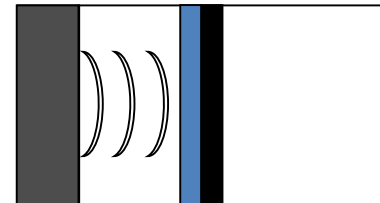
- Réaction homogène

- W/cm^2 ou W/cm^3
- Coût par unité de volume élevé



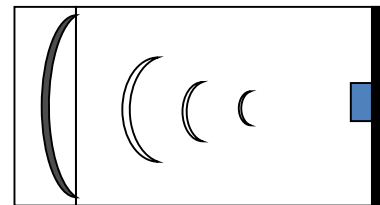
- Réaction hétérogène

- W/cm^2 ou W/cm^3
- Volume réduit



- Sonoréacteurs HIFU

- W/cm^2 ou W/cm^3
- Volume traité drastiquement réduit



Gamme de fréquences



- Du bac à US aux systèmes de haute puissance
- De 20 kHz à 4 MHz
- Transducteurs plans ou concaves (HIFU)

De 20 kHz à 100 kHz

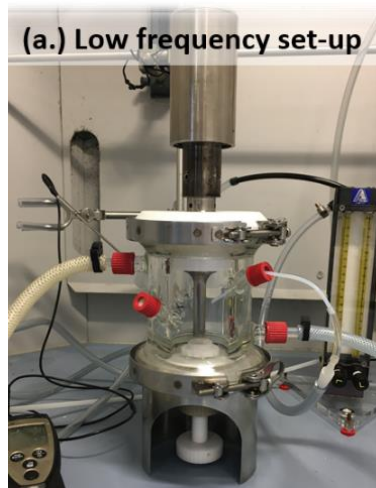
$$0 < I_{ac} < 500 \text{ W.cm}^{-2}$$

1/100



De 200 kHz to 4 MHz

$$0 < I_{ac} < 5 \text{ W.cm}^{-2}$$



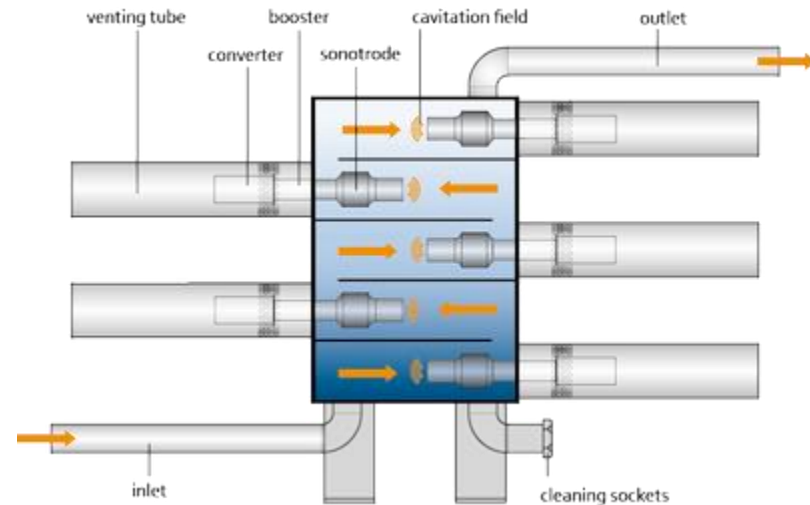
Imasonic Company,
Besançon - France



Hielscher
20 kHz, 500 W à 16 kW
Possible de combiner des unités
en clusters
Par ex. un cluster de 6xUIP10000
(60 kW) peut être utilisé pour
traiter jusqu'à 50 m³ de biodiesel
par heure.



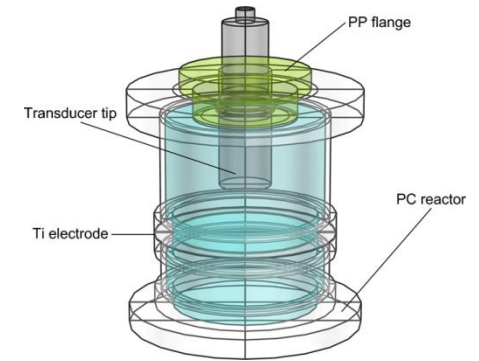
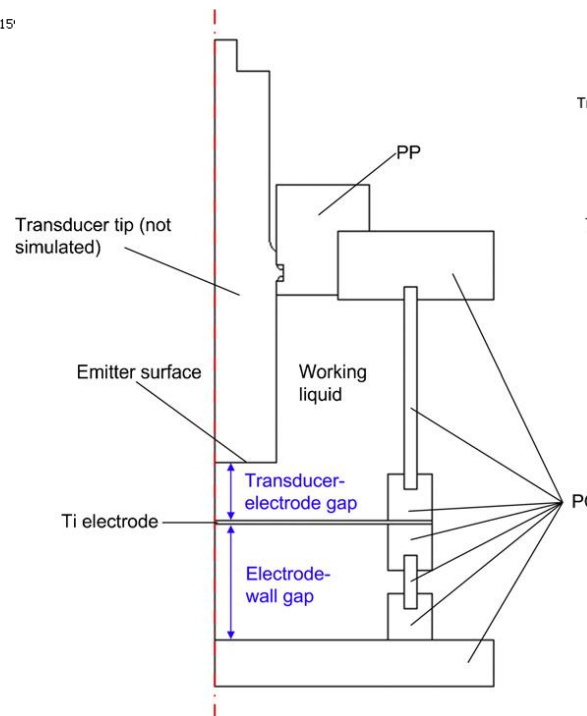
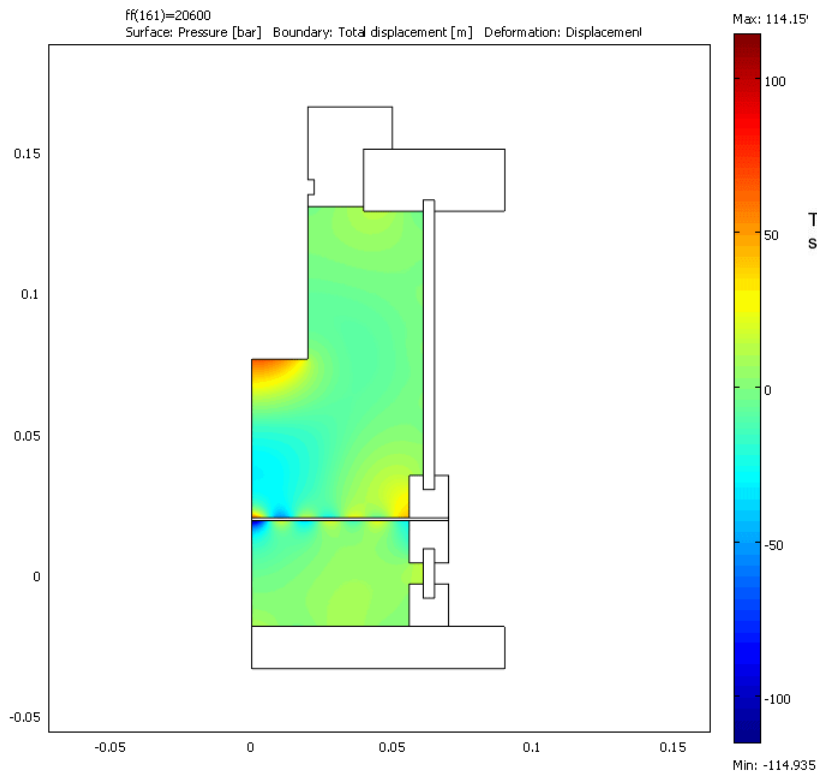
Athena technology
20 kHz, 1 W
0 – 100 L/h





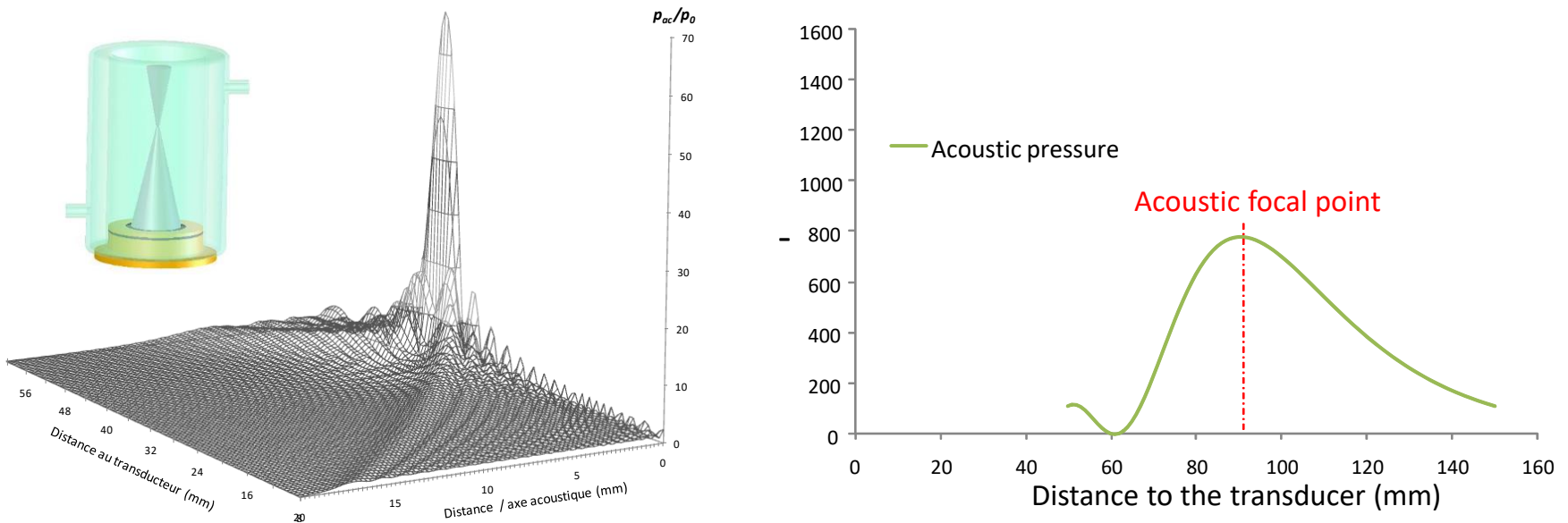
Quelques méthodes de caractérisation des réacteurs sonochimiques

Distribution de la pression acoustique dans un sonoréacteur à basse fréquence



Facile... en l'absence de bulles
Ok avec hypothèses simplificatrices (taille et répartition homogènes)
Réalité plus complexe

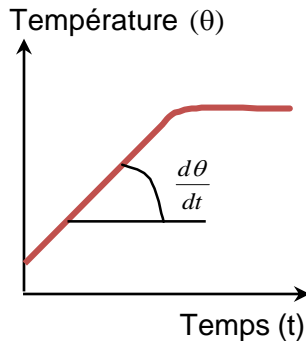
Distribution de la pression acoustique dans un sonoréacteur focalisé à très haute fréquence, High Frequency Focused Ultrasound



- Pic de pression à la focale acoustique
- Pression élevée sur les bords du cône de propagation
- Annulation de la pression (ondes destructives) en un point de l'axe de propagation

Chaque sonoréacteur a son rendement propre : la puissance électrique consommée n'est pas un paramètre permettant des mesures reproductibles

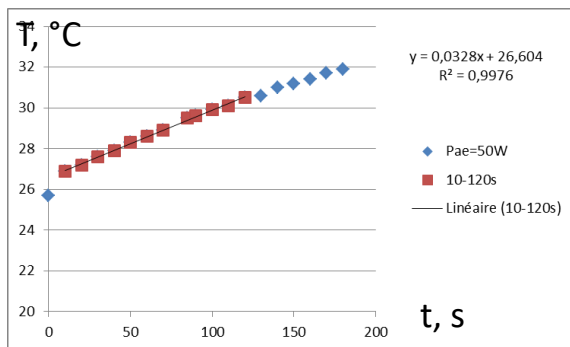
- **Hyp. : toute la puissance acoustique absorbée l'est sous forme de chaleur**



Système considéré comme **adiabatique** dans les premiers instants

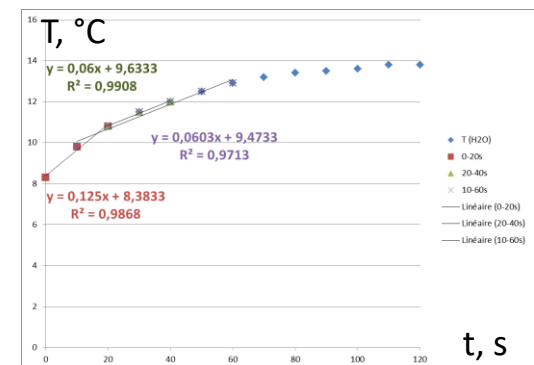
$$P_{ac} = m C_p \frac{d\theta}{dt}$$

P_{ac} : puissance acoustique absorbée
 m : masse de liquide soumis aux US
 C_p : capacité calorifique



Réacteur en verre de 200 mL

Durée des premiers instants ?
 Linéarité ? Dépendent du réacteur (volume, matériau etc.)

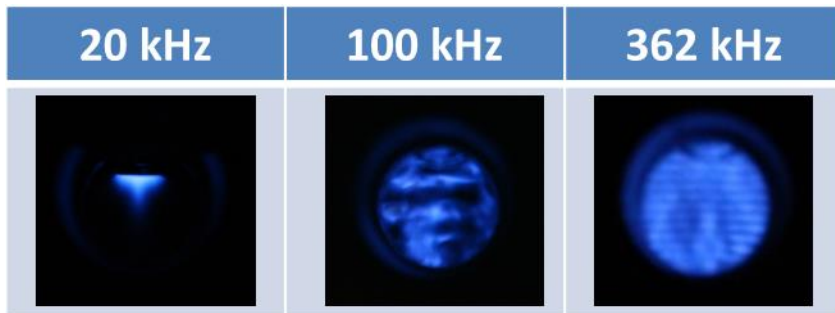
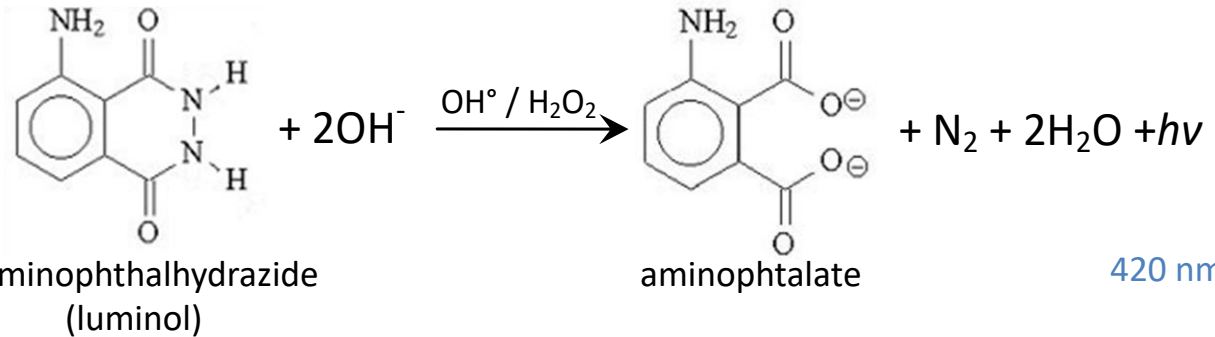


Réacteur en inox de 32 mL

Visualisation de l'activité sonochimique : sonochimiluminescence

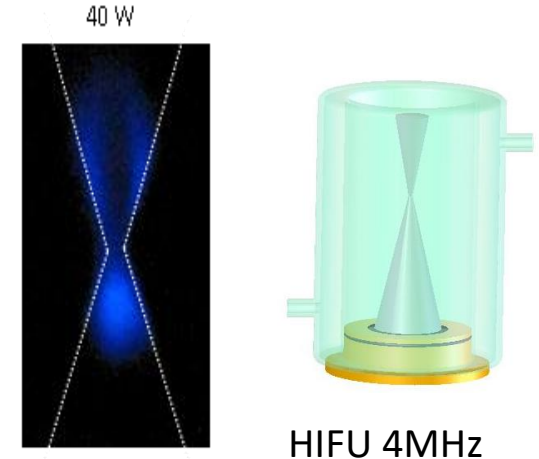


Oxydation du **luminol** par les **radicaux OH** et émission de photons



Zone active très localisée à 20 kHz, dans tout le réacteur à haute fréquence

Visualisation simple et claire. Attention à la quantification !



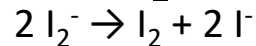
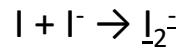
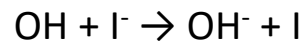
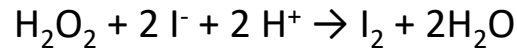
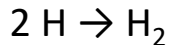
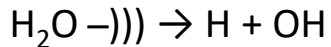
HIFU: essentiellement dans zone pré-focale

Quantification de l'activité chimique : dosimétrie



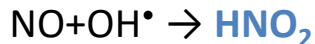
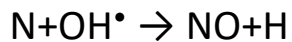
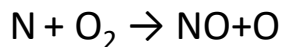
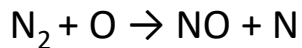
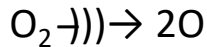
Historiquement, la dissociation des molécules d'eau sous US a été mise en évidence par l'oxydation des ions iodures

→ **méthode iodométrique** souvent utilisée pour quantifier l'activité sonochimique



Ce schéma réactionnel n'est **valable que pour l'eau saturée avec un gaz rare.**

Pas en présence d'air ! Formation d'acide nitreux qui oxyde les ions iodures



Réaction parasite avec O_2 aussi : $2 \text{H}^+ + 2 \text{I}^- + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$

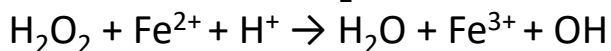
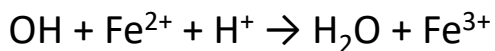
Possible utiliser cette méthode dans des conditions bien contrôlées (catalyseur).

Quantification de l'activité chimique : dosimétrie



Dosimétrie de Fricke

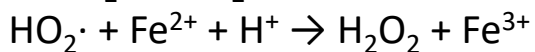
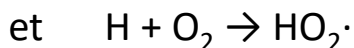
basée sur l'oxydation de Fe(II)



Mesure de l'absorbance de Fe^{3+} à 304 nm

Mais : **méthode non sélective**

Fe^{2+} est également oxydé par l'acide nitreux



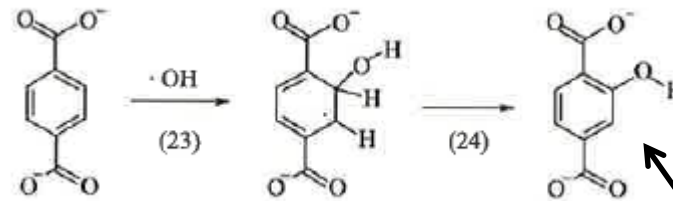
→ mêmes défauts que la dosimétrie KI

Quantification de l'activité chimique : dosimétrie



Dosimétrie téréphthalate :

L'acide téréphthalique **réagit spécifiquement avec les radicaux OH**, pour donner l'acide 2-hydroxytéréphthalique



Fluorescent

($\lambda_{\text{excitation}} = 315 \text{ nm}$,

$\lambda_{\text{émission}} = 425 \text{ nm}$)

Haute sensibilité : $1.2 \cdot 10^{11} \text{ molécules} \cdot \text{mL}^{-1}$

Nécessite de disposer d'un spectromètre de fluorescence

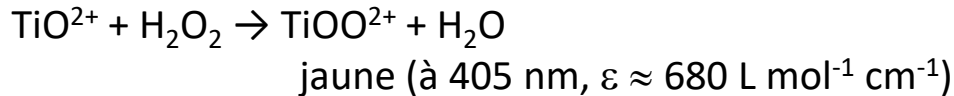
Quantification de l'activité chimique : dosimétrie



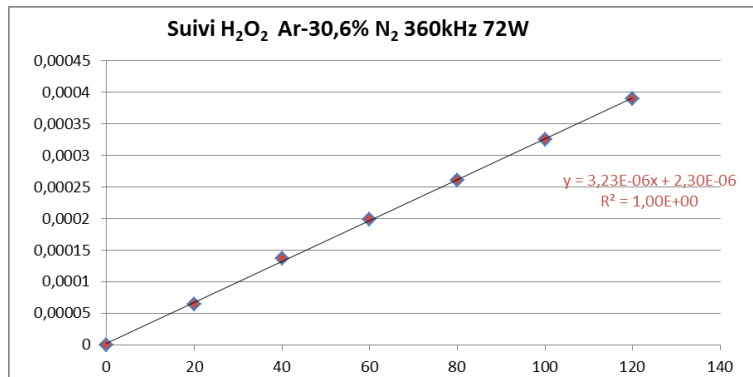
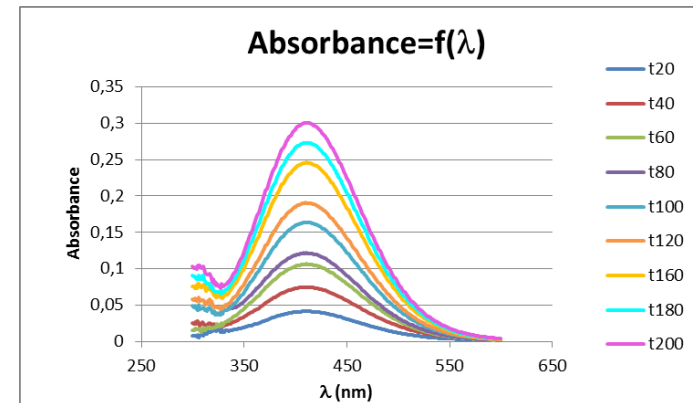
Dosimétrie au Ti(IV)

Ti(IV)OSO₄ dissous dans H₂SO₄ 1M : Ti(IV) sous la forme TiO²⁺(aq) complexé par les ions SO₄²⁻

Formation d'un complexe jaune par réaction avec H₂O₂ :



Méthode sélective et simple d'utilisation (spectrophotométrie d'absorption)

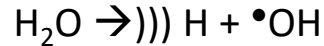


Loi cinétique d'ordre zéro (en l'absence de capteurs de OH[•] ou H₂O₂) dans une large gamme de conditions expérimentales

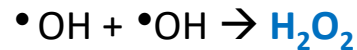
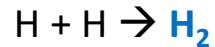
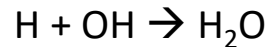


Quelques exemples d'applications

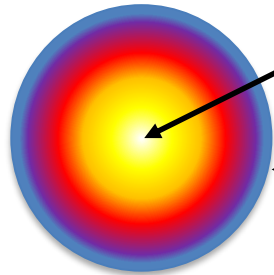
Génération de **radicaux** dans le plasma :



Puis recombinaison :



3 zones de réactivité sonochimique :



Cœur très chaud de la bulle, plasma
(milliers de degrés et centaines de bars)
($< 1 \mu\text{m}$, 100 ps)

Interface surchauffée solution-bulle
(centaines de degrés)

Volume de la solution

Ondes de choc et microjets

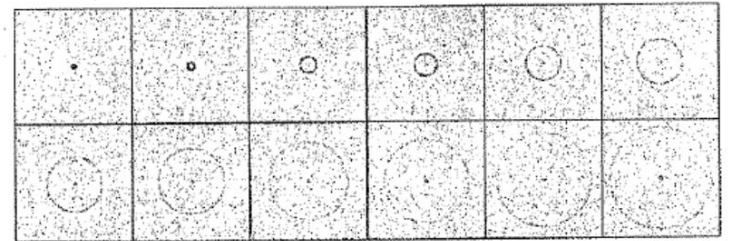
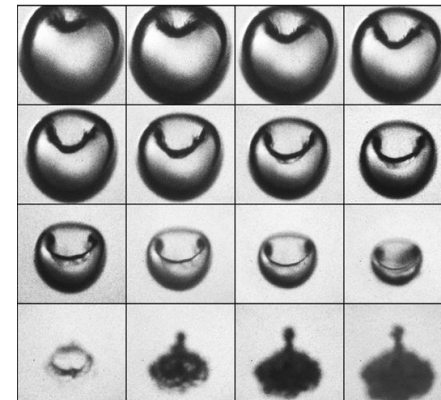


Figure 3.26 Shockwave from a trapped sonoluminescing bubble driven at 21.4 kHz and at a pressure amplitude of 132 kPa. The interframe time is 30 ns. Picture size is $160 \mu\text{m} \times 160 \mu\text{m}$. (Courtesy of R. Geisler.) (Lauterborn et al. (1999).)



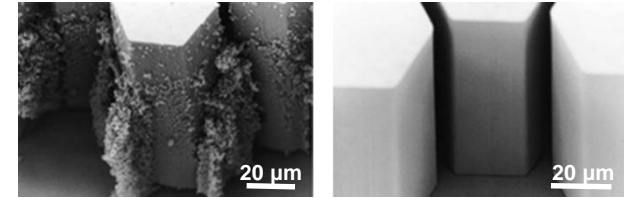
Bulle laser ($R_{\text{max}} = 1,5 \text{ mm}$)
à proximité d'une surface²

Érosion de surfaces, accélération des transferts de masse, diminution de l'épaisseur des couches de diffusion

[1] Lauterborn et al, 1999

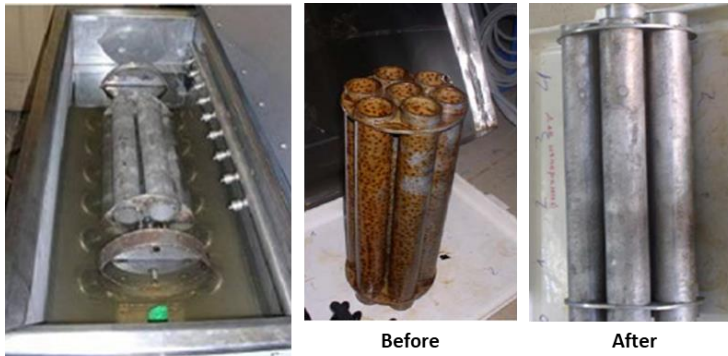
[2] Lauterborn and Kurz, *Rep. Prog. Phys* (2010)

- Avantages du nettoyage sous US
 - Moins de limitations en taille et forme des objets
 - Conditions opératoires plus douces
 - Chimie verte
 - Consommation électrique moindre

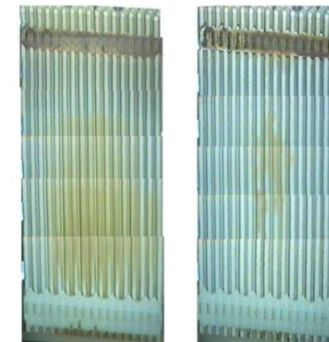


Ultrasonic (> 1 MHz) cleaning of micro-electronic component

- Ex. décontamination de surfaces dans l'industrie nucléaire
 - basse fréquence (20 - 40 kHz)



Décontamination sous US d'un assemblage de combustible utilisé de sous-marin (inox)



Nettoyage sous US d'un assemblage de combustible de réacteur nucléaire (alliage Zr)

Dégradation de polluants organiques en solutions



Matrix	Type of pollutant	Operating conditions	Results and comments	Ref
Deionized water	Levodopa	Initial conc. = 25 mg L ⁻¹ ; 240 min; 32 W; 300 mL; 20 °C; frequency = 574, 860, and 1134 kHz	Efficiency of degradation: 91 % (574 kHz); 90 % (860 kHz); 66 % (1134 kHz)	Isariebel et al. (2009)
Deionized water	Paracetamol	Initial conc. = 25 mg L ⁻¹ ; 32 W; 20 °C; 240 min ; 300 mL; frequency = 574, 860, and 1134 kHz	Efficiency of degradation: 95 % (574 kHz); 92 % (860 kHz); 67 % (1134 kHz)	Isariebel et al. (2009)
Millipore water	Diclofenac	Initial conc. = 30 µM; 108 W; 25 °C; 60 min ; 500 mL; frequency = 577, 861, and 1145 kHz	Efficiency of degradation: ~ 19 % (577 kHz), ~21 % (861 kHz), ~ 14 % (1145 kHz)	Guyer and Ince (2011)
Deionized water	Acetaminophen	Initial conc. = 5 µM; 180 W; 25 °C; 60 min; 1000 mL; frequency = 28 kHz and 1000 kHz	Efficiency of degradation: 27.1 % (28 kHz); 86.1 % (1000 kHz)	Im et al. (2013)
Deionized water	Naproxen	Initial conc. = 5 µM; 180 W; 25 °C; 60 min; 1000 mL; frequency = 28 kHz and 1000 kHz	Efficiency of degradation: 52.5 % (28 kHz); >99 % (1000 kHz)	Im et al. (2013)
Ultrapure water	Atenolol	Initial conc. = 10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ ; 50 W; 60 min; 25 °C; frequency = 200, 350, 620 kHz, and 1 MHz	Efficiency of degradation: ~16 % (200 kHz), ~43 % (350 kHz), ~36 % (620 kHz), and ~36 % (620 kHz)	Nejumaal et al. (2014)
Ultrapure water	Tinidazole	Initial conc. = 80 mg L ⁻¹ ; 750 W; 25 °C; 150 min; 100 mL; pH = 3; C _{H₂O₂} = 333 mM L ⁻¹ ; frequency = 40, 80, 120, and 180 kHz	Efficiency of degradation: ~40 % (40 kHz); ~60 % (80 kHz); ~74 % (120 kHz); and ~75 % (180 kHz)	Rahmani et al. (2014)
Millipore water	Ciprofloxacin	Initial conc. = 100 µM; 400 W L ⁻¹ ; 20 °C; 150 min; 125 mL; pH = 8.5; frequency = 20 and 620 kHz	Efficiency of degradation: ~26 % (20 kHz); ~98 % (620 kHz)	Xiao et al. (2014a, b)
Millipore water	Ibuprofen	Initial conc. = 100 µM; 400 W L ⁻¹ ; 20 °C; 150 min; 125 mL; pH = 8.5; frequency = 20 and 620 kHz	Efficiency of degradation: ~49 % (20 kHz); ~99 % (620 kHz)	Xiao et al. (2014a, b)
Deionized water	Ibuprofen	Initial conc. = 2.0 mg L ⁻¹ ; 100 W L ⁻¹ ; 25 °C; 60 min; 1000 mL; frequency = 35, 300, 500, and 1000 kHz	Efficiency of degradation: ~19 % (35 kHz); ~34 % (300 kHz), ~46 % (500 kHz); ~58 % (1000 kHz)	Thokchom et al. (2015)
Deionized water	Cetirizine dihydrochloride	Initial conc. = 5.0 mg L ⁻¹ ; 32 W; up to 7 h; 20 mL; frequency = 25 and 40 kHz	Efficiency of degradation: ~30 % (40 kHz); ~80 % (25 kHz)	Sutar and Rathod (2015)



Type of process	G(H ₂ O ₂), μmol·kJ ⁻¹
362 kHz ultrasound, Ar/20%O ₂ , 400 rpm	2.5 [1]
362 kHz ultrasound, Ar, 400 rpm	0.5 [1]
20 kHz ultrasound, Ar/20%O ₂	0.4 [1]
20 kHz ultrasound, Ar	0.06 [2]
Pulsed corona discharge, 60 Hz	12.6 [3]
AC capillary discharge	7.4 [3]
Radio frequency discharge	4.2 [3]

Rendements sonochimique et “plasma” similaires

Sonochimie adaptée au traitement d’effluents de haute concentration saline et de systèmes non homogènes (décharge pulsée dans l’eau : G(OH) /3.5 avec une augmentation de la conductivité de 100 à 500 μS cm⁻¹).

Mais : bas rendements & coût élevé

[1] Pflieger R. et al., Ultrasonics Sonochemistry 26 (2015) 169–175

[2] Navarro N.M. et al., J. Phys. Chem. B, 115 (2011) 2024–2029.

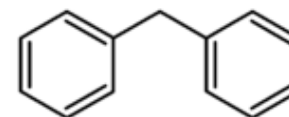
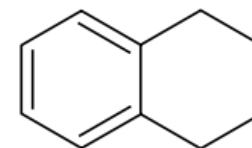
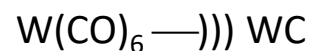
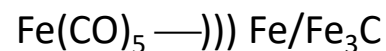
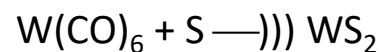
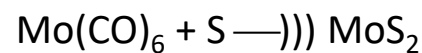
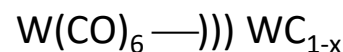
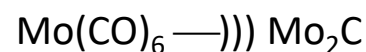
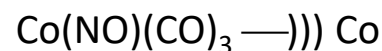
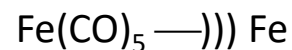
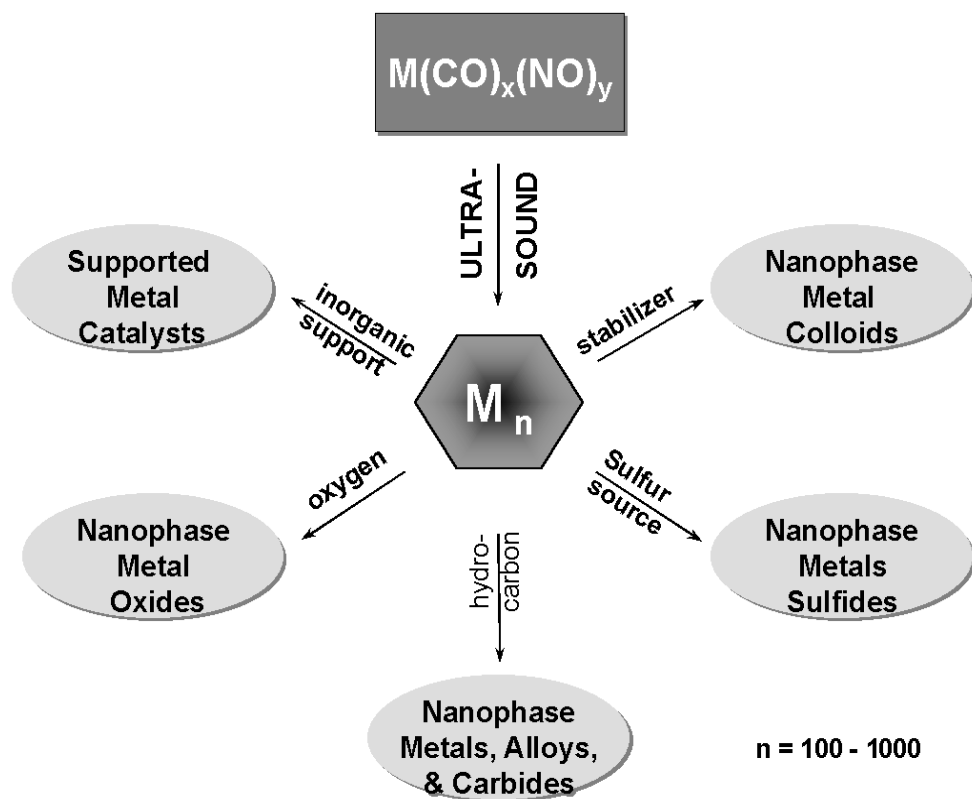
[3] Locke B.R. & Shih K.-Y., Plasma Sources Sci. Technol. 20 (2011) N034006.

Dégradation de polluants organiques en solutions : couplage sonochimie + autre

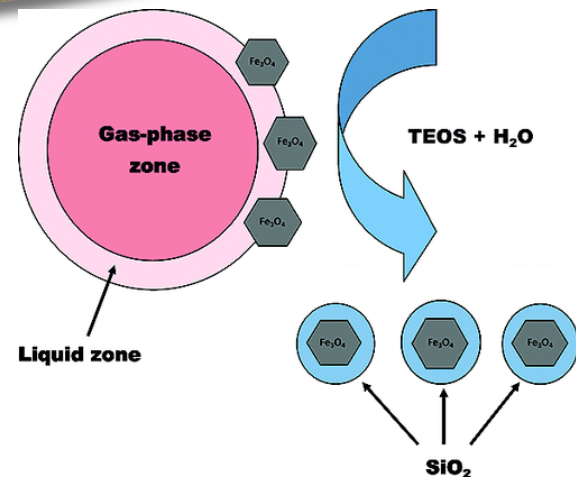
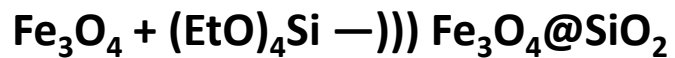
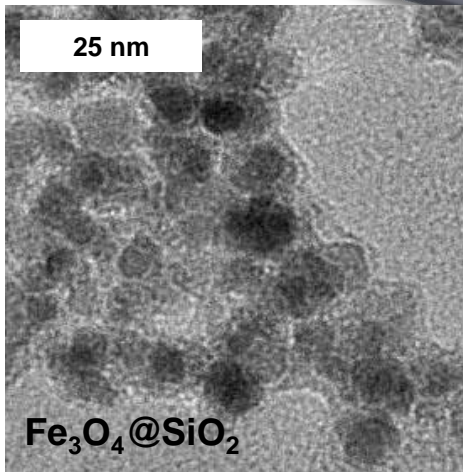


Association methods	Contaminants	Operating conditions	Results and comments	Ref
Sono-ozonation	Diclofenac	Initial conc = 40 mg L ⁻¹ ; 40 min; f = 20 kHz; 150 mL; 20 °C; O ₃ = 31 g h ⁻¹ ; pH = 3–4; US power = 400 W L ⁻¹	Efficiency of degradation (TOC removal): US = 36 %, O ₃ = 22 %, and US + O ₃ = 39 %	Naddeo et al. (2009)
Sono-fenton	Naproxen	Initial conc = 10 mg L ⁻¹ ; 33 min; f = 59 kHz; 50 mL; 28–33 °C; Fe ²⁺ = 2.43 mg L ⁻¹ ; H ₂ O ₂ = 1.76 mmol L ⁻¹ ; pH = 3.0; US power = 450 W	Degradation efficiency: US = ~ 30 %, Fenton = ~ 50 %, and US/Fenton = 100 %	Lan et al. (2012)
Sonophotocatalytic	Antipyrine	Initial conc. = 50 ppm; C _{H₂O₂} = 1500 ppm; C _{Fe(II)} = 12 ppm; f = 24 kHz pulsed; f amplitude = 100 %; 15 min; pH = 2.7; 400 mL; 28–50 °C	Synergistic degree: UV/H ₂ O ₂ /Fe/US = 45.4 %	Duran et al. (2013)
Sono-ultrafiltration	Diclofenac, carbamazepine, and amoxicillin	Initial conc. = 50 ppm; membrane ultrafiltration (AME) 6.6 cm ² , permeate flux = 150 L m ² h; US f = 35 kHz ; 240 min	Efficiency of degradation: AME = 92 %; US/AME > 99 %	Secondes et al. (2014)
Sono-biological	Fluoxetine	Initial conc. = 16.0 mg TOC L ⁻¹ ; 300 mL; 60 W; f = 60 kHz; 20 °C; biological process = aerobic microorganisms (aerated in 5 days, 37 °C and 2 % v/v of microorganisms)	~70 % of TOC removal with 360 min of sonication compare with ~10 % of TOC removal without sonication	Serna-Galvis et al. (2015)
Ultrasound assisted enzyme catalyzed	Cetirizine dihydrochloride	Initial conc. = 5.0 mg L ⁻¹ ; 100 W; 7 h; 20 mL; f = 25 kHz; 50 °C	Efficiency of degradation: with sonication = 91 %; without sonication = 13 %	Sutar and Rathod (2015)
Sonophotolytic	Synthetic pharmaceutical wastewater	Initial TOC conc. = 20 mg L ⁻¹ ; 120 min; 7.0 L; 80 W, UV _{253nm} = 13 W, pH = 3.9, air flow rate = 2 L min ⁻¹	Efficiency of degradation (TOC removal): UV = 8 %, UV/US = 4 %	Ghafoori et al. (2015)
Sono-electrochemical	Carbamazepine	Initial conc. = 10.0 mg L ⁻¹ ; 120 min; 4.0 L; electric current = 2A, US power = 40 W, f = 500 kHz; 25 °C	Efficiency of degradation: EO = 48 %; US = 8 %; EO–US = 58 %. Synergistic degree = 11.11 %	Tran et al. (2015)
Sono-electrochemical	Ibuprofen	Initial conc. = 2.0 mg L ⁻¹ ; 60 min; 1 L; electric voltage = 30 V, US power = 100 W L ⁻¹ , f = 1 MHz, 25 °C; electrolyte = NaOH	Efficiency of degradation: EC = 73.81 %; US = 70.7 %; EC–US = 89.32 %	Thokchom et al. (2015)

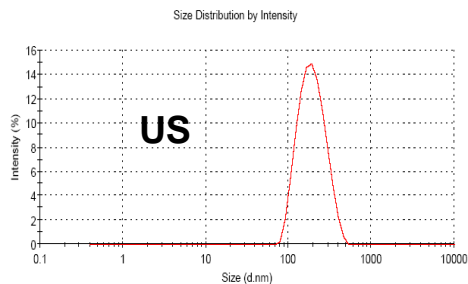
Synthèse sonochimique de nanoparticules (NP) à partir de précurseurs volatiles



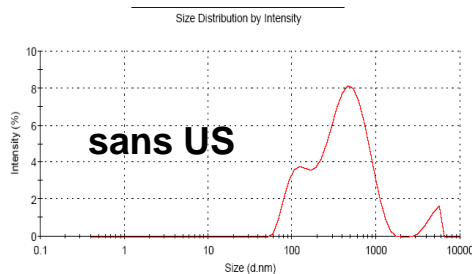
Synthèse sonochimique de NP « cœur coquille »



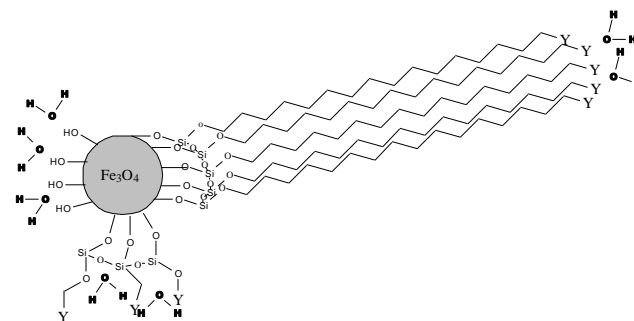
DLS



→
Séparation magnétique



Fonctionnalisation



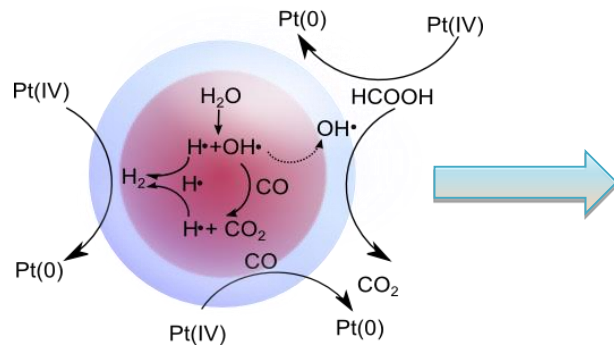
Record 7: Fe3O4@SiO2sergueli 1

Synthèse sonochimique de NP de métaux nobles

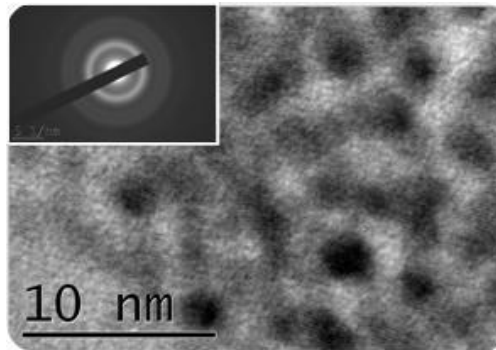


Couplage effet chimique - effet mécanique

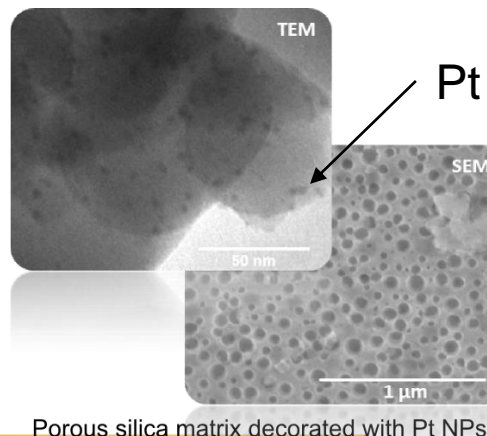
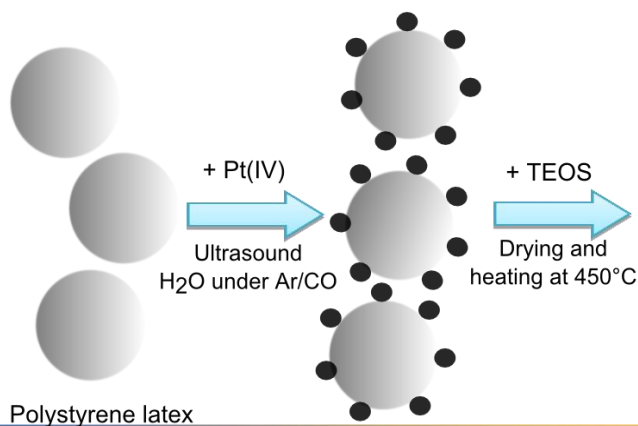
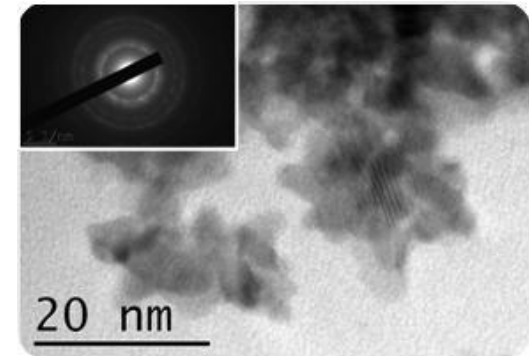
Synthèse de nanoparticules de métaux nobles et dépôt sur support sono-assisté



Ar/CO dans l'eau pure



Ar milieu formique 1M



Dépôt de nanoparticules de Pt sur des matériaux thermosensibles

Designs originaux avec contrôle de la porosité, de la fonctionnalité et du site catalytique



- En synthèse organique & polymères
- Dans le médical (HIFU en particulier)
- Pour le traitement de surfaces
- Dans l'industrie agro-alimentaire (émulsions, extraction, cristallisation, élimination de microorganismes...)
- Etc.

Sonochimie = branche de la chimie verte

Effets physiques et chimiques de la cavitation acoustique

Optimisables en fonction de la fréquence

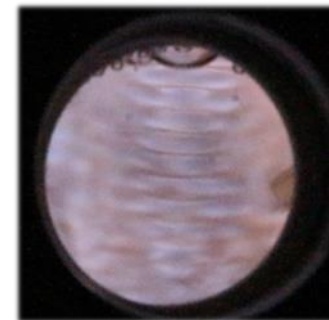
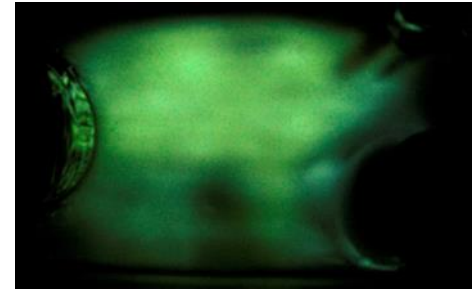
Accélération de cinétiques, de transferts de matière etc.

Nouvelles réactions chimiques

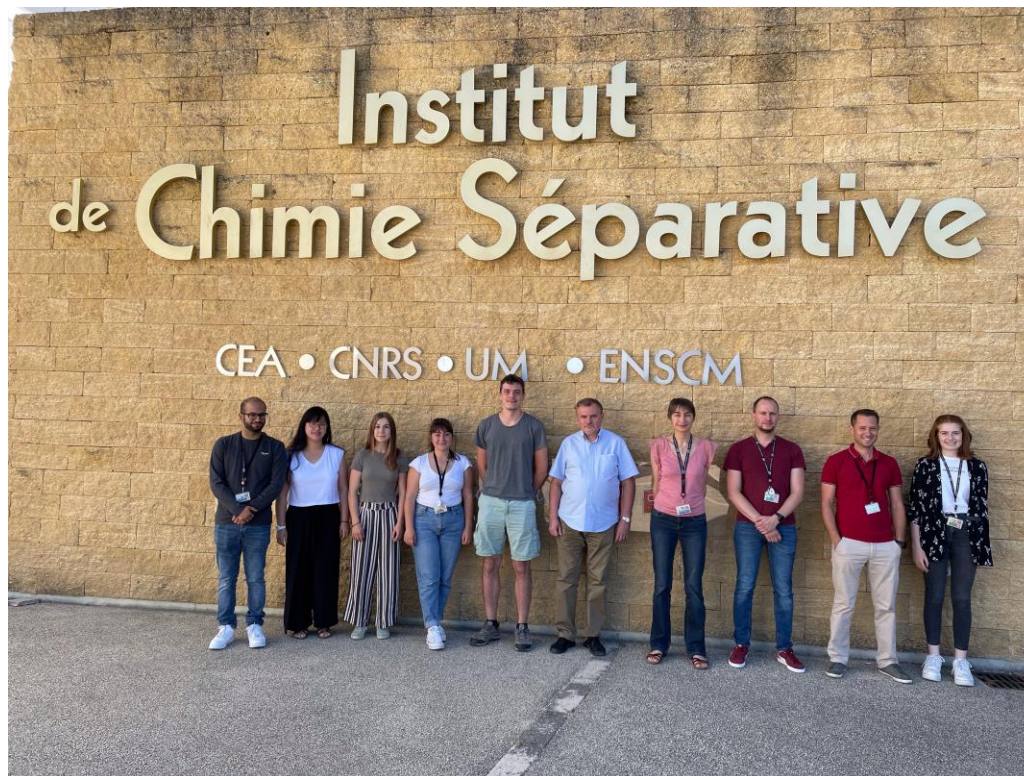
Formation de « points chauds » (plasma) à durée de vie très courte dans un réacteur à T_{amb} , p_{atm}

Applications nombreuses en synthèse organique, matériaux, sonocatalyse, industrie alimentaire, médical, nettoyage etc.

Compréhension des phénomènes encore lacunaire



Merci de votre attention !



Merci à Jean-Yves HIGN (Utinam, Besançon), Tony CHAVE, Matthieu VIROT et Sergueï NIKITENKO (ICS M, Marcoule) pour leurs contributions.