

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

BADJI MOKHTAR-ANNABA UNIVERSITY
UNIVERSITE BADJI MOKHTAR-ANNABA



جامعة باجي مختار – عنابة

Faculté des Sciences de l'Ingéniorat
Département de Génie des Procédés

Année 2020

THÈSE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de **DOCTORAT**

Influence de la profondeur et des gaz de saturation sur l'activité sonochimique des bulles de cavitation acoustiques : Approche numérique

Option :

Génie des Procédés

Par

Nassim KERABCHI

Licence en Génie Chimique

Master en Génie Chimique

DIRECTEUR DE THESE : **MEROUANI Slimane** MCA. Université Constantine 3
CO-DIRECTEUR DE THESE : **HAMDAOUI Oualid** Pr. Université BM-Annaba

DEVANT LE JURY

PRESIDENT TIFOUTI Lakhdar
EXAMINATEURS : ZERDAOUI Mostefa
BOUHELASSA Mohamed

Pr. Université BM-Annaba
Pr. Université BM-Annaba
Pr. ENSB - Constantine

*Influence de la profondeur et des gaz de saturation sur l'activité
sonochimique des bulles de cavitation acoustiques :
Approche numérique*

Thèse de Doctorat

Par : Nassim KERABCHI

Licence en Génie Chimique

Master en Génie Chimique

2020

ملخص

الهدف من هذا البحث هو دراسة عديدة لتأثيرات العمق وطبيعة غازات التشبع على النشاط الكيميائي الصوتي لفقاعة التجويف الصوتي. يجمع النموذج المعتمد بين ديناميكيات التذبذب في فقاعة التجويف الصوتي ونموذج الحركية الكيميائية الذي يتكون من سلسلة من التفاعلات الكيميائية التي تحدث داخل الفقاعة. تم إجراء عمليات المحاكاة العددية بدلالة العمق و ذلك بتغيير العديد من معايير التشغيل مثل تردد الموجات فوق الصوتية، الكثافة الصوتية ودرجة حرارة السائل. تم توضيح كذلك المساهمة الصافية لظاهرة التوهين في التأثير الكلي للعمق لجميع ظروف المحاكاة.

في البداية، فقد وجد أن توهين الموجة الصوتية مع العمق يقلل كثيرا من شدة الصوت، وخاصة بالنسبة للترددات الأعلى وانخفاض درجات الحرارة. بعد ذلك، تم تسجيل انخفاض كبير في ظروف الانهيار (درجة الحرارة والضغط) للأعماق العالية. وبالمثل ، تأثر نشاط سونوكيميائي (إنتاج جذور الهيدروكسيل والهيدروجين) بشكل ملحوظ من خلال التباين في العمق ، حيث تم الحصول على نتائج ضئيلة جدا بالنسبة للأعماق ذات قيم كبيرة. وبالمثل ، تقلل ملوحة الوسط السائل من الكثافة الصوتية بسبب التوهين ، مما يؤدي إلى خسائر أكبر في نشاط سونوكيميائي للفقاعات الصوتية. في الوقت نفسه ، لا يمكن للملوحة أن تعزز النشاط الكيميائي للفقاعة إلا في أعماق ذات قيم ضئيلة جدًا مرتبطة بظروف سونوكيميائية منخفضة ، وهذا يعني الحصول عليها عند ترددات ودرجات حرارة أعلى وبكثافة صوتية منخفضة. في الظروف الصوتية العالية ، أي عند الترددات ودرجات الحرارة المنخفضة وارتفاع الكثافة الصوتية ، قد لا تؤثر الملوحة أو تقلل من الإنتاج الصوتي للأكسدة في أعماق أقل. ومع ذلك ، في الأعماق العالية ، أي بشكل عام أكبر من 2 متر ، يكون تأثير الملوحة سالبًا ، خاصة في الانهيارات الأقل عنفًا.

دراسة تأثير مزيج من الغازات (الارغان و أكسيد النيتروس) على الإنتاج الصوتي لجذور الهيدروكسيل ، التي أجريت بتغيير معايير سونوكيميائية مختلفة (التردد ، الطاقة ، درجة حرارة السائل) وذلك من أجل تركيبات غاز مختلفة ، جعلت من الممكن تفسير تأثير غاز أكسيد النيتروس على فعالية التفاعلات السونوكيميائية. اما بالنسبة للتركيزات المنخفضة من أكسيد النيتروس ، يعمل هذا الأخير على تحسين معدل الإنتاج الجذري ، ولكن التراكيز العالية ، تقوم بتنشيط النشاط السونوكيميائي إلى حد كبير. ان غاز أكسيد النيتروس يعمل كمثبط لجذور الهيدروكسيل عند التراكيز المرتفعة ويقوم بدور محفز لإنتاج فقاعات نشطة على مستوى السائل بسبب قابلية ذوبانه العالية.

الكلمات المفتاحية: النشاط الصوتي الكيميائي، التجويف الصوتي، ديناميكا التذبذب، حركية كيميائية، محاكاة عددية، العمق

RÉSUMÉ

Le but de ce travail de thèse était l'étude numérique des effets de la profondeur et la nature des gaz de saturation sur l'activité sonochimique d'une bulle de cavitation acoustique. Le modèle adopté combine la dynamique d'oscillation d'une bulle de cavitation acoustique avec un modèle de cinétique chimique consistant en une série de réactions chimiques ayant lieu à l'intérieur de la bulle. Les simulations numériques ont été effectuées en fonction de la profondeur pour plusieurs paramètres opératoires comme la fréquence ultrasonore, l'intensité acoustique et la température du liquide. La contribution nette du phénomène d'atténuation dans l'effet globale de la profondeur a été déterminée pour toutes les conditions de simulation.

Initialement, il a été trouvé que l'augmentation de la profondeur dans l'intervalle de 0 à 10 m réduit considérablement l'intensité acoustique, particulièrement pour des fréquences élevées et températures basses. Des pertes notables dans la température et la pression maximales à l'implosion ont été enregistrées pour des profondeurs élevées. De même, la production des radicaux hydroxyles et d'hydrogène suivent la même tendance. Cependant, les réductions mentionnées ci-dessus ont été grandement influencées par les conditions opératoires. La contribution du phénomène d'atténuation dans l'effet réducteur global de la profondeur envers l'intensité de l'implosion augment avec l'augmentation de la fréquence et de la température du liquide et la diminue avec l'augmentation de l'intensité acoustique.

Similairement, la salinité du milieu liquide atténue encore plus l'intensité acoustique, ce qui engendre de pertes encore plus importants de l'activité sonochimique des bulles acoustiques, particulièrement pour des profondeurs élevées. Toutefois, la salinité de l'eau de mer peut améliorer le rendement chimique de la bulle à faibles profondeurs ($z < 0,5$ m), particulièrement lorsque la fréquence et la température du liquide sont élevées ou l'intensité acoustique est faible. Pour les autres conditions, l'impact de la salinité sur l'efficacité chimique de la bulle est négatif.

Selon la proportion des gaz dans le mélange N_2O /argon et les conditions expérimentales imposées (température, fréquence et intensité acoustique), le N_2O peut améliorer, réduire ou non affecter l'activité sonochimique de la bulle, par rapport l'atmosphère d'argon pur. En confrontant ces résultats de simulation avec les observations expérimentales de la littérature, il a été conclu que le N_2O ne peut améliorer l'activité sonochimiques en solutions que lorsqu'il se trouve à faibles concentrations dans l'argon. Dans ce cas, le N_2O agissant comme accélérateur de la production des bulles actives dans le liquide en raison de la forte solubilité de ce gaz par rapport à celle de l'argon. En revanche, à forte concentration, le N_2O détruit le phénomène de cavitation acoustique en favorisant la coalescence des bulles qui inhibe la formation de la cavitation inertielle.

Mots clés : Ultrasons, Simulation numérique, Activité sonochimique, Profondeur ; Atténuation; salinité, Gaz de saturation.

ABSTRACT

The main goal of this work was the numerical simulation of the effect of depth and the nature of dissolved gases on the sonochemical activity of acoustic cavitation bubbles. The adopted model combines the oscillation dynamics of an acoustic cavitation bubble with a chemical kinetics model consisting of a series of chemical reactions occurring inside the bubble at the collapse phase. Numerical simulations were performed as a function of depth for several operating parameters including the ultrasonic frequency, the acoustic intensity and the liquid temperature. The net contribution of the attenuation phenomenon in the overall effect of depth has been clarified for all simulation conditions.

Initially, it was found that increasing depth in the range of 0-10 m considerably reduces the acoustic intensity, especially at higher frequencies and lower temperatures. Subsequently, significant losses in the conditions of implosion (temperature and pressure) were recorded for higher depths. Likewise, the sonochemical activity (production of hydroxyl radicals and hydrogen) has been notably affected by the variation of depth, where very large reductions have been obtained at higher depths. However, the above mentioned reductions were greatly influenced by the operating conditions. The contribution of the attenuation phenomenon in the overall reducing effect of depth towards the intensity of the bubble implosion increases with the increase in the frequency and the liquid temperature and the decrease in the acoustic intensity.

Similarly, the salinity of the liquid medium further reduces the acoustic intensity, which results in even greater losses in the sonochemical activity of the acoustic bubble. Nevertheless, the salinity can only enhance the chemical activity of the bubble at very low depths associated with lower sonochemical conditions, which were obtained at higher frequencies and temperatures and lower acoustic intensity. At higher sonochemical conditions, i.e. at lower frequency and temperature and higher acoustic intensity, salinity may not affect or reduce the acoustic production of oxidants at lower depths. However, at high depths, the effect of salinity is negative.

Depending on the proportion of gases in the N₂O/argon mixture and the imposed experimental conditions (temperature, frequency and acoustic intensity), N₂O can improve, reduce or not affect the sonochemical activity of the bubble, as compared to the pure argon atmosphere. By comparing these simulation results with many experimental observations, it was concluded that N₂O can improve the sonochemical activity in solutions only when it exists at low concentrations in argon. In this case, N₂O acts as an accelerator for the production of active bubbles in the liquid due to the high solubility of this gas, as compared to that of argon. On the other hand, at high concentration, N₂O destroys the phenomenon of acoustic cavitation by promoting the coalescence of bubbles which inhibits the formation of inertial cavitation.

Keywords: Ultrasound, Acoustic cavitation, Numerical simulation, Depth, Attenuation, Salinity, Gas.

REMERCIEMENTS

Les travaux de recherche qui font l'objet de cette thèse ont été réalisés au Laboratoire de Génie de l'Environnement (LGE) du Département de Génie des Procédés de l'Université Badji Mokhtar-Annaba.

Louange à Dieu. Je tiens tout d'abord à remercier le bon Dieu le tout puissant qui m'a éclairé le bon chemin et qui m'a donné la santé et m'a permis de réaliser ce modeste travail dans les meilleures conditions.

Je tiens tout particulièrement à remercier Monsieur MEROUANI Slimane, Maître de conférences à l'Université de Constantine 3-Salah Boubnider et directeur de cette thèse et Monsieur HAMDAOUI Oualid, Professeur à l'Université de Annaba et co-directeur de cette thèse, pour leur encadrement scientifique, leur soutien et disponibilité. Je les remercie également de la confiance qu'ils m'ont accordée au cours de la réalisation de ce travail.

Je suis honoré que Monsieur TIFOUTI Lakhdar, Professeur à l'Université de Annaba, Monsieur ZERDAOUI Mostefa, Professeur à l'Université de Annaba et Monsieur BOUHELASSA Mohamed, Professeur à l'Ecole Nationale supérieure en Biotechnologie (Constantine), aient accepté de juger ces travaux de recherche. Je les remercie sincèrement de l'intérêt qu'ils y ont porté.

PUBLICATIONS ET COMMUNICATION LIEES A CETTE THESE

Cette thèse a donné lieu à un certain nombre de publications et une communication listés ci-dessous.

Publications Internationals

1. N. Kerabchi, S. Merouani, O. Hamdaoui, Depth effect on the inertial collapse of cavitation bubble under ultrasound: Special emphasis on the role of the wave attenuation, *Ultrasonics Sonochemistry*. 48 (2018). doi:10.1016/j.ultsonch.2018.05.004.
2. N. Kerabchi, S. Merouani, O. Hamdaoui, Liquid depth effect on the acoustic generation of hydroxyl radical for large scale sonochemical reactors, *Separation and Purification Technology*. 206 (2018) 118–130. doi:10.1016/j.seppur.2018.05.039.
3. N. Kerabchi, S. Merouani, O. Hamdaoui, Relationship between liquid depth and the acoustic generation of hydrogen: design aspect for large cavitation reactors with special focus on the role of the wave attenuation, *International Journal of Green Energy*. (2019) 1–12. doi:10.1080/15435075.2019.1577741.

Communications

1. N Kerabchi, S Merouani, O Hamdaoui Water sonolysis inside acoustic bubbles: power full tool for de generation of hydroxyl radicals. .communication orale, 3ème Congrès International de Traitement des Effluents Liquides et Préservation de l’Environnement Du 16 au 18 Décembre 2018 Hammamet–Tunisie
2. N Kerabchi, S Merouani, O Hamdaoui Ozone sonolysis inside acoustic cavitation bubbles: Part I. Frequency and acoustic intensity effect. communication par affiche, Premières Journées scientifiques « Sciences et Engineering », 09 et 10 Décembre 2018, Ecole Nationale Polytechnique de Constantine, Algérie
3. N Kerabchi, S Merouani, O Hamdaoui The effects of various operating conditions on the sonochemical production of free radicals .communication par affiche, séminaire national de génie des procédés 07 et 08 novembre 2018 Université Saad Dahlab Blida1, Algérie
4. N Kerabchi, S Merouani, O Hamdaoui Strong correlations between the production of hydroxyl radical the maximum temperature and pressure reached inside acoustic bubbles.communication par affiche, journée du jeune chercheur , 23 et 24 avril 2018 Université de Constantine 3 ,Algérie
5. N Kerabchi, S Merouani, O Hamdaoui Free radicals production in aqueous sonochemistry: Theoretical study. communication par affiche, journée du jeune chercheur, 15 et 16 Mai 2017 Université de Constantine 3, Algérie

6. N Kerabchi, S Merouani, O Hamdaoui Evaluation of the chemical activity of sonochemical reactors, designed for water treatment, using several chemical dosimetries Journées d'étude sur le Génie Des Procèdes, Université de mascara 18 juin 2019
7. N Kerabchi, S Merouani, O Hamdaoui The multiple role of acoustic cavitations: Hydrogen production and Water treatment. Séminaire Internationale sur l'Hydrogéologie et l'Environnement Université d'Ouargla 15, 16 et 17 Octobre 2019
8. N Kerabchi, S Merouani, O Hamdaoui the use of sonochemistry for hydrogen production: A recent approach based on ultrasonic process. 5th International Conference on Energy, Materials, Applied Energetic and Pollution (ICEMAEP'19) held on the 22nd, 23rd and 24th of October 2019 in Constantine in Algeria.
9. N Kerabchi, S Merouani, O Hamdaoui Water treatment by sono-ozonolysis: a numerical approach. the international conference on waste treatment and valorization ICWTV2019 held on 26th to 27th November 2019 in University Salah Boubnider Constantine 3 in Algeria

TABLE DES MATIERES

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

CHAPITRE I

Effet de la profondeur sur l'implosion inertielle d'une bulle de cavitation acoustique : Accent spécial sur le rôle de l'atténuation de l'onde ultrasonore

Introduction	12
I.1 Modèle	14
I.1.1. Modèle de la dynamique	14
I.1.2. Procédure de la simulation numérique	16
I.1.3. Atténuation de l'onde ultrasonore : Influence de la profondeur	17
I.2. Résultats et discussion	19
I.2.1. Atténuation de l'intensité acoustique en fonction de la profondeur	19
I.2.2. Dynamique de la bulle à différentes profondeurs	21
I.2.3. Influence de la fréquence	27
I.2.4. Influence de l'intensité acoustique	32
I.2.5. Influence de la température du liquide	36
Conclusion	40
Références	41

CHAPITRE II

Effet de la profondeur sur l'activité sonochimique des bulles acoustiques : Appréciation du rôle de l'atténuation ultrasonore

Introduction	48
II.1 Modèle	49
II.1.1. Modèle de la dynamique	49
II.1.2. Modèle de cinétique chimique	49
II.2.3. procédure de la simulation numérique	52
II.2. Résultats et discussion	53
II.2.1. Effet de la profondeur sur la production acoustique des oxydants	53

II.2.2. Influence de l'intensité acoustique	55
II.2.3. Influence de la fréquence	59
II.2.4. Influence de la température	63
II.2.5. Effet de la profondeur sur la production acoustique de l'hydrogène	66
Conclusion	69
Références	70

CHAPITRE III

Simulation de la cavitation acoustique et de ses effets chimiques dans l'eau de mer

Introduction	74
III.1. Modèle	75
III.2. Résultats et discussion	75
III.2.1. Influence de la salinité sur l'atténuation de l'intensité acoustique	75
III.2.2. Influence de salinité sur l'implosion de la bulle	77
III.2.3. Influence de la salinité sur la production des oxydants	79
III.2.4. Influence du degré de la salinité	81
III.2.5. Influence de la température du liquide	82
III.2.6. Influence de la fréquence des ultrasons	84
III.2.7. Influence de l'intensité acoustique	86
Conclusion	87
Références	90

CHAPITRE IV

Influence du mélange gazeux N₂O/Argon sur la production acoustique des radicaux hydroxyles

Introduction	95
IV.1. Travaux expérimentaux antérieurs	96
IV.2. Modèle théorique	97
IV.3. Résultats et discussion	97
IV.3.1. Paramètres thermodynamiques à différentes proportions de gaz	97
IV.3.2. Production des oxydants à différentes compositions de gaz	99
IV.3.3. Analyse de sensibilité	101
IV.3.4. Influence de l'intensité acoustique	102
IV.3.5. Influence de la température du liquide	102

IV.3.6. Influence de la fréquence	105
IV.3.7. Mécanismes	107
Conclusion	108
Références	109
CONCLUSION GENERALE	112
<i>ANNEXES</i>	
Publication 1	114
Publication 2	129
Publication 3	142

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I

Figure I.1 : Atténuation de l'intensité acoustique dans l'eau pure (pH 7) en fonction de la profondeur (z) pour différentes fréquences (a) et diverses températures de liquide (b).

Figure I.2 : Evolution du rayon de la bulle (b), de la vitesse de la paroi de la bulle (c) et de la température (d) et la pression (c) dans la bulle en fonction du temps lors de l'oscillation d'une bulle d'air dans l'eau à différentes profondeurs.

Figure I.3 : Evolution de la température (a) et de la pression (b) maximales atteintes dans la bulle ainsi que de leurs pourcentages de diminution (c) en fonction de la profondeur dans les deux cas: avec et sans atténuation.

Figure I.4 : Température (a) et pression (b) maximales atteintes dans les bulles à l'effondrement en fonction de la profondeur pour différentes fréquences ultrasonores.

Figure I.5 : Contributions du phénomène d'atténuation dans l'effet réducteur global de la profondeur vis-à-vis la température (a) et la pression (b) maximales atteintes dans les bulles.

Figure I.6 : Variation des taux d'expansion (a) et de compression (b) des bulles ainsi que la vitesse maximale de la paroi de la bulle en fonction de la profondeur.

Figure I.7 : Température (a) et pression (b) maximales atteintes dans les bulles à l'effondrement en fonction de la profondeur pour différentes intensités acoustiques à la source

Figure I.8 : Contributions du phénomène d'atténuation dans l'effet réducteur global de la profondeur vis-à-vis la température (a) et la pression (b) maximales atteintes dans les bulles.

Figure I.9 : Variation des taux d'expansion (a) et de compression (b) ainsi que la vitesse maximale de la paroi de la bulle en fonction de la profondeur.

Figure I.10 : Température (a) et pression (b) maximales atteintes dans les bulles à l'effondrement en fonction de la profondeur pour différentes températures du liquide.

Figure I.11 : Contributions du phénomène d'atténuation dans l'effet réducteur global de la profondeur vis-à-vis la température (a) et la pression (b) maximales atteintes dans les bulles.

CHAPITRE II

Figure II.1 : Evolutions en fonction de la profondeur de : (a) la vitesse de production des oxydants formés dans la bulle en considérant l'atténuation 'ATT' et (b) la vitesse de production du radical $\bullet\text{OH}$ sans et avec atténuation des ondes ultrasonores.

Figure II.2 : Influence de l'intensité acoustique sur la variation de: ((a) et (b)) la vitesse de production du radical $\bullet\text{OH}$ avec (lignes continues) et sans (lignes discontinues) prise en compte de l'atténuation, (c) les pertes de vitesse de production lorsque on considère l'atténuation acoustique et (d) l'indice de réduction provoqué par l'atténuation ultrasonore.

Figure II.3 : Influence de la fréquence sur la variation, en fonction de la profondeur, de : ((a) et (b)) la vitesse de production du radical $\bullet\text{OH}$ avec (lignes continues) et sans (lignes discontinues) prise en compte de l'atténuation, (c) les pertes de vitesse de production lorsque on considère l'atténuation acoustique et (d) l'indice de réduction provoqué par l'atténuation ultrasonore.

Figure II.4 : Influence de la température du liquide sur la variation, en fonction de la profondeur, de : ((a) et (b)) la vitesse de production du radical $\bullet\text{OH}$ avec (lignes continues) et sans (lignes discontinues) prise en compte de l'atténuation, (c) les pertes de vitesse de production lorsque on considère l'atténuation acoustique et (d) l'indice de réduction provoqué par l'atténuation ultrasonore.

Figure II.5 : productions acoustique du radical $\bullet\text{OH}$ et d'hydrogène gazeux en fonction de la profondeur, pour les deux cas de simulation : avec (lignes continuées) et sans (ligne discontinue) atténuation.

CHAPITRE III

Figure III.1 : Atténuation de l'intensité acoustique dans l'eau de mer (lignes continues) et dans l'eau pure (lignes en pointillés) en fonction de la profondeur (z) pour différentes fréquences (a) et différentes températures de liquide (b)

Figure III.2 : (a) évolution du rayon de la bulle et de la température à l'intérieur de la bulle en fonction du temps (pour un cycle acoustique: $\sim 2 \mu\text{m}$) lors de l'oscillation d'une bulle d'air dans l'eau de mer à $z = 0,1 \text{ m}$, (b) Taux maximaux de dilatation et de compression et (c) température et pression (d) maximales obtenus lors de l'oscillation de la bulle dans l'eau de mer (lignes continues) et l'eau distillée (lignes pointillées) pour différentes profondeurs.

Figure III.3 : Évolution, en fonction de la profondeur, des vitesses de production des principaux oxydants chimiques créés à l'intérieur de la bulle lors de son effondrement dans l'eau de mer (lignes continues) et l'eau pure (lignes pointillées).

Figure III.4 : Effet du degré de salinité sur la production acoustique des radicaux hydroxyles en fonction de la profondeur.

Figure III.5 : (a) Vitesse de production du radical $\bullet\text{OH}$ dans l'eau de mer (lignes continues) et l'eau distillée (lignes en pointillés) et (b) contribution nette de la salinité de l'eau de mer dans l'effet réducteur global de la profondeur, pour diverses températures de liquide.

Figure III.6 : (a) Vitesse de production du radical $\bullet\text{OH}$ dans l'eau de mer (lignes continues) et l'eau distillée (lignes en pointillés) et (b) contribution nette de la salinité de l'eau de mer dans l'effet réducteur global de la profondeur, pour différentes fréquences.

Figure III.7 : (a) Vitesse de production du radical $\bullet\text{OH}$ dans l'eau de mer (lignes continues) et l'eau distillée (lignes en pointillés) et (b) contribution nette de la salinité de l'eau de mer dans l'effet réducteur global de la profondeur, pour plusieurs intensités.

CHAPITRE IV

Figure IV.1 : Variation de (a) taux d'expansion (R_{max}/R_0) et de compression ($R_{\text{max}}/R_{\text{min}}$) et (b) température et pression maximales de la bulle en fonction de la fraction de N_2O dans l'argon.

Figure IV.2 : Vitesse de production de différentes espèces créées à l'intérieur de la bulle à la fin de l'effondrement en fonction de la fraction N_2O dans l'argon.

Figure IV.3 : Vitesses de production du radical hydroxyle (a) et indice d'amélioration correspondant (b), en fonction de la fraction de N_2O dans l'argon pour différentes intensités acoustiques.

Figure IV.4 : Vitesses de production du radical hydroxyle (a) et indice d'amélioration correspondant (b), en fonction de la fraction de N_2O dans l'argon pour différentes températures de liquide.

Figure IV.5 : Vitesses de production du radical hydroxyle (a) et indice d'amélioration correspondant (b), en fonction de la fraction de N_2O dans l'argon pour différentes fréquences.

LISTE DES TABLEAUX**CHAPITRE I**

TABLEAU I.1 : Equations des propriétés physiques de l'eau.

CHAPITRE II

TABLEAU II.1 : Mécanisme réactionnel se produisant dans une bulle acoustique initialement remplie d'air et de vapeur d'eau.

TABLEAU II.2 : Effet de l'intensité acoustique sur la température maximale atteinte dans la bulle (T_{max}), la fraction de la vapeur d'eau piégée à l'implosion (y_{H_2O}), la perte correspondante en T_{max} et la contribution de l'atténuation dans l'effet réducteur global de la profondeur vis-à-vis T_{max} .

TABLEAU II.3 : Effet de la fréquence sur la température maximale atteinte dans la bulle (T_{max}), la fraction de la vapeur d'eau piégée à l'implosion (y_{H_2O}), la perte correspondante en T_{max} et la contribution de l'atténuation dans l'effet réducteur global de la profondeur vis-à-vis T_{max} .

TABLEAU II.4 : Réactions principales responsables de la production des principales espèces réactives dans la bulle à la fin de l'implosion. Les pourcentages portés entre parenthèses indiquent la proportion de contribution de la réaction dans la production globale de l'espèce spécifiée.

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_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).
S	Salinité (%)
Z	Profondeur (m)
ρ_L	Masse volumique du liquide (kg m^{-3})
σ	Tension superficielle du liquide (N m^{-1}).
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).

INTRODUCTION GENERALE

Les ultrasons (fréquence : 20 kHz – 1 MHz) ont de nombreuses applications dans plusieurs disciplines, à savoir : la médecine, la biologie, la chimie, la physique et l'industrie alimentaire [1–11]. Durant ces deux dernière décennies, les ultrasons de puissance (100-1000 kHz) trouvent une application potentielle dans le domaine du traitement des eaux, ce qui est appelé traitement sonochimique des eaux [1,12]. Les ultrasons peuvent combiner la destruction des polluants organiques volatils et non volatils par pyrolyse et par réaction avec des radicaux libres à l'intérieur et à l'extérieur des bulles de cavitation créées lorsque les ultrasons traversent une solution aqueuse. La sonochimie est actuellement considérée comme étant un des procédés d'oxydation avancés (POAs) pour le traitement des eaux contaminées par de matières organiques [16].

La cavitation acoustique, définie comme étant la formation, la croissance et l'effondrement brutale de bulles de gaz et/ou de vapeurs dans un liquide soumis aux ultrasons, est l'origine de la sonochimie *via* la génération de conditions extrêmes lors de l'effondrement des bulles [13]. Des températures de quelques milliers de Kelvin et des pressions de quelques centaines d'atmosphères sont atteintes au cœur des bulles [14]. 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 $\bullet\text{OH}$ et $\text{H}\bullet$ [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 $\text{HO}_2\bullet$, O et H_2O_2 [17], mais ils peuvent également diffuser vers la solution aqueuse pour dégrader des polluants non volatils.

Cependant, malgré les nombreux et importants travaux réalisés dans le domaine de la sonochimie, l'application de cette technologie pour des procédés à grande échelle reste très limitée. Certains chercheurs ont attribué cette limitation au fait que la quasi-totalité des informations disponibles concernent les sonoréacteurs à l'échelle de laboratoire. Ces informations ne peuvent pas être utilisées pour la conception et l'opération de sonoréacteurs à grande échelle [17–19]. Pour extrapoler le procédé sonochimique à l'échelle industrielle, il est nécessaire de comprendre certaines caractéristiques du champ acoustique qui régit le champ de cavitation acoustique. A cet effet, l'atténuation des ondes ultrasonores par absorption dans les liquides est l'un des facteurs fondamentaux qui affecte l'efficacité du procédé ultrasonore lors de l'opération dans des sonoréacteurs à grande échelle. Ce facteur dépend à son tour de

plusieurs paramètres géométriques, tels que la profondeur et le diamètre du réacteur, et du milieu, tels que le pH et la salinité du liquide à traiter.

Un autre facteur important qui affecte aussi l'efficacité des réactions sonochimiques et la nature des gaz dissous. En général, grâce à leurs bonnes propriétés physiques (solubilité et rapport polytropique $\gamma = C_p/C_v$ élevés et conductivité thermique faible), les gaz monoatomiques tels que l'argon, le krypton et le néon ont produit une efficacité sonochimiques plus importante par rapport aux gaz poly atomiques tels que l'oxygène, l'air et l'azote [20,21]. Cependant, certains gaz come le CO₂ et le N₂O ont complètement supprimé l'activité sonochimique lorsqu'ils sont utilisés pour saturer le milieu réactionnel [22,23]. Par ailleurs, quelques chercheurs ont montré que la saturation du liquide avec un mélange de gaz monoatomiques et polyatomiques (par exemple l'argon/CO₂ et l'argon/N₂O) peut améliorer d'avantage l'efficacité des réactions sonochimiques [22,23]. Le mécanisme par lequel les mélanges de gaz améliorent l'activité sonochimique n'est pas encore bien établi.

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, a été utilisé pour étudier l'impact de la profondeur et des gaz de saturation sur l'activité sonochimique des bulles de cavitation acoustiques.

Cette thèse est organisée en quatre chapitres :

Le premier chapitre examine l'effet de la profondeur sur la cavitation acoustique en analysant la température et la pression maximales atteintes à l'intérieur des bulles lors de l'effondrement pour différentes profondeurs comprises entre 0 et 10 m. Les simulations ont été effectuées pour différents paramètres ultrasonores et environnementaux, y compris la fréquence, l'intensité acoustique et la température du liquide. L'effet net du phénomène d'atténuation sur les conditions de l'implosion a été également évalué pour les différentes conditions de simulation.

Le deuxième chapitre traite l'influence de la profondeur du liquide sur l'activité chimique de la bulle dans un milieu saturé en air. La production des radicaux hydroxyles et d'hydrogène gazeux, en fonction de la profondeur, a été prédite pour plusieurs conditions de fréquence, intensité acoustique et température du liquide. L'effet net de l'atténuation de l'onde ultrasonore sur l'activité sonochimique a été apprécié.

Dans le troisième chapitre, l'influence de la profondeur sur l'activité sonochimique de la bulle a été étudié dans l'eau de mer afin d'apprécier l'influence de la salinité sur

l'atténuation de l'onde ultrasonore, et par conséquent, sur l'activité chimique de la bulle acoustique. Ce chapitre a permis de comprendre certains effets importants des sels sur l'efficacité du traitement sonochimique dans des milieux salins comme l'eau de mer.

Le quatrième chapitre examine l'influence d'un mélange de gaz (N_2O /argon) sur la production acoustique des radicaux hydroxyles. L'analyse a été faite pour différents paramètres sonochimique (fréquence, puissance, température du liquide) à diverses compositions des gaz.

Références

- [1] C. Pétrier, The use of power ultrasound for water treatment, in: JA Gallego-Juarez, K. Graff (Eds.), *Power Ultrasonics: Applications of High-Intensity Ultrasound*, Elsevier, Cambridg, 2015: pp. 939–963, doi: 10.1016/B978-1-78242-028-6.00031–4.
- [2] D. Chen, Applications of ultrasound in Water and Wastewater Treatment, in: D. Chen, S.K. Sharma, A. Mudhoo (Eds.), *Handbook on Applications of Ultrasound: Sonochemistry for Sustainability*, 2nd ed., Tylor& Francis group, 2012: pp. 373–405.
- [3] D. Dalecki, D.C. Hocking, Advancing ultrasound technologies for tissue engineering, in: M. Ashokkumar (Ed.), *Handbook of Ultrasonics and Sonochemistry*, Springer Science+Business Media, Singapore, 2015: pp. 1–26. doi:10.1007/978-981-287-470-2.
- [4] N. Saadah, M. Yusof, B. Babgi, M. Aksu, J. Madhavan, M. Ashokkumar, N.S.M. Yusof, B. Babgi, Y. Alghamdi, M. Aksu, J. Madhavan, M. Ashokkumar, Physical and chemical effects of acoustic cavitation in selected ultrasonic cleaning applications, *Ultrasonics Sonochemistry*. 29 (2016) 568–576. doi:10.1016/j.ultsonch.2015.06.013.
- [5] B.M. Teo, F. Grieser, Applicationsof ultrasound to polymer synthesis, in: D. Chen, S.K. Sharma, A. Mudhoo (Eds.), *Handbook on Applications of Ultrasound: Sonochemistry for Sustainability*, 2nd ed., Tylor& Francis grou, 2012: pp. 475–500.
- [6] K. Okitsu, M. Ashokkumar, F. Grieser, Sonochemical synthesis of gold nanoparticles: effects of ultrasound frequency., *The Journal of Physical Chemistry. B*. 109 (2005) 20673–20675. doi:10.1021/jp0549374.
- [7] J.H. Bang, K.S. Suslick, Applications of ultrasound to the synthesis of nanostructured materials, *Advanced Materials*. 22 (2010) 1039–1059. doi:10.1002/adma.200904093.
- [8] F. Chemat, Zill-E-Huma, M.K. Khan, Applications of ultrasound in food technology: Processing, preservation and extraction, *Ultrasonics Sonochemistry*. 18 (2011) 813–835. doi:10.1016/j.ultsonch.2010.11.023.
- [9] S. Kentish, H. Feng, Applications of power ultrasound in food processing., *Annual Review of Food Science and Technology*. 5 (2014) 263–84. doi:10.1146/annurev-food-030212-182537.
- [10] D. Dalecki, Biological effects of microbubble-based ultrasound contrast agents, *Contrast Media in Ultrasonography*. (2005) 77–85. <http://www.springerlink.com/index/p433p82g87947461.pdf>.
- [11] D. Dalecki, Mechanical bioeffects of ultrasound, *Annual Review of Biomedical Engineering*. 6 (2004) 229–248. doi:10.1146/annurev.bioeng.6.040803.140126.
- [12] Y.G. Adewuyi, Sonochemistry: environmental science and engineering applications,

- Industrial & Engineering Chemistry Research. 40 (2001) 4681–4715. doi:10.1021/ie010096l.
- [13] T. Mason, J.P. Lorimer, *Applied sonochemistry: The use of power ultrasound in chemistry and processing*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Gu, 2002.
- [14] R.A. Torres-Palma, E.A. Serna-Galvis, Sonolysis, in: Suresh C. Ameta, R. Ameta (Eds.), *Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatments- Emerging Green Chemical Technology*, Elsevier Inc., 2018: pp. 177–213, doi: doi.org/10.1016/B978-0-12-810499-6.0.
- [15] M.R. Hoffmann, I. Hua, R. Höchemer, Application of ultrasonic irradiation for the degradation of chemical contaminants in water, *Ultrasonics Sonochemistry*. 3 (1996) S163–S172. doi:http://dx.doi.org/10.1016/S1350-4177(96)00022-3.
- [16] L.H. Thompson, L.K. Doraiswamy, *Sonochemistry: Science and Engineering*, Industrial & Engineering Chemistry Research. (1999) 1215–1249. doi:10.1021/ie9804172.
- [17] P.R. Gogate, S. Mujumdar, A.B. Pandit, Large-scale sonochemical reactors for process intensification: Design and experimental validation, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 78 (2003) 685–693. doi:10.1002/jctb.697.
- [18] L.C. Lynnworth, Industrial applications of ultrasound -A review II. measurements, tests, and process control Using low-intensity ultrasound, *IEEE Transactions on Sonics and Ultrasonics*. 22 (1975) 71–101. doi:10.1109/T-SU.1975.30781.
- [19] V.S. Moholkar, S.P. Sable, A.B. Pandit, Mapping the cavitation intensity in an ultrasonic bath using the acoustic emission, *AIChE Journal*. 46 (2000) 684–694. doi:10.1002/aic.690460404.
- [20] J. Rooze, E. V. Rebrov, J.C. Schouten, J.T.F. Keurentjes, Effect of resonance frequency, power input, and saturation gas type on the oxidation efficiency of an ultrasound horn, *Ultrasonics Sonochemistry*. 18 (2011) 209–215. doi:10.1016/j.ultsonch.2010.05.007.
- [21] J. Rooze, E. V. Rebrov, J.C. Schouten, J.T.F. Keurentjes, Dissolved gas and ultrasonic cavitation – A review, *Ultrasonics Sonochemistry*. 20 (2013) 1–11. doi:10.1016/j.ultsonch.2012.04.013.
- [22] S. Merouani, O. Hamdaoui, Toward understanding the mechanism of pure CO₂ - quenching sonochemical processes, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. (2019) in press. doi:10.1002/jctb.6227.

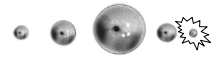
- [23] A. Henglein, Sonolysis of carbon dioxide, nitrous oxide and methane in aqueous solution, *Zeitschrift Für Naturforschung B.* 40 (1985) 100–107.

EFFET DE LA PROFONDEUR SUR L'IMPLOSION INERTIELLE D'UNE BULLE DE CAVITATION ACOUSTIQUE : ACCENT SPECAIL SUR LE ROLE DE L'ATTENUATION DE L'ONDE¹

Introduction

La cavitation acoustique, définit comme étant la formation, la croissance et l'effondrement violent des bulles dans un liquide irradié par ultrasons (20–1000 kHz) crée un certain nombre d'effets physiques et chimiques tels que l'érosion, l'émission de la lumière (sonoluminescence, SL), la destruction des cellules, la production des radicaux libres, ... etc. [1–3]. Pour cette raison, les ultrasons trouvent diverses applications, telles que le nettoyage [4], la dégradation des polluants [5,6], la synthèse des polymères [7] et la fabrication de nanoparticules [8,9]. Grâce à la cavitation acoustique, les ultrasons sont également appliqués intensivement dans le domaine alimentaire [10,11] et biomédical [2,12,13]. Les microbulles formées peuvent être stables, oscillant autour de leur taille moyenne d'équilibre (taille ambiante) pour de nombreux cycles acoustiques, ou bien transitoires, s'effondrant violemment en un ou moins d'un cycle acoustique [14]. Pratiquement, la plupart des effets chimiques de l'irradiation ultrasonore résultent de la cavitation transitoire [15]. Le chauffage intense par compression des gaz et des vapeurs à l'intérieur des bulles lors de l'implosion crée des températures et pressions extraordinaires (~ 5000 K et ~ 300 atm) avec des vitesses de refroidissement supérieures à 10^{10} K s⁻¹ [16]. Les radicaux hydroxyles ($\bullet\text{OH}$) et hydrogène ($\text{H}\bullet$) sont ainsi créés par repture(homolytique des molécules de la vapeur d'eau piégées dans la cavité, et en présence d'autres gaz dissous comme l'oxygène, d'autre espèces oxydantes telles que les radicaux perhydroxyles ($\text{HO}_2\bullet$) et les atomes d'oxygène (O), sont susceptible d'être formées [17].

¹ N. Kerabchi, S. Merouani, O. Hamdaoui, Depth effect on the inertial collapse of cavitation bubble under ultrasound: Special emphasis on the role of the wave attenuation, *Ultrasonics Sonochemistry* 48 (2018). doi:10.1016/j.ultsonch.2018.05.004. Journal impact factor: 6.513 (2019 Journal Citation Report, Clarivate Analytics).

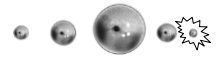


L'implosion de la bulle peut, dans certaines conditions, être accompagnée d'un éclair de lumière (SL) au stade final de l'effondrement [18–20]. Les réactions chimiques induites par la cavitation acoustique sont appelées 'réactions sonochimiques'.

L'efficacité des réactions sonochimiques est tributaire des facteurs ultrasonores et environnementaux [21]. Les facteurs ultrasonores sont la fréquence et l'intensité acoustique tandis que les facteurs environnementaux sont les caractéristiques de la solution, notamment la température, le pH, les gaz dissous et la présence de particules ou des additifs. La majorité des études existant ont été portées dans des sonoréacteurs à l'échelle de laboratoire (petits volumes) où la relation entre les conditions expérimentales et l'efficacité du processus ultrasons a été bien abordée [18–20]. D'un point de vue engineering, il est très nécessaire de corréliser l'efficacité de la cavitation acoustique aux facteurs ultrasonores et environnementaux. Yasui et al. [17,22] et Hamdaoui et al. [23–26] ont examiné dans de nombreuses publications la relation entre les facteurs ultrasonores ainsi que certains paramètres environnementaux et l'efficacité sonochimique et énergétique d'une seule bulle emprisonnée dans un liquide visqueux et compressible. Ils ont également mis l'accent sur l'effet des mêmes facteurs sur quelques caractéristiques du champ à multi-bulles, telles que la taille et le nombre de bulles actives [20,27–29].

Cependant, malgré les nombreux et importants travaux réalisés dans le domaine de la sonochimie, l'application de cette technologie pour des procédés à grande échelle reste très limitée. Certaines recherches ont montré que l'application de sonoréacteurs à l'échelle industrielle est très limitée car les informations disponibles concernent principalement les sonoréacteurs à l'échelle du laboratoire. Ces informations ne peuvent pas être utilisées pour la conception et l'opération de sonoréacteurs à grande échelle [30–32]. Pour extrapoler le procédé sonochimique à l'échelle industrielle, il est nécessaire de comprendre certaines caractéristiques du champ acoustique qui régit le champ de cavitation acoustique. A cet effet, l'atténuation des ondes ultrasonores par absorption dans les liquides est un facteur fondamental qui affecte l'efficacité du procédé ultrasonore lors de l'opération dans des sonoréacteurs à grande échelle.

Récemment, il a été reporté que la hauteur du liquide dans les sonoréacteurs affecte de manière significative l'événement de la cavitation et que de légers changements dans la hauteur de liquide (volume de solution) entraîne des différences notables dans l'efficacité sonochimique [33–37]. La plupart des rapports expérimentaux sur ce sujet montre que le rendement des réactions sonochimiques diminue avec l'augmentation de la hauteur du



liquide. Son et al. [21] ont récemment étudié les caractéristiques du champ ultrasonore pour diverses hauteurs de liquide dans un réacteur sonochimique à l'échelle pilote et leurs résultats suggèrent que les caractéristiques géométriques des sonoréacteurs doivent être incluses dans les facteurs environnementaux cités précédemment.

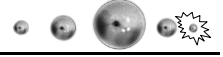
Ainsi, lorsque la technologie ultrasonore est appliquée à grande échelle (réacteurs, réservoirs, etc.), la profondeur du liquide peut influencer grandement la performance du procédé. Toutes les études numériques disponibles, y compris celles citées ci-dessus, ont ignoré ce facteur. La profondeur du liquide peut affecter simultanément la pression absolue ($p_0 = p + \rho gh$) et l'intensité de l'onde ultrasonore en un point donné dans le liquide. Cependant, même si l'effet de l'augmentation de la pression statique externe p_∞ au-dessus de 1 atm, en tant que moyen d'augmentation de p_0 , a été déjà étudié par Yasui et al. [22] et Merouani et al. [38], cela ne peut pas représenter l'effet absolu de la profondeur car l'atténuation de l'intensité acoustique due à la profondeur n'a pas été prise en compte.

Ainsi, l'objectif principal de ce chapitre était d'évaluer, pour la première fois, l'effet de la profondeur sur la cavitation acoustique en analysant la température et la pression maximales atteintes à l'intérieur des bulles lors de l'effondrement pour différentes profondeurs comprises entre 0 et 10 m. Les simulations ont été effectuées pour différents paramètres ultrasonores et environnementaux, y compris la fréquence (140–1000 kHz), l'intensité acoustique (1–5 W cm⁻²) et la température du liquide (10–40 °C). Le modèle mathématique utilisé prend en compte la compressibilité du liquide, la tension superficielle et la viscosité du liquide, la profondeur ainsi que l'atténuation de l'intensité acoustique avec la profondeur. Un accent particulier a été mis sur la contribution de l'atténuation des ondes ultrasonores dans l'effet global de la profondeur.

I.1. Modèle

I.1.1. Modèle de la dynamique

Cette étude a été effectuée pour une eau saturée en air. La situation physique du modèle est qu'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 dans la bulle sont supposées être uniformes et le gaz est traité comme étant un gaz idéal [26,39]. La dynamique radiale de la bulle est décrite par un modèle fourni par l'équation de Keller-Miksis (Equation I.1) [40], en supposant que l'expansion de la bulle est isothermique et que sa compression est adiabatique [26,41]:



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

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 total dans le liquide loin de la bulle et p_B est la pression du liquide à la surface de la bulle. Cette dernière est liée à la pression à l'intérieur de la bulle (p) par la relation [42].

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

où σ et μ sont, respectivement, la tension superficielle et la viscosité du liquide.

La pression totale dans le liquide $P(t)$ est la somme de la pression absolue (p_0) et la pression acoustique [43,44]:

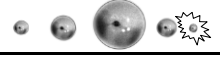
$$P(t) = p_0 - P_A \sin(2\pi f t) \quad (I.3)$$

où P_A est l'amplitude de la pression acoustique et f la fréquence ultrasonore. P_A est relié à l'intensité acoustique I_n , puissance par unité de surface, par la relation $P_A = (2I_n \rho_L c)^{1/2}$ [25,28]. La pression absolue (p_0) varie avec la profondeur (z) comme suit:

$$p_0 = p_\infty + \rho g z \quad (I.4)$$

où p_∞ est la pression statique ambiante et g est l'accélération de la pesanteur ($9,8 \text{ m s}^{-2}$).

L'hypothèse de l'expansion isothermique et la compression adiabatique de la bulle est de loin utilisée par plusieurs chercheurs [26,41,45]. Elle a été justifiée par le fait que la durée de vie d'une bulle à haute fréquence est très courte et son collapse survenant très vite (généralement inférieur à $1 \mu\text{s}$). En utilisant un modèle qui inclue le transfert de chaleur, Yasui et al. [46] ont effectivement montré que la température de la bulle évolue de manière isothermique durant son expansion et adiabatique pendant la phase de compression. Nous supposons également que la pression de la vapeur d'eau dans la bulle reste constante pendant la phase d'expansion et qu'il n'y a pas de transfert de matière et de chaleur durant l'oscillation de la bulle. Storey et Szeri [47] ont démontré que l'inclusion du transfert de matière dans la dynamique de la bulle n'a pratiquement aucun effet sur la température maximale atteinte dans la bulle à la fin de l'implosion lorsque le taux de compression $R_{\max}/R_{\min}$ est inférieur à 20 ($R_{\max}$ est le rayon maximum de la bulle et $R_{\min}$ est le rayon minimum de la bulle à l'effondrement). Ce niveau de $R_{\max}/R_{\min}$ n'a jamais été



atteint dans la présente étude. Il est également important de noter que l'hypothèse de l'uniformité de la pression et la température dans l'intérieur de la bulle est valable tant que les effets d'inertie sont négligeables et que la vitesse de la paroi de la bulle est inférieure à la vitesse du son dans le mélange vapeur/gaz. De plus, Yasui et al. [20,46,48] et Fujikawa et Akamatzu [49] ont souligné dans leurs résultats numériques obtenus par des modèles incluant le transfert de chaleur que la température et la pression à l'intérieur de la bulle sont uniformes sauf pour une petite couche limite, appelée couche thermique, située près de la paroi de la bulle.

Sur la base des hypothèses précédentes, la pression et la température à l'intérieur de la bulle durant son collapse sont déterminées par les relations suivantes [38,50] :

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

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

où P_v est la pression de la vapeur d'eau, $P_{g0} = p_0 + (2/R_0) - P_v$, est la pression initiale du gaz emprisonné dans la bulle à l'état ambiant ($R = R_0$), R_0 est le rayon ambiant de la bulle, T_{∞} est la température du liquide et γ est le rapport des chaleurs spécifiques (c_p/c_v) du mélange gaz/vapeur de la bulle. La température et la pression maximales dans la bulle sont obtenues à $R = R_{\min}$:

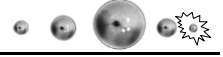
$$T_{\max} = T_{\infty} \left(\frac{R_{\max}}{R_{\min}} \right)^{3(\gamma-1)} \quad (I.7)$$

$$p_{\max} = \left[P_v + P_{g0} \left(\frac{R_0}{R_{\max}} \right)^3 \right] \left(\frac{R_{\max}}{R_{\min}} \right)^{3\gamma} \quad (I.8)$$

I.1.2. Procédure de la simulation numérique

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 après la transformer en de deux équations différentielles de premier ordre comme suit :

$$\frac{dR}{dt} = \dot{R} \quad (I.9)$$



$$\frac{d\dot{R}}{dt} = \ddot{R} = \frac{\frac{1}{\rho_L} \left(1 + \frac{\dot{R}}{c} + \frac{R}{c} \frac{d}{dt} \right) [p_B - P(t)] - \frac{3}{2} \left(1 - \frac{\dot{R}}{3c} \right) \dot{R}^2}{\left(1 - \frac{\dot{R}}{c} \right) R} \quad (\text{I.10})$$

Le système d'équations (I.9) et (I.10) a été résolu en utilisant les conditions initiales suivantes :

$$t = 0, R = R_0 \text{ et } \dot{R} = 0$$

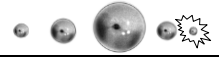
Les corrélations utilisées pour calculer les propriétés physiques de l'eau (pression de vapeur, masse volumique, viscosité, tension superficielle et vitesse du son) sont données, en fonction de la température du liquide T_∞ , dans le Tableau II.1. Il est important de signaler que les propriétés physiques de l'eau restent non affectées par l'élévation de la profondeur jusqu'à 10 m, car la pression absolue dans ces conditions ne dépasse pas 2 atm [38,51,52].

I.1.3. Atténuation de l'onde ultrasonore : Influence de la profondeur

Lorsque des ondes ultrasons traversent un milieu, leur intensité diminue avec la profondeur. Deux mécanismes principaux contribuent à l'atténuation des ultrasons : l'absorption et la diffusion. Le premier mécanisme étant le facteur dominant dans les liquides [53,54]. Différents effets sont responsables de l'absorption de l'onde sonore dans l'eau (conduction thermique, effets chimiques, effet de viscosité, ...). Cependant, les effets visqueux et chimiques sont les principales sources de l'absorption des ondes acoustiques [55]. En général, l'atténuation globale des ondes ultrasonores peut être exprimée par une décroissance exponentielle de l'intensité acoustique I_n avec la profondeur z [56]:

$$I_n = I_{n,0} e^{-2\alpha z} \quad (\text{I.11})$$

où $I_{n,0}$ est l'intensité acoustique à $z = 0$ (la surface du liquide) et α est le coefficient d'absorption, exprimé en cm^{-1} . L'unité couramment utilisée pour α est le décibel par cm, avec $\alpha [\text{dB cm}^{-1}] = 8,686\alpha [\text{cm}^{-1}]$. En outre, α dépend de plusieurs facteurs tels que la fréquence f , la température du liquide T_∞ , le pH, la salinité du milieu (S) et la profondeur z . α est en général calculé par l'équation de François et Garrison [57,58] (Equation I.12), qu'a été développée initialement pour l'eau de mer [42] :

**Tableau I.1** : Equations des propriétés physiques de l'eau* [80].

Propriété	Equation	Domaine de validité
Pression de vapeur (N m ⁻²)	$\ln(P_v/133,32)=18,3036 - \frac{3816,44}{T-46,13}$	278 K ≤ T ≤ 373
Masse volumique (Kg m ⁻³)	$\rho_L = 334,71 \times 0,274^{(1-\frac{T}{T_c})^{2/7}}$ T_c : température critique de l'eau (374,2 K).	278 K ≤ T ≤ 373
Tension superficielle (N m ⁻¹)	$\sigma = 0,2358 \left(\frac{647,15-T}{647,15} \right)^{1,256} \times \left[1 - 0,625 \left(\frac{647,15-T}{647,15} \right) \right]$	278 K ≤ T ≤ 373
Viscosité (Pa s)	$\mu = 10^{-3} \times \frac{(T-27)}{[0,05594(T-273)+5,2842](T-273) + 137,37}$	278 K ≤ T ≤ 373 K
Vitesse du son (m s ⁻¹)	$c = 1402,7 + 4,9045(T-273) - 4,72 \cdot 10^{-2}(T-273)^2 + 1,242 \cdot 10^{-4}(T-273)^3$	278 K ≤ T ≤ 373 K

* La pression statique entre 0,3 et 3 atm n'a pas d'influence sur les propriétés physiques de l'eau [51].

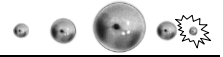
$$\alpha = A_1 P_1 \frac{f_1 f^2}{f_1^2 + f^2} + A_2 P_2 \frac{f_2 f^2}{f_2^2 + f^2} + A_3 P_3 f^2 \quad (\text{I.12})$$

Les deux premiers termes de l'équation (I.12) montrent l'apport d'acide borique et du sulfate de magnésium tandis que le troisième terme correspond à la viscosité de l'eau pure. Les fréquences de relaxation f_i et les coefficients A_i et P_i sont donnés en fonction de z , T_∞ , S et le pH comme suit :

- Contribution de l'acide borique B(OH)₃ :

$$\begin{cases} A_1 = \frac{8.86}{c} 10^{(0.78 \text{pH} - 5)} \\ P_1 = 1 \\ f_1 = 2.8 \sqrt{\frac{S}{35}} 10^{\left(4 - \frac{1245}{T_\infty + 273}\right)} \\ c = 1412 + 3.21 T_\infty + 1.19 S + 0.0167 z \end{cases}$$

- Contribution du sulfate de magnésium MgSO₄ :



$$\begin{cases} A_2 = 21.44 \frac{S}{c} (1 + 0.025 T_\infty) \\ P_2 = 1 - 1.37 \times 10^{-4} z + 6.2 \times 10^{-9} z^2 \\ f_2 = \frac{8.17 \times 10^{\left(8 - \frac{1990}{T_\infty + 273}\right)}}{1 + 0.0018(S - 35)} \end{cases}$$

- Contribution de la viscosité de l'eau pure :

$$\begin{cases} P_3 = 1 - 3.83 \times 10^{-5} z + 4.9 \times 10^{-10} z^2 \\ T < 20^\circ C \Rightarrow A_3 = 4.937 \times 10^{-4} - 2.59 \times 10^{-5} T_\infty + 9.11 \times 10^{-7} T_\infty^2 - 1.5 \times 10^{-8} T_\infty^3 \\ T > 20^\circ C \Rightarrow A_3 = 3.964 \times 10^{-4} - 1.146 \times 10^{-5} T_\infty + 1.45 \times 10^{-7} T_\infty^2 - 6.5 \times 10^{-10} T_\infty^3 \end{cases}$$

Il convient de noter ici qu'en utilisant l'équation (I.12) pour l'atténuation, nous avons essayé de simplifier le problème en négligeant la réflexion et la diffraction des ondes sonores et en mettant l'accent uniquement sur l'atténuation et sa dépendance à la fréquence et aux facteurs du milieu (profondeur, pH, salinité, température, ...), qui sont les facteurs majeurs influençant le processus de la cavitation acoustique.

I.2. Résultats et discussion

I.2.1. Atténuation de l'intensité acoustique en fonction de la profondeur

Dans ce travail, l'effet de la profondeur sur l'effondrement d'une bulle sphérique sous irradiation ultrasonore a été étudié dans l'eau pure (salinité $S = 0$). Ainsi, les deux premiers termes de l'équation I.12 sont nuls ($f_1 = A_2 = 0$) et seule la contribution de la viscosité de l'eau pure est prise en compte dans le calcul du coefficient d'absorption α . De plus, les simulations numériques ont été réalisées pour des profondeurs allant de 0 à 10 m, des fréquences variant entre 140 à 1000 kHz et des températures de liquide entre 10 à 40 °C, pour des intensités acoustiques à la source ($I_{n,0}$) de 1 à 5 W cm⁻².

La (Figure I.1) montre l'effet de la profondeur sur l'atténuation de l'intensité acoustique pour différentes fréquences (Figure I.1(a)) et diverses températures du liquide (Figure I.1(b)). Ces figures montrent clairement que la profondeur a un impact significatif sur la réduction de l'intensité acoustique et son effet dépend fortement de la fréquence et la température du liquide. Une diminution linéaire des courbes normalisées représentant I_n/I_{n0} avec z a été obtenue. Les pentes de ces courbes sont plus prononcées pour des fréquences élevées (Figure I.1(a)) et températures basses (Figure I.1(b)).

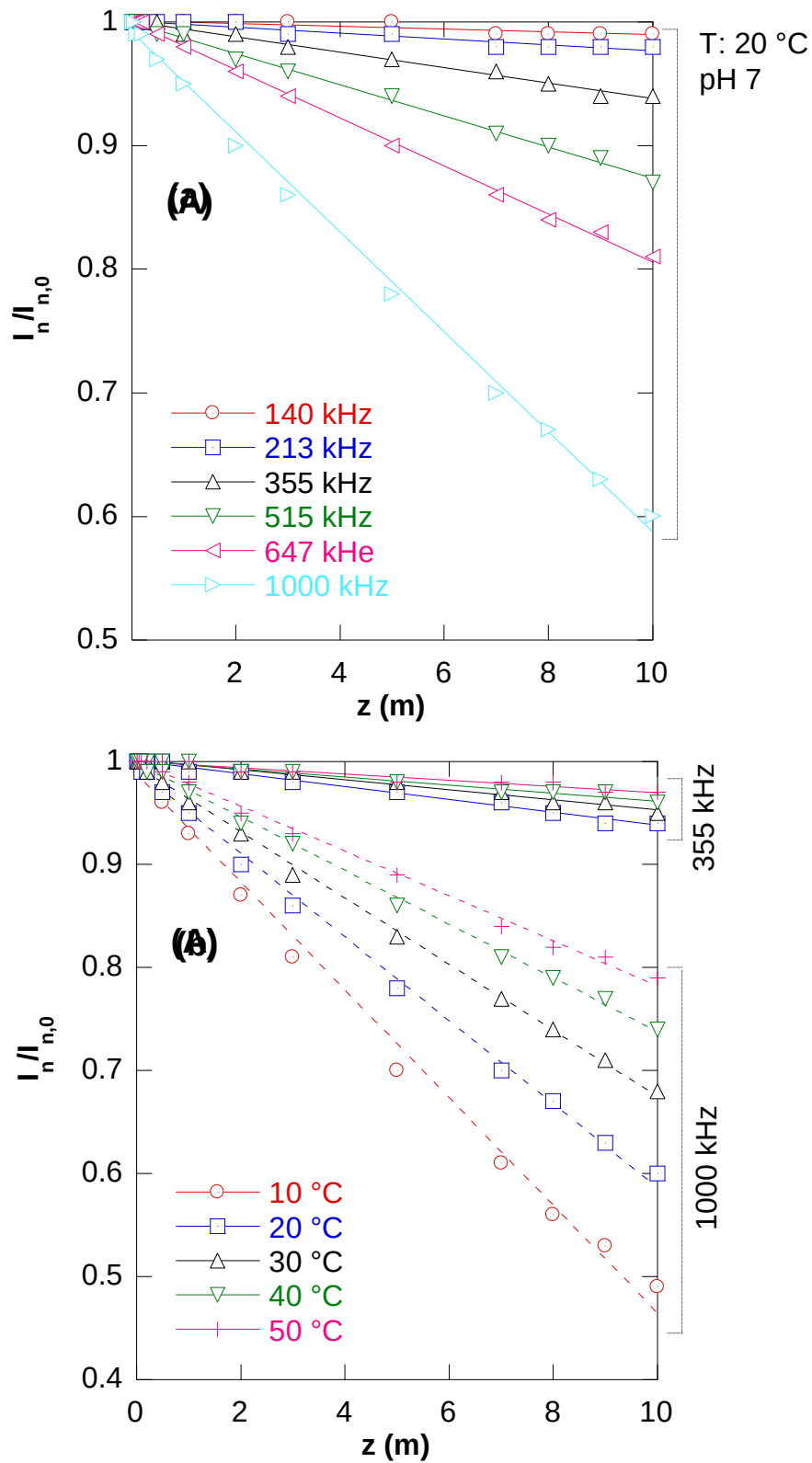
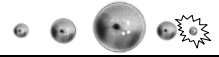
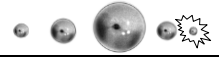


Figure I.1 : Atténuation de l'intensité acoustique dans l'eau pure (pH 7) en fonction de la profondeur (z) pour différentes fréquences (a) et diverses températures de liquide (b).



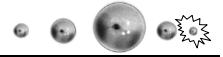
De pertes négligeables d'intensité, d'environ 0,5 à 1 %, ont été enregistrées pour 140 et 213 kHz jusqu'à $z = 10$ m, mais des pertes plus grandes de 3 %, 6 %, 10 % et 22 % à $z = 5$ m et 6 %, 13 %, 19 % et 40 % à $z = 10$ m ont été obtenues pour 355, 515, 647 et 1000 kHz, respectivement (Figure I.1(a)). Parallèlement, l'augmentation de la température du liquide de 20 à 40 °C a entraîné une réduction pondérable de $I_{n,0}$ à 1000 kHz : 11 % de perte à $z = 5$ m et 19 % à $z = 10$ m ont été observées. Cependant, à 355 kHz, la température du liquide a montré un impact léger sur l'effet atténuant de la profondeur ($I_{n,0}$ diminue par 3,1 % à $z = 5$ m et 6,2 % à $z = 10$ m pour 20 °C, et seulement 1,8 % à $z = 5$ m et 3,7 % à $z = 10$ m pour 40 °C). Toutes ces observations sont en bon accord avec les données rapportées dans la littérature [57,58].

Par conséquent, la profondeur du liquide influe grandement sur l'intensité des ondes acoustiques. De ce fait, il est primordial d'inclure l'atténuation des ondes ultrasons durant l'étude de la profondeur sur le processus de cavitation acoustique, particulièrement lorsque la fréquence opératoire est élevée ou la température du liquide est faible. Cependant, malgré les nombreuses publications traitant numériquement la cavitation acoustique dans l'eau [26,41,43–45,47,59,60], l'effet de la profondeur ainsi que son impact sur l'atténuation de l'intensité acoustique n'ont jamais été considérés. Dans cette étude, l'effet de ces deux facteurs sur le collapse inertiel des bulles acoustiques a été examiné et la contribution de chacun d'eux dans l'effet global de la profondeur vis-à-vis le collapse des bulles a été évaluée.

I.2.2. Dynamique de la bulle à différentes profondeurs

La (Figure I.2(a)) présente la variation de la pression acoustique dans l'eau à différentes profondeurs ($z = 0$ –10 m), pour une fréquence de 1000 kHz et une intensité à la source ($I_{n,0}$) égale à 2 W cm⁻². Les simulations ont été faites pour un cycle acoustique (1 μ s). Les réponses correspondantes des paramètres de la dynamique sont présentées sur la Figure I.2(b)-(e). Toutes les simulations de cette figure ont été réalisées pour une bulle d'air de rayon ambiant (R_0) égal à 2 μ m (valeur typique à 1000 kHz [66]) oscillant dans l'eau à 25 °C lorsque la pression statique externe est de 1 atm. Dans tous ces calculs, l'atténuation de l'onde acoustique due à la profondeur a été prise en compte.

Sur la (Figure I.2(b)), la variation du rayon normalisé de la bulle a été représentée. Comme on peut le voir, un comportement similaire a été obtenu pour toutes les profondeurs examinées. A $t = 0$ μ s, la bulle est en équilibre dynamique avec le milieu



liquide. Lorsque le champ acoustique est appliqué, la bulle se dilate durant le cycle de raréfaction de l'onde ultrasonore, où la pression acoustique devenant négative, jusqu'à atteindre un rayon maximal ($R_{\max}$), puis elle s'effondre rapidement en un temps très court sous l'influence de la pression acoustique positive imposée par le cycle de compression de l'onde ultrason. Au stade final de l'implosion, la vélocité de la paroi de bulle (dR/dt) ainsi que la température et la pression internes augmentent de manière drastique, comme le montre les Figures I.2(c)-(e). Ces mêmes figures montrent clairement que tous les paramètres de la dynamique sont très sensibles à la variation de la profondeur. Il est observé que jusqu'à $z = 0,1$ m, la dynamique de la bulle n'a pas été affectée par la profondeur. L'action de la profondeur commence à apparaître au-dessus de $z = 0,1$ m. À $z = 1$ m, l'amplitude de la pression acoustique a été réduite par 5 % par rapport à celle à $z = 0$, ce qui réduit $R_{\max}$ par 4 % (de $5,22 \mu\text{m}$ à $5 \mu\text{m}$) et augmente $R_{\min}$ par le même pourcentage (de $0,743 \mu\text{m}$ à $0,774 \mu\text{m}$). Ces changements affectent de manière directe l'intensité de l'effondrement de la bulle, ce qui se traduit par une diminution de la vitesse maximale de la paroi de la bulle, $(dR/dt)_{\max}$, de $98,78 \text{ m s}^{-1}$ à $88,14 \text{ m s}^{-1}$ (réduction de 9,5 %) (Figure I.2(c)). En parallèle, les pics de température et de pression internes chutent par $\sim 8,2$ % et 16,8%, respectivement (de 2945 K à 2704 K et de 409,8 atm à 341 atm). Ensuite, le taux de compression de la bulle décroît rapidement avec l'augmentation de z ($R_{\max}/R_{\min} \approx 6,928-0,444 z$) engendrant de drastiques baisses dans la vélocité maximale de la paroi $(dR/dt)_{\max}$ et la température et la pression maximales ($T_{\max}$, $p_{\max}$) atteintes dans les bulles à la fin de l'implosion (Figures I.2(c)-(e)). L'effet réducteur maximal de la profondeur a été obtenu à $z = 10$ m. A ce niveau, des réductions de 65,5 % dans $T_{\max}$, 90,6% dans $p_{\max}$ et 73% dans $(dR/dt)_{\max}$ ont été calculées. Il est important de noter que l'effet réducteur de la profondeur a été beaucoup plus notable pour la pression $p_{\max}$ que pour la température, probablement en raison de la plus grande valeur de l'exposant (3γ) dans l'expression de $p_{\max}$ (équation I.5) que celle de $T_{\max}$, $3(\gamma-1)$ (équation I.6). Il convient aussi de signaler que les durées de vie et d'implosion de la bulle ont suivi les mêmes variations que celles de $T_{\max}$ et $p_{\max}$ avec la profondeur. L'examen de l'ensemble de ces résultats montre que l'efficacité de la bulle acoustique à 1000 kHz est faible pour des profondeurs élevées. Kondic et al. [61,62] ont effectué un travail expérimental sur l'effet de la pression ambiante (p_{∞}) sur la dynamique d'une bulle sonoluminescente à 17,5 kHz. Ils ont montré que le taux de compression de la bulle ainsi que l'intensité de l'implosion,

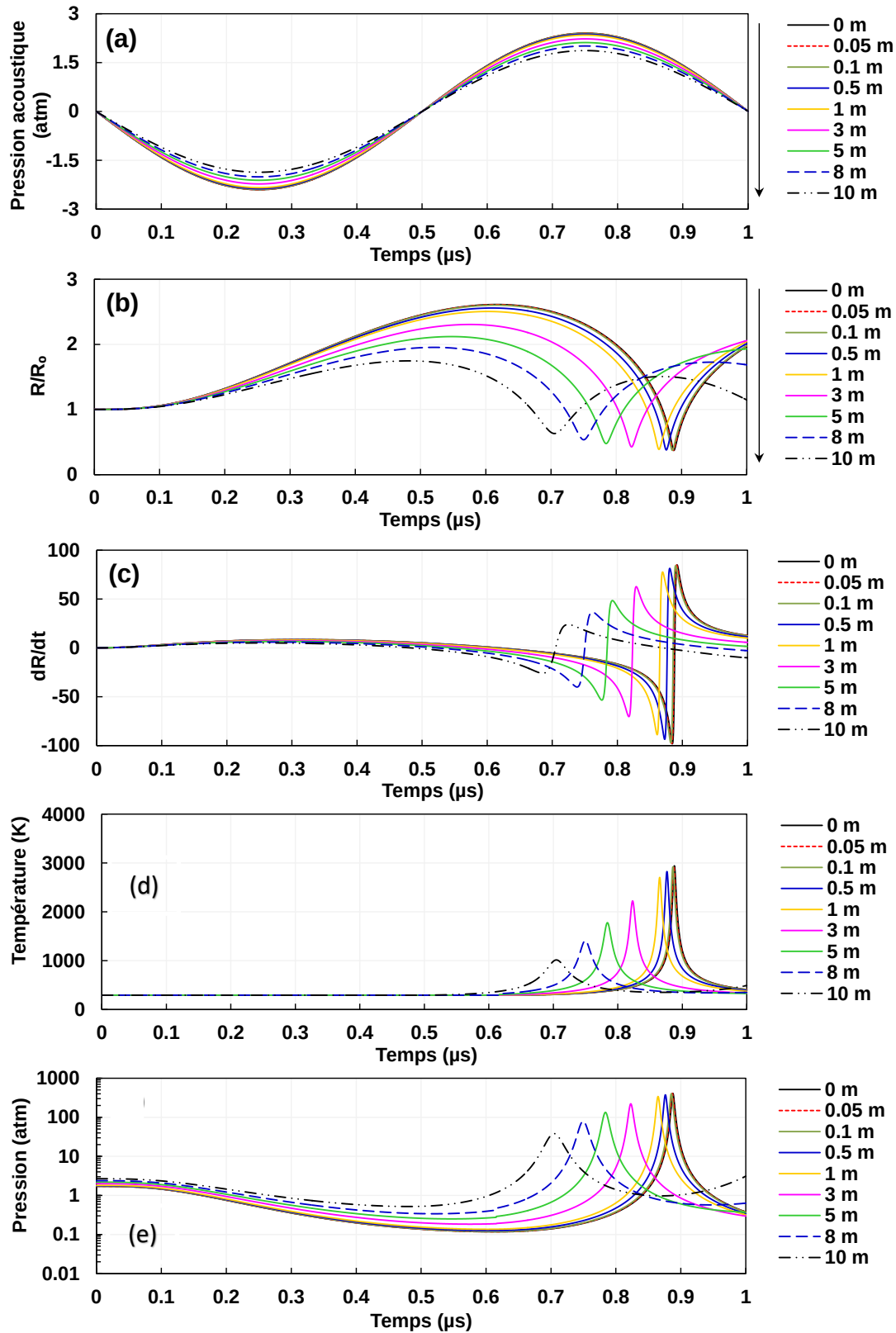
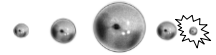
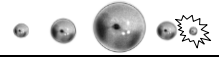


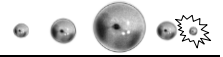
Figure I.2 : Evolution du rayon de la bulle (b), de la vitesse de la paroi de la bulle (c) et de la température (d) et la pression (e) dans la bulle en fonction du temps lors de l'oscillation d'une bulle d'air dans l'eau à différentes profondeurs (conditions – fréquences: 1000 kHz, rayon initial de bulle: 2 μm [66], intensité acoustique $I_{n,0} = 2 \text{ W cm}^{-2}$, température du liquide: 20 °C, pression statique externe: 1 atm. L'axe vertical de la Figure (d) est en échelle logarithmique. La Figure (a) montre la fluctuation temporelle de la pression acoustique à 1000 kHz et $I_{n,0} = 2 \text{ W cm}^{-2}$ pour différentes profondeurs.



Telle que quantifiée par l'intensité de la sonoluminescence, diminuent avec l'augmentation de la pression ambiante.

L'analyse numérique faite ci-dessus peut expliquer plusieurs résultats expérimentaux rapportés sur l'effet de la profondeur du liquide à l'échelle du laboratoire. Asakura et al. [34] ont examiné l'effet de la hauteur du liquide sur l'efficacité sonochimique en utilisant la dosimétrie KI et, pour visualiser la zone active de cavitation, les auteurs ont utilisé la chemiluminescence du luminol comme indicateur. Malgré qu'aucune dépendance uniforme de l'efficacité sonochimique à la hauteur du liquide n'a été obtenue, les photos de chimiluminescence indiquent que la zone active de cavitation acoustique à haute fréquence s'étend dans l'espace et devenant plus intense près de la surface de la solution pour les petits volumes du liquide. Renaudin et al [35] ont étudié l'intensité de la chimiluminescence à 500 kHz pour des hauteurs de liquide allant de 25 jusqu'à 75 mm. De même, Kojima et al. [33] ont étudié l'effet de la hauteur du liquide (20-70 mm) sur la dégradation à 500 kHz et 1 MHz de 5-, 10-, 15-, 20-tétrakis (4-ulfotophényl)porphyrine. Les résultats de ces deux travaux ont montré de notables baisses dans les effets sonochimique avec l'augmentation de la hauteur du liquide dans les sonoréacteurs. D'autres résultats similaires ont été rapportés par d'autres chercheurs pour différents systèmes étudiés à différentes fréquences ultrasonores [37].

La profondeur affecte l'intensité de l'effondrement des bulles à travers deux voies principales : (i) l'augmentation de la pression absolue autour de la bulle ($p_0 = p_\infty + \rho gh$) et (ii) l'atténuation de l'intensité acoustique (I_n). L'effet de la diminution de l'intensité acoustique seule sur T_{max} et p_{max} atteintes à l'implosion a été bien clarifié par plusieurs études numériques qui n'ont pas inclut l'effet de la profondeur [17,63]. De même, d'autres chercheurs ont étudié l'effet de la profondeur sur p_0 en augmentant la pression statique au-dessus du liquide (p_∞) sans considérer le phénomène d'atténuation [22,38]. L'augmentation de p_∞ agit comme la diminution de l'intensité acoustique en ralentissant la température et la pression maximale atteintes dans la bulle à l'effondrement. Pour mieux comprendre la contribution de chaque facteur dans l'effet réducteur global de la profondeur sur la température et la pression de la bulle, d'autres simulations numériques ont été reconduites pour les mêmes conditions de la (Figure I.2) mais en négligeant l'atténuation de l'onde ultrasonore. De ce fait, l'intensité acoustique sera constante et égale à celle de la source ($I_{n,0} = 2 \text{ W cm}^{-1}$) quelle que soit la profondeur. Cette stratégie nous



permettra de déterminer la contribution nette de l'atténuation dans l'effet global de la profondeur.

La Figure I.3 illustre les résultats des simulations pour les deux approches (avec et sans atténuation). Les Figures I.3(a) et I.3(b) montrent des différences claires dans les profils de $T_{\max}$ et $p_{\max}$ avec et sans atténuation ('ATT' dans ces figures désigne 'atténuation'). Des températures et pressions plus élevées ont été enregistrées en négligeant l'atténuation, et cet aspect devenant plus prononcé pour des profondeurs plus élevées. Ce scénario est assez attendu car l'absorption de l'onde sonore implique une réduction significative de l'amplitude acoustique (ou l'intensité acoustique) avec z , comme le montre la (Figure I.1). Par conséquent, les pertes dans $T_{\max}$ et $p_{\max}$ augmentent avec l'augmentation de la profondeur et elles devenant très importantes lorsque l'on considère l'atténuation, en particulier pour de grandes valeurs de z (Figure I.3(c)). Sans comptabiliser l'atténuation, $T_{\max}$ et $p_{\max}$ ont été réduites par 44,8 et 69,7 %, respectivement, pour $z = 10$ m. Cependant, des réductions plus importantes de 65 % pour $T_{\max}$ et 90,65 % pour $p_{\max}$ ont été marquées lorsque l'atténuation a été prise en compte (Figure I.3(c)).

La contribution de l'atténuation dans l'impact réductif global de la profondeur vis-à-vis $T_{\max}$ et $p_{\max}$ a été calculée par :

$$\frac{T_{\max, \text{sans}(ATT)} - T_{\max, \text{avec}(ATT)}}{T_{\max, \text{sans}(ATT)}} \quad (I.13)$$

$$\frac{p_{\max, \text{sans}(ATT)} - p_{\max, \text{avec}(ATT)}}{p_{\max, \text{sans}(ATT)}} \quad (I.14)$$

Les valeurs correspondantes par rapport à $T_{\max}$ et $p_{\max}$ sont portées sur la (Figure I.3(d)). Il est observé que le phénomène d'atténuation a contribué avec jusqu'à 37,56 % et 69 % dans l'abaissement global imposé par la profondeur sur la température et la pression maximales atteintes dans la bulle, respectivement. Ainsi, on peut conclure que jusqu'à $z = 10$ m, le processus d'atténuation participe avec une part très considérable dans l'impact réducteur global de la profondeur. Par conséquent, le processus d'atténuation ne peut pas être ignoré lors de l'étude de la cavitation acoustique dans des réacteurs à grande échelle. Dans ce qui suit, la contribution de ce facteur a été évaluée pour différentes conditions de fréquence, d'intensité et de température de liquide. .

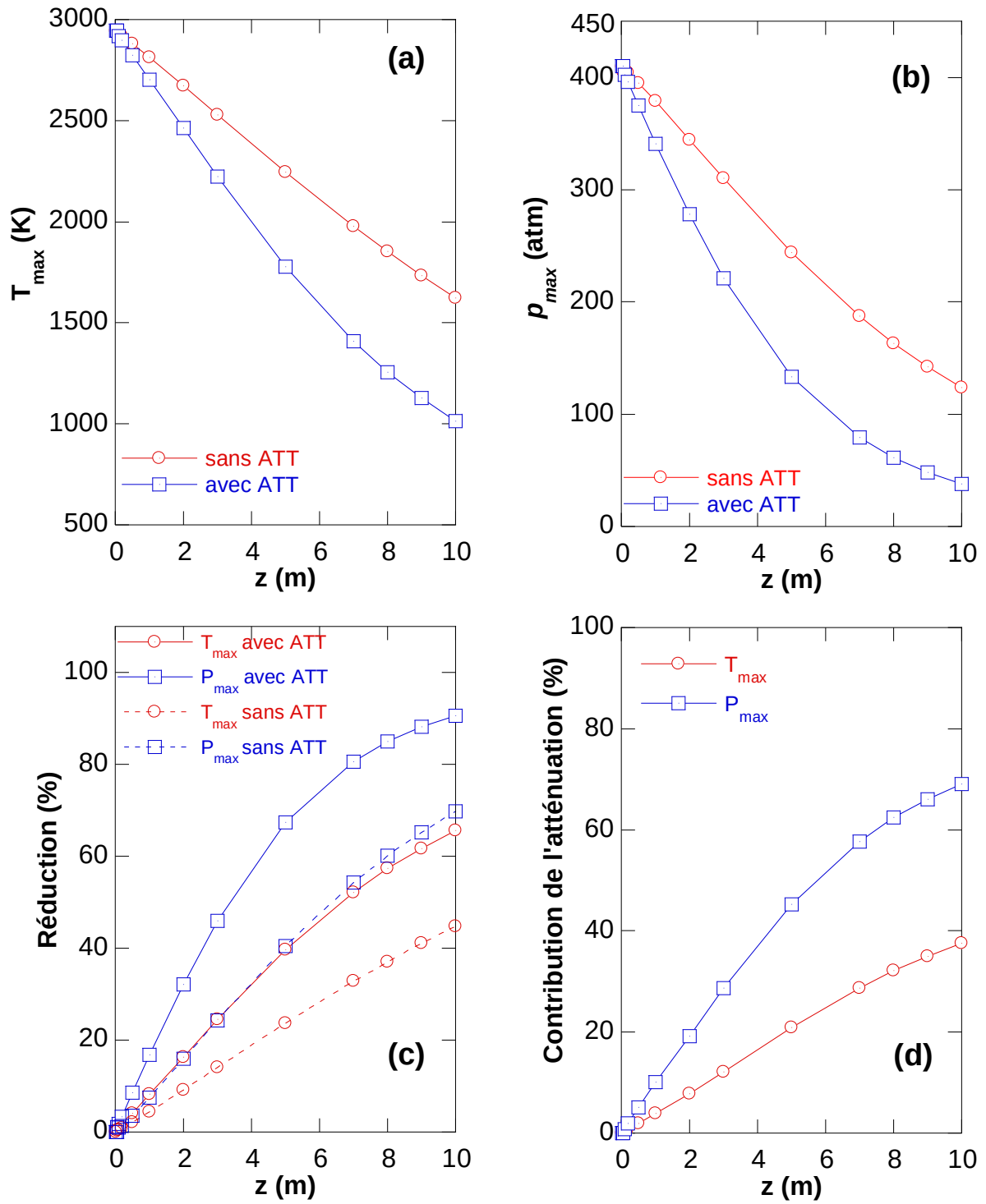
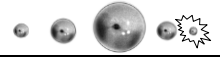
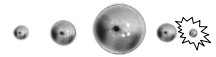


Figure I.3 : Evolution de la température (a) et de la pression (b) maximales atteintes dans la bulle ainsi que de leurs pourcentages de diminution (c) en fonction de la profondeur dans les deux cas : avec et sans atténuation. La Figure (d) présente la contribution de l'atténuation acoustique dans l'effet réducteur de la profondeur vis-à-vis $T_{\max}$ et $p_{\max}$ (conditions – fréquence : 1000 kHz, rayon initial de la bulle : 2 μm [44], intensité acoustique $I_{n,0} = 2 \text{ W cm}^{-2}$, température du liquide : 20 °C, pression statique externe : 1 atm). L'abréviation 'ATT' dans les légendes des figures dénote l'atténuation.



I.2.3. Influence de la fréquence

Pour évaluer l'influence de la fréquence sur l'effet de la profondeur, des simulations numériques de l'oscillation d'une bulle acoustique ont été conduites pour différentes profondeurs à différentes fréquences (140, 213, 355, 515, 647 et 1000 kHz), où l'intensité acoustique à la source a été fixée à $I_{n,0} = 2 \text{ W cm}^{-2}$. Toutes les simulations ont été effectuées avec et sans atténuation des ondes ultrasonores. Les rayons ambiants des bulles (R_0) ont été choisis en fonction de la fréquence selon les déterminations expérimentales et théoriques comme suit : 5 μm pour 140 kHz [64], 3,9 pour 213 kHz [65], 3,2 pour 355 kHz [65], 3 pour 515 kHz [66], 2,9 pour 647 kHz [65] et 2 pour 1000 kHz [65]. Les résultats obtenus sont illustrés sur les Figure I.4(a) et I.5(b). Ces figures montrent que la température et la pression maximales atteintes dans les bulles diminuent avec la profondeur pour toutes les fréquences, et plus la fréquence est élevée, plus les valeurs de $T_{\max}$ et $p_{\max}$ sont faibles. Qualitativement, ces résultats accordent les observations expérimentales de Kojima et al. [33] qui ont étudié la dépendance de l'effet du volume de la solution (30–500 mL) à la fréquence ultrasonore lors de la décomposition sonochimique de la porphyrine à trois fréquences. Les auteurs ont constaté que l'efficacité sonochimique décroît linéairement avec l'augmentation du volume de la solution et que les pentes des courbes obtenues suivent l'ordre de fréquence 126 kHz > 500 kHz > 1000 kHz. Lee et al. [67] ont étudié l'effet de la fréquence (168, 448 et 726 kHz.) sur la distribution de la zone de sonoluminescence dans des réacteurs cylindriques de même diamètre. Leurs résultats ont montré que la zone sonoluminescence s'étend verticalement dans le volume réactionnel quand la fréquence diminue, ce qui signifie qu'une fréquence plus basse peut activer les bulles qui sont relativement loin de la source irradiante en augmentant leurs températures pour être supérieure à la température seuil de sonoluminescence. Il est important de noter ici que l'intensité de sonoluminescence est directement proportionnelle à la température maximale atteinte dans la bulle à la fin de l'implosion ($T_{\max}$).

L'effet de la fréquence sur les pertes en $T_{\max}$ et $p_{\max}$ due à la profondeur sont présentés sur les Figures I.4(c) et I.4(d). Comme on le voit, les pertes en $T_{\max}$ et $p_{\max}$ sont plus importantes pour les fréquences élevées, particulièrement pour les profondeurs élevées. À $z = 5 \text{ m}$, des pertes de 9,53 %, 15,1 %, 23,8 % et 39,6 % en $T_{\max}$ et de 9,23 %, 47,32 %, 54,4 %, 55,16 % et 67,41 % en $p_{\max}$ ont été obtenues pour respectivement 140, 213, 355, 515, 647 et 1000 kHz. Pour $z = 10$, les pertes par rapport à $T_{\max}$ augmentent à 43,41 % pour 140 kHz, 50 % pour 213 kHz, 56 % pour 500 kHz et 65,56 %

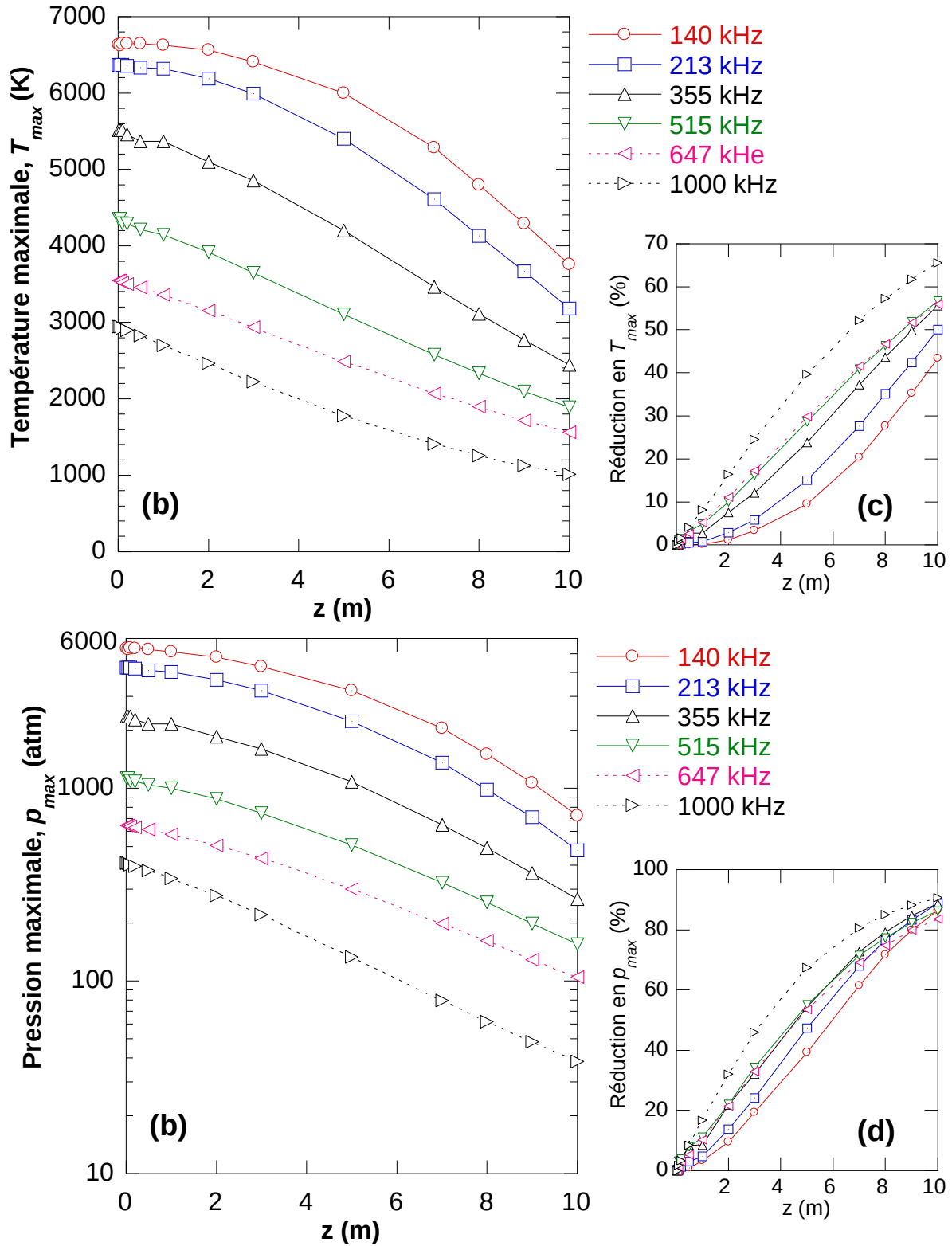
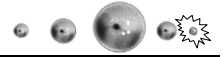
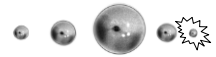


Figure I.4 : Température (a) et pression (b) maximales atteintes dans les bulles à l'effondrement en fonction de la profondeur pour différentes fréquences ultrasonores (conditions – fréquence : 140–1000 kHz, intensité acoustique $I_{n,0} = 2 \text{ W cm}^{-2}$, température du liquide: 20° C , pression statique externe: 1 atm. Les Figures (c) et (d) décrivent les réductions correspondantes en T_{max} et p_{max} , respectivement, en fonction de la profondeur pour les différentes fréquences étudiées. L'axe vertical de la Figure (b) est en échelle logarithmique.



Pour 1000 kHz, alors que $85 \pm 5\%$ de pertes ont été calculées pour p_{max} quelle que soit la fréquence. Il est important de signaler que, jusqu'à $z = 0,2$ m, les variations en T_{max} et p_{max} sont insignifiantes pour toutes les fréquences. Ainsi, l'effet de la profondeur sur T_{max} et p_{max} dépend fortement de la fréquence.

Les Figures I.5(a) et I.5(b) montrent l'influence de la fréquence ultrasonore sur la contribution du phénomène d'atténuation dans les réductions globales en T_{max} et p_{max} avec la profondeur. Dans tous les cas, la contribution de l'atténuation augmente avec l'augmentation de z et de la fréquence. À 140 et 213 kHz, l'impact de l'atténuation de l'onde ultrasonore est négligeable jusqu'à $z = 3$ m, mais il atteint des pourcentages de 5 % et 10 % à $z = 10$ m pour T_{max} et p_{max} , respectivement. Pour les autres fréquences, la contribution de l'atténuation est appréciable. Pour T_{max} , la contribution à $z = 10$ m passe de 8,8 % pour 355 kHz à 19,5 % pour 647 kHz et 37,6 % pour 1000 kHz, alors que des pourcentages plus notables sont enregistrés pour p_{max} : 22,5 % à 355 kHz, 42,7 % à 647 kHz et 69 % à 1000 kHz. Ainsi, l'atténuation à 1000 kHz s'implique bien dans la réduction de T_{max} et p_{max} à cette fréquence, la contribution de l'atténuation dans la réduction de T_{max} pour $z = 10$ m est deux fois supérieure à celle de 515 kHz, 8 fois supérieure à celle de 213 kHz et 21 fois supérieure à celle de 140 kHz.

L'effet de la fréquence sur de nombreux procédés ultrasonores, tels que la sonoluminescence, la sonochimie [68,69] et la cristallisation [70], a fait l'objet de nombreuses recherches. La majorité des résultats rapportés se concordent sur le fait que l'efficacité des procédés diminue avec l'augmentation de la fréquence dans l'intervalle de 300 à 1000 kHz, alors que d'autres publications signalent l'existence d'une fréquence optimale d'environ 300 kHz [71–74]. La fréquence des ultrasons a un impact significatif sur la taille critique de la bulle (taille de la résonance R_{max}), sur le rayon minimal ainsi que sur la durée de l'effondrement [25,75]. La diminution de la fréquence conduit à une augmentation de R_{max} et une diminution de R_{min} , ce qui entraîne une expansion plus forte suivie d'une compression drastique des bulles, comme le montrent les résultats numériques des Figures I.6(a) et I.6(b). Pour cette raison, l'implosion sera plus intense à basses fréquences, ce qui a été confirmé par les valeurs élevées de $(dR/dt)_{max}$ portées sur la Figure I.6(c). Ce scénario a été réservé quelle que soit la valeur de z , comme le montre les Figures I.6(a) et I.6(b). Il en résulte que des températures et pressions internes élevées ont été produites pour des fréquences plus basses (Figures I.4(a) et I.4(b)). Cependant, l'atténuation

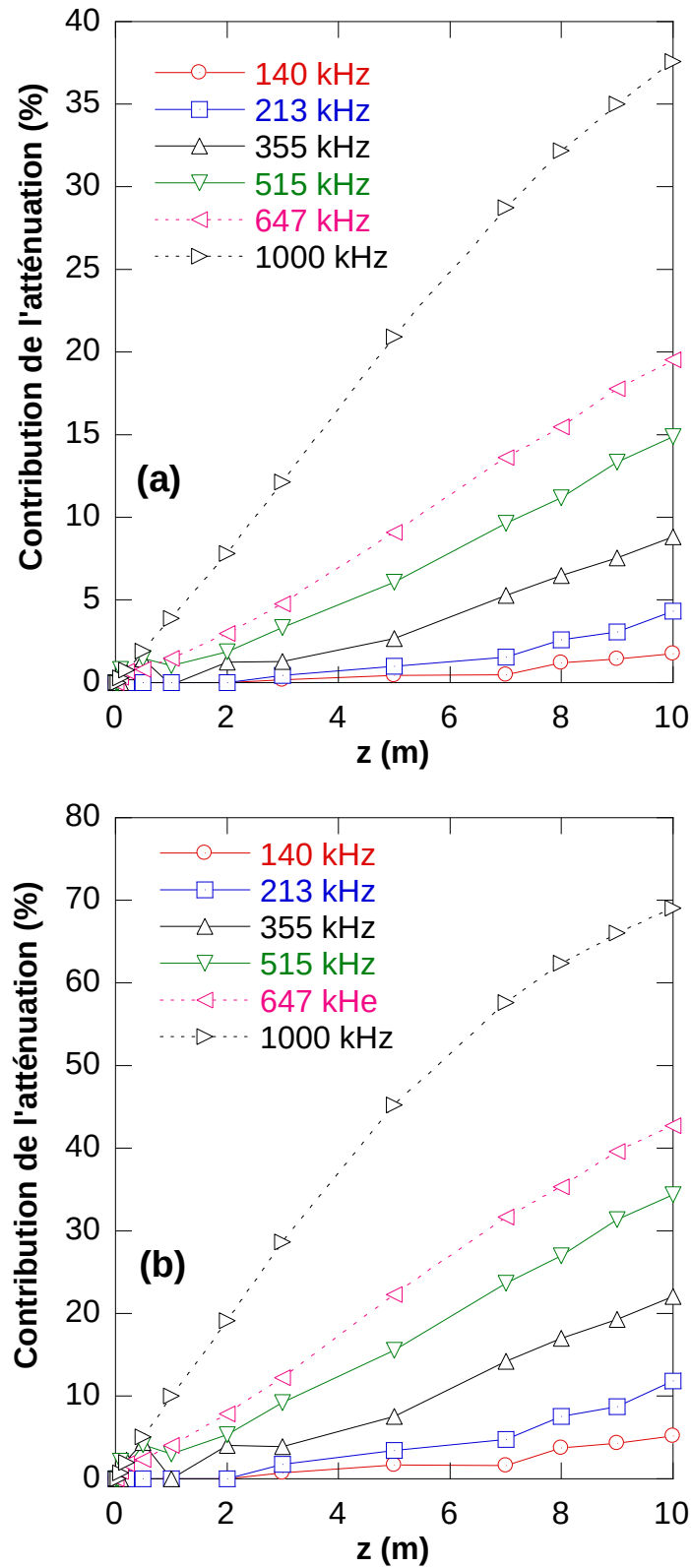
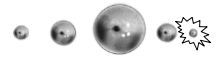


Figure I.5 : Contributions du phénomène d'atténuation dans l'effet réducteur global de la profondeur vis-à-vis la température (a) et la pression (b) maximales atteintes dans les bulles, pour les mêmes conditions que celles de la Figure II.4.

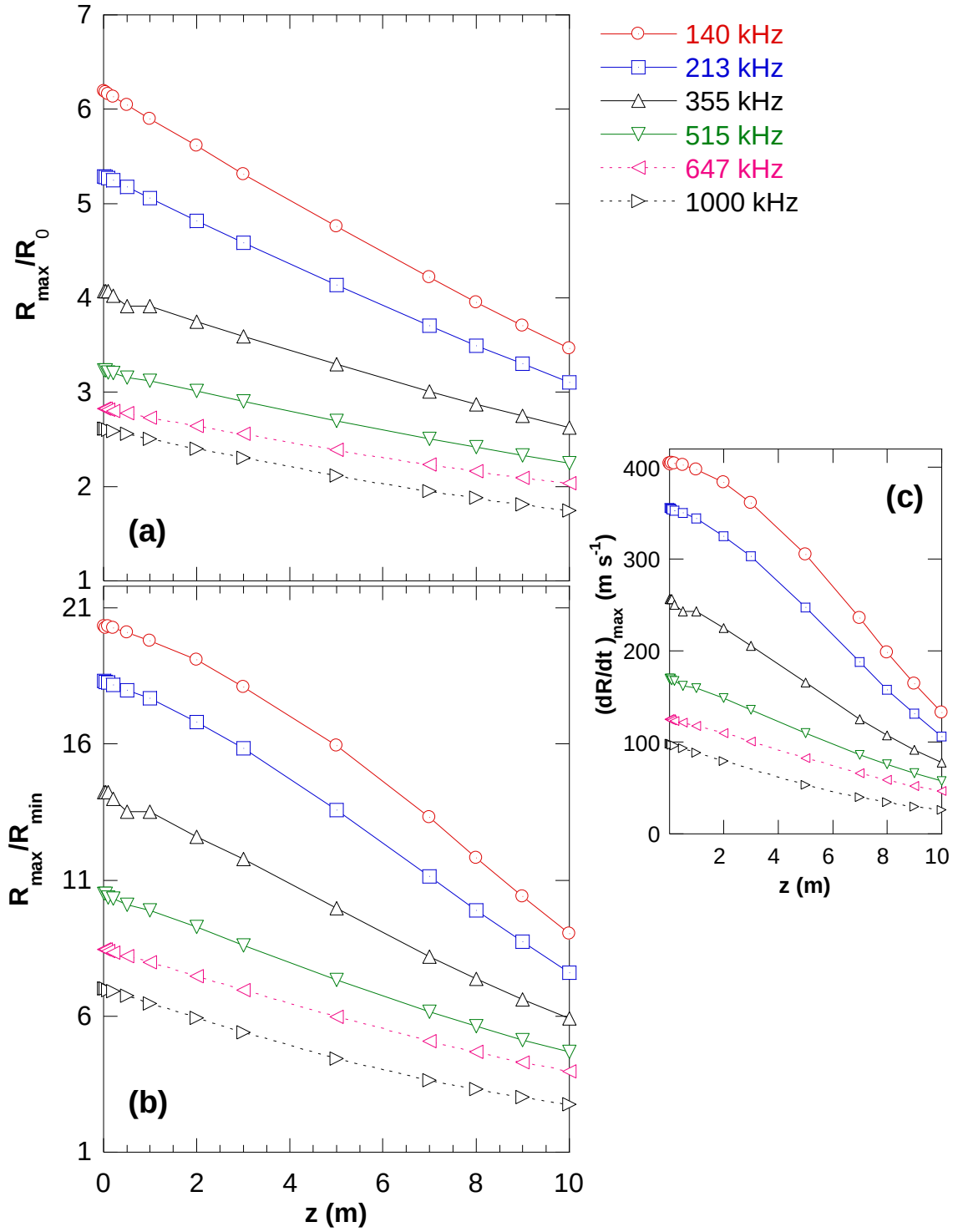
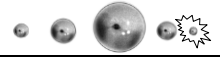
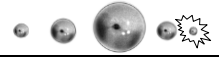


Figure I.6 : Variation des taux d'expansion (a) et de compression (b) des bulles ainsi que la vélocité maximale de la paroi de la bulle en fonction de la profondeur, pour les mêmes conditions que celles de la Figure I.4.



de l'intensité acoustique a joué un rôle important sur l'effet de la fréquence comme nous en avons déjà discuté dans les paragraphes précédents.

I.2.4. Influence de l'intensité acoustique

Pour évaluer l'influence de l'intensité acoustique sur l'effet de la profondeur vis-à-vis T_{max} et p_{max} obtenus dans la bulle à l'effondrement, des simulations numériques de l'oscillation d'une bulle acoustique ont été effectuées à 1000 kHz pour différentes intensités ($I_{n,0} = 1\text{--}5 \text{ W cm}^{-2}$), avec et sans tenir compte de l'atténuation ultrasonore. La Figure I.7 montre les résultats obtenus lorsque l'atténuation des ondes ultrasonores a été prise en compte. Des températures et pressions maximales plus élevées ont été enregistrées lorsque l'intensité acoustique est augmentée, et cette tendance est maintenue quelle que soit la profondeur z (Figures I.7(a) et I.7(b)). L'impact de l'intensité acoustique sur les pertes en T_{max} et p_{max} due à la profondeur est illustré sur les (Figures 7(c) et 7(d)). Les réductions en T_{max} et p_{max} sont très sensibles à la variation de l'intensité acoustique. Les pentes des courbes de pertes décroissent avec l'augmentation de l'intensité. À $z = 2 \text{ m}$, T_{max} diminue par 20 % à 1 W cm^{-2} , 12 % à 3 W cm^{-2} et 5,8 % à 5 W cm^{-2} . Les réductions correspondantes en p_{max} sont de 38,6 % à 1 W cm^{-2} , 23,4 % à 3 W cm^{-2} et 10,57 % à 5 W cm^{-2} . Lorsque z augmente à 10 m, les baisses en T_{max} et p_{max} passent de 63,7 % et 90 % pour 1 W cm^{-2} à 61,7 % et 88 % pour 3 W cm^{-2} et 50 % et 79 % pour 5 W cm^{-2} .

La contribution de l'événement d'atténuation dans la diminution globale en T_{max} et p_{max} en fonction de la profondeur est présentée sur la Figure I.8. Toutes les courbes de contribution augmentent avec l'augmentation de z et l'écart entre elles faible, sauf pour la courbe de 1 W cm^{-2} où on observe une notable déviation pour $z > 6$. Un écart de $\sim 5 \%$ entre les courbes donnant la contribution de l'atténuation de T_{max} est observé, alors que pour p_{max} l'écart est de $\sim 8 \%$. Cependant, dans tous les cas, le rôle de l'atténuation est très considérable, à savoir 37 % pour T_{max} et 69 % pour p_{max} à $z = 10 \text{ m}$. De plus, il semble que 2 W cm^{-2} est l'intensité acoustique optimale à laquelle la contribution du phénomène est plus notable. Néanmoins, l'effet de l'augmentation de l'intensité acoustique est beaucoup plus faible que celui observé pour la fréquence (Figure I.5).

Comme il a été indiqué par plusieurs chercheurs [17,63], l'augmentation de l'intensité acoustique conduit à l'augmentation de l'amplitude de la pression acoustique P_A . Il en résulte que des taux d'expansion et de compression plus élevés ont été obtenus à des intensités acoustiques plus élevées (Figures I.9(a) et I.9(b)), ce qui entraîne

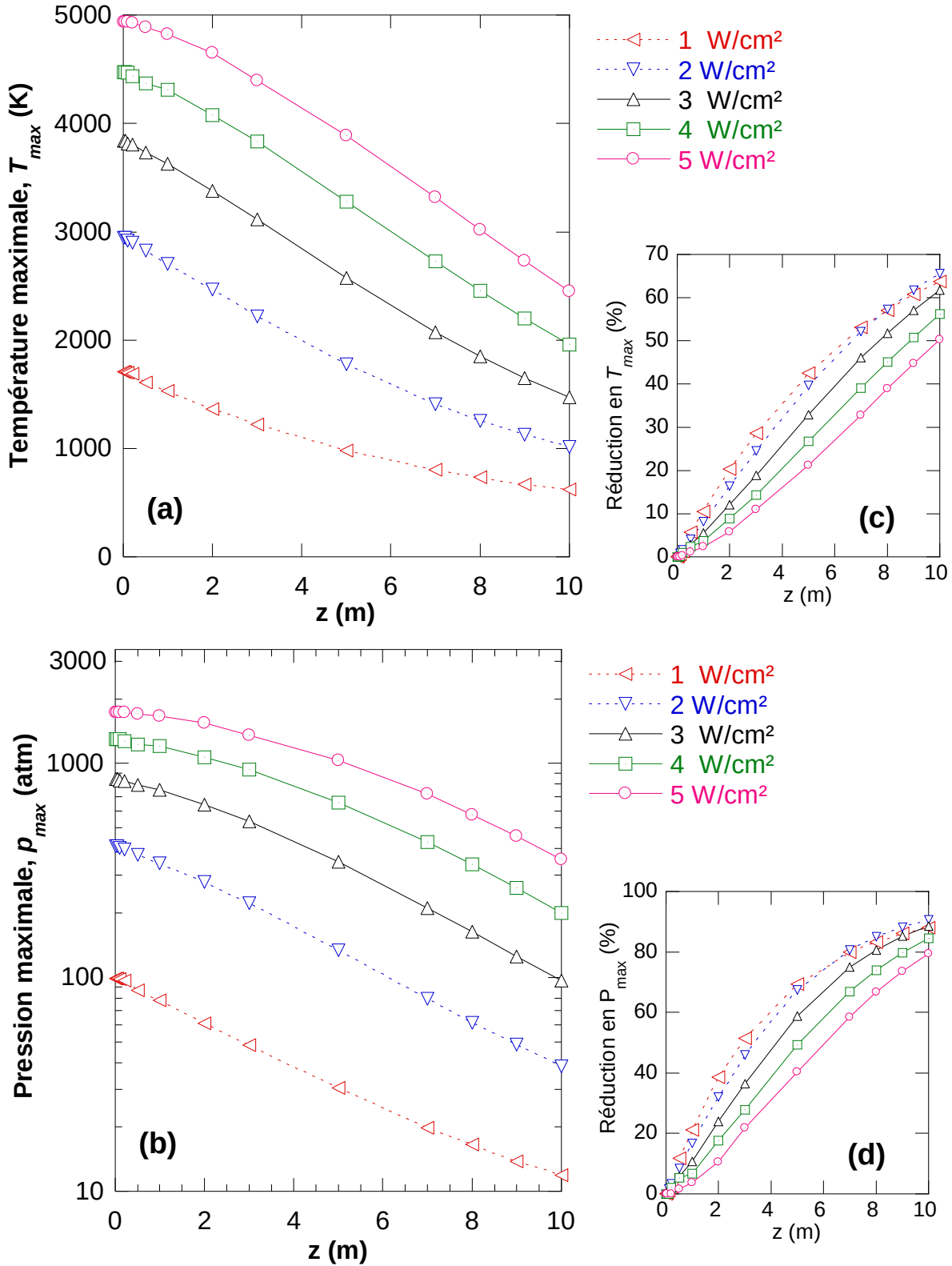
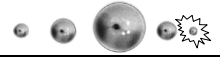


Figure 1.7 : Température (a) et pression (b) maximales atteintes dans les bulles à l'effondrement en fonction de la profondeur pour différentes intensités acoustiques à la source (conditions – fréquences : 1000 kHz, intensité acoustique $I_{n,0} = 1\text{--}5 \text{ W cm}^{-2}$, température du liquide: 20 ° C, pression statique externe: 1 atm. Les figures (c) et (d) décrivent les réductions correspondantes en $T_{\max}$ et $p_{\max}$, respectivement, en fonction de la profondeur pour les différentes fréquences étudiées. L'axe vertical de la Figure (b) est en échelle logarithmique.

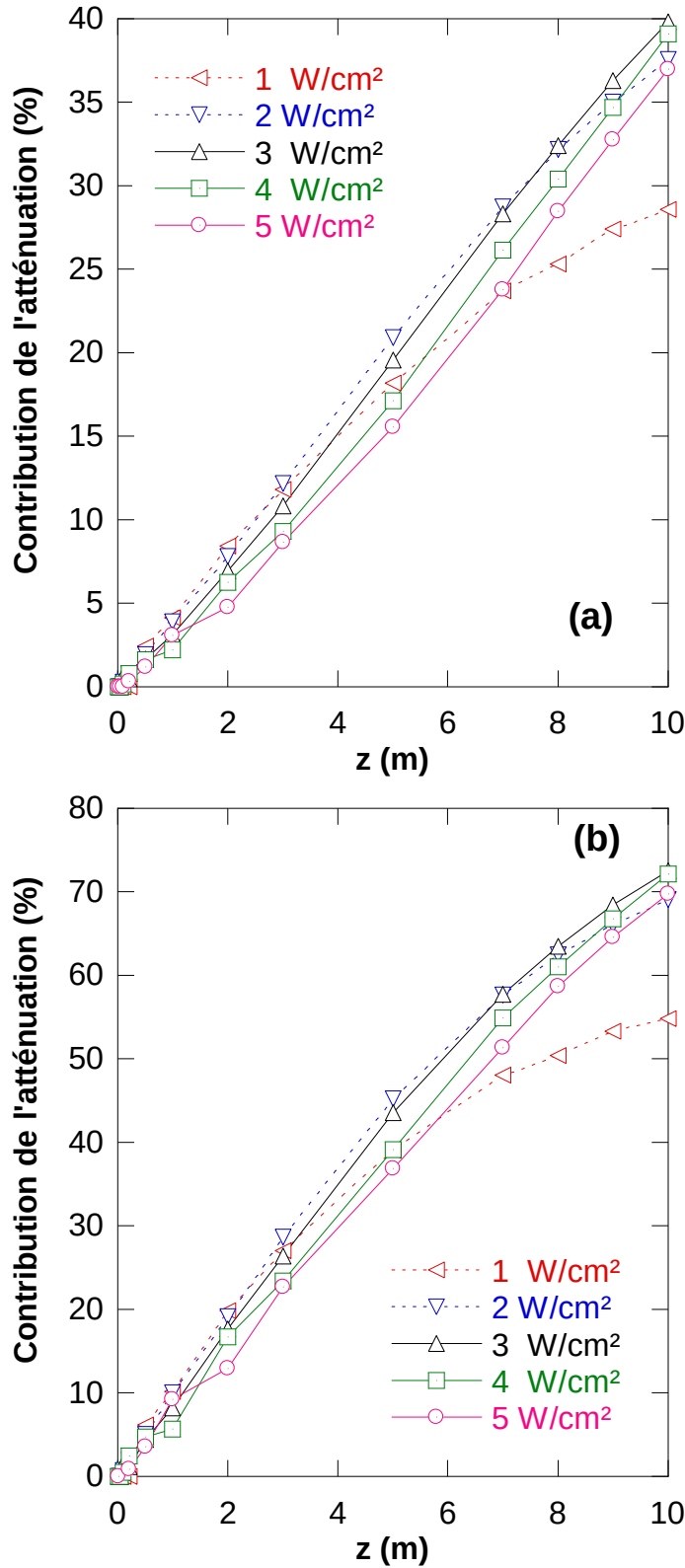
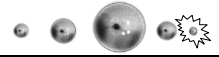


Figure I.8 : Contributions du phénomène d'atténuation dans l'effet réducteur global de la profondeur vis-à-vis la température (a) et la pression (b) maximales atteintes dans les bulles, pour les mêmes conditions que celles de la Figure I.7.

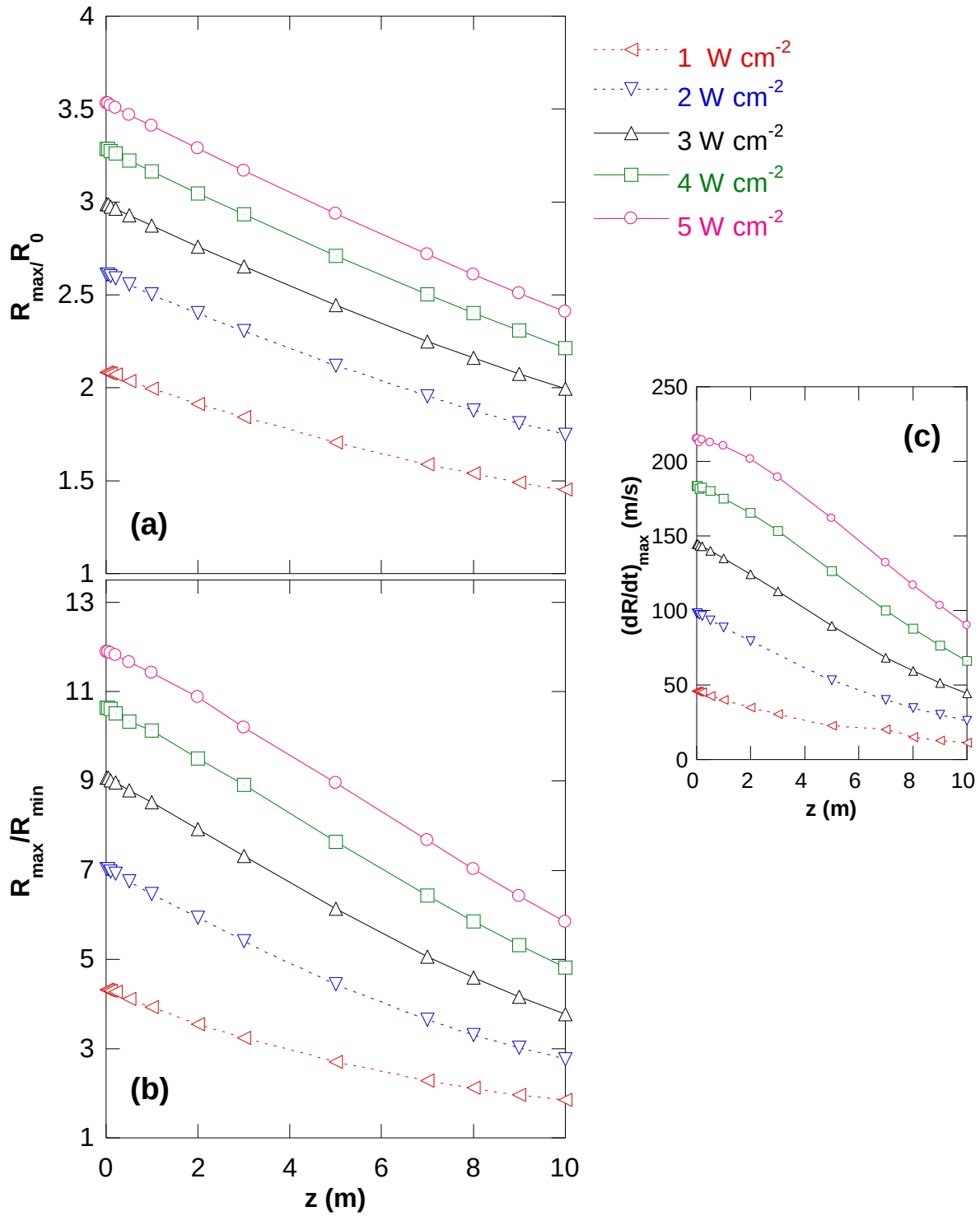
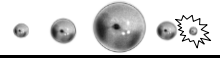
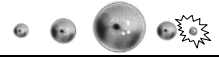


Figure I.9 : Variation des taux d'expansion (a) et de compression (b) ainsi que la vitesse maximale de la paroi de la bulle en fonction de la profondeur, pour les mêmes conditions que celles de la Figure I.7.



une augmentation considérable de la vitesse de la paroi de la bulle à l'effondrement, comme l'illustré sur à la Figure I.9(c). Par conséquence, des températures et pressions maximales plus élevées sont être générées dans les bulles au moment du collapse (Figures I.7(a) et I.7(b)). Ce scénario a été maintenu pour toutes les profondeurs z dans l'eau, tout en gardant l'effet réducteur de l'approfondissement sur T_{max} et p_{max} . Lee et Choi [76] ont fourni une analyse expérimentale significative de l'effet de l'intensité acoustique sur la sonoluminescence et la dynamique des bulles dans d'eau. Ils ont trouvé que l'intensité de la sonoluminescence non seulement augmente avec l'augmentation de puissance acoustique, mais elle s'étend verticalement dans le volume réactionnel lorsque la puissance augmente jusqu'à 10 W. Cela signifie que les bulles situées à z élevée, qui ne sont pas actives pour de faibles puissances, pourraient être actives en appliquant une intensité acoustique plus forte. Cette analyse est en bon accord avec nos résultats numériques qui reflètent une augmentation de la température et de la pression internes des bulles situant à des profondeurs élevées lorsqu'on augmente l'intensité acoustique. Kanthale et al. [69] ont également étudié la sonoluminescence et la sonochimie (production de H_2O_2) produites au cours de la sonolyse de l'eau à différentes fréquences ultrasonores (de 213 à 1000 kHz). Ils ont trouvé que l'augmentation de l'intensité engendre des vitesses élevées de production de H_2O_2 et des intensités plus grandes de sonoluminescence, pour toutes les fréquences examinées. Rooze et al. [77] ont trouvé que l'efficacité d'oxydation d'une solution de KI en utilisant différentes fréquences et atmosphères de saturation augmente avec l'augmentation de l'intensité acoustique. De plus, plusieurs rapports menés sur la dégradation sonolytique de plusieurs polluants organiques ont montré que les taux de dégradation les plus élevés sont obtenus pour des intensités acoustiques élevées [63,78,79].

I.2.5. Influence de la température du liquide

La Figure I.10 montre l'influence de la température du liquide dans l'intervalle de 20 à 40 °C sur l'effet de la profondeur vis-à-vis la température et la pression maximales atteintes dans la bulle lors du collapse, pour une fréquence de 1000 kHz et une intensité acoustique à la source de $I_{n,0} = 2 \text{ W cm}^{-2}$. Similairement aux résultats précédents, l'effet de la profondeur dépend également à la température du liquide irradiée. Pour des profondeurs inférieures à 2 m, une température optimale du liquide d'environ 20 °C a été clairement observée. Au-dessus de $z = 2 \text{ m}$, les courbes de T_{max} et p_{max} à 10 et 20 °C diminuent et celles à 30 et 40 °C les traversent pour donner un nouvel ordre dans lequel 30 °C

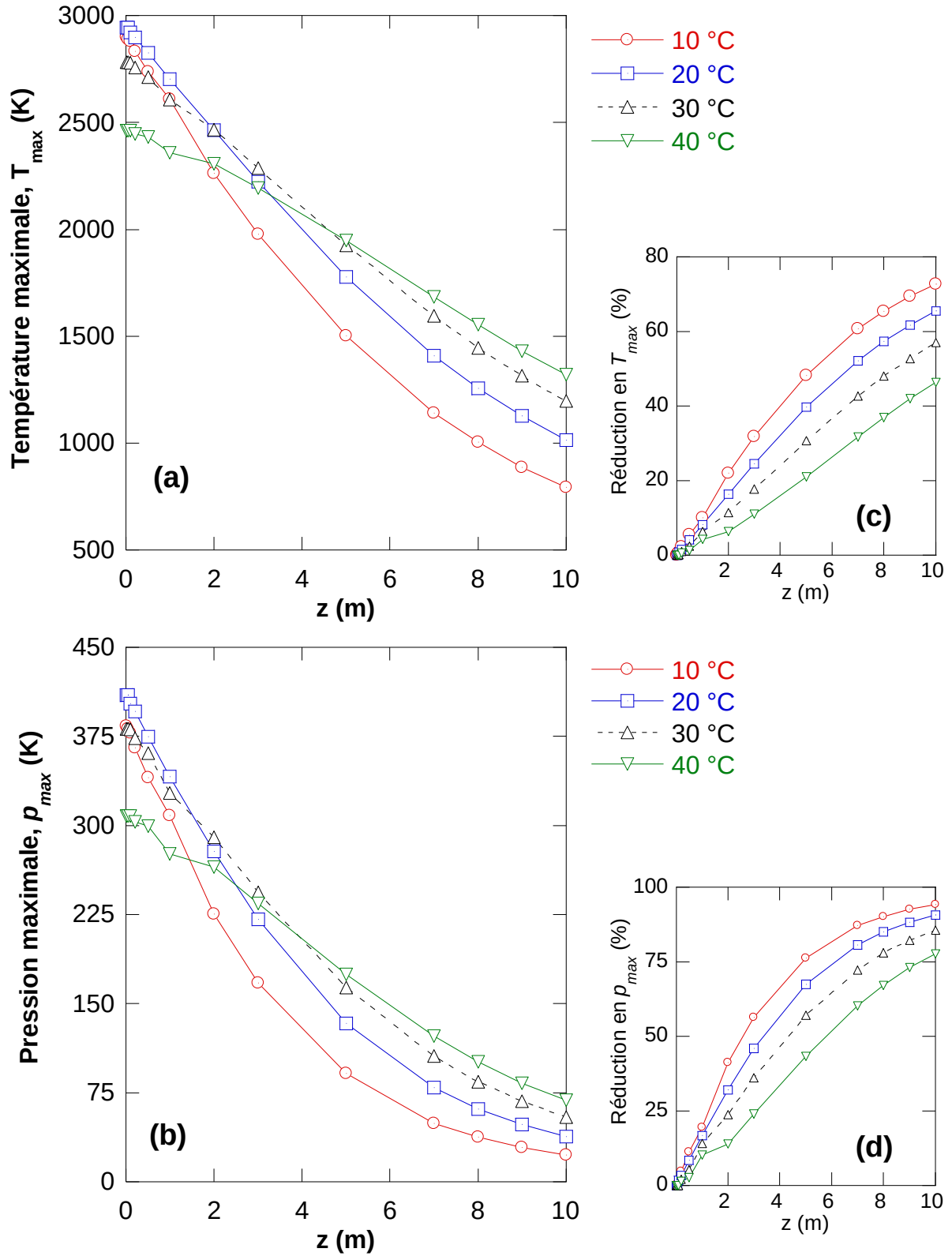
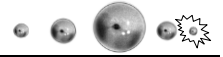
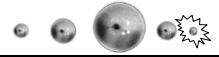


Figure I.10 : Température (a) et pression (b) maximales atteintes dans les bulles à l'effondrement en fonction de la profondeur pour différentes températures du liquide (conditions – fréquence : 1000 kHz, intensité acoustique $I_{n,0} = 2 \text{ W cm}^{-2}$, température du liquide: 10–40 °C, pression statique externe: 1 atm. Les figures (c) et (d) décrivent les réductions correspondantes en T_{max} et p_{max} , respectivement, en fonction de la profondeur pour les différentes températures étudiées. L'axe vertical de la Figure (b) est en échelle logarithmique.



devenant la température optimale du liquide pour z compris entre 2 et 4 m, puis la courbe à 40 °C se domine pour tout z supérieur à 5 m.

La Figure I.11 présente l'impact de la température du liquide sur la contribution du phénomène d'atténuation dans l'effet réducteur global de la profondeur vis-à-vis T_{max} et p_{max} . Comme la température du liquide a déjà affecté considérablement l'atténuation de l'intensité acoustique à haute fréquence (Figure I.1(b)), elle participe avec des portions élevées dans la réduction de T_{max} et p_{max} avec la profondeur. La Figure I.11 montre que les pourcentages de contribution augmentent avec z et plus la température est basse, plus les proportions de contribution sont élevées. Pour $z = 10$ m, le processus d'atténuation intervient avec 47,3 % à 10 °C, 37,5 % à 20 °C et 16,7 % à 40 °C pour T_{max} et 78,9 % à 10 °C, 69 % à 20 °C et 49,3 % à 40 °C pour p_{max} .

Des simulations antérieures ont montrées que le taux de compression de la bulle n'a pas été affecté par la température du liquide dans la gamme de 10–50 °C [38]. De ce fait, la tendance observée sur la (Figure I.10) peut donc être interprétée comme suit: le terme $T_{\infty}(R_{max}/R_{min})^{3(\gamma-1)}$ apparu dans l'expression de T_{max} dépend de la valeur de T_{∞} et du γ du mélange gazeux, donné par $\gamma = \sum_{k=1}^K y_k \gamma_k$ où y_k est la fraction molaire de l'espèce k (vapeur d'eau et air) ou moment où $R = R_{max}$ et γ_k est le rapport des chaleurs spécifiques de l'espèce k . Sachant que l'augmentation de la température du liquide augmente le contenu vapeur de bulle, dû à l'augmentant la pression de vapeur du liquide [23], la valeur de γ diminue avec le chauffage. Ainsi, lorsque T_{∞} augmente, γ diminue. La concurrence entre ces deux facteurs produit probablement une température optimale T_{∞} qui maximise la température et la pression maximales atteintes à l'intérieur de la cavité. Cependant, il est observé qu'au fur et à mesure que z augmente, la température optimale se déplace vers des valeurs plus élevées, ce qui est principalement due à l'action de l'événement d'atténuation. En effet, la (Figure I.1(b)) montre que l'intensité acoustique à 10 °C diminue avec une pente plus élevée (- 0,108 W cm⁻²) que celles à 30 et 40 °C (- 0,065 et -0,052 W cm⁻², respectivement). Dans cette situation, l'effet appréciable de γ pour de basses températures de liquide, pourrait simultanément être inhibé par une atténuation plus forte de l'intensité acoustique pour des profondeurs élevées.

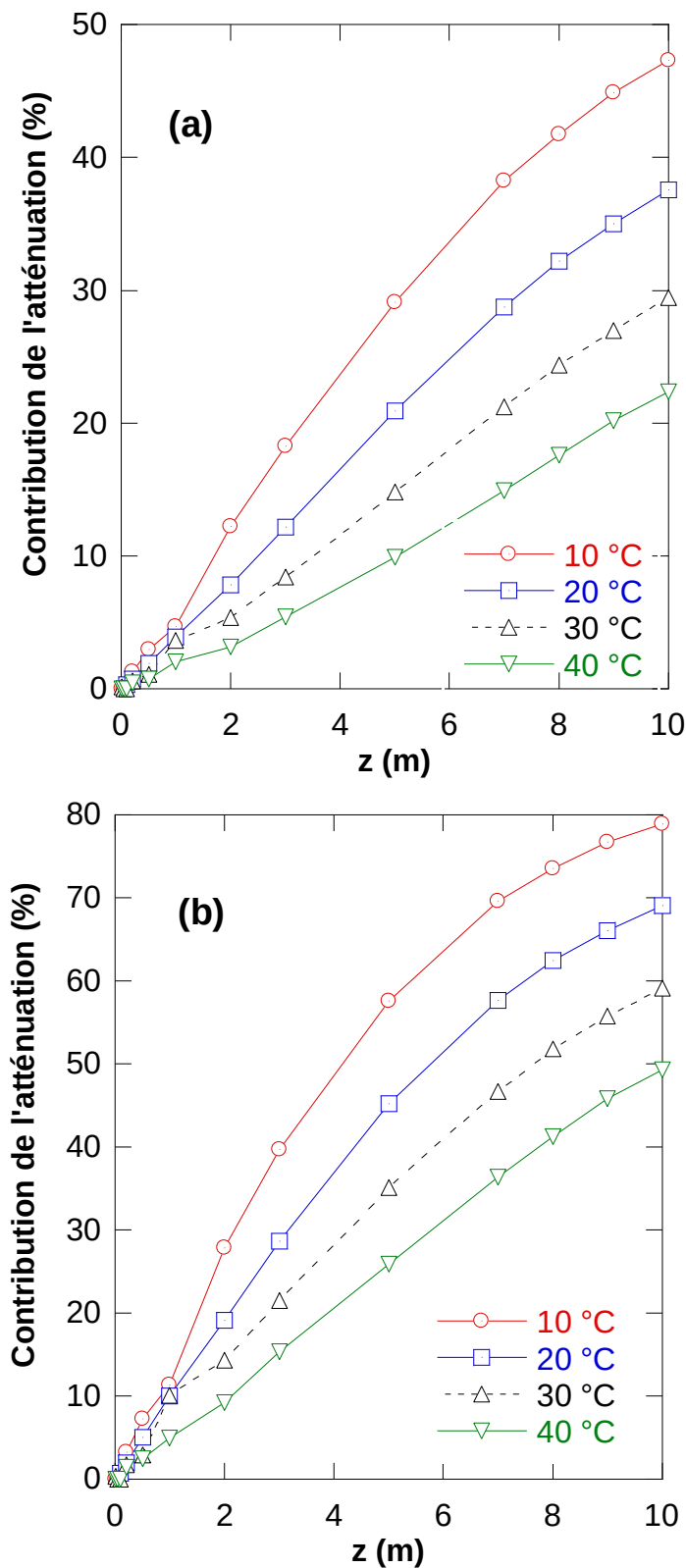
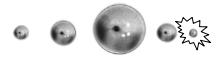
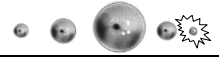


Figure I.11 : Contributions du phénomène d'atténuation dans l'effet réducteur global de la profondeur vis-à-vis la température (a) et la pression (b) maximales atteintes dans les bulles, pour les mêmes conditions que celles de la Figure I.10.



Conclusion

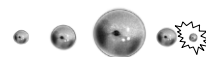
Dans cette étude, l'effet de la profondeur sur la cavitation acoustique a été étudié en analysant la température et la pression maximales atteintes à l'intérieur des bulles lors de leur effondrement pour différentes profondeurs comprises entre 0 et 10 m. Les calculs ont été effectués pour divers paramètres, tels que la fréquence (140–1000 kHz), l'intensité acoustique ($1\text{--}5\text{ W cm}^{-2}$) et la température du liquide ($10\text{--}40\text{ }^{\circ}\text{C}$). Il a été observé que T_{max} et p_{max} diminuent de manière significative avec l'augmentation de la profondeur et que, dans certaines conditions, de réductions allant jusqu'à 70 % en T_{max} et 90 % en p_{max} pouvant être atteintes à $z = 10\text{ m}$. Le phénomène d'atténuation peut contribuer jusqu'à 47 % et 90 % dans l'effet réducteur global de la profondeur vis-à-vis T_{max} et p_{max} , respectivement. De plus, l'effet de la profondeur sur T_{max} et p_{max} dépend fortement des paramètres opératoires. De réductions plus fortes en T_{max} et p_{max} avec la profondeur ont été enregistrées pour des fréquences élevées (1000 kHz), des températures de liquide basses et une intensité acoustique à la source de 2 W cm^{-2} . Ces mêmes conditions imposent de contributions majeures de l'atténuation dans l'effet réducteur global de la profondeur vis-à-vis T_{max} et p_{max} .

Finalement, les résultats de ce chapitre peuvent être des outils utiles pour comprendre le rôle de la profondeur lors de la conception de sonoréacteurs à grande échelle. Cependant, cette étude doit être complétée en étudiant l'effet de la profondeur et de l'atténuation sur l'effet chimique (production des oxydants) de la cavitation acoustique. Ce sujet se fera l'objet du chapitre II.

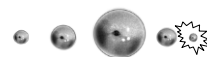


Références

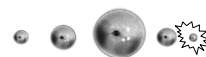
- [1] K.S. Suslick, Y. Didenko, M.. Fang, H. T, K.. Kolbeck, W.. McNamara, M.. Mdleleni, M. Wong, Acoustic cavitation and its chemical consequences, *Philosophical Transactions of the Royal Society*. 357 (1999) 335–353. doi:10.1098/rsta.1999.0330.
- [2] D. Dalecki, Biological effects of microbubble-based ultrasound contrast agents, *Contrast Media in Ultrasonography*. (2005) 77–85. <http://www.springerlink.com/index/p433p82g87947461.pdf>.
- [3] D. Krefting, R. Mettin, W. Lauterborn, High-speed observation of acoustic cavitation erosion in multibubble systems, *Ultrasonics Sonochemistry*. 11 (2004) 119–123. doi:10.1016/j.ultsonch.2004.01.006.
- [4] N. Saadah, M. Yusof, B. Babgi, M. Aksu, J. Madhavan, M. Ashokkumar, Physical and chemical effects of qcoustic cavitation in selected ultrasonic cleaning applications, *Ultrasonics - Sonochemistry*. 29 (2016) 568–576. doi:10.1016/j.ultsonch.2015.06.013.
- [5] C. Pétrier, The use of power ultrasound for water treatment, in: JA Gallego-Juarez, K. Graff (Eds.), *Power Ultrasonics: Applications of High-Intensity Ultrasound*, Elsevier, Cambridg, 2015: pp. 939–963, doi: 10.1016/B978-1-78242-028-6.00031–4.
- [6] D. Chen, applications of ultrasound in water and wastewater treatment, in: D. Chen, S.K. Sharma, A. Mudhoo (Eds.), *handbook on applications of ultrasound: Sonochemistry for Sustainability*, 2nd ed., Tylor& Francis group, 2012: pp. 373–405.
- [7] B.M. Teo, F. Grieser, Applicationsof ultrasound to polymer synthesis, in: D. Chen, S.K. Sharma, A. Mudhoo (Eds.), *Handbook on Applications of Ultrasound: Sonochemistry for Sustainability*, 2nd ed., Tylor& Francis grou, 2012: pp. 475–500.
- [8] K. Okitsu, M. Ashokkumar, F. Grieser, Sonochemical synthesis of gold nanoparticles: effects of ultrasound frequency., *The Journal of Physical Chemistry. B*. 109 (2005) 20673–20675. doi:10.1021/jp0549374.
- [9] J.H. Bang, K.S. Suslick, Applications of ultrasound to the synthesis of nanostructured materials, *Advanced Materials*. 22 (2010) 1039–1059. doi:10.1002/adma.200904093.
- [10] F. Chemat, Zill-E-Huma, M.K. Khan, Applications of ultrasound in food technology: Processing, preservation and extraction, *Ultrasonics Sonochemistry*. 18 (2011) 813–835. doi:10.1016/j.ultsonch.2010.11.023.
- [11] S. Kentish, H. Feng, Applications of power ultrasound in food processing., *Annual Review of Food Science and Technology*. 5 (2014) 263–84. doi:10.1146/annurev-food-030212-182537.
- [12] D. Dalecki, Mechanical bioeffects of ultrasound, *Annual Review of Biomedical*



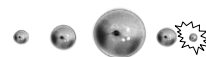
- Engineering. 6 (2004) 229–248. doi:10.1146/annurev.bioeng.6.040803.140126.
- [13] D. Dalecki, D.C. Hocking, Advancing ultrasound technologies for tissue engineering, in: M. Ashokkumar (Ed.), *Handbook of Ultrasonics and Sonochemistry*, Springer Science+Business Media, Singapore, 2015: pp. 1–26. doi:10.1007/978-981-287-470-2.
- [14] K. Yasui, Fundamentals of acoustic cavitation and sonochemistry, in: Pankaj, M. Ashokkumar (Eds.), *Theoretical and Experimental Sonochemistry Involving Inorganic Systems*, Springer Science+Business Media, New York, 2011: pp. 1–29.
- [15] K. Suslick, Y. Didenko, M. Fang, T. Hyeon, K. Kolbeck, W. McNamara III, M. Mdeleleni, M. Wong, Acoustic cavitation and its consequences, *Philosophical Transactions of the Royal Society A*. 357 (1999) 335–353. doi:10.1098/rsta.1999.0330.
- [16] 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. doi:10.1146/annurev.physchem.59.032607.093739.
- [17] K. Yasui, T. Tuziuti, T. Kozuka, A. Towata, Y. Iida, Relationship between the bubble temperature and main oxidant created inside an air bubble under ultrasound., *The Journal of Chemical Physics*. 127 (2007) 154502. doi:10.1063/1.2790420.
- [18] K. Makino, M. Mossoba, P. Riesz, Chemical effects of ultrasound on aqueous solutions. Formation of Evidence for OH and H by spin trapping, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 3537–3539. doi:10.1021/j100231a020.
- [19] M.A. Margulis, Sonoluminescence and sonochemical reactions in cavitation fields. A review, *Ultrasonics*. 23 (1985) 157–169. doi:10.1016/0041-624X(85)90024-1.
- [20] K. Yasui, T. Tuziuti, J. Lee, T. Kozuka, A. Towata, Y. Iida, The range of ambient radius for an active bubble in sonoluminescence and sonochemical reactions., *The Journal of Chemical Physics*. 128 (2008) 184705. doi:10.1063/1.2919119.
- [21] Y. Son, M. Lim, M. Ashokkumar, J. Khim, Geometric optimization of sonoreactors for the enhancement of sonochemical activity, *Journal of Physical Chemistry C*. 115 (2011) 4096–4103. doi:10.1021/jp110319y.
- [22] 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. doi:10.1063/1.1576375.
- [23] S. Merouani, O. Hamdaoui, Z. Boutamine, Y. Rezgui, M. Guemini, Experimental and numerical investigation of the effect of liquid temperature on the sonolytic degradation of some organic dyes in water, *Ultrasonics Sonochemistry*. 28 (2016) 382–392. doi:10.1016/j.ultsonch.2015.08.015.



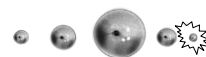
- [24] S. Merouani, H. Ferkous, O. Hamdaoui, Y. Rezgui, M. Guemini, New interpretation of the effects of argon-saturating gas toward sonochemical reactions, *Ultrasonics Sonochemistry*. 23 (2015) 37–45. doi:10.1016/j.ultsonch.2014.09.009.
- [25] S. Merouani, O. Hamdaoui, Y. Rezgui, M. Guemini, Sensitivity of free radicals production in acoustically driven bubble to the ultrasonic frequency and nature of dissolved gases, *Ultrasonics Sonochemistry*. 22 (2014) 41–50. doi:10.1016/j.ultsonch.2014.07.011.
- [26] S. Merouani, O. Hamdaoui, Y. Rezgui, M. Guemini, Energy analysis during acoustic bubble oscillations: Relationship between bubble energy and sonochemical parameters, *Ultrasonics*. 54 (2014) 227–232. doi:10.1016/j.ultras.2013.04.014.
- [27] 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. doi:10.1016/j.ultsonch.2012.10.015.
- [28] S. Merouani, O. Hamdaoui, The size of active bubbles for the production of hydrogen in sonochemical reaction field, *Ultrasonics - Sonochemistry*. 32 (2016) 320–327. doi:10.1016/j.ultsonch.2016.03.026.
- [29] S. Merouani, H. Ferkous, O. Hamdaoui, Y. Rezgui, M. Guemini, A method for predicting the number of active bubbles in sonochemical reactors, *Ultrasonics Sonochemistry*. 22 (2014) 51–58. doi:10.1016/j.ultsonch.2014.07.015.
- [30] P.R. Gogate, S. Mujumdar, A.B. Pandit, Large-scale sonochemical reactors for process intensification: Design and experimental validation, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 78 (2003) 685–693. doi:10.1002/jctb.697.
- [31] L.C. Lynnworth, Industrial applications of ultrasound -A review II. measurements, tests, and process control Using low-intensity ultrasound, *IEEE Transactions on Sonics and Ultrasonics*. 22 (1975) 71–101. doi:10.1109/T-SU.1975.30781.
- [32] V.S. Moholkar, S.P. Sable, A.B. Pandit, Mapping the cavitation intensity in an ultrasonic bath using the acoustic emission, *AIChE Journal*. 46 (2000) 684–694. doi:10.1002/aic.690460404.
- [33] Y. Kojima, S. Koda, H. Nomura, Effects of sample volume and frequency on ultrasonic power in solutions on sonication, *Japanese Journal of Applied Physics*. 37 (1998) 2992–2995. doi:10.1143/JJAP.37.2992.
- [34] Y. Asakura, T. Nishida, T. Matsuoka, S. Koda, Effects of ultrasonic frequency and liquid height on sonochemical efficiency of large-scale sonochemical reactors, *Ultrasonics Sonochemistry*. 15 (2008) 244–250. doi:10.1016/j.ultsonch.2007.03.012.



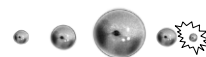
- [35] V. Renaudin, N. Gondrexon, P. Boldo, C. Pétrier, A. Bernis, Y. Gonthier, Method for determining the chemically active zones in a high-frequency ultrasonic reactor, *Ultrasonics - Sonochemistry*. 1 (1994) 3–7. doi:10.1016/1350-4177(94)90002-7.
- [36] S. Merouani, O. Hamdaoui, F. Saoudi, M. Chiha, Influence of experimental parameters on sonochemistry dosimetries: KI oxidation, Fricke reaction and H₂O₂ production, *Journal of Hazardous Materials*. 178 (2010) 1007–1014. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.02.039.
- [37] T. Tuziuti, K. Yasui, J. Lee, T. Kozuka, A. Towata, Y. Iida, Mechanism of enhancement of sonochemical-reaction efficiency by pulsed ultrasound, *Journal of Physical Chemistry A*. 112 (2008) 4875–4878. doi:10.1021/jp802640x.
- [38] 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*. 41 (2015) 881–897. doi:10.1007/s11164-013-1240-y.
- [39] L.A. Crum, The polytropic exponent of gas contained within air bubbles, *Journal of Acoustical Society of America*. 73 (1983) 116–120. doi:0001-4966 / 83 / 010116-05500.80.
- [40] J.B. Keller, M. Miksis, Bubble oscillations of large amplitude, *Journal of Acoustical Society of America*. 68 (1980) 628–633. doi:0001-4966/80/080628-06\$00.80.
- [41] A.J. Colussi, L.K. Weavers, M.R. Hoffmann, A. Linda K. Weavers, M.R. Hoffmann, , Chemical bubble dynamics and quantitative sonochemistry, *Journal of Physical Chemistry A*. 102 (1998) 6927–6934. doi:10.1021/jp980930t.
- [42] M.S. Plesset, A. Prosperetti, Bubble dynamics and cavitation, *Annual Review of Fluid Mechanics*. 9 (1977) 145–185.
- [43] Y. Hao, A. Prosperetti, The dynamics of vapor bubbles in acoustic pressure fields, *Physics of Fluids*. 11 (1999) 2008–2019. doi:10.1063/1.870064.
- [44] P.R. Gogate, A.B. Pandit, Engineering design method for cavitational reactors: I. Sonochemical reactors, *AIChE Journal*. 46 (2000) 372–379. doi:10.1002/aic.690460215.
- [45] 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. doi:10.1021/ie9906159.
- [46] K. Yasui, Effect of non-equilibrium evaporation and condensation on bubble dynamics near the sonoluminescence threshold, *Ultrasonics*. 36 (1998) 575–580.



- p>doi:10.1016/S0041-624X(97)00107-8.
- [47] B.D. Storey, A.J. Szeri, A reduced model of cavitation physics for use in sonochemistry, *Proceedings of the Royal Society of London A*. 457 (2001) 1685–1700. doi:10.1098/rspa.2001.0784 A.
- [48] K. Yasui, Alternative model of single bubble sonoluminescence, *Physical Review E*. 56 (1997) 6750–6760. doi:10.1103/PhysRevA.65.054304.
- [49] V. Kamath, A. Prosperetti, F.N. Egolfopoulos, A theoretical study of sonoluminescence, *Journal of Acoustical Society of America*. 94 (1993) 248–260.
- [50] S. Merouani, O. Hamdaoui, Y. Rezgui, M. Guemini, Theoretical Procedure for the Characterization of Acoustic Cavitation Bubbles, *Acta Acustica United with Acustica*. 100 (2014) 823–833. doi:10.3813/AAA.918762.
- [51] 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.
- [52] C.F. Beaton, G.F. Hewitt, *Physical property data for the design engineer*, Hemisphere Publishing Corporation, New York, 1989.
- [53] X. Lurton, *Underwater acoustic wave propagation*, in: *An Introduction to Underwater Acoustics: Principles and Applications*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, New York, 2010.
- [54] V.S. Sutkar, P.R. Gogate, Design aspects of sonochemical reactors: Techniques for understanding cavitation activity distribution and effect of operating parameters, *Chemical Engineering Journal*. 155 (2009) 26–36. doi:10.1016/j.cej.2009.07.021.
- [55] M.A. Ainslie, J.G. McCollm, A simplified formula for viscous and chemical absorption in sea water, *The Journal of the Acoustical Society of America*. 103 (1998) 1671–1672. doi:10.1121/1.421258.
- [56] P. Laugier, G. Haïat, Introduction to the physics of ultrasound, in: P. Laugier, G. Haïat (Eds.), *Bone Quantitative Ultrasound*, Springer Netherlands, Dordrecht, 2011: pp. 29–45. doi:10.1007/978-94-007-0017-8_2.
- [57] R.E. Francois, G.R. Garrison, Sound absorption based on ocean measurements: Part I: Pure water and magnesium sulfate contributions, *The Journal of the Acoustical Society of America*. 72 (1982) 896–907. doi:10.1121/1.388170.
- [58] R.E. Francois, G.R. Garrison, Sound absorption based on ocean measurements. Part II: Boric acid contribution and equation for total absorption, *The Journal of the Acoustical Society of America*. 72 (1982) 1879–1890. doi:10.1121/1.388673.



- [59] K. Yasui, T. Tuziuti, M. Sivakumar, Y. Iida, Theoretical study of single-bubble sonochemistry, *The Journal of Chemical Physics*. 122 (2005) 224706. doi:10.1063/1.1925607.
- [60] L. Stricker, A. Prosperetti, D. Lohse, Validation of an approximate model for the thermal behavior in acoustically driven bubbles., *The Journal of the Acoustical Society of America*. 130 (2011) 3243–51. doi:10.1121/1.3626132.
- [61] L. Kondic, C. Yuan, C. Chan, Ambient pressure and single-bubble sonoluminescence, *Physical Review E*. 57 (1998) 32–35. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.57.R32>.
- [62] M. Dan, J. Cheeke, L. Kondic, Dependence of single-bubble sonoluminescence on ambient pressure, *Ultrasonics*. 38 (2000) 566–9. doi:10.1016/S0041-624X(99)00196-1.
- [63] H. Ferkous, S. Merouani, O. Hamdaoui, Y. Rezgui, M. Guemini, Comprehensive experimental and numerical investigations of the effect of frequency and acoustic intensity on the sonolytic degradation of naphthol blue black in water., *Ultrasonics Sonochemistry*. 26 (2015) 30–39. doi:10.1016/j.ultsonch.2015.02.004.
- [64] K. Yasui, Influence of ultrasonic frequency on multibubble sonoluminescence., *The Journal of the Acoustical Society of America*. 112 (2002) 1405–1413. doi:10.1121/1.1502898.
- [65] A. Brothie, F. Grieser, M. Ashokkumar, Effect of power and frequency on bubble-size distributions in acoustic cavitation, *Physical Review Letters*. 102 (2009) 1–4. doi:10.1103/PhysRevLett.102.084302.
- [66] 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. doi:10.1021/ja0566432.
- [67] J. Lee, M. Ashokkumar, K. Yasui, T. Tuziuti, T. Kozuka, A. Towata, Y. Iida, Development and optimization of acoustic bubble structures at high frequencies, *Ultrasonics Sonochemistry*. 18 (2011) 92–98. doi:10.1016/j.ultsonch.2010.03.004.
- [68] M.A. Beckett, I. Hua, Impact of ultrasonic frequency on aqueous sonoluminescence and sonochemistry, *The Journal of Physical Chemistry A*. 105 (2001) 3796–3802. doi:10.1021/jp003226x.
- [69] P. Kanthale, M. Ashokkumar, F. Grieser, Sonoluminescence , sonochemistry (H_2O_2 yield) and bubble dynamics : Frequency and power effects, *Ultrasonics Sonochemistry*. 15 (2008) 143–150. doi:10.1016/j.ultsonch.2007.03.003.
- [70] J. Lee, M. Ashokkumar, S.E. Kentish, Influence of mixing and ultrasound frequency on



- antisolvent crystallisation of sodium chloride, *Ultrasonics Sonochemistry*. 21 (2014) 60–68. doi:10.1016/j.ultsonch.2013.07.005.
- [71] Z. Eren, N.H. Ince, Sonolytic and sonocatalytic degradation of azo dyes by low and high frequency ultrasound, *Journal of Hazardous Materials*. 177 (2010) 1019–1024. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.01.021.
- [72] M. Dükkanci, M. Vinatoru, T.J. Mason, Sonochemical treatment of Orange II using ultrasound at a range of frequencies and powers, *Journal of Advanced Oxidation Technologies*. 15 (2012) 277–283. doi:10.1515/jaots-2012-0205.
- [73] M.P. Rayaroth, U.K. Aravind, C.T. Aravindakumar, Sonochemical degradation of Coomassie Brilliant Blue: Effect of frequency, power density, pH and various additives, *Chemosphere*. 119 (2015) 848–855. doi:10.1016/j.chemosphere.2014.08.037.
- [74] H. Ferkous, O. Hamdaoui, S. Merouani, Sonochemical degradation of naphthol blue black in water: Effect of operating parameters, *Ultrasonics Sonochemistry*. 26 (2015) 40–47. doi:10.1016/j.ultsonch.2015.03.013.
- [75] S. Merouani, O. Hamdaoui, Computational and experimental sonochemistry, *Process Engineering Journal*. 1 (2017) 10–18.
- [76] H.B. Lee, P.K. Choi, Acoustic power dependences of sonoluminescence and bubble dynamics, *Ultrasonics Sonochemistry*. 21 (2014) 2037–2043. doi:10.1016/j.ultsonch.2014.02.008.
- [77] J. Rooze, E. V. Rebrov, J.C. Schouten, J.T.F. Keurentjes, Effect of resonance frequency, power input, and saturation gas type on the oxidation efficiency of an ultrasound horn, *Ultrasonics Sonochemistry*. 18 (2011) 209–215. doi:10.1016/j.ultsonch.2010.05.007.
- [78] 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. doi:10.1016/j.ultsonch.2007.07.003.
- [79] E. Joyce, A. Al-Hashimi, T.J. Mason, Assessing the effect of different ultrasonic frequencies on bacterial viability using flow cytometry, *Journal of Applied Microbiology*. 110 (2011) 862–870. doi:10.1111/j.1365-2672.2011.04923.x.
- [80] S. Merouani, *Activité sonochimique et taille des bulles acoustiques en solutions aqueuses : étude théorique basée sur des modèles de la cavitation acoustique*, université Badji Mokhtar-Annaba, 2014

EFFET DE LA PROFONDEUR SUR L'ACTIVITE SONOCHIMIQUE DES BULLES ACOUSTIQUES : APPRECIATION DU ROLE DE L'ATTENUATION ULTRASONORE^{1,2}

Introduction

Les techniques sonochimiques utilisent les ultrasons pour produire un environnement oxydant/réducteur via la cavitation acoustique, définie comme étant la formation et l'effondrement violent de microbulles dans un liquide soumis aux ultrasons [1]. La sonochimie est impliquée dans le traitement des eaux en tant que procédé prometteur d'oxydation avancée [2]. L'effondrement quasi-adiabatique des bulles transitoires engendre des températures et pressions élevées (~ 5000 K et ~ 1000 K), ce qui entraîne la génération des espèces hautement réactives, notamment des radicaux hydroxyle ($\bullet\text{OH}$), hydrogène ($\text{H}\bullet$) et superoxyde ($\text{HO}_2\bullet$), de l'hydrogène (H_2) et du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) [3–5]. Le mécanisme traduisant la formation de ces espèces débute par la pyrolyse de la vapeur d'eau et des gaz emprisonnés dans la bulle pour former des radicaux, qui ensuite induisent toute une réaction radicalaire à l'intérieur de la bulle au moment de son implosion violente [6]. Selon la volatilité des substrats, les radicaux peuvent réagir à l'intérieur de la bulle, à l'interface bulle/solution ou s'échapper de la bulle vers la phase liquide pour servir comme oxydants. En l'absence de soluté dissout, les radicaux se recombinent à l'interface bulle/solution pour former du H_2O_2 .

Dans le chapitre précédent, nous avons étudié l'effet de la profondeur du liquide sur les conditions thermodynamiques de l'implosion des bulles acoustiques, où le rôle de

¹ N. Kerabchi, S. Merouani, O. Hamdaoui, Liquid depth effect on the acoustic generation of hydroxyl radical for large scale sonochemical reactors, *Separation and Purification Technology*. 206 (2018) 118–130. doi:10.1016/j.seppur.2018.05.039. Journal impact factor: 5.774 (2019 Journal Citation Report, Clarivate Analytics).

² N. Kerabchi, S. Merouani, O. Hamdaoui, Relationship between liquid depth and the acoustic generation of hydrogen: design aspect for large cavitation reactors with special focus on the role of the wave attenuation. *International Journal of Green Energy* (2019) 1–12. doi: 10.1080/15435075.2019.1577741. Journal impact factor: 1.388 (2019 Journal Citation Report, Clarivate Analytics).

L'atténuation ultrasonore a été étudiée pour différentes conditions. Dans ce chapitre, l'impact de la profondeur sur l'effet chimique de la cavitation acoustique (production des oxydants et d'hydrogène) a été examiné. Les réactions sonochimiques se déroulant dans la bulle au moment de son implosion brutale ont été simulées, en fonction de la profondeur, pour les mêmes conditions (fréquence : 355-1000 kHz, intensité acoustique : 1-5 W cm⁻² et température du liquide : 10-40 °C). La contribution de l'atténuation ultrasonore dans l'effet global de la profondeur vis-à-vis la production des oxydants, notamment les radicaux •OH, et de l'hydrogène a été analysée pour les différents cas de simulation.

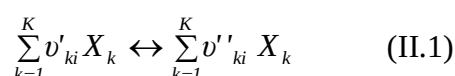
II.1. Modèle

II.1.1. Modèle de la dynamique

Le modèle de la dynamique de la bulle ainsi que les formules décrivant le phénomène d'atténuation de l'onde ultrasonore avec la profondeur sont présentés en détail dans le Chapitre I (paragraphe I.1).

II.1.2 Modèle de la cinétique chimique

Toutes les simulations ont été faites pour une eau saturée en air. Ainsi, la bulle est initialement composée d'air et de vapeur d'eau. Un mécanisme réactionnel consistant en 73 réactions chimiques réversibles (Tableau II.1) impliquant les espèces H₂O, O₂, N₂, •OH, H•, O, HO₂•, H₂, H₂O₂, O₃, N₂, N, NO, NO₂, NO₃, HNO₂, HNO₃, N₂O, HNO, NH, NH₂, NH₃, N₂H₂, N₂H₃, N₂H₄, N₂O₄ et N₂O₅ a été pris en compte pour étudier la cinétique chimique se déroulant dans la bulle au moment final de l'implosion. Dans le mécanisme postulé, les I 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 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 :

$$\dot{w}_k = \frac{1}{V} \frac{dn_k}{dt} = \sum_{i=1}^I (v''_{ki} - v'_{ki}) r_i \quad (k = 1, \dots, K) \quad (\text{II.2})$$

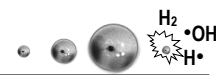
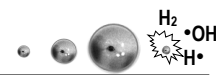


Tableau II.1 Mécanisme réactionnel se produisant dans une bulle acoustique initialement remplie d'air et de vapeur d'eau [7,23,42]. M est le partenaire de collision. L'indice "f" indique la réaction directe et "r" indique la réaction inverse. A est en ($\text{cm}^3 \text{ mole}^{-1} \text{ s}^{-1}$) pour les réactions à deux espèces et ($\text{cm}^6 \text{ mole}^{-2} \text{ s}^{-1}$) pour les réactions à trois espèces et E_a est en (cal mole^{-1}).

n°	Réaction	A_f	b_f	E_{af}	A_r	b_r	E_{ar}
1.	$\text{H}_2\text{O} + \text{M} \leftrightarrow \text{H}\cdot + \cdot\text{OH} + \text{M}$	1.912×10^{23}	-1.83	1.185×10^5	2.2×10^{22}	-2.0	0.0
2.	$\text{O}_2 + \text{M} \leftrightarrow \text{O} + \text{O} + \text{M}$	4.515×10^{17}	-0.64	1.189×10^5	6.165×10^{15}	-0.5	0.0
3.	$\cdot\text{OH} + \text{M} \leftrightarrow \text{O} + \text{H}\cdot + \text{M}$	9.88×10^{17}	-0.74	1.021×10^5	4.714×10^{18}	-1.0	0.0
4.	$\text{H}\cdot + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{O} + \cdot\text{OH}$	1.915×10^{14}	0.0	1.644×10^4	5.481×10^{11}	0.39	-2.93×10^2
5.	$\text{H}\cdot + \text{O}_2 + \text{M} \leftrightarrow \text{HO}_2\cdot + \text{M}$	1.475×10^{12}	0.6	0.0	3.09×10^{12}	0.53	4.887×10^4
6.	$\text{O} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \cdot\text{OH} + \cdot\text{OH}$	2.97×10^6	2.02	1.34×10^4	1.465×10^5	2.11	-2.904×10^3
7.	$\text{HO}_2\cdot + \text{H}\cdot \leftrightarrow \text{H}_2 + \text{O}_2$	1.66×10^{13}	0.0	8.23×10^2	3.164×10^{12}	0.35	5.551×10^4
8.	$\text{HO}_2\cdot + \text{H}\cdot \leftrightarrow \cdot\text{OH} + \cdot\text{OH}$	7.079×10^{13}	0.0	2.95×10^2	2.027×10^{10}	0.72	3.684×10^4
9.	$\text{HO}_2\cdot + \text{O} \leftrightarrow \cdot\text{OH} + \text{O}_2$	3.25×10^{13}	0.0	0.0	3.252×10^{12}	0.33	5.328×10^4
10.	$\text{HO}_2\cdot + \cdot\text{OH} \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	2.89×10^{13}	0.0	-4.97×10^2	5.861×10^{13}	0.24	6.908×10^4
11.	$\text{H}_2 + \text{M} \leftrightarrow \text{H}\cdot + \text{H}\cdot + \text{M}$	4.577×10^{19}	-1.4	1.044×10^5	1.146×10^{20}	-1.68	8.2×10^2
12.	$\text{O} + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{H}\cdot + \cdot\text{OH}$	3.82×10^{12}	0.0	7.948×10^3	2.667×10^4	2.65	4.88×10^3
13.	$\cdot\text{OH} + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{H}\cdot + \text{H}_2\text{O}$	2.16×10^8	1.52	3.45×10^3	2.298×10^9	1.40	1.832×10^4
14.	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{HO}_2\cdot + \text{HO}_2\cdot$	4.634×10^{16}	-0.35	5.067×10^4	4.2×10^{14}	0.0	1.198×10^4
15.	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{M} \leftrightarrow \cdot\text{OH} + \cdot\text{OH} + \text{M}$	2.951×10^{14}	0.0	4.843×10^4	1.0×10^{14}	-0.37	0.0
16.	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}\cdot \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + \cdot\text{OH}$	2.410×10^{13}	0.0	3.97×10^3	1.269×10^8	1.31	7.141×10^4
17.	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}\cdot \leftrightarrow \text{H}_2 + \text{HO}_2\cdot$	6.025×10^{13}	0.0	7.95×10^3	1.041×10^{11}	0.70	2.395×10^4
18.	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O} \leftrightarrow \cdot\text{OH} + \text{HO}_2\cdot$	9.550×10^6	2.0	3.97×10^3	8.66×10^3	2.68	1.856×10^4
19.	$\text{H}_2\text{O}_2 + \cdot\text{OH} \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2\cdot$	1.0×10^{12}	0.0	0.0	1.838×10^{10}	0.59	3.089×10^4
20.	$\text{O}_2 + \text{O} + \text{M} \leftrightarrow \text{O}_3 + \text{M}$	4.1×10^{12}	0.0	-2.114×10^3	2.48×10^{14}	0.0	2.286×10^4
21.	$\text{OH} + \text{O}_2 + \text{M} \leftrightarrow +\text{O}_3 + \text{H}$	4.4×10^7	1.44	7.72×10^4	2.3×10^{11}	0.75	0.0
22.	$\text{O}_3 + \text{H} \leftrightarrow \text{HO}_2 + \text{O}$	4.1×10^{12}	0.0	-2.114×10^3	-	-	-
23.	$\text{O}_3 + \text{O} \leftrightarrow \text{O}_2 + \text{O}_2$	5.2×10^{12}	0.0	4.18×10^3	-	-	-
24.	$\text{O}_3 + \text{OH} \leftrightarrow \text{O}_2 + \text{HO}_2$	7.8×10^7	0.0	1.92×10^3	-	-	-
25.	$\text{O}_3 + \text{HO}_2 \leftrightarrow \text{O}_2 + \text{O}_2 + \text{OH}$	1.0×10^{11}	0.0	2.82×10^3	-	-	-
26.	$\text{N}_2 + \text{M} \leftrightarrow \text{N} + \text{N} + \text{M}$	3.7×10^{21}	-1.6	2.264×10^5	3.0×10^{14}	0.0	-1.0×10^3
27.	$\text{N}_2 + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{O}$	6.3×10^{13}	0.0	1.104×10^5	1.0×10^{14}	0.0	2.82×10^4
28.	$\text{N}_2\text{O} + \text{H} \leftrightarrow +\text{N}_2 + \text{OH}$	6.7×10^{13}	0.0	1.52×10^4	2.5×10^{12}	0.0	7.8×10^4
29.	$\text{NO}_2 + \text{M} \leftrightarrow \text{O} + \text{NO} + \text{M}$	1.1×10^{16}	0.0	6.6×10^4	1.1×10^{15}	0.0	-1.88×10^3
30.	$\text{O}_2 + \text{N} \leftrightarrow \text{O} + \text{NO}$	6.4×10^9	1.0	6.3×10^3	1.5×10^9	1.0	3.9×10^4
31.	$\text{NO}_2 + \text{H} \leftrightarrow \text{OH} + \text{NO}$	3.5×10^{14}	0.0	1.48×10^3	2.0×10^{11}	0.5	3.1×10^4
32.	$\text{NO} + \text{HO}_2 \leftrightarrow \text{OH} + \text{NO}_2$	3.0×10^{12}	0.5	2.4×10^3	1.0×10^{11}	0.5	1.2×10^4
33.	$\text{N}_2\text{O} + \text{O} \leftrightarrow \text{NO} + \text{NO}$	1.0×10^{14}	0.0	2.82×10^4	1.30×10^{12}	0.0	6.420×10^4
34.	$\text{N}_2\text{O} + \text{M} \leftrightarrow \text{N}_2 + \text{O} + \text{M}$	5.0×10^{14}	0.0	5.8×10^4	1.40×10^{12}	0.0	2.08×10^4
35.	$\text{O} + \text{N}_2 \leftrightarrow \text{NO} + \text{N}$	7.60×10^{13}	0.0	7.60×10^4	1.60×10^{13}	0.0	0.00
36.	$\text{O} + \text{NO}_2 \leftrightarrow \text{O}_2 + \text{NO}$	1.0×10^{13}	0.0	6.0×10^2	1.70×10^{12}	0.0	4.680×10^4



37.	$\text{N} + \text{OH} \leftrightarrow \text{H} + \text{NO}$	4.5×10^{13}	0.0	0.00	1.70×10^{14}	0.0	4.90×10^4
38.	$\text{N} + \text{O}_3 \leftrightarrow \text{NO} + \text{O}_2$	1.2×10^{12}	0.5	2.40×10^3	-	-	-
39.	$\text{NO} + \text{NO}_3 \leftrightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}_2$	4.1×10^{14}	0.0	9.62×10^2	3.90×10^{11}	0.0	2.400×10^4
40.	$\text{NO} + \text{M} \leftrightarrow \text{N} + \text{O} + \text{M}$	4.0×10^{20}	-1.5	1.51×10^5	6.40×10^{16}	-0.5	0.00
41.	$\text{OH} + \text{NO} + \text{M} \leftrightarrow \text{HNO}_2 + \text{M}$	8.0×10^{15}	0.0	-1.0×10^3	5.10×10^{17}	-1.0	5.000×10^4
42.	$\text{OH} + \text{HNO}_2 \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_2$	1.5×10^{12}	0.0	5.60×10^1	8.40×10^{11}	0.0	4.227×10^4
43.	$\text{HNO}_2 + \text{O} \leftrightarrow \text{OH} + \text{NO}_2$	6.0×10^{11}	0.0	4.0×10^3	-	-	-
44.	$\text{HNO}_2 + \text{H} \leftrightarrow \text{H}_2 + \text{NO}_2$	4.9×10^{11}	0.5	3.00×10^3	2.40×10^{13}	0.0	2.90×10^4
45.	$\text{O} + \text{HNO}_2 \leftrightarrow \text{HNO} + \text{O}_2$	3.0×10^{12}	0.0	1.60×10^4	-	-	-
46.	$\text{OH} + \text{NO}_2 + \text{M} \leftrightarrow \text{HNO}_3 + \text{M}$	5.0×10^{17}	0.0	0.0	1.6×10^{15}	0.0	3.08×10^4
47.	$\text{HNO}_3 + \text{O} \leftrightarrow \text{OH} + \text{NO}_3$	6.0×10^{11}	0.0	8.0×10^3	-	-	-
48.	$\text{O} + \text{HNO}_3 \leftrightarrow \text{O}_2 + \text{HNO}_2$	6.0×10^{12}	0.0	1.6×10^4	-	-	-
49.	$\text{HNO} + \text{M} \leftrightarrow \text{H} + \text{NO} + \text{M}$	3.0×10^{16}	0.0	4.9×10^4	5.4×10^{15}	0.0	-3.0×10^2
50.	$\text{NO}_2 + \text{O} + \text{M} \leftrightarrow \text{NO}_3 + \text{M}$	1.1×10^{19}	0.0	0.0	2.5×10^9	0.0	0.0
51.	$\text{NO}_3 + \text{H} \leftrightarrow \text{OH} + \text{NO}_2$	3.5×10^{14}	0.0	1.5×10^3	-	-	-
52.	$\text{HNO} + \text{O} \leftrightarrow \text{OH} + \text{NO}$	4.9×10^{11}	0.5	2.0×10^3	-	-	-
53.	$\text{NO}_2 + \text{N} \leftrightarrow \text{NO} + \text{NO}$	6.3×10^{14}	0.0	0.0	9.0×10^9	0.5	7.839×10^4
54.	$\text{NO}_2 + \text{N} \leftrightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{O}$	4.7×10^{12}	0.0	0.0	-	-	-
55.	$\text{NO}_2 + \text{N} \leftrightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$	1.1×10^{12}	0.0	0.0	-	-	-
56.	$\text{NO}_2 + \text{N} \leftrightarrow \text{N}_2 + 2\text{O}$	1.4×10^{12}	0.0	0.0	-	-	-
57.	$\text{NO} + \text{NO} + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}_2$	1.2×10^9	0.0	-1.06×10^3	2.00×10^{12}	0.0	2.70×10^4
58.	$\text{NO}_3 + \text{NO}_3 \leftrightarrow 2\text{NO}_2 + \text{O}_2$	6.1×10^{12}	0.0	6.0×10^3	-	-	-
59.	$\text{HNO} + \text{H} \leftrightarrow \text{H}_2 + \text{NO}$	4.8×10^{12}	0.0	0.0	1.4×10^{13}	0.0	5.526×10^4
60.	$\text{HNO} + \text{OH} \leftrightarrow \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	6.3×10^{13}	0.0	0.0	2.40×10^6	0.0	5.0×10^3
61.	$\text{HNO}_3 + \text{OH} \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_3$	8.0×10^{10}	0.0	0.0	1.40×10^{-2}	0.0	-2.237×10^4
62.	$\text{NH}_3 + \text{M} \leftrightarrow \text{H} + \text{NH}_2$	9.2×10^{15}	0.0	8.48×10^4	-	-	-
63.	$\text{NH}_3 + \text{H} \leftrightarrow \text{H}_2 + \text{NH}_2$	1.0×10^{12}	0.0	6.28×10^3	-	-	-
64.	$\text{NH}_3 + \text{O} \leftrightarrow \text{NH}_2 + \text{OH}$	1.5×10^{12}	0.0	6.04×10^3	-	-	-
65.	$\text{NH}_3 + \text{OH} \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_2$	2.0×10^{13}	0.0	3.006×10^3	-	-	-
66.	$\text{NH}_2 + \text{OH} \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NH}$	3.0×10^{10}	0.679	1.3×10^3	-	-	-
67.	$\text{NH}_2 + \text{NH}_2 \leftrightarrow \text{NH}_3 + \text{NH}$	4.0×10^{10}	0.0	5.60×10^3	-	-	-
68.	$\text{N}_2\text{H}_4 + \text{H} \leftrightarrow \text{H}_2 + \text{N}_2\text{H}_3$	1.3×10^{13}	0.0	5.520	-	-	-
69.	$\text{N}_2\text{H}_4 + \text{M} \leftrightarrow \text{NH}_2 + \text{NH}_2 + \text{M}$	4.0×10^{15}	0.0	4.12×10^4	1.0×10^{16}	0.0	0.0
70.	$\text{N}_2\text{H}_4 + \text{O} \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2\text{H}_2$	7.1×10^{13}	0.0	1.20×10^3	-	-	-
71.	$\text{N}_2\text{H}_4 + \text{NH}_2 \leftrightarrow \text{NH}_3 + \text{N}_2\text{H}_3$	1.0×10^{13}	0.0	5.6×10^3	3.3×10^6	0.0	0.0
72.	$\text{N}_2\text{O}_4 + \text{M} \leftrightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}_2 + \text{M}$	1.8×10^{17}	0.0	1.11×10^4	1.7×10^{13}	0.0	1.72×10^3
73.	$\text{N}_2\text{O}_5 + \text{M} \leftrightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}_3 + \text{M}$	1.3×10^{19}	0.0	1.944×10^4	2.0×10^{17}	0.0	-9.62×10^2

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

$$r_i = k_{fi} \prod_{k=1}^K [X_k]^{v'_{ki}} - k_{ri} \prod_{k=1}^K [X_k]^{v''_{ki}} \quad (\text{II.3})$$

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 :

$$k_{fi} = A_{fi} T^{b_{fi}} \exp\left(-\frac{E_{a_{fi}}}{R_g T}\right) \quad (\text{II.4})$$

$$k_{ri} = A_{ri} T^{b_{ri}} \exp\left(-\frac{E_{a_{ri}}}{R_g T}\right) \quad (\text{II.5})$$

où 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_{fi} (E_{ri}) est l'énergie d'activation. Les coefficients d'Arrhenius (A , b , E_a) sont donnés dans le Tableau I.1.

II.1.3. procédure de la simulation numérique

L'algorithme suivi pour la résolution de l'équation de la dynamique est présenté dans le chapitre I (paragraphe I.1.2). Cependant, l'application de l'équation (II.2) pour toutes les espèces du mécanisme réactionnel du Tableau II.1 (18 espèces) donne un système de 18 équations différentielles de premier ordre. Par exemple, pour le H_2O , l'équation (II.2) donne :

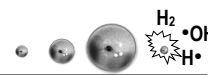
$$\begin{aligned} w_k = \frac{1}{V} \frac{dn_{\text{H}_2\text{O}}}{dt} = & -\{k_{f1}[\text{H}_2\text{O}][\text{M}] - k_{r1}[\text{H}^\bullet][\text{OH}^\bullet][\text{M}]\} - \{k_{f6}[\text{H}_2\text{O}][\text{O}] - k_{r6}[\text{OH}^\bullet]^2\} - \\ & \{k_{f10}[\text{HO}_2^\bullet][\text{OH}^\bullet] - k_{r10}[\text{H}_2\text{O}][\text{O}_2]\} - \{k_{f13}[\text{H}_2][\text{OH}^\bullet] - k_{r13}[\text{H}_2\text{O}][\text{H}]\} - \\ & \{k_{f16}[\text{H}_2\text{O}_2][\text{H}^\bullet] - k_{r16}[\text{H}_2\text{O}][\text{OH}^\bullet]\} - \{k_{f19}[\text{H}_2\text{O}_2][\text{OH}^\bullet] - k_{r19}[\text{H}_2\text{O}][\text{HO}_2^\bullet]\} - \\ & \{k_{f42}[\text{HNO}_2][\text{OH}^\bullet] - k_{r42}[\text{H}_2\text{O}][\text{NO}_2]\} - \{k_{f61}[\text{HNO}_3][\text{OH}^\bullet] - k_{r61}[\text{H}_2\text{O}][\text{NO}_3]\} - \\ & \{k_{f65}[\text{NH}_3][\text{OH}^\bullet] + k_{r65}[\text{H}_2\text{O}][\text{NH}_3]\} - \{k_{f66}[\text{NH}_2][\text{OH}^\bullet] + k_{r66}[\text{H}_2\text{O}][\text{NH}]\} \end{aligned} \quad (\text{II.6})$$

où V est le volume de la bulle et $n_{\text{H}_2\text{O}}$ est le nombre de moles de la vapeur d'eau.

En utilisant la loi des gaz parfaits $PV = n_t RT$, l'Equation (II.6) devient :

$$\frac{dn_{\text{H}_2\text{O}}}{dt} = -\frac{n_t RT}{p} \left\langle \begin{aligned} & \{k_{f1}[\text{H}_2\text{O}][\text{M}] - k_{r1}[\text{H}^\bullet][\text{OH}^\bullet][\text{M}]\} - \{k_{f6}[\text{H}_2\text{O}][\text{O}] - k_{r6}[\text{OH}^\bullet]^2\} - \\ & \{k_{f10}[\text{HO}_2^\bullet][\text{OH}^\bullet] - k_{r10}[\text{H}_2\text{O}][\text{O}_2]\} - \{k_{f13}[\text{H}_2][\text{OH}^\bullet] - k_{r13}[\text{H}_2\text{O}][\text{H}]\} - \\ & \{k_{f16}[\text{H}_2\text{O}_2][\text{H}^\bullet] - k_{r16}[\text{H}_2\text{O}][\text{OH}^\bullet]\} - \{k_{f19}[\text{H}_2\text{O}_2][\text{OH}^\bullet] - k_{r19}[\text{H}_2\text{O}][\text{HO}_2^\bullet]\} - \\ & \{k_{f42}[\text{HNO}_2][\text{OH}^\bullet] - k_{r42}[\text{H}_2\text{O}][\text{NO}_2]\} - \{k_{f61}[\text{HNO}_3][\text{OH}^\bullet] - k_{r61}[\text{H}_2\text{O}][\text{NO}_3]\} - \\ & \{k_{f65}[\text{NH}_3][\text{OH}^\bullet] + k_{r65}[\text{H}_2\text{O}][\text{NH}_3]\} - \{k_{f66}[\text{NH}_2][\text{OH}^\bullet] + k_{r66}[\text{H}_2\text{O}][\text{NH}]\} \end{aligned} \right\rangle \quad (\text{II.7})$$

n_t est le nombre de moles de toutes les espèces présentes dans la bulle.



Le système d'équations différentielles obtenu par l'équation (II.5) a été résolu par la méthode des différences finies en utilisant un code Fortran. Les données d'entrée pour le calcul numérique du système réactionnel sont la composition de la bulle en vapeur et en air au temps où $R=R_{max}$, les profils de température et de pression dans la bulle durant la phase adiabatique et la durée d'implosion. La résolution du système réactionnel permet d'obtenir les profils de tous les constituants présents dans la bulle durant la phase d'implosion. On note ici que l'effet de la chaleur de la réaction chimique sur les conditions thermodynamiques de l'implosion n'a pas été considéré dans cette étude.

II.2. Résultats et discussion

II.2.1. Effet de la profondeur sur la production acoustique des oxydants

L'analyse de l'effet de la profondeur sur l'atténuation de l'intensité acoustique, conduite dans le chapitre I (paragraphe I.1.3), montre que l'atténuation ultrasonore peut affecter significativement les températures et les pressions maximales atteintes dans les bulles lors de l'implosion, particulièrement pour des fréquences élevées et des températures de liquide basses. De ce fait, la cinétique chimique résultant dans la bulle va certainement être affectée par la profondeur.

Sur la Figure II.1(a), l'effet de la profondeur sur les vitesses de production des principaux oxydants ($\bullet\text{OH}$, $\text{H}\bullet$, O , $\text{HO}_2\bullet$, H_2O_2 et O_3) générés lors de l'implosion d'une bulle de $R_0 = 2 \mu\text{M}$ oscillant dans l'eau pure à 1000 kHz et 2 W cm^{-2} est présenté pour le cas où l'atténuation acoustique est prise en compte (les résultats de la dynamique d'oscillation et des profils de température et de pression générées sont présentés sur la Figure I.2 du chapitre I). La vitesse de production portée sur les figures de ce chapitre est définie comme étant la quantité de l'espèce formée à la fin de la première implosion multipliée par la fréquence ultrasonore [7].

La Figure II.1(a) montre clairement que le rendement chimique de la bulle se trouve diminué avec l'augmentation de la profondeur, en particulier lorsque z est supérieur à 1 m. Pour toutes les profondeurs, le principal radical formé de manière considérable dans la bulle est le $\bullet\text{OH}$, suivi de l'atome d'oxygène ' O ' et puis du radical $\text{HO}_2\bullet$, tandis que les autres espèces sont formées à des vitesses beaucoup plus faibles. Le radical $\bullet\text{OH}$ est le principal oxydant impliqué dans la sonochimie et sa formation au cours de la sonolyse de l'eau a été confirmée par la technique de piégeage de spin RPE (Résonance Paramagnétique

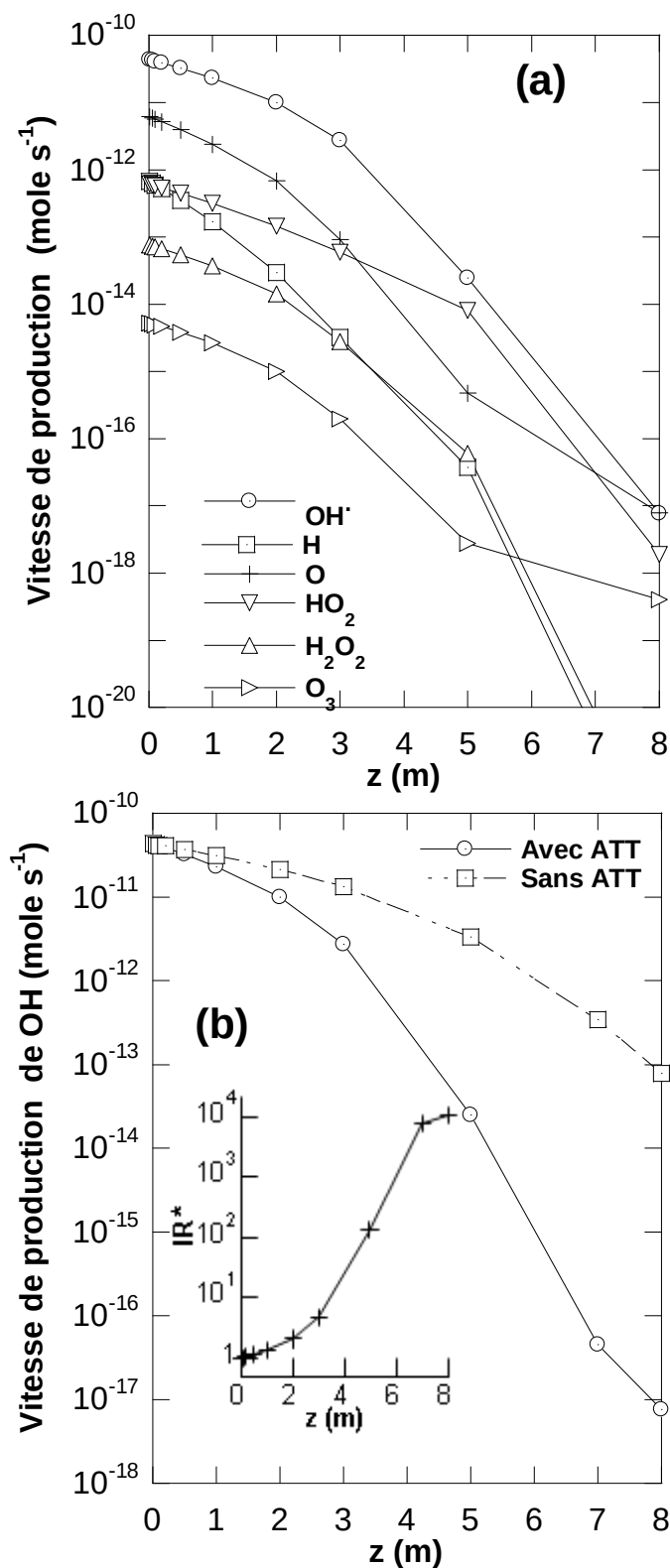
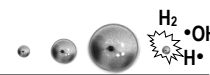


Figure II.1 : Evolutions en fonction de la profondeur de : (a) la vitesse de production des oxydants formés dans la bulle en considérant l'atténuation 'ATT' et (b) la vitesse de production du radical •OH sans et avec atténuation des ondes ultrasonores (conditions : fréquence 1000 kHz, $I_{n,0} = 2 \text{ W cm}^{-2}$, température du liquide : 20 °C, pression statique externe : 1 atm). * IR (indice de réduction) = vitesse de production de •OH sans atténuation sur celle avec atténuation.



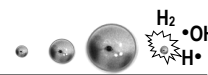
Electronique) [8,9] en utilisant le 5,5-diméthyl-1-pyrroline-N-oxyde (DMPO) comme spin au radical $\bullet\text{OH}$. Le radical $\bullet\text{OH}$ est également considéré comme étant l'un des principaux précurseurs de la sonoluminescence [10,11]. Des réductions de 3 %, 6 %, 11 %, 25 %, 47 % et 94 % dans la vitesse de production du radical hydroxyle ont été enregistrées à $z = 0,05, 0,1, 0,2, 0,5, 1$ et 3 m, mais de chutes de 100 % ont été obtenues pour z supérieur à 3 m.

La Figure II.1(b) montre une comparaison des vitesses de formation de $\bullet\text{OH}$ en fonction de la profondeur, avec et sans compter du phénomène d'atténuation. Comme on le voit, jusqu'à $z = 0,1$ m, les deux courbes de la Figure II.1(b) se superposent sans incidence significative de la profondeur sur la production des $\bullet\text{OH}$. Cependant, l'atténuation des ondes ultrasonores engendre une réduction très importante de la vitesse de production pour des profondeurs élevées. Par rapport au système non atténué, l'atténuation provoque une réduction supplémentaire de 5,1 % de la vitesse de production à $z = 0,2$ m, 13,01 % à $z = 0,5$ m, 26,58 % à $z = 1$ m, 79,32 % à $z = 3$ m et 100 % pour tout z supérieur à 3 m. Le rapport entre la vitesse de production des $\bullet\text{OH}$ sans et avec atténuation, inséré dans la Figure II.1(b), est de 10000 à $z = 8$ m, 134 à $z = 5$ m, 2,11 à $z = 2$ m et 1,15 à $z = 0,5$ m. Ainsi, pour des profondeurs élevées, l'atténuation des ondes acoustiques joue un rôle drastique dans l'effet réducteur global de la profondeur vis-à-vis la production des radicaux hydroxyles.

Globalement, tous les résultats numériques montrés ci-dessus confirment que l'implosion des bulles acoustique à des profondeurs élevées s'accompagne d'une perte important dans son efficacité sonochimique. Ces observation, bien que établies pour une seul bulle, peuvent justifier de nombreuses observations expérimentales conduites à l'échelle de laboratoire. Par exemple, Kojima et al. [12], qui ont étudié la décomposition à 500 kHz et 1 MHz de 5, 10, 15, 20-tétrakis (4-sulfo-phényl) porphyrine pour des hauteurs de liquide comprises entre 20 et 70 mm, indiquent que l'efficacité de dégradation est diminuée avec l'augmentation de la hauteur du liquide. La même observation a été rapportée par Renaudin et al. [13] concernant l'impact de la hauteur du liquide (25-75 mm) sur l'intensité de la chimioluminescence résultant de la sonolyse des solutions aqueuses de luminol à 500 kHz. D'autres résultats supportant les observations numériques ont été également rapportés par d'autres chercheurs pour différents systèmes réactionnels [14–16].

II.2.2. Influence de l'intensité acoustique

Les Figure II.2(a) et (b) montrent les variations de la vitesse de production du radical hydroxyle en fonction de la profondeur ($z = 0-8$ m) à 1000 kHz et plusieurs intensités acoustiques à la source $I_{n,0}$ (1-5 W cm⁻²) pour les deux cas de simulations, avec et sans



atténuation acoustique. La Figure II.2(b) est un zoom de la Figure II.2(a) pour $z = 0$ à 3 m, avec un axe vertical linéaire.

Initialement, il est observé que les vitesses de production les plus élevées sont associées aux plus grandes intensités acoustiques. De plus, quelque soit l'intensité acoustique appliquée, la vitesse de production diminue considérablement avec l'augmentation de la profondeur z . Cependant, l'effet de la profondeur sur le rendement chimique de la bulle est fortement sensible à la variation de l'intensité acoustique. En effet, les baisses les plus prononcées dans la vitesse de production ont été observées pour les faibles intensités et grandes profondeurs, spécifiquement lorsque l'atténuation de l'onde sonore est prise en compte. De plus, les écarts entre les courbes de production du radical $\bullet\text{OH}$ avec et sans atténuation diminuent avec la diminution de la profondeur et l'augmentation de l'intensité acoustique.

La Figure II.2(c) montre l'impact de l'intensité acoustique sur les pertes enregistrées dans la vitesse de production des radicaux hydroxyles avec la profondeur lorsque l'atténuation acoustique est prise en compte. Pour $I_{n,0} = 1 \text{ W cm}^{-2}$, la vitesse de production décroît par 6,6 % à $z = 0,05 \text{ m}$, 15 % à $z = 0,1 \text{ m}$, 80 % à $z = 0,5 \text{ m}$ et 100 % pour $z \geq 2 \text{ m}$. Ces pourcentages diminuent progressivement avec l'élévation de l'intensité acoustique. Des valeurs de 6,6 % à 0,05 m, 5,5 % à 0,1 m, 25,46 % à 0,5 m et 100 % lorsque z est supérieur à 5 m sont enregistrées pour $I_{n,0} = 2 \text{ W cm}^{-2}$, et 0 % à 0,05 m, 0,67 % à 0,1 m, 3,3 % à 0,5 m et 100 % pour $z \geq 7 \text{ m}$ sont obtenues pour $I_{n,0} = 3 \text{ W cm}^{-2}$. Il ressort clairement de la Figure II.2(c) que la valeur de z à partir de laquelle une réduction de 100 % est atteinte s'est décalée vers des profondeurs élevées lorsque l'intensité acoustique augmente. Pour $I_{n,0} = 4$ et 5 W cm^{-2} , des pertes maximales de 93,27 % et 67,71 % (inférieures à 100 %) sont atteintes à $z = 8 \text{ m}$. Toutes ces observations sont attribuées aux pertes simultanées dans T_{max} et la fraction de la vapeur d'eau ($y_{\text{H}_2\text{O}}$) piégée à l'implosion, avec la profondeur, comme le montre le Tableau II.2. En effet, les pertes en T_{max} et $y_{\text{H}_2\text{O}}$ sont plus prononcées pour des faibles intensités, d'où l'impact de la profondeur sur la production est plus notable.

L'effet de l'intensité acoustique sur la contribution de l'atténuation acoustique dans l'effet réducteur globale de la profondeur est présenté sur la Figure II.2(d) sous forme d'indice de réduction (IR). Ce dernier est définie comme étant le rapport entre les vitesses de production sans et avec atténuation acoustique. L'indice de réduction augmente avec z et il devenant drastique pour les faibles intensités. Pour $I_{n,0} = 1 \text{ W cm}^{-2}$, le IR atteint des valeurs de 6,26 à $z = 1 \text{ m}$, 160 à $z = 3 \text{ m}$ et 7500 à $z = 8 \text{ m}$, ce qui implique une réduction de 84 % à $z = 1 \text{ m}$ et 100 % pour tout z supérieur à 2 m. Lorsque $I_{n,0}$ est augmenté à 2, 3, 4 et 5 W cm^{-2} .

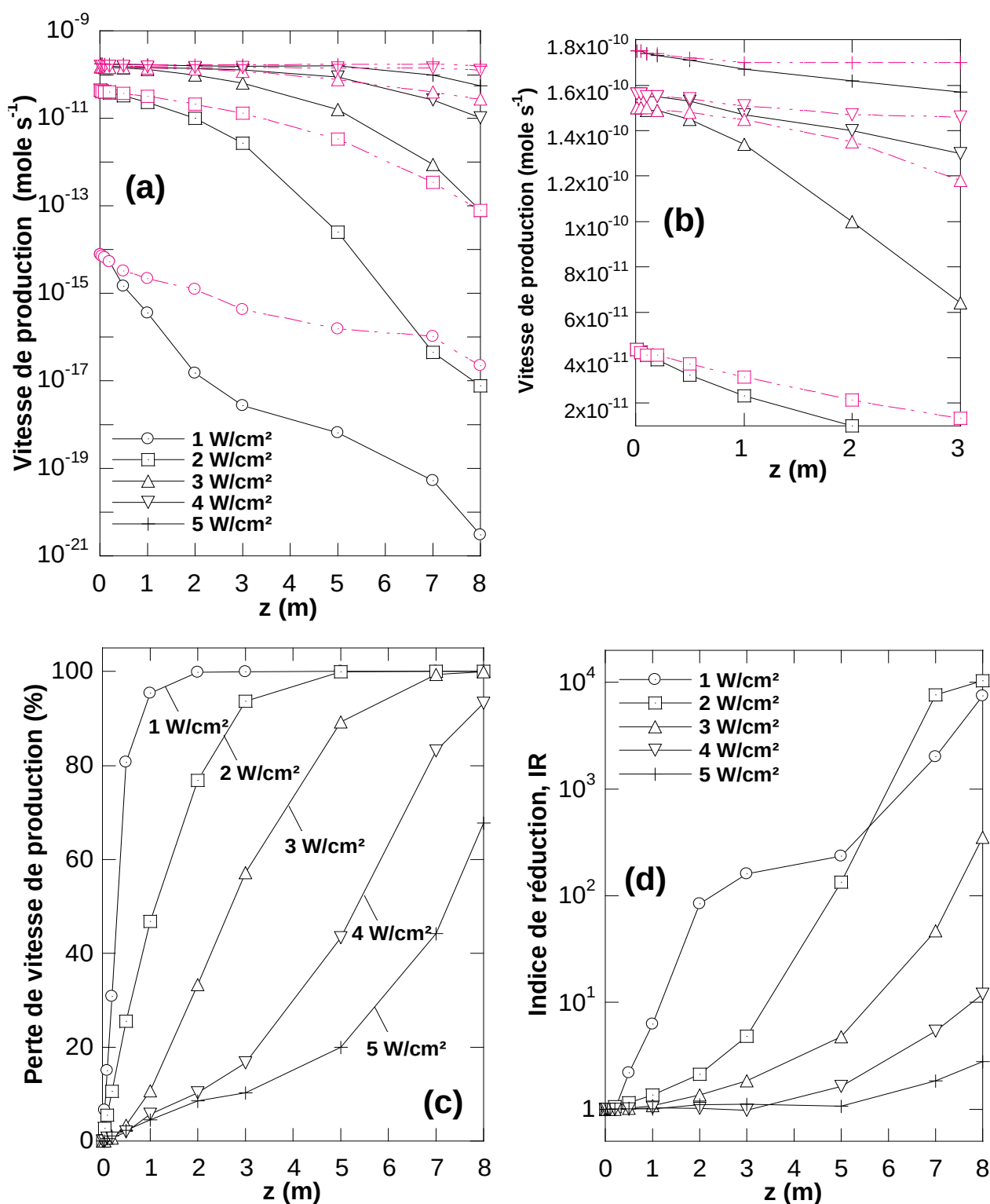


Figure II.2 : Influence de l'intensité acoustique sur la variation de: ((a) et (b)) la vitesse de production du radical $\bullet\text{OH}$ avec (lignes continues) et sans (lignes discontinues) prise en compte de l'atténuation, (c) les pertes de vitesse de production lorsque on considère l'atténuation acoustique et (d) l'indice de réduction provoqué par l'atténuation ultrasonore (conditions - fréquence : 1000 kHz, Intensité acoustique, $I_{n,0}$: 1-5 W/cm^2 , température du liquide: 20 °C, pression statique externe: 1 atm). Les axes verticaux en (a) et (b) sont en échelle logarithmique. La Figure (b) est un zoom de la Figure (a) pour $z=0-3\text{m}$, avec un axe vertical linéaire.

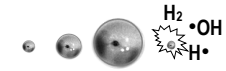


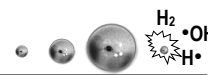
Tableau II.2 : Effet de l'intensité acoustique sur la température maximale atteinte dans la bulle (T_{max}), la fraction de la vapeur d'eau piégée à l'implosion (y_{H_2O}), la perte correspondante en T_{max} et la contribution de l'atténuation dans l'effet réducteur global de la profondeur vis-à-vis T_{max} .

(a) Avec atténuation.

Z (m)	1 W/cm ²				3 W/cm ²				5 W/cm ²			
	T_{max} (K) ^(a)	y_{H_2O} ^(a)	Réduction en T_{max} (%) ^(b)	Contribution de l'attén- uation ^(c)	T_{max} (K) ^(a)	y_{H_2O} ^(a)	Réduction en T_{max} (%) ^(b)	Contribution de l'attén- uation ^(c)	T_{max} (K) ^(a)	y_{H_2O} ^(a)	Réduction en T_{max} (%) ^(b)	Contribution de l'attén- uation ^(c)
0	1709	0.11	0.0	0.0	3841	0.26	0.0	0.0	4938	0.37	0.0	0.0
0.1	1699	0.11	0.6	0.0	3816	0.26	0.7	0.7	4937	0.37	0.0	0.0
0.2	1687	0.11	1.3	0.0	3803	0.26	1.0	0.5	4926	0.36	0.2	0.3
0.5	1612	0.10	5.7	2.5	3732	0.25	2.8	1.6	4885	0.35	1.1	1.2
1	1529	0.09	10.5	4.2	3630	0.23	5.5	3.1	4822	0.33	2.4	3.1
3	1220	0.07	28.6	11.8	3114	0.18	18.9	10.8	4394	0.27	11.0	8.7
5	983	0.05	42.5	18.2	2575	0.13	33.0	19.6	3888	0.21	21.3	15.6
8	734	0.03	57.1	25.3	1852	0.08	51.8	32.4	3015	0.14	38.9	28.5

(b) $\frac{T_{max, z=0} - T_{max, z}}{T_{max, z=0}} \times 100$, avec atténuation.

(c) $\frac{T_{max, avec-ATT} - T_{max, sans-ATT}}{T_{max, sans-ATT}} \times 100$, où 'ATT' dénote l'atténuation.

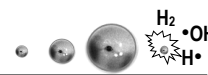


la contribution de l'atténuation pour $z = 1$ m décroît à 27 %, 8 %, 3 % et 2 %, respectivement. Ainsi, la contribution de l'atténuation ultrasonore dans la réduction de l'efficacité sonochimique de la bulle est plus importante pour les faibles intensités acoustiques.

La température maximale de la bulle ainsi que la fraction de la vapeur d'eau emprisonnée à l'effondrement augmente significativement avec l'augmentation de l'amplitude acoustique causée par l'élévation de l'intensité acoustique (la variation des deux paramètres dans les conditions de simulation de la Figure II.2 (a) est indiquée dans le Tableau II.2 pour le cas où l'événement d'atténuation est considéré). Grâce à ça, la production acoustique des radicaux libres se trouve améliorée à hautes intensités du fait que l'efficacité de la réaction pyrolytique se déroulant dans la bulle va être améliorée. De nombreuses études expérimentales effectuées à l'échelle de laboratoire confirme l'effet bénéfique de l'élévation de l'intensité acoustique pour différents procédés sonochimiques [17–25]. Cependant, la dépendance de l'effet de la profondeur à l'intensité acoustique n'a pas été bien étudiée. Ashokkumar et ses collaborateurs [26] ont fourni une analyse expérimentale significative sur la distribution spatiale de l'activité chimique dans des réacteurs sonochimiques à l'échelle de laboratoire, dans laquelle des images de sonoluminescence, de sonophotoluminescence et de sonochemiluminescence ont été enregistrées pour trois fréquences différentes (170, 440 kHz et 700 kHz) et plusieurs puissances acoustiques (1-20 W). Ils ont constaté que l'intensité lumineuse des différents systèmes non seulement augmente, mais elle devient beaucoup plus étendue dans le sens vertical du volume de l'échantillon lorsque la puissance ultrasonore est augmentée. Cela signifie que les bulles situées en profondeur, qui sont inactives à des puissances faibles, pourraient être activées à intensité acoustique plus forte car elles vont recevoir une énergie acoustique suffisante pour la croissance et l'effondrement de manière inertielle, générant ainsi une température et une pression maximale plus élevées. Des observations similaires ont été fournies par Lee et Choi [27]. Ainsi, les expériences de Ashokkumar et al. [26] et Lee et Choi [27] sont qualitativement en bon accord avec nos résultats numériques.

II.2.3. Influence de la fréquence

L'analyse faite pour l'effet de l'intensité acoustique a été reconduite pour la fréquence dans l'intervalle de 355-1000 kHz où l'intensité à la source et la température du liquide ont été fixées à 2 W cm^{-2} et 20°C . Les résultats des simulations obtenus avec et sans tenant compte de l'atténuation acoustique sont présentés sur les Figures II.3(a) et II.3(b). Les rayons initiaux maintenus pour la simulation sont ceux utilisés dans le chapitre I : $3,2 \text{ }\mu\text{m}$



pour 355 kHz [28], 3 μm pour 515 kHz [29], 2,9 μm pour 647 kHz [28] et 2 μm pour 1000 kHz [28].

Il est observé que l'effet réducteur drastique de la profondeur sur la vitesse de production du radical $\bullet\text{OH}$, obtenu à 1000 kHz, tend à diminuer avec la diminution de la profondeur. De plus, l'effet diminuant de la profondeur est plus notable lorsque l'atténuation est prise en compte, particulièrement pour des profondeurs élevées. Cependant, pour tout z , plus la fréquence des ultrasons est élevée, plus faible est la vitesse de production de $\bullet\text{OH}$. Ces résultats sont qualitativement compatibles avec les observations expérimentales rapportées par Kojima et al. [12] pour la sonochimie et Ashokkumar et al. [26] et Lee et Choi [27] pour la sonochimiluminescence et la sonoluminescence. Kojima et al. [12] ont trouvé que la décomposition sonochimique de la porphyrine diminue linéairement avec l'augmentation du volume de la solution (30-500 mL) et que les courbes suivent l'ordre 126 kHz > 500 kHz > 1000 kHz. Ashokkumar et al. [26] ont rapporté que l'intensité de la chimiluminescence augmente et s'étend davantage vers l'axe vertical du réacteur lorsque la fréquence est réduite dans l'intervalle de 170 kHz à 700 kHz. De même, Lee et al. [30] ont observé que la hauteur de la zone sonoluminescente dans les réacteurs sonochimiques se trouve rétrécisse et son intensité s'affaiblit avec l'augmentation de la fréquence dans l'intervalle 168-726 kHz. Toutes ces affirmations confirment nos résultats numériques concernant la dépendance de l'effet de la profondeur à la fréquence (Figure II.3(a)), car l'augmentation de l'efficacité sonochimique, et même de sonoluminescence, à faibles fréquences indique que l'utilisation d'une fréquence basse peut activer les bulles qui sont relativement loin de la source d'irradiation en augmentant leurs températures pour dépasser la température seuil de sonochimie ou de sonoluminescence.

En revanche, l'élévation de la fréquence cause une augmentation du nombre des bulles actives, reflétant que les effets sonochimiques devraient être plus élevées pour des fréquences élevées [31]. Cependant, le taux d'expansion maximal de la bulle diminue avec l'augmentation de la fréquence [7], ce qui signifie que la température d'effondrement sera plus basse pour des fréquences élevées, comme le confirme le Tableau II.3. De plus, moins de vapeur d'eau sera présente dans les bulles avec l'augmentation de la fréquence acoustique (Tableau II.3). Ces conditions mènent à produire de faibles quantités de radicaux lors de l'implosion [7]. De ce fait, les observations expérimentales indiquées ci-dessus doivent être reliées à la diminution de l'intensité d'implosion des bulles (faible production acoustique de radicaux) avec l'augmentation de la fréquence appliquée. Les résultats numériques du Tableau II.3 non seulement montrent que T_{max} et $y_{\text{H}_2\text{O}}$ diminuent avec l'augmentation de la

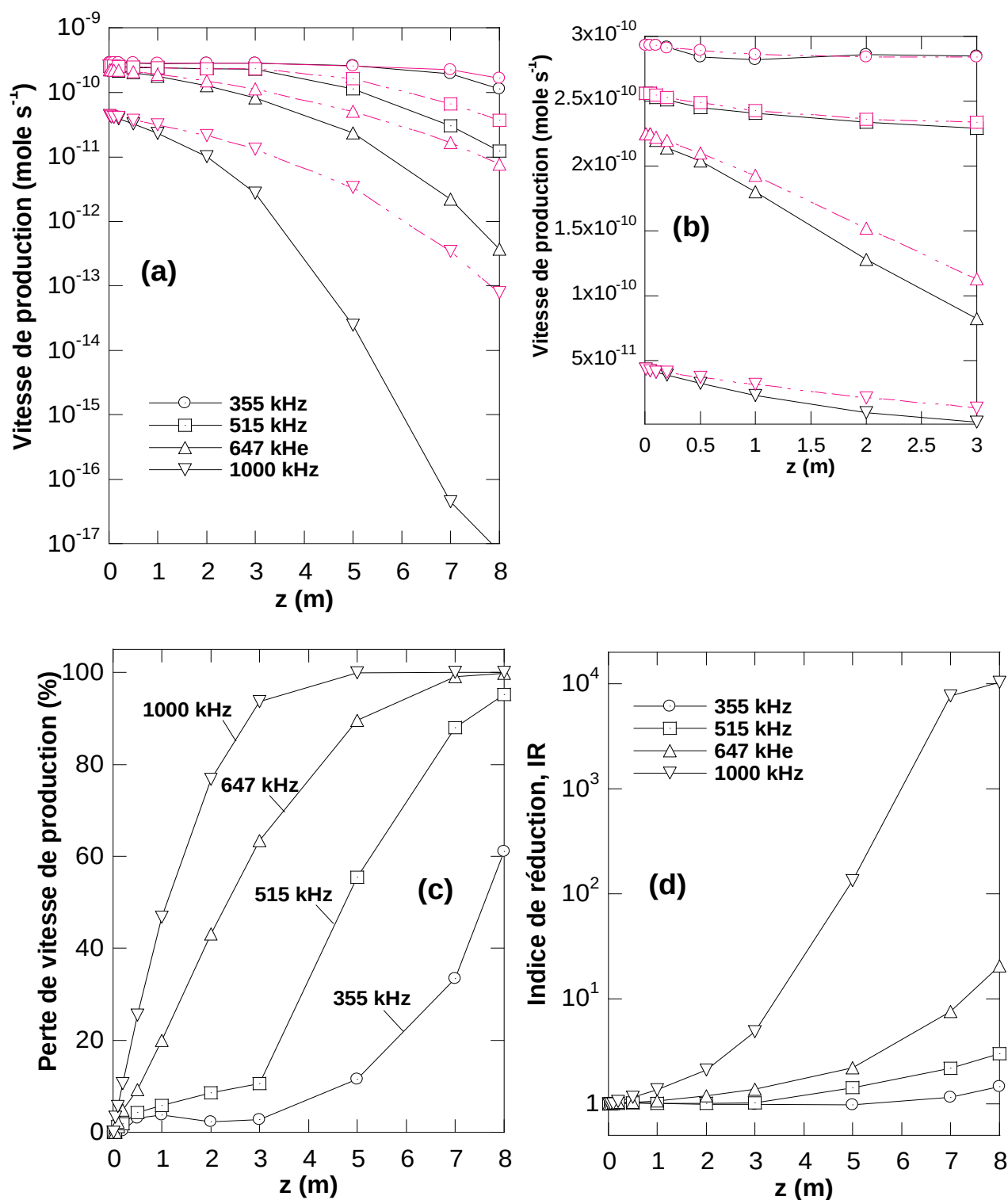


Figure II.3 : Influence de la fréquence sur la variation, en fonction de la profondeur, de : ((a) et (b)) la vitesse de production du radical $\bullet\text{OH}$ avec (lignes continues) et sans (lignes discontinues) prise en compte de l'atténuation, (c) les pertes de vitesse de production lorsque on considère l'atténuation acoustique et (d) l'indice de réduction provoqué par l'atténuation ultrasonore (conditions : fréquence : 355-1000 kHz, Intensité acoustique, $I_{n,0}$: 2 W cm^{-2} , température du liquide: 20°C , pression statique externe: 1 atm). Les axes verticaux en (a) et (b) sont en échelle logarithmique. La Figure (b) est un zoom de la Figure (a) pour $z = 0$ -3 m, avec un axe vertical linéaire.

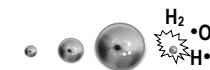


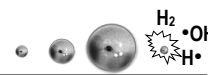
Tableau II.3 : Effet de la fréquence sur la température maximale atteinte dans la bulle (T_{max}), la fraction de la vapeur d'eau piégée à l'implosion (y_{H_2O}), la perte correspondante en T_{max} et la contribution de l'atténuation dans l'effet réducteur global de la profondeur vis-à-vis T_{max} .

Z (m)	355 kHz				515 kHz				1000 kHz			
	T_{max} (K) ^(a)	y_{H_2O} ^(a)	Réduction en T_{max} (%) ^(b)	Contribution de l'atténuation ^(c)	T_{max} (K) ^(a)	y_{H_2O} ^(a)	Réduction en T_{max} (%) ^(b)	Contribution de l'atténuation ^(c)	T_{max} (K) ^(a)	y_{H_2O} ^(a)	Réduction en T_{max} (%) ^(b)	Contribution de l'atténuation ^(c)
0	5518	0.517	0.0	0%	4354	0.345	0.0%	0.00%	2945	0.192	0.0%	0%
0.1	5518	0.517	0.0	0%	4300	0.337	1.2%	0.79%	2921	0.189	0.8%	0.30%
0.2	5459	0.506	1.1	0.63%	4289	0.335	1.5%	0.49%	2898	0.187	1.6%	0.75%
0.5	5366	0.471	2.8	1.45%	4214	0.321	3.2%	1.45%	2825	0.179	4.1%	1.92%
1	5366	0.452	2.8	1.6%	4144	0.307	4.8%	1.03%	2704	0.166	8.2%	3.9%1
3	4855	0.380	12.0	1.29%	3649	0.241	16.2%	3.35%	2223	0.123	24.5%	12.17%
5	4205	0.298	23.8	2.66%	3109	0.187	28.6%	6.06%	1776	0.090	39.7%	20.90%
8	3113	0.196	43.6	6.48%	2334	0.126	46.4%	11.21%	1256	0.057	57.4%	32.18%

^(a) Avec atténuation.

^(b) $\frac{T_{max, z=0} - T_{max, z}}{T_{max, z=0}} \times 100$, avec atténuation.

^(c) $\frac{T_{max, sans-ATT} - T_{max, avec-ATT}}{T_{max, sans-ATT}} \times 100$, où 'ATT' dénote l'atténuation.



fréquence, mais révèlent également que la diminution de ces deux paramètres est très prononcée à z élevée, ce qui peut expliquer le déclin considérable de la vitesse de production du radical $\bullet\text{OH}$ pour des profondeurs élevées (Figure II.3(a)).

L'effet de la fréquence sur les pertes en $\bullet\text{OH}$ en fonction de la profondeur est porté sur la Figure II.3(c) pour le cas où l'atténuation est prise en compte. En accord avec les résultats de la Figure II.3(a), des pertes de vitesse importantes ont été enregistrées à des profondeurs et fréquences élevées. À $z = 1$ m, des pertes de 3,75 %, 5,86 %, 20 % et 46,79 % ont été obtenues pour, respectivement, 355, 515, 647 et 1000 kHz. Ces pourcentages augmentent à 11,6 % pour 355 kHz, 55,47 % pour 515 kHz, 89,6 % pour 647 kHz et 100 % pour 1000 kHz quand z est égale à 5 m et à 61 % pour 355 kHz, 95 % pour 515 kHz et 100 % pour 647 kHz et 1000 kHz lorsque z est augmenté à 8 m.

Toutefois, l'information la plus importante que l'on peut tirer à partir de la Figure II.3(c) est que les ultrasons à haute fréquence, 1000 kHz, produisent la plus forte réduction de la vitesse de production, même pour de faibles z (3,3 et 10,57 % de réductions sont obtenues à $z = 0,05$ et 0,2 m, respectivement). En regardant la Figure II.3(a) et le Tableau II.3, il est observé que de faibles baisses en $T_{\max}$ engendrent de notable baisses dans la vitesse de production du radical $\bullet\text{OH}$. Par exemple, à 1000 kHz, une perte de 8,2 % en $T_{\max}$ entraîne une réduction de 46,8 % en $\bullet\text{OH}$ à $z = 1$ m, et une perte de 20,9 % en $T_{\max}$ engendre une réduction de 100 % dans la vitesse de production du radical $\bullet\text{OH}$.

La Figure II.3(d) montre l'effet de la fréquence sur l'indice de réduction (IR), provoqué par l'atténuation de l'onde sonore avec la profondeur, dans les mêmes conditions que celles de la Figure II.3(a). Jusqu'à $z = 7$ m, l'atténuation à 355 kHz avait une contribution in significative dans l'effet réducteur global de la profondeur et seule une faible influence (IR $\sim 1,45$) est obtenue à $z = 8$ m. Pour 515 kHz, l'importance de l'atténuation commence à $z \sim 5$ m (IR $\sim 1,43$) et augmente lentement jusqu'à IR = 3 à $z = 8$ m. Cependant, pour ce dernier profondeur, l'indice de réduction augmente drastiquement à 20 pour 647 kHz et à 10335 pour 1000 kHz (100 % de réduction pour les deux cas). En revanche, pour les mêmes conditions, on remarque que la contribution de l'atténuation dans la réduction de $T_{\max}$ est beaucoup plus faible : 20,9 % à $z = 5$ et 32,18 % à $z = 8$ m. En conclusion, une faible réduction en $T_{\max}$ entraîne une forte diminution de l'efficacité chimique de la bulle.

II.2.4. Influence de la température du liquide

Les Figures II.4(a) et II.4(b) montrent l'influence de la température du liquide (10-40 °C) sur la vitesse de production des radicaux hydroxyles en fonction de la profondeur ($z = 0$ -

8 m) pour une fréquence de 1000 kHz et une intensité $I_{n,0}$ égale à 2 W cm^{-2} , avec et sans compter de l'atténuation ultrasonore.

L'effet réducteur de la profondeur sur le rendement acoustique en $\bullet\text{OH}$ dépend également de la température du liquide. En tenant compte ou non de l'atténuation acoustique, une température optimale du liquide d'environ 30°C pour la production des $\bullet\text{OH}$ a été obtenue pour z inférieur à 3 m (Figure II.4(b)). Cependant, au-delà de $z = 3 \text{ m}$, la courbe à 40°C chute avec une pente beaucoup plus basse que les autres et chevauche la courbe à 10°C pour $z \geq 0,2 \text{ m}$ et celle à 20°C pour $z > 2 \text{ m}$. Au-delà de $z = 3 \text{ m}$, 40°C devenant la température optimale du liquide pour la production des $\bullet\text{OH}$. Il est important de noter que la diminution des courbes de production par rapport à la profondeur est plus prononcée à 10°C , en particulier lorsque l'atténuation est prise en compte.

Sur la Figure II.4(c), les pertes de vitesse de production des $\bullet\text{OH}$ en fonction de la profondeur lors de la prise en compte de l'atténuation ultrasonore sont représentées pour diverses températures de liquide. Une perte de 100 % est atteinte à environ $z = 5 \text{ m}$ pour les trois températures. En-dessous de cette profondeur, les pertes de vitesse augmentent avec la diminution de la température et l'augmentation de la profondeur. Par exemple, à $z = 1 \text{ m}$, des pertes de 36,8 %, 42 % et 56 % sont enregistrées pour, respectivement, 40°C , 30°C et 10°C et, pour le même ordre de température, des pertes de 75,3 %, 85 % et 99,3 % sont atteintes à $z = 3 \text{ m}$.

La Figure II.4(d) montre l'influence de la température du liquide sur la contribution de l'atténuation des ondes ultrasonores dans les pertes de vitesse enregistrées en fonction de la profondeur. Il est observé que les pourcentages de contribution augmentent avec z et que plus la température est basse, plus élevées sont les proportions de contribution. À $z = 3 \text{ m}$, le processus d'atténuation participe avec 96,77 % à 10°C ($\text{IR} = 30,94$), 62 % à 30°C ($\text{IR} = 2,64$) et 51,6 % à 40°C ($\text{IR} = 2$) dans les pertes de vitesse de production de $\bullet\text{OH}$, et pour $z = 5 \text{ m}$, les pertes devenant 100 % à 10°C ($\text{IR} = 5432$), 99,26 % à 30°C ($\text{IR} = 18$) et 85,63 % à 40°C ($\text{IR} = 7$). Ces résultats traduisent clairement l'impact de la température du liquide sur l'atténuation de l'intensité, ce qu'a été déjà discuté dans le paragraphe I.2.1 du chapitre I (voir également la Figure I.1(b)).

Les observations des Figures II.4(a)-(d) peuvent, dans une large mesure, être attribuées à l'impact de la température du liquide sur la température maximale T_{max} atteinte à l'intérieur de la bulle lors de l'effondrement. Ce paramètre varie en fonction de la profondeur de manière similaire aux courbes de production de la Figure II.4(a), comme il a été clarifié dans le paragraphe I.2.5 du chapitre I (voir également la Figure I.10). À $z = 0 \text{ m}$, lorsque T_∞

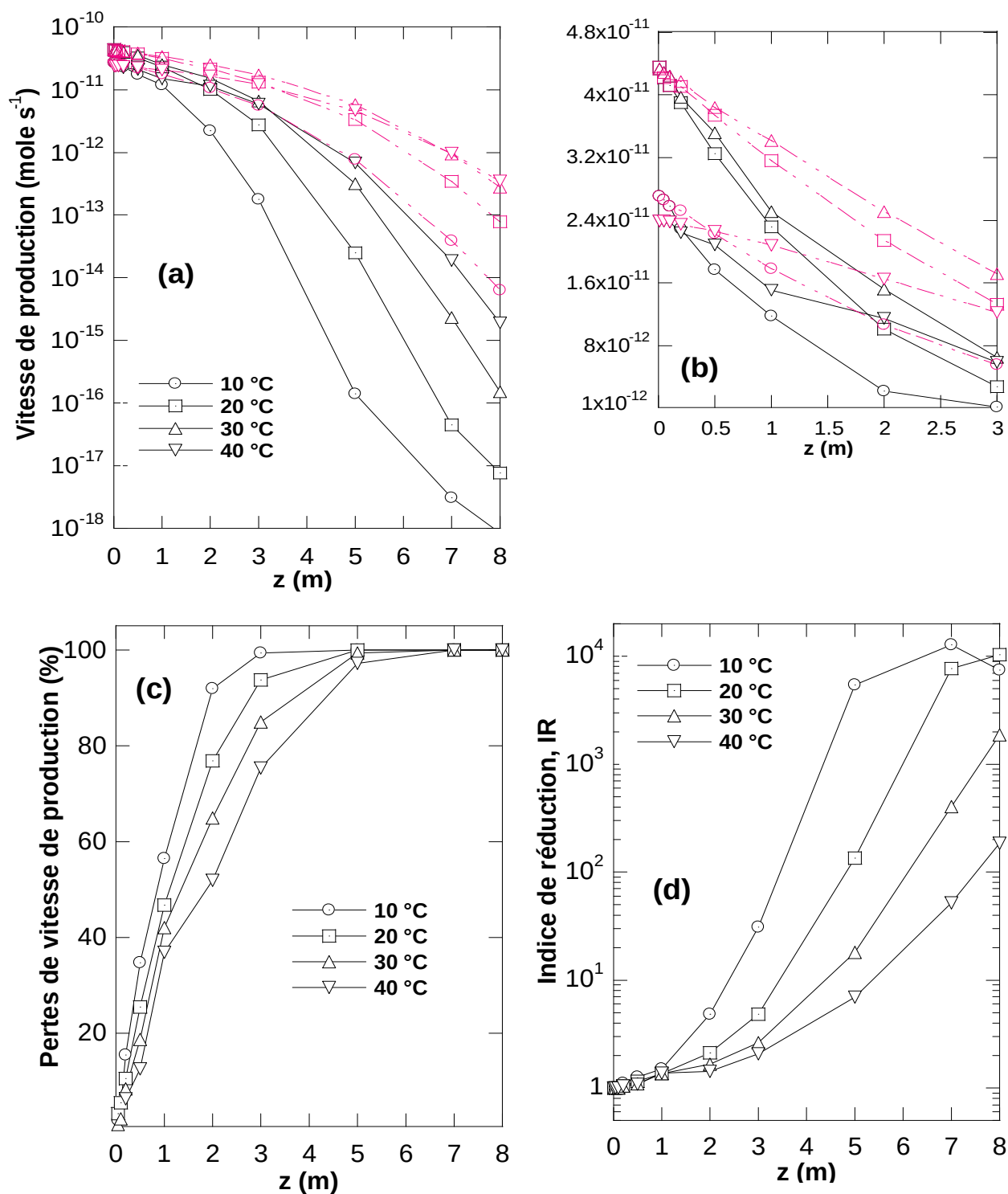
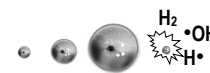
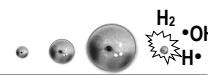


Figure II.4 : Influence de la température du liquide sur la variation, en fonction de la profondeur, de : ((a) et (b)) la vitesse de production du radical $\bullet\text{OH}$ avec (lignes continues) et sans (lignes discontinues) prise en compte de l'atténuation, (c) les pertes de vitesse de production lorsque on considère l'atténuation acoustique et (d) l'indice de réduction provoqué par l'atténuation ultrasonore (conditions : fréquence : 1000 kHz, Intensité acoustique, $I_{n,0}$: 2 W cm⁻², température du liquide: 10-40 °C, pression statique externe : 1 atm). Les axes verticaux en (a) et (b) sont en échelle logarithmique. La Figure (b) est un zoom de la Figure (a) pour $z = 0-3$ m, avec un axe vertical linéaire.



(température du liquide) augmente, le rapport des chaleurs spécifiques γ du mélange gazeux diminue. La compétition entre ces deux facteurs conduit à un optimum pour T_{max} à 30 °C. Au fur et à mesure que z augmente, la température optimale se déplace vers des valeurs plus élevées, probablement en raison de l'impact de l'atténuation. Comme nous l'avons montré dans le paragraphe I.2.1 du chapitre I (Figure I.1(b)), l'intensité acoustique à 10 °C diminue en fonction de z avec une pente de -0.108 W cm^{-2} , ce qui est plus grande que celles calculées pour 30 et 40 °C (-0.065 et -0.052 W cm^{-2} , respectivement).

II.2.5. Effet de la profondeur sur la production acoustique de l'hydrogène

Récemment, l'utilisation des ultrasons (la sonolyse) pour la production de l'hydrogène a porté une attention particulière. En plus des radicaux et du peroxyde d'hydrogène, la cavitation acoustique génère également de l'hydrogène avec une vitesse de production de 1.25 fois de celle de H_2O_2 [32–36]. Il a été confirmé que la sonolyse produit de l'hydrogène avec un rendement aussi élevé que celui donné par photocatalyse [25,37] qu'a été considérée comme étant une méthode innovante pour la production de l'hydrogène [38–40]. La sonolyse est une technique physique qui génère l'hydrogène sans avoir besoin d'ajouter des produits chimiques ou de catalyseurs.

Merouani et al. [37] ont montré que le H_2 produit lors de la sonolyse de l'eau est formé principalement à l'intérieur des bulles par recombinaison des radicaux primaires de la sonolyse ($\bullet\text{OH}$ et $\text{H}\bullet$), et que la probabilité de sa formation à l'interface liquide des bulles via la réaction $\text{H}\bullet + \text{H}\bullet \rightarrow \text{H}_2$ est marginale. Les mêmes auteurs ont étudié l'effet de plusieurs paramètres opératoires tels que la fréquence, l'intensité acoustique et la température du liquide sur le rendement par bulle en hydrogène. D'autres travaux ont été rapportés par Kerboua et al. [41] sur l'influence de choix de l'équation d'état décrivant le comportement des gaz dans la bulle sur la production acoustique de l'hydrogène. Cependant, tous ces travaux mentionnés ci-dessus n'ont pas pris en compte l'effet de la profondeur sur le rendement de la bulle en hydrogène.

L'objectif de cette partie est ainsi d'étudier l'effet de la profondeur sur la production acoustique de l'hydrogène, de manière similaire à celle conduite pour le radical hydroxyle, tout en appréciant l'impact relative de l'atténuation ultrasonore sur les vitesses de productions.

La Figure II.5 se présente une comparaison entre les vitesses de production de $\bullet\text{OH}$ et de H_2 en fonction de la profondeur pour des simulations conduites avec et sans tenir compte de l'atténuation des ondes ultrasonores, lorsque la fréquence était de 1000 kHz et l'intensité

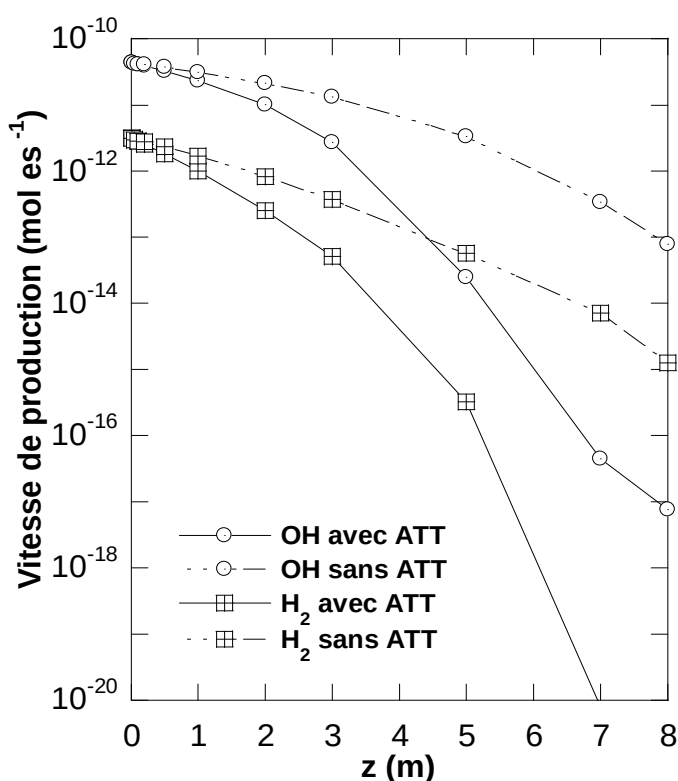


Figure II.5 : productions acoustique du radical $\bullet\text{OH}$ et d'hydrogène gazeux en fonction de la profondeur, pour les deux cas de simulation : avec (lignes continuées) et sans (ligne discontinue) atténuation, pour les mêmes conditions que celles de la Figure II.1.

était de 2 W cm^{-2} . Il est clairement observé que la production de l'hydrogène suit exactement la même tendance que celle du radical $\bullet\text{OH}$; diminution avec la profondeur et la prise en compte de l'atténuation ultrasonore provoque une inhibition drastique des vitesses de production, particulièrement pour des profondeurs élevées. La seule différence est que les vitesses de production de H_2 sont toujours beaucoup plus faibles que celles des radicaux hydroxyles. Cette dernière observation provient du fait que le radical $\bullet\text{OH}$ est l'un des précurseurs principaux de H_2 . En effet, l'analyse de sensibilité des réactions chimiques se déroulant dans la bulle au stade final de l'implosion, portée sur le Tableau II.4, a permis de confirmer que quelque soit les conditions de simulation, l'hydrogène est produit essentiellement par la réaction $\text{H}\bullet + \bullet\text{OH} \rightleftharpoons \text{O} + \text{H}_2$, ce qui n'a pas été le cas pour les autres espèces oxydantes/réductrices, comme le montre le Tableau II.4. Par conséquent, les raisons pour lesquelles la production d'hydrogène diminue en fonction de z sont exactement les mêmes que celles attribuées à la production des radicaux hydroxyles.

D'autre part, afin d'étudier l'influence des paramètres opératoires sur l'effet de la profondeur, et ainsi de déterminer la contribution du phénomène d'atténuation dans l'effet

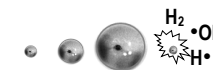
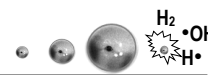


Tableau II.4 : Réaction principales responsables de la production des principales espèces réactives dans la bulle à la fin de l'implosion. Les pourcentages portés entre parenthèses indiquent la proportion de contribution de la réaction dans la production globale de l'espèce spécifiée.

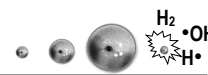
Depth (T _{max})	0 m (2945 K)	0.1 m (2920 K)	1 m (2700 K)	3 m (2220 K)	5 m (1770 K)
•OH	$O+H_2O \rightleftharpoons 2^{\bullet}OH$ (60.5%) $H_2O+M \rightleftharpoons H^{\bullet}+^{\bullet}OH+M$ (22.4%)	$O+H_2O \rightleftharpoons 2^{\bullet}OH$ (60%) $H_2O+M \rightleftharpoons H^{\bullet}+^{\bullet}OH+M$ (22%)	$O+H_2O \rightleftharpoons 2^{\bullet}OH$ (52.8%) $H_2O+M \rightleftharpoons H^{\bullet}+^{\bullet}OH+M$ (22%) $H^{\bullet}+O_2 \rightleftharpoons O+^{\bullet}OH$ (14.1%)	$O+H_2O \rightleftharpoons 2^{\bullet}OH$ (26.4%) $H^{\bullet}+O_2 \rightleftharpoons O+^{\bullet}OH$ (14.1%) $H_2O+O_2 \rightleftharpoons HO_2^{\bullet}+^{\bullet}OH$ (30.5%) $H_2O_2+M \rightleftharpoons 2^{\bullet}OH$ (17.2%)	$O+H_2O \rightleftharpoons 2^{\bullet}OH$ (12.1%) $H_2O+O_2 \rightleftharpoons HO_2^{\bullet}+^{\bullet}OH$ (63%) $H_2O_2+M \rightleftharpoons 2^{\bullet}OH$ (10.6%)
O	$H^{\bullet}+^{\bullet}OH \rightleftharpoons O+H_2$ (53.2%) $O_3+M \rightleftharpoons O+O_2+M$ (26.4%) $H^{\bullet}+O_2 \rightleftharpoons O+^{\bullet}OH$ (16.1%)	$H^{\bullet}+^{\bullet}OH \rightleftharpoons O+H_2$ (53.2%) $O_3+M \rightleftharpoons O+O_2+M$ (26%) $H+O_2 \rightleftharpoons O+^{\bullet}OH$ (16.6%)	$H^{\bullet}+^{\bullet}OH \rightleftharpoons O+H_2$ (37.6%) $O_3+M \rightleftharpoons O+O_2+M$ (30.7%) $H+O_2 \rightleftharpoons O+^{\bullet}OH$ (29.2%)	$O_3+M \rightleftharpoons O+O_2+M$ (15%) $H+O_2 \rightleftharpoons O+^{\bullet}OH$ (83.4%)	$O_3+M \rightleftharpoons O+O_2+M$ (14.4%) $H+O_2 \rightleftharpoons O+^{\bullet}OH$ (85.4%)
H•	$H_2+^{\bullet}OH \rightleftharpoons H^{\bullet}+H_2O$ (52.2%) $H_2O+M \rightleftharpoons H^{\bullet}+^{\bullet}OH+M$ (47.6%)	$H_2+^{\bullet}OH \rightleftharpoons H^{\bullet}+H_2O$ (52.5%) $H_2O+M \rightleftharpoons H^{\bullet}+^{\bullet}OH+M$ (47.3%)	$H_2+^{\bullet}OH \rightleftharpoons H^{\bullet}+H_2O$ (43.3%) $H_2O+M \rightleftharpoons H^{\bullet}+^{\bullet}OH+M$ (56.4%)	$H_2O+M \rightleftharpoons H^{\bullet}+^{\bullet}OH+M$ (94.1%)	$HO_2^{\bullet}+M \rightleftharpoons H^{\bullet}+O_2+M$ (97.6%)
HO₂•	$H^{\bullet}+O_2+M \rightleftharpoons HO_2^{\bullet}+M$ (99.9%)	$H^{\bullet}+O_2+M \rightleftharpoons HO_2^{\bullet}+M$ (99.9%)	$H^{\bullet}+O_2+M \rightleftharpoons HO_2^{\bullet}+M$ (58.7%) $H_2O+O_2 \rightleftharpoons HO_2^{\bullet}+^{\bullet}OH$ (40.8%)	$H_2O+O_2 \rightleftharpoons HO_2^{\bullet}+^{\bullet}OH$ (99.4%)	$H_2O+O_2 \rightleftharpoons HO_2^{\bullet}+^{\bullet}OH$ (100%)
H₂	$H^{\bullet}+^{\bullet}OH \rightleftharpoons O+H_2$ (99.4%)	$H^{\bullet}+^{\bullet}OH \rightleftharpoons O+H_2$ (99.4%)	$H^{\bullet}+^{\bullet}OH \rightleftharpoons O+H_2$ (99.7%)	$H^{\bullet}+^{\bullet}OH \rightleftharpoons O+H_2$ (99.9%)	$H^{\bullet}+^{\bullet}OH \rightleftharpoons O+H_2$ (99.9%)



réducteur globale de z vis-à-vis les vitesses de production de H_2 , des simulations numériques ont été effectuées pour les mêmes conditions que celles des Figures II.2-II.4. Les résultats obtenus, porté en Annexe 2 (Figures 4-6 de la publication proprement dite), exhibent les mêmes comportements que ceux obtenus pour les radicaux hydroxyles (Figures II.2-III.4), sauf que les rendements de production de H_2 sont toujours plus faibles que ceux de $\bullet OH$. Toutes ces tendances ont été attribuées aux mêmes facteurs qui ont influencé à la vitesse de production des radicaux hydroxyles (le détail est disponible dans la publication de l'annexe 2).

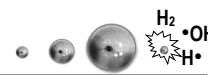
Conclusion

Les simulations numériques de cette étude ont démontré que la profondeur a une influence considérable sur l'efficacité chimique de la cavitation acoustique (production des oxydants et d'hydrogène). Une diminution drastique de l'efficacité sonochimique a été enregistrée en augmentant la profondeur z du liquide, particulièrement lorsque le phénomène d'atténuation est prise en compte dans les calculs. De plus, l'effet de la profondeur est fortement influencé par les conditions opératoires telles que la fréquence, l'intensité acoustique et la température du liquide. De pertes considérables de vitesse de production associées aux grandes contributions de l'atténuation ultrasonore ont été enregistrées à des fréquences et température élevées ou bien des intensités acoustiques faibles. En conclusion, l'atténuation des ondes ultrasonores doit être intégrée lors de l'étude numérique des processus sonochimiques à grandes échelles.

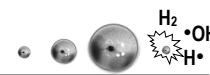


Références

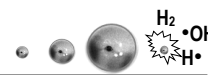
- [1] Y.G. Adewuyi, Sonochemistry: environmental science and engineering applications, *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 40 (2001) 4681–4715. doi:10.1021/ie010096l.
- [2] N.N. Mahamuni, Y.G. Adewuyi, Advanced oxidation processes (AOPs) involving ultrasound for waste water treatment: A review with emphasis on cost estimation, *Ultrasonics Sonochemistry*. 17 (2010) 990–1003. doi:10.1016/j.ultsonch.2009.09.005.
- [3] K.S. Suslick, Y. Didenko, M.. Fang, H. T, K.. Kolbeck, W.. McNamara, M.. Mdleleni, M. Wong, Acoustic cavitation and its chemical consequences, *Philosophical Transactions of the Royal Society*. 357 (1999) 335–353. doi:10.1098/rsta.1999.0330.
- [4] 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. doi:10.1146/annurev.physchem.59.032607.093739.
- [5] K. Makino, M.M. Mossoba, P. Riesz, Chemical effects of ultrasound on aqueous solutions. Evidence for •OH an •H by spin trapping, *Journal of the American Chemical Society*. 104 (1982) 3537–3539. doi:10.1021/ja00376a064.
- [6] K. Yasui, T. Tuziuti, M. Sivakumar, Y. Iida, Theoretical study of single-bubble sonochemistry, *The Journal of Chemical Physics*. 122 (2005) 224706. doi:10.1063/1.1925607.
- [7] S. Merouani, O. Hamdaoui, Y. Rezgui, M. Guemini, Sensitivity of free radicals production in acoustically driven bubble to the ultrasonic frequency and nature of dissolved gases, *Ultrasonics Sonochemistry*. 22 (2014) 41–50. doi:10.1016/j.ultsonch.2014.07.011.
- [8] K. Makino, M. Mossoba, P. Riesz, Chemical effects of ultrasound on aqueous solutions. Formation of Evidence for OH an H by spein trapping, *J. Am. Chem. SOC*. 104 (1982) 3537–3539. doi:10.1021/j100231a020.
- [9] Z. Wei, F.A. Villamena, L.K. Weavers, Kinetics and Mechanism of Ultrasonic Activation of Persulfate: An in Situ EPR Spin Trapping Study, *Environmental Science and Technology*. 51 (2017) 3410–3417. doi:10.1021/acs.est.6b05392.
- [10] Y. An, K. Yasui, Y. An, Mechanism of single-bubble sonoluminescence, *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*. 74 (2006) 026304. doi:10.1103/PhysRevE.74.026304.
- [11] K. Yasui, Effect of liquid temperature on sonoluminescence., *Physical Review. E*. 64 (2001) 016310. doi:10.1103/PhysRevE.64.016310.



- [12] Y. Kojima, S. Koda, H. Nomura, Effects of sample volume and frequency on ultrasonic power in solutions on sonication, *Japanese Journal of Applied Physics*. 37 (1998) 2992–2995. doi:10.1143/JJAP.37.2992.
- [13] V. Renaudin, N. Gondrexon, P. Boldo, C. Pétrier, A. Bernis, Y. Gonthier, Method for determining the chemically active zones in a high-frequency ultrasonic reactor, *Ultrasonics - Sonochemistry*. 1 (1994) 3–7. doi:10.1016/1350-4177(94)90002-7.
- [14] T. Tuziuti, K. Yasui, J. Lee, T. Kozuka, A. Towata, Y. Iida, Mechanism of enhancement of sonochemical-reaction efficiency by pulsed ultrasound, *Journal of Physical Chemistry A*. 112 (2008) 4875–4878. doi:10.1021/jp802640x.
- [15] 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. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.02.039.
- [16] Y. Son, M. Lim, M. Ashokkumar, J. Khim, Geometric optimization of sonoreactors for the enhancement of sonochemical activity, *Journal of Physical Chemistry C*. 115 (2011) 4096–4103. doi:10.1021/jp110319y.
- [17] K. Yasui, T. Tuziuti, Y. Iida, Different Characteristics of Bubbles in Different Types of Sonochemical Reactors, (n.d.) 2679–2680.
- [18] A. Henglein, A. Gutierrez, M. Gutierrez, Sonochemistry and sonoluminescence: effects of external pressure, *Journal of Physical Chemistry*. 97 (1993) 158–162. doi:10.1021/j100103a027.
- [19] 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. doi:10.1016/j.ultsonch.2007.07.003.
- [20] P. Kanthale, M. Ashokkumar, F. Grieser, Sonoluminescence, sonochemistry (H₂O₂ yield) and bubble dynamics: Frequency and power effects, *Ultrasonics Sonochemistry*. 15 (2008) 143–150. doi:10.1016/j.ultsonch.2007.03.003.
- [21] 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. doi:10.1016/j.cej.2010.01.048.
- [22] Y. Iida, J. Lee, T. Kozuka, K. Yasui, A. Towata, T. Tuziuti, Optical cavitation probe using light scattering from bubble clouds., *Ultrasonics Sonochemistry*. 16 (2009) 519–24. doi:10.1016/j.ultsonch.2008.12.003.



- [23] 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. doi:10.1063/1.1576375.
- [24] H. Ferkous, S. Merouani, O. Hamdaoui, Y. Rezgui, M. Guemini, Comprehensive experimental and numerical investigations of the effect of frequency and acoustic intensity on the sonolytic degradation of naphthol blue black in water., *Ultrasonics Sonochemistry*. 26 (2015) 30–39. doi:10.1016/j.ultsonch.2015.02.004.
- [25] S. Merouani, O. Hamdaoui, Y. Rezgui, M. Guemini, Computational engineering study of hydrogen production via ultrasonic cavitation in water, *International Journal of Hydrogen Energy*. 41 (2016) 832–844. doi:10.1016/j.ijhydene.2015.11.058.
- [26] M. Ashokkumar, J. Lee, Y. Iida, K. Yasui, T. Kozuka, T. Tuziuti, A. Towata, Spatial distribution of acoustic cavitation bubbles at different ultrasound frequencies, *ChemPhysChem*. 11 (2010) 1680–1684. doi:10.1002/cphc.200901037.
- [27] H.B. Lee, P.K. Choi, Acoustic power dependences of sonoluminescence and bubble dynamics, *Ultrasonics Sonochemistry*. 21 (2014) 2037–2043. doi:10.1016/j.ultsonch.2014.02.008.
- [28] A. Brothie, F. Grieser, M. Ashokkumar, Effect of power and frequency on bubble-size distributions in acoustic cavitation, *Physical Review Letters*. 102 (2009) 1–4. doi:10.1103/PhysRevLett.102.084302.
- [29] 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. doi:10.1021/ja0566432.
- [30] J. Lee, M. Ashokkumar, K. Yasui, T. Tuziuti, T. Kozuka, A. Towata, Y. Iida, Development and optimization of acoustic bubble structures at high frequencies, *Ultrasonics Sonochemistry*. 18 (2011) 92–98. doi:10.1016/j.ultsonch.2010.03.004.
- [31] S. Merouani, H. Ferkous, O. Hamdaoui, Y. Rezgui, M. Guemini, A method for predicting the number of active bubbles in sonochemical reactors, *Ultrasonics Sonochemistry*. 22 (2014) 51–58. doi:10.1016/j.ultsonch.2014.07.015.
- [32] M. Anbar, I. Pecht, On the Sonochemical Formation of Hydrogen Peroxide in, *The Journal of Physical Chemistry*. 68 (1964) 352–355. doi:10.1021/j100784a025.
- [33] E.J. Hart, A. Henglein, Sonochemistry of aqueous solutions: $\text{H}_2\text{-O}_2$ combustion in cavitation bubbles, *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 3654–3656. doi:10.1021/j100297a038.
- [34] C. Fischer, E. Hart, A. Henglein, Ultrasonic Irradiation of water in the presence of $^{18}\text{O}_2$: isotope Exchange and Isotopic Distribution of H_2O_2 , *Journal of Physical*



- Chemistry. (1986) 1954–1956. doi:<https://doi.org/10.1021/j100400a043>.
- [35] E.J. Hart, C.-H. Fischer, A. Henglein, Isotopic exchange in the sonolysis of aqueous solutions containing nitrogen-14 and nitrogen-15 molecules, *The Journal of Physical Chemistry*. 90 (1986) 5989–5991. doi:<https://doi.org/10.1021/j100280a104>.
- [36] C.-H. Fischer, E.J. Hart, A. Henglein, H/D isotope exchange in the D₂-H₂O system under the influence of ultrasound, *Journal of Physical Chemistry*. 90 (1986) 222–224.
- [37] S. Merouani, O. Hamdaoui, Y. Rezgui, M. Guemini, Mechanism of the sonochemical production of hydrogen, *International Journal of Hydrogen Energy*. 40 (2015) 4056–4064. doi:[10.1016/j.ijhydene.2015.01.150](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.01.150).
- [38] M. Ni, M.K.H. Leung, D.Y.C. Leung, K. Sumathy, A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 11 (2007) 401–425. doi:[10.1016/j.rser.2005.01.009](https://doi.org/10.1016/j.rser.2005.01.009).
- [39] J. Rodriguez, P.X. Thivel, E. Puzenat, Photocatalytic hydrogen production for PEMFC supply: A new issue, *International Journal of Hydrogen Energy*. 38 (2013) 6344–6348. doi:[10.1016/j.ijhydene.2013.03.026](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.03.026).
- [40] F. Sordello, C. Minero, Photocatalytic hydrogen production on Pt-loaded TiO₂ inverse opals, *Applied Catalysis B: Environmental*. 163 (2015) 452–458. doi:[10.1016/j.apcatb.2014.08.028](https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.08.028).
- [41] K. Kerboua, O. Hamdaoui, Numerical estimation of ultrasonic production of hydrogen: Effect of ideal and real gas based models, *Ultrasonics Sonochemistry*. 40 (2018). doi:[10.1016/j.ultsonch.2017.07.005](https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.07.005).
- [42] K. Yasui, A new formulation of bubble dynamics for sonoluminescence, Waseda University, 1996.

CHAPITRE III

SIMULATION DE LA CAVITATION ACOUSTIQUE ET DE SES EFFETS CHIMIQUES DANS L'EAU DE MER

Introduction

Les ultrasons dégradent une large gamme de polluants organiques, allant des composés phénoliques aux produits pharmaceutiques, perturbateurs endocriniens, et aux colorants textiles [1–10]. De plus, l'efficacité du traitement sonochimique a été démontrée dans différentes matrices réelles telles que l'eau minérale, l'eau de rivière et l'eau de mer [10–12]. Par ailleurs, des études expérimentales récentes, menées dans des sonoréacteurs à l'échelle de laboratoire (petits volumes), ont montré que la salinité de l'eau de mer peut augmenter, ralentir ou non affecter la dégradation sonochimique des polluants organiques [11]. Le mécanisme à travers lequel la salinité de l'eau de mer affecte l'activité sonochimique, notamment la production des radicaux hydroxyles, est devenue, récemment, un sujet de débats.

Dans ce chapitre, le modèle décrit dans les chapitres I et II a été utilisé pour simuler la cavitation acoustique et des effets chimiques (production des radicaux libres) dans l'eau de mer. L'influence de la salinité sur l'atténuation de l'intensité acoustique a été initialement démontrée. Ensuite, la production des radicaux lors de l'implosion des bulles est prédite en fonction de la profondeur ($z = 0\text{--}10\text{ m}$) pour différents paramètres opératoires, à savoir : la fréquence, l'intensité acoustique et la température du liquide. La contribution nette de la salinité dans l'effet réducteur global de la profondeur vis-à-vis la production des radicaux libres a été appréciée pour les différentes conditions de simulations. Finalement, à la lumière des résultats obtenus, le mécanisme régissant l'effet de la salinité sur l'efficacité du traitement sonochimique a été discuté.

III.1.1. Modèle

Le modèle utilisé dans cette étude combine la dynamique d'oscillation d'une bulle acoustique piégée dans une eau aérée avec une cinétique chimique consistant en une série de 73 réactions chimiques se déroulant dans la bulle au moment de son implosion. Les deux modèles décrivant ce phénomène sont présentés dans les chapitres I (paragraphe I.1.1) et II (paragraphe II.1.2). Le long de cette étude, l'effet de l'atténuation de l'onde acoustique avec la profondeur est pris en compte, en adoptant le modèle présenté dans le chapitre I (paragraphe I.1.3).

III.2. Résultats et discussion

III.2.1. Influence de la salinité sur l'atténuation de l'intensité acoustique

Dans le chapitre I (Figure I.1), nous avons présenté l'effet de la profondeur z sur l'atténuation de l'onde ultrasonore dans l'eau pure. Ici, nous rajoutons la salinité de l'eau de mer à l'effet de la profondeur. La diminution de l'intensité acoustique avec la profondeur ($z = 0-10$ m) dans l'eau de mer (salinité $S = 35$ %) et l'eau pure ($S = 0$ %) est présenté sur les Figures III.1(a) et III.1(b) pour différentes fréquences (355-1000 kHz) et plusieurs températures de liquide (15-35 °C, à 500 kHz). Dans les deux cas, le pH du liquide est égal à 8.

La salinité de l'eau de mer influe de manière significative sur la variation de l'intensité acoustique. Pour l'eau pure, l'intensité acoustique diminue progressivement avec la profondeur et cet événement devenant plus prononcé à haute fréquence (1000 kHz) et à basse température (15 °C). À 1000 kHz, une perte énorme de 45 % en $I_{n,0}$ est enregistrée à $z = 10$ m, alors que des réductions de 22 %, 15 % et 7 % sont obtenues à la même profondeur pour 647, 515 et 355 kHz, respectivement (Figure III.1(a)). De manière correspondante, une température plus basse, 15 °C, entraîne une réduction de 15 % de $I_{n,0}$, par rapport à 11 % pour 25 °C et 8 % pour 35 °C. En revanche, l'eau de mer induit une atténuation plus importante que celle de l'eau pure. Les Figures III.1(a) et III.1(b) montrent que l'effet réducteur de la salinité sur $I_{n,0}$ devient plus prononcé au fur et à mesure que la température du liquide augment et la fréquence diminue. Par rapport à l'eau pure, la salinité de l'eau de mer entraîne de réductions supplémentaires d'environ 13 % à 355 kHz, 12 % à 515 kHz, 11 % à 647 kHz et 8 % à 1000 kHz pour $z = 10$ m (Figure III.1(a)). En outre, plus de réduction de $I_{n,0}$ dans l'eau de mer a été observée avec l'augmentation de la température du liquide (Figure III.1(b)). Une perte supplémentaire de

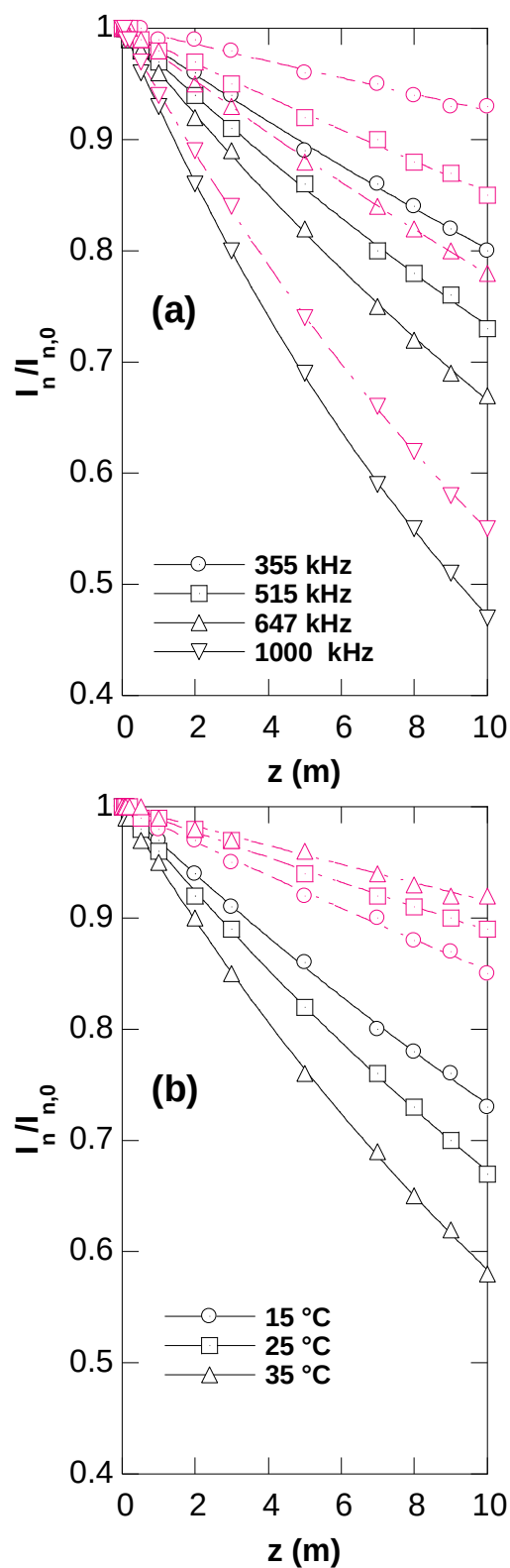


Figure III.1 : Atténuation de l'intensité acoustique dans l'eau de mer (lignes continues) et dans l'eau pure (lignes en pointillés) en fonction de la profondeur (z) pour différentes fréquences (a) et différentes températures de liquide (b) [conditions : (a) - température : 15 °C, salinité : 35 %, pH 8 et (b)- fréquence : 515 kHz, salinité : 35 % et pH 8].

34 %, telle que comparée avec de l'eau distillée, a été obtenue à 35 °C, tandis que 22 % et 12 % ont été obtenus à 25 et 15 °C, respectivement. On peut également constater que l'atténuation acoustique dans l'eau de mer augmente avec l'augmentation de la température tandis que l'inverse s'est produit pour l'eau distillée.

Par conséquent, l'atténuation de l'onde ultrasonore dans l'eau de mer est beaucoup plus importante que dans l'eau pure. Ces observations sont en accord avec les rapports de la littérature pour une large gamme de fréquences et de températures [14,15].

Sur la base des résultats ci-dessus, il semble que la salinité de l'eau de mer peut vraiment affecter la dynamique d'oscillation de la bulle ainsi que son efficacité chimique. De plus, la profondeur et les paramètres opératoires peuvent influencer de manière significative sur l'effet de la salinité.

III.2.2. Influence de la salinité sur l'implosion de la bulle

La Figure. III.2(a) présente les variations simultanées du rayon et de la température d'une bulle d'aire de $R_0 = 3 \mu\text{m}$ oscillant dans l'eau de mer à une profondeur $z = 0.1 \text{ m}$ sous l'action d'une onde ultrasonore de fréquence de 515 kHz et d'une intensité acoustique appliquée à la source égale à 2 W cm^{-2} . Comme reportés par plusieurs études théoriques et expérimentales [16–21], la bulle se dilate de R_0 à une taille maximale de $R_{\text{max}} = 9,58 \mu\text{m}$ durant la phase de raréfaction de l'onde sonore, puis s'effondre soudainement pour atteindre une taille minimale de $R_{\text{min}} = 0,9 \mu\text{m}$ en un temps $\sim 0,5 \mu\text{s}$. En parallèle, en raison de la compression intensive appliquée par l'onde sonore, la température à l'intérieur de la bulle augmente brutalement autour de la fin de l'implosion jusqu'à atteindre 4520 K à R_{min} , et puis diminue rapidement vers la température ambiante.

Sur les Figures III.2(b)-(d), l'effet de la profondeur ($z = 0\text{-}10 \text{ m}$) sur la variation de R_{max}/R_0 , $R_{\text{max}}/R_{\text{min}}$, et de la température et de la pression maximales de la bulle est présenté pour l'eau de mer et l'eau pure. Pour les deux matrices, R_{max}/R_0 ainsi que $R_{\text{max}}/R_{\text{min}}$ diminuent avec l'augmentation de z . Lorsque z varie de 0 à 1 m, l'eau de mer améliore $R_{\text{max}}/R_{\text{min}}$ par environ 2 % et R_{max}/R_0 par ~ 1 %, par rapport à l'eau pure. Pour $z > 2 \text{ m}$, l'effet de l'eau de mer est inversé et les deux paramètres sont devenus de plus en plus élevés dans l'eau pure jusqu'à $z = 10 \text{ m}$. A ce dernier point, $R_{\text{max}}/R_{\text{min}}$ dans l'eau de mer est diminué d'environ 16 % par rapport à l'eau pure, tandis que ~ 6 % de diminution est enregistré pour R_{max}/R_0 . Toutes ces variations ont une incidence directe sur la température et la pression de la bulle. Des comportements similaires à celui de $R_{\text{max}}/R_{\text{min}}$ en fonction de z ont été observés pour la température et la pression maximale (T_{max} et p_{max}), comme les

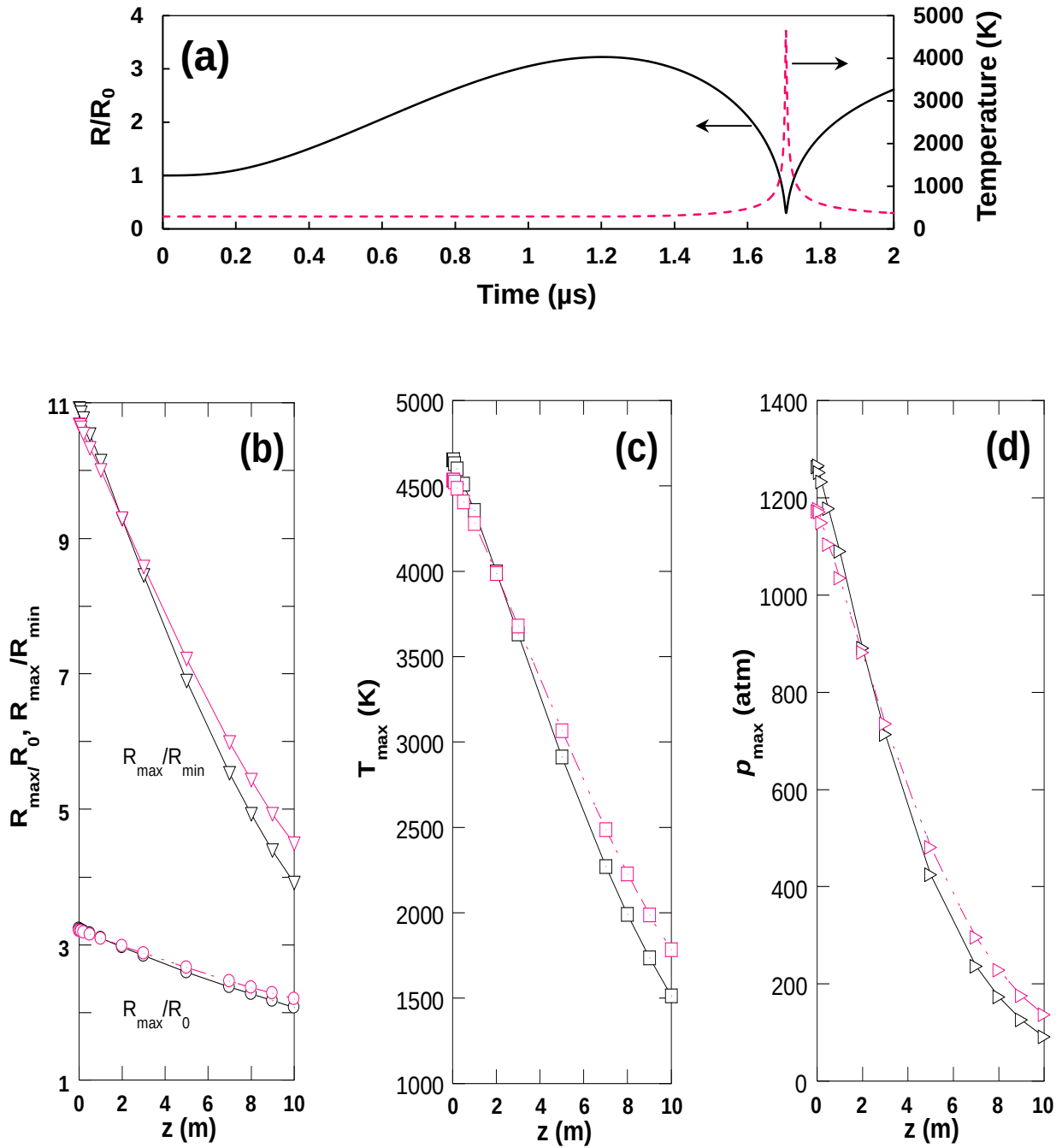


Figure III.2 : (a) évolution du rayon de la bulle et de la température à l'intérieur de la bulle en fonction du temps (pour un cycle acoustique: $\sim 2 \mu m$) lors de l'oscillation d'une bulle d'air dans l'eau de mer à $z = 0,1$ m, (b) Taux maximaux de dilatation et de compression et (c) température et pression (d) maximales obtenus lors de l'oscillation de la bulle dans l'eau de mer (lignes continues) et l'eau distillée (lignes pointillées) pour différentes profondeurs (conditions : fréquence : 515 kHz, $R_0 = 3 \mu m$, $I_{n,0} = 2 W cm^{-2}$, température du liquide : $15^\circ C$, pression statique externe : 1 atm).

montrent les Figures III.2(c) et III.2(d). Pour z entre 0 et 1 m, $T_{\max}$ est 2 à 3 % plus élevés dans l'eau de mer (5 à 7 % pour $p_{\max}$). Ces observations sont attribuées à l'effet bénéfique des sels sur la cavitation acoustique. En effet pour $z < 1$, l'effet de la salinité sur l'atténuation acoustique à 515 kHz est très faible (Figure III.1(a)). Les sels dans ce cas peuvent améliorer l'intensité de l'implosion à travers l'augmentation de la tension superficielle, de la viscosité et de la densité du liquide, par rapport à l'eau distillée. L'implosion dans ces conditions génère de températures et pressions relativement élevées par rapport à celles obtenues dans l'eau distillée. Cependant, pour z supérieur à 2 m, $T_{\max}$ et $p_{\max}$ dans l'eau de mer diminuent progressivement au-dessous de celles prédites dans l'eau pure. À $z = 10$ m, des pertes de 15 % en $T_{\max}$ et 33 % en $p_{\max}$ ont été imposées par l'eau de mer, par rapport à l'eau distillée. Ces dernières observations reflètent l'effet atténuant de la salinité sur l'intensité acoustique pour des profondeurs élevées, tel qu'il a démontré sur la Figure III.1(a).

III.2.3. Influence de la salinité sur la production des oxydants

L'évolution des vitesses de production des différentes espèces oxydantes formées dans la bulle est présentée en fonction de la profondeur z sur la Figure III.3, pour les deux matrices (l'eau de mer et l'eau distillée) et dans les mêmes conditions que celles de la Figure III.2. L'eau de mer présente différentes tendances, selon l'espèce formée. Initialement, il est clairement observé que $\bullet\text{OH}$, $\text{H}\bullet$ et O sont les principales espèces réactives créées dans la bulle, quelle que soit la profondeur z . De plus, leurs concentrations diminuent avec z . Pour $z < 1$ m, l'eau de mer augmente la vitesse de production du radical $\text{H}\bullet$ de 9 à 12 %, celle d'oxygène atomique de 10 à 13 % et celle d'ozone de 2 à 6 %. Cependant, aucun effet n'a été observé pour le radical superoxyde $\text{HO}_2\bullet$, tandis que des inhibitions de 1 à 2 % et ~ 9 % ont été enregistrées pour le radical hydroxyle $\bullet\text{OH}$ et le H_2O_2 , respectivement. Lorsque z augmente au-delà de 1 m, l'impact de l'eau de mer sur le rendement acoustique devenant négatif pour toutes les espèces oxydantes. De plus, les pertes de vitesses de production peuvent atteindre 100 % ou plus pour les hauteurs les plus élevées ($z = 10$ m). Il est important de noter ici que l'effet réducteur de la salinité de l'eau de mer vis-à-vis le rendement chimique de la bulle (production des oxydants) est plus prononcé que celui obtenu pour la température et la pression maximales de la bulle, pour les mêmes conditions de simulation (Figures III.2(c) et III.2(d)). En effet, il a été mentionné dans le chapitre II qu'une faible réduction de la température de la bulle (pour de z élevées) peut produire une réduction notable de l'efficacité chimique de la bulle.

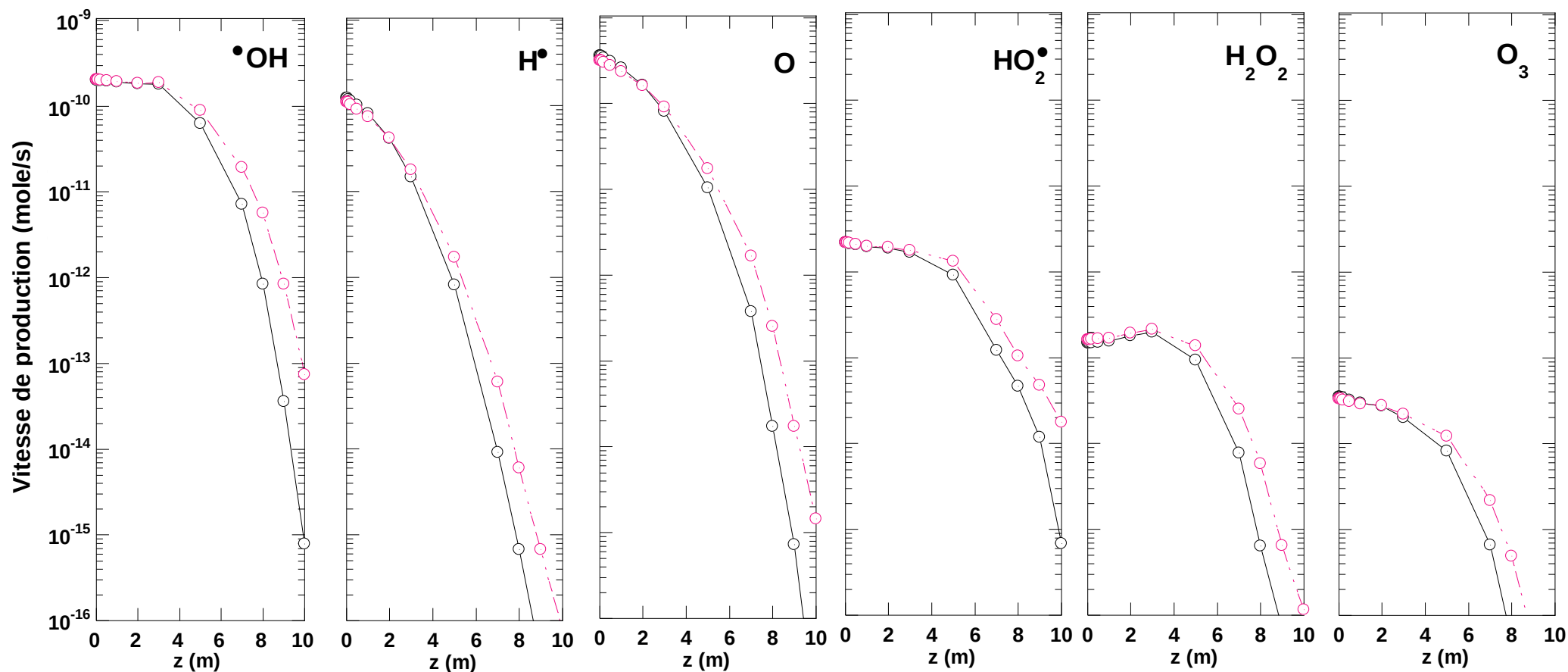


Figure III.3 : Évolution, en fonction de la profondeur, des vitesses de production des principaux oxydants chimiques créés à l'intérieur de la bulle lors de son effondrement dans l'eau de mer (lignes continues) et l'eau pure (lignes pointillées), pour les mêmes conditions que celles de la Figure III.2. Les axes verticaux sont en échelle logarithmique. La vitesse de production (l'axe des y) est la quantité de chaque espèce (en mole) formée à la fin de l'implosion de la bulle multipliée par la fréquence.

III.2.4. Influence du degré de la salinité

La salinité de l'eau de mer peut être variée de 30 à 40 %. Il est donc important d'étudier l'effet du degré de la salinité sur l'activité sonochimique de la bulle. Ici et dans ce qui suit, nous avons ciblé le radical hydroxyle ($\bullet\text{OH}$) car il est l'espèce dominante impliquée dans toutes les processus sonochimiques destinés au traitement des eaux [22–25]. Des simulations numériques ont été effectuées à diverses profondeurs (0-10 m) pour une eau de mer de salinité $S = 30, 35$ et 40 % lorsque la fréquence, l'intensité acoustique à la source et la température du liquide étaient maintenues constantes à 515 kHz, 2 W cm^{-2} et 15°C . Les résultats obtenus, présentés sur la Figure III.4 ne montrent aucun effet significatif de la variation du degré de salinité sur la vitesse de production du radical hydroxyle. De ce fait, dans la suite de cette étude, la salinité est maintenue à 35 %.

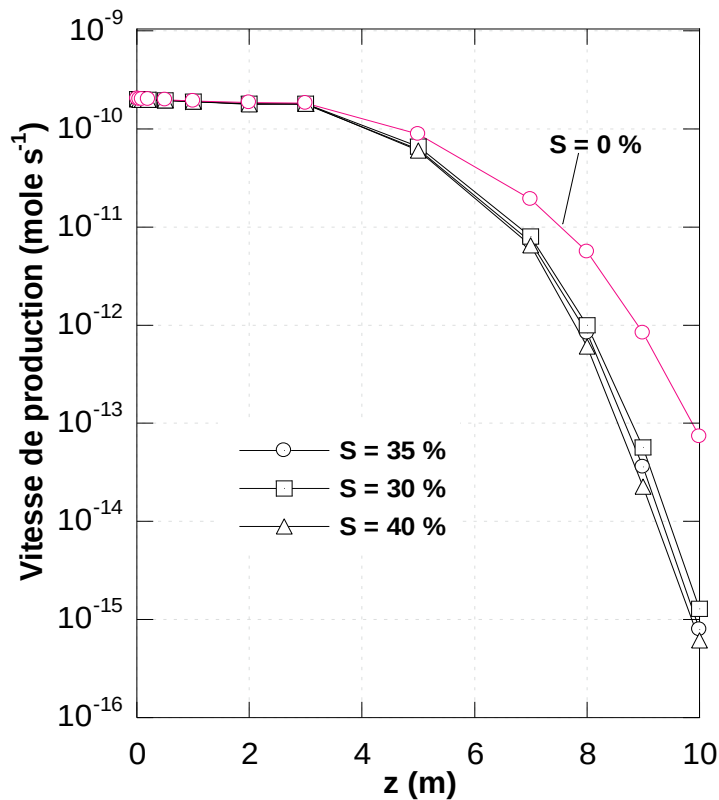


Figure III.4 : Effet du degré de salinité sur la production acoustique des radicaux hydroxyles en fonction de la profondeur (conditions : fréquence : 515 kHz, intensité acoustique, $I_{n,0}$: 2 W cm^{-2} , température du liquide : 15°C , pression statique externe : 1 atm). L'axe vertical est en échelle logarithmique.

III.2.5. Influence de la température du liquide

En général, la température de l'eau de mer varie entre 15 et 35 °C. Il est donc important de connaître l'impact de la température du liquide sur la production des espèces réactives. La Fig. III.5(a) montre l'effet de la température du liquide (15-35 °C) sur la vitesse de production des radicaux $\bullet\text{OH}$ en fonction de la profondeur pour les deux matrices, l'eau de mer et l'eau pure, lorsque la fréquence est de 515 kHz et l'intensité acoustique à la source $I_{n,0}$ est de 2 W/cm². Pour $z < 1$ m, la vitesse de production dans l'eau de mer augmente avec la température du liquide, de 15 à 35 °C, et la même chose a été notée pour l'eau distillée. Compte tenu du fait que l'atténuation dans ces conditions est relativement faible (Figure III.1(b)), le rendement acoustique élevé à 35 °C a été attribué à l'augmentation de la quantité de pression de vapeur d'eau emprisonnée dans la bulle avec le chauffage du liquide (augmentation de la vapeur de l'eau) [26,27]. Cela implique que la réaction pyrolytique à l'intérieur de la bulle peut générer un rendement plus élevé en radicaux, qui proviennent initialement de la dissociation thermique des molécules de vapeur d'eau [28]. Cependant, l'ordre de l'effet de la température du liquide sur la vitesse de production de $\bullet\text{OH}$ s'est échangé à 20 °C > 35 °C > 15 °C pour z entre 1 et 2,5 m et 15 °C > 25 °C > 35 °C pour toute profondeur supérieure à 3 m. De plus, l'effet réducteur de l'eau de mer à 35 °C est beaucoup plus prononcé à hautes profondeurs.

En revanche, pour z supérieure à 4 m, l'augmentation de la température de l'eau distillée a provoqué une augmentation de la vitesse de production de $\bullet\text{OH}$, ce qui est à l'inverse l'effet enregistré pour l'eau de mer. Ces dernières observations ont été directement reliées à l'influence des sels sur l'atténuation de l'intensité acoustique. En effet, l'élévation de la température augmente d'avantage l'atténuation de l'onde sonore dans l'eau de mer tandis que l'effet inverse est observé dans l'eau distillée Figure III.1(b). Par conséquent, l'intensité de l'implosion des bulles acoustiques dans l'eau de mer pour des z élevées devenant de plus en plus moins violente en augmentant la température du liquide. Cependant, la tendance inverse est suspectée près de la surface du liquide (faibles profondeurs) lorsque le liquide est chauffé.

La Figure III.5(b) illustre l'influence de la température du liquide sur la contribution de la salinité de l'eau de mer dans l'effet réducteur globale de la profondeur vis-à-vis la production des radicaux hydroxyles. La contribution de la salinité est calculé par :

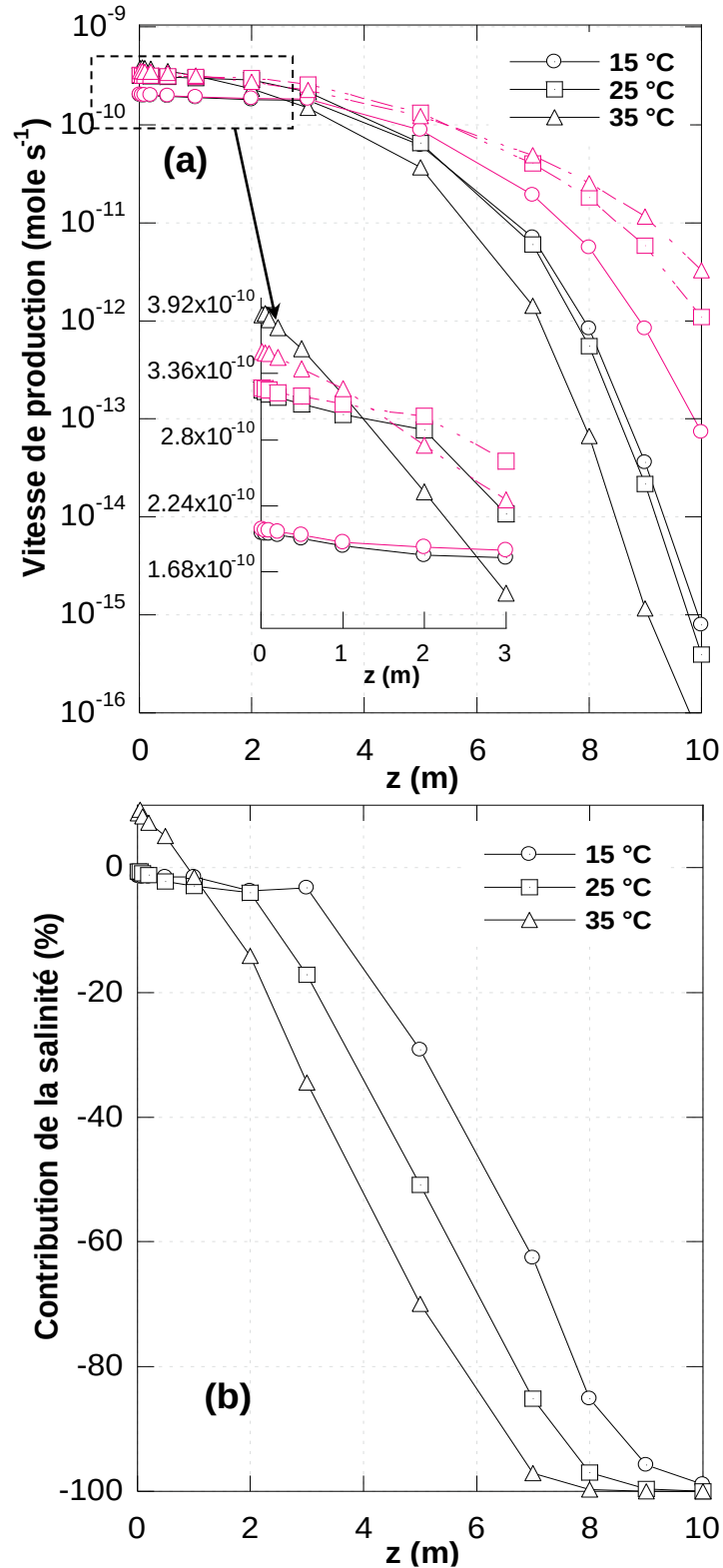


Figure III.5 : (a) Vitesse de production du radical $\bullet\text{OH}$ dans l'eau de mer (lignes continues) et l'eau distillée (lignes en pointillés) et (b) contribution nette de la salinité de l'eau de mer dans l'effet réducteur global de la profondeur, pour diverses températures de liquide (conditions : fréquence : 515 kHz, intensité acoustique, $I_{n,0}$: 2 W cm^{-2} , température du liquide : 15-35 °C, pression statique externe : 1 atm). L'axe vertical de la Figure III.5(a) est en échelle logarithmique.

$$Contribution = \frac{r_{\bullet OH-EM} - r_{\bullet OH-ED}}{r_{\bullet OH-ED}} \times 100 \quad (III.1)$$

où $r_{\bullet OH-EM}$ et $r_{\bullet OH-ED}$ sont les vitesses de production de $\bullet OH$ dans l'eau de mer et l'eau distillée, respectivement. La Figure III.5(b) montre que la salinité de l'eau de mer ne peut augmenter le rendement de production des radicaux $\bullet OH$ que lorsque la profondeur est faibles ($< 0,5$ m) et la température du liquide est relativement élevée (35 °C). Pour les autres conditions, la contribution de la salinité est négative. De plus, l'effet réducteur de la salinité est devenu plus drastique pour de z élevées, même à 35 °C. En effet, plus de 50 % du rendement chimique de la bulle a été perdu à cause de la salinité à $z \sim 4$ m et 35 °C, alors que le même pourcentage pouvait être atteint à $z = 5$ m pour 25 °C et $z = 6,5$ m pour 15 °C.

III.2.6. Influence de la fréquence des ultrasons

L'influence de la salinité de l'eau de mer sur la vitesse de production des radicaux hydroxyles a été prédite à 15 °C et 2 W/cm² pour diverses fréquences dans l'intervalle de 355 à 1000 kHz. Les rayons ambiants de la bulle (R_0) utilisés dans les simulations ont été sélectionnés d'après les données expérimentales comme suit : 3,2 μm pour 355 kHz [29], 3 μm pour 515 kHz [30], 2,9 μm pour 647 kHz [29] et 2 μm pour 1000 kHz [29]. La Figure III.6(a) présente l'effet de la fréquence pour les deux matrices, l'eau de mer et l'eau distillée.

Tout d'abord, il est observé que plus la fréquence est élevée, plus le rendement de génération de $\bullet OH$ est faible. Cette tendance a été déjà trouvée et interprétée dans le chapitre II (paragraphe II.2.3). En bref, avec l'augmentation de la fréquence, la température maximale de la bulle, la quantité de vapeur piégée ainsi que le temps de la réaction se trouvent également diminués, ce qui entraîne une diminution de l'efficacité sonochimique de la bulle [25,31,32]. La Figure. III.6(b) reflète que plus z est élevé, plus l'effet réducteur de l'élévation de fréquence est notable. Comme nous l'avons déjà rapporté dans le chapitre II, ces résultats sont qualitativement supportés par plusieurs observations sonochimiques rapportées dans la littérature à l'échelle de laboratoire [33–35] (des exemples sont donnés dans le chapitre II, paragraphe II.2.3).

La Figure III.6(a) montre que l'effet de la salinité est fortement dépendant de la fréquence. Les écarts entre les courbes de production de $\bullet OH$ dans l'eau de mer et l'eau distillée augmentent avec l'augmentation de la profondeur et de la fréquence. A 355 kHz,

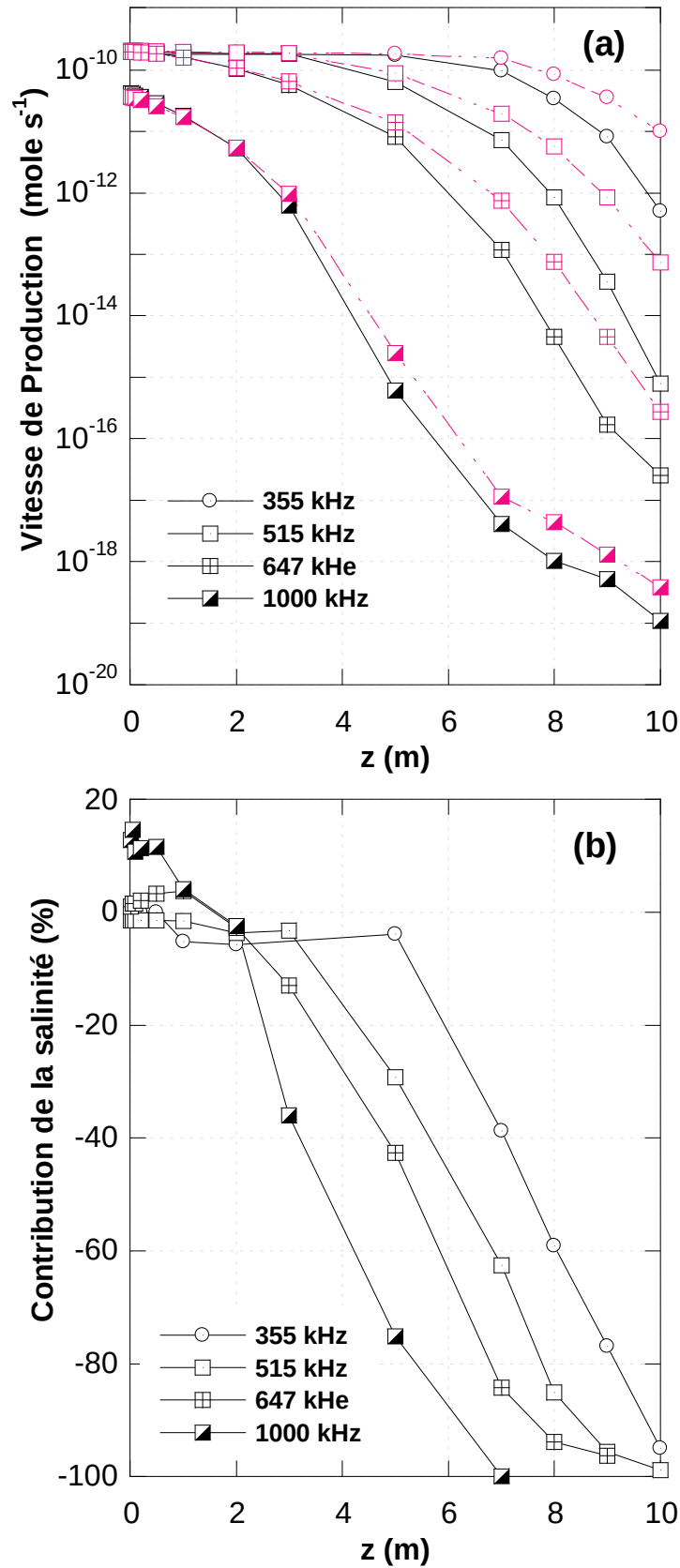


Figure III.6 : (a) Vitesse de production du radical $\bullet\text{OH}$ dans l'eau de mer (lignes continues) et l'eau distillée (lignes en pointillés) et (b) contribution nette de la salinité de l'eau de mer dans l'effet réducteur global de la profondeur, pour différentes fréquences (conditions : fréquence : 355-1000 kHz, intensité acoustique, $I_{n,0}$: 2 W cm^{-2} , température du liquide : 15°C , pression statique externe : 1 atm). L'axe vertical de la Figure III.6(a) est en échelle logarithmique.

l'effet réducteur de la salinité débute à $z = 5$ m et augmente avec z jusqu'à 10 m. La valeur de z à partir de laquelle l'effet de la salinité devient clair est réduite 5 m pour 355 kHz, à 3 m pour 515 kHz et à 2 m pour 647 kHz. A 1000 kHz, la vitesse de production des radicaux hydroxyles dans l'eau de mer pour z inférieure à 2 m est supérieure à celui de l'eau distillée, et au-dessus de 2 m l'effet de la salinité est inversé. Il est à noter que la même tendance a été observée pour les autres fréquences, mais avec des degrés d'amélioration inférieurs et à z beaucoup plus faible (l'effet était masqué par l'échelle logarithmique). En général, l'effet réducteur de la salinité est d'autant plus notable que la fréquence des ultrasons augmente, en particulier pour des profondeurs élevées.

Sur la Figure III.6(b), la contribution nette de la salinité de l'eau de mer dans les pertes globales de vitesse de production des radicaux hydroxyles avec la profondeur (calculée par l'Equation III.1) est présentée pour différentes fréquences. A 1000 kHz, la salinité peut augmenter la production de 12 à 14 % pour $z \leq 0,5$ m et de 4 % à 1 m. Cependant, l'effet inhibiteur de la salinité est commencé au-dessus de $z = 1$ m. De même, la fréquence 647 kHz peut également augmenter la vitesse de production à faibles profondeurs ($< 0,5$ m) mais avec seulement 1 à 3 %. Pour les autres fréquences élevées, aucune amélioration n'a été observée, même à faible z . En outre, la profondeur à partir de laquelle l'effet négatif de la salinité commence dépend de la fréquence. Ce point est à $z = 5$ m pour 355 kHz, à $z = 3$ m pour 515 kHz et 647 kHz et à $z = 2$ m pour 1000 kHz. Cependant, la Figure III.6(b) montre que pour $z > 1$ m, plus la fréquence est élevée, plus la contribution de la salinité est élevée. Par exemple, à $z = 3$ m, la perte de vitesse due à la salinité était de 4 %; la valeur qui devient 13 % à 647 kHz et 36 % à 1000 kHz. Lorsque z augmente à 5 m, les pertes dues à la salinité augmentent à 38 %, 62 %, 84 % et 100 % pour respectivement 355, 515, 647 et 1000 kHz.

III.2.7. Influence de l'intensité acoustique

La Figure III.7(a) montre la vitesse de production des radicaux hydroxyles en fonction de la profondeur à 515 kHz et 15 °C pour diverses intensités acoustiques $I_{n,0}$, pour l'eau de mer et l'eau distillée. Des vitesses de production plus élevées ont été associées aux intensités acoustiques élevées, avec la conservation de la diminution de la vitesse de production avec la profondeur. Cependant, l'effet de la profondeur sur le rendement chimique de la bulle est très sensible à l'intensité acoustique. Les pertes de l'efficacité sonochimique avec la profondeur sont plus prononcées pour les faibles intensités

(1Wcm^{-2}), en particulier dans l'eau de mer qui exerce une atténuation beaucoup plus grande de l'intensité acoustique.

La dépendance de l'effet de la profondeur à l'intensité acoustique vis-à-vis les conditions de l'implosion et l'efficacité chimique de la bulle dans l'eau distillée a été déjà rapportée dans les chapitres I et II (paragraphe I.2.4 et II.2.2). Il a été accepté que l'élévation de l'intensité acoustique ait le même effet que la diminution de la fréquence. L'augmentation de l'activité sonochimique avec l'augmentation de l'intensité acoustique a été bien établie numériquement et même expérimentalement dans des conditions de laboratoire [7,16,36–42]. Il a été liée à l'augmentation de l'amplitude acoustique, ce qui provoque une température élevée de la bulle avec une importante quantité de vapeur d'eau emprisonnée lors de l'effondrement [13,32,43].

D'après la Figure III.7(a), nous pouvons observer que l'eau de mer peut augmenter la vitesse de production des radicaux hydroxyles à de faible profondeurs z et que plus l'intensité acoustique est faible, plus cet effet positif de la salinité est élevé. Cette tendance est clairement visible sur la Figure III.7(b) qui représente la contribution nette de la salinité dans l'effet global de la profondeur sur la production de $\bullet\text{OH}$. À 1 W cm^{-2} , une augmentation d'environ 7 à 26 % est obtenue pour z entre 0 et 2 m. À $0,75\text{ W cm}^{-2}$, la contribution de la salinité peut atteindre 100 % pour $z \leq 0,5\text{ m}$ et 80 % pour $z = 1\text{ m}$. Cette contribution très positive de la salinité a été complètement disparue à 2 et 3 W/cm^2 . Pour des profondeurs élevées, la perte de vitesse de production due à la salinité est plus importante pour les faibles intensités.

Conclusion

En se basant sur les analyses numériques effectuées ci-dessus, il a été conclu que la salinité ne peut améliorer l'activité chimique de la bulle qu'à de faible profondeur z associée à de conditions sonochimiques basses (fréquences et températures plus élevées ou intensité acoustique plus faible). Pour de conditions sonochimiques élevées (fréquences et températures basses ou intensité acoustique élevée), la salinité peut réduire ou, dans les meilleurs cas, ne pas affecter la production acoustique des oxydants à des profondeurs faibles. Cependant, pour des profondeurs élevées, généralement supérieures à 2 m, l'effet de la salinité sur la production acoustique des radicaux libres est négatif, particulièrement pour des conditions sonochimiques basses.

Expérimentalement, la majorité des études ont été menées dans des sonoréacteurs de laboratoire (petits volumes) et, en général, l'eau de mer a montré une amélioration de

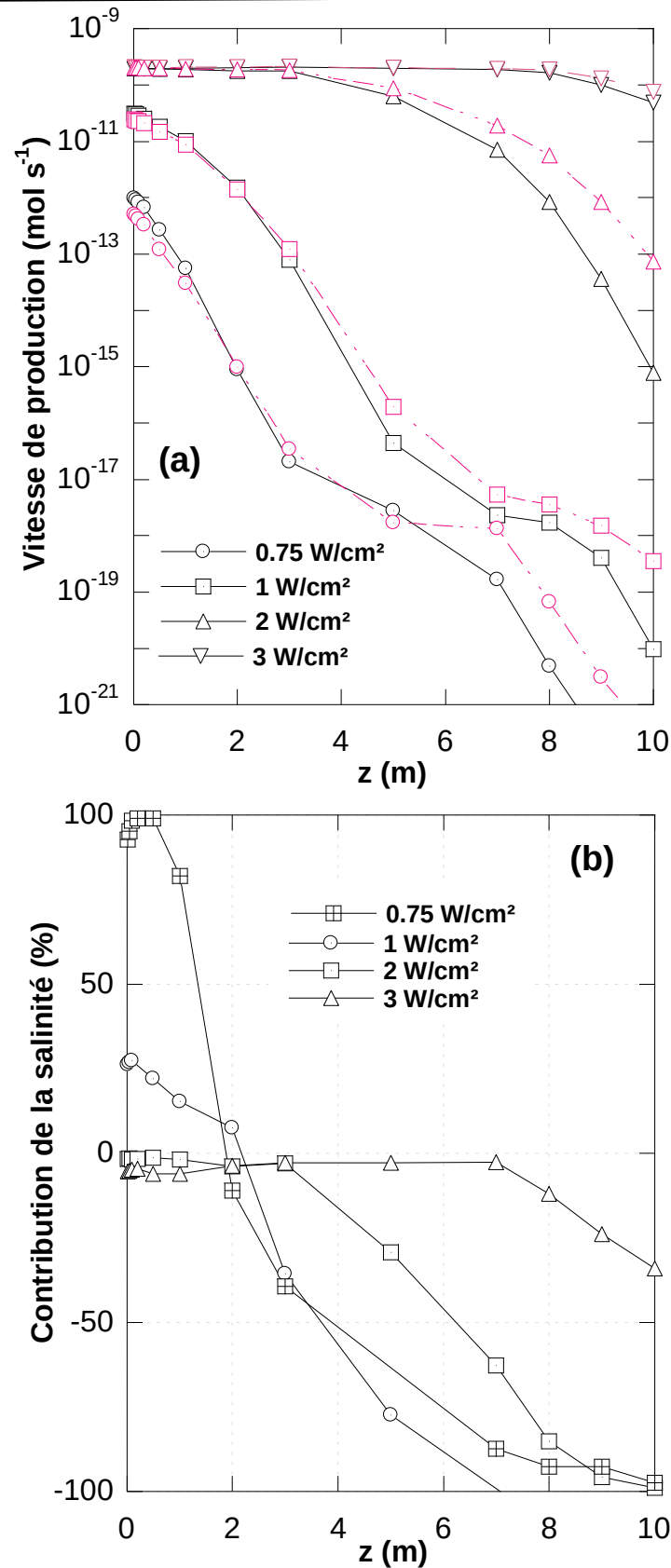


Figure III.7 : (a) Vitesse de production du radical $\bullet\text{OH}$ dans l'eau de mer (lignes continues) et l'eau distillée (lignes en pointillés) et (b) contribution nette de la salinité de l'eau de mer dans l'effet réducteur global de la profondeur, pour plusieurs intensités $I_{n,0}$ (conditions : fréquence : 515 kHz, intensité acoustique, $I_{n,0}$: 0.75-2 W cm $^{-2}$, température du liquide: 15 °C, pression statique externe : 1 atm). L'axe vertical de la Figure III.7(a) est en échelle logarithmique.

l'activité sonochimique. Merouani et Hamdaoui [11] ont récemment comparé la dégradation de plusieurs polluants organiques dans l'eau de mer et l'eau distillée à 1700 kHz en utilisant 100 mL de solution irradiée ($z \sim 10\text{-}15\text{ cm}$). Ils ont trouvé que la vitesse de dégradation dans l'eau de mer est plus rapide pour certains polluants, mais aucune amélioration n'a été observée pour d'autres. Les auteurs ont attribué ce phénomène à la nature hydrophobe/hydrophile des polluants traités. Les substances hydrophobes peuvent s'accumuler à l'interface de la bulle où la concentration des radicaux est élevée tandis que les polluants hydrophiles restent loin de la zone interfaciale [2,9,22,38,44,45], où la concentration des radicaux est en générale inférieure à 10 % de celle de l'interface. A cet effet, seuls les polluants hydrophobes vont bénéficier de l'effet positif de la salinité.

En conclusion, les observations expérimentales mentionnées ci-dessus sont en bon accord avec celles obtenues dans cette étude numérique. Seulement, il faut rajouter que l'effet bénéfique de la salinité à de faibles profondeurs (petits volumes réactionnels) ne peut être utile que si le substrat à dégrader est hydrophobe. Cependant, si le traitement sonochimique pouvait être utilisé à grande échelle (profondeurs élevées), le scénario le plus probable est que les conditions salines pourraient provoquer une réduction du traitement sonochimique car les bulles acoustiques situées à des profondeurs élevées pourraient être moins réactives en raison de la forte atténuation imposée par la profondeur ainsi que par la salinité de l'eau de mer.

References

- [1] Y. Jiang, C. Petrier, T.D. Waite, Sonolysis of 4-chlorophenol in aqueous solution: effects of substrate concentration, aqueous temperature and ultrasonic frequency., *Ultrasonics Sonochemistry*. 13 (2006) 415–22. doi:10.1016/j.ultsonch.2005.07.003.
- [2] F. Guzman-Duque, C. Pétrier, C. Pulgarin, G. Penuela, R.A. Torres-Palma, Effects of sonochemical parameters and inorganic ions during the sonochemical degradation of crystal violet in water, *Ultrasonics Sonochemistry*. 18 (2011) 440–446. doi:10.1016/j.ultsonch.2010.07.019.
- [3] C. Petrier, B. David, S. Laguian, Ultrasonic degradation at 20 kHz and 500 kHz of atrazine and pentachlorophenol in aqueous solution: Preliminary results, *Chemosphere*. 32 (1996) 1709–1718. doi:10.1016/0045-6535(96)00088-4.
- [4] E.A. Serna-Galvis, J. Silva-Agredo, A.L. Giraldo-Aguirre, R.A. Torres-Palma, Sonochemical degradation of the pharmaceutical fluoxetine: Effect of parameters, organic and inorganic additives and combination with a biological system, *Science of the Total Environment*. 524–525 (2015) 354–360. doi:10.1016/j.scitotenv.2015.04.053.
- [5] Z. Boutamine, O. Hamdaoui, S. Merouani, Probing the radical chemistry and the reaction zone during the sono-degradation of endocrine disruptor 2-phenoxyethanol in water, *Ultrasonics Sonochemistry*. 41 (2018) 521–526. doi:10.1016/j.ultsonch.2017.10.019.
- [6] J.C. Flores-escribano, Sonolysis of Pharmaceutical and Personal Care Products as an Advanced Oxidation Process for the Remediation Treatment of Wastewater Effluents by, (2007).
- [7] 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. doi:10.1016/j.cej.2010.01.048.
- [8] Z. Boutamine, S. Merouani, O. Hamdaoui, Sonochemical degradation of Basic Red 29 in aqueous media, *Turkish Journal of Chemistry*. 41 (2017) 99–115. doi:10.3906/kim-1603-82.
- [9] H. Ferkous, O. Hamdaoui, S. Merouani, Sonochemical degradation of naphthol blue black in water: Effect of operating parameters, *Ultrasonics Sonochemistry*. 26 (2015) 40–47. doi:10.1016/j.ultsonch.2015.03.013.
- [10] A. Taamallah, S. Merouani, O. Hamdaoui, Sonochemical degradation of basic fuchsin in water, *Desalination and Water Treatment*. 57 (2016) 27314–27330.

doi:10.1080/19443994.2016.1168320.

- [11] O. Hamdaoui, S. Merouani, Impact of seawater salinity on the sonochemical removal of emerging organic pollutants, *Environmental Technology*. (2018) in press. doi:10.1080/09593330.2018.1564071.
- [12] S. Merouani, Dégénération sonochimique de la Rhodamine B en solutions aqueuses: Effets des ions hydrogénéocarbonates et carbonates et des matrices complexes, PhD thesis, Université Badj Mokhtar-Annaba, Algeria, 2010.
- [13] N. Kerabchi, S. Merouani, O. Hamdaoui, Depth effect on the inertial collapse of cavitation bubble under ultrasound: Special emphasis on the role of the wave attenuation, *Ultrasonics Sonochemistry*. 48 (2018). doi:10.1016/j.ultsonch.2018.05.004.
- [14] R.E. Francois, G.R. Garrison, Sound absorption based on ocean measurements: Part I: Pure water and magnesium sulfate contributions, *The Journal of the Acoustical Society of America*. 72 (1982) 896–907. doi:10.1121/1.388170.
- [15] R.E. Francois, G.R. Garrison, Sound absorption based on ocean measurements. Part II: Boric acid contribution and equation for total absorption, *The Journal of the Acoustical Society of America*. 72 (1982) 1879–1890. doi:10.1121/1.388673.
- [16] 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. doi:10.1063/1.1576375.
- [17] K. Yasui, T. Tuziuti, M. Sivakumar, Y. Iida, Theoretical study of single-bubble sonochemistry, *The Journal of Chemical Physics*. 122 (2005) 224706. doi:10.1063/1.1925607.
- [18] S. Merouani, O. Hamdaoui, Y. Rezgui, M. Guemini, Theoretical Procedure for the Characterization of Acoustic Cavitation Bubbles, *Acta Acustica United with Acustica*. 100 (2014) 823–833. doi:10.3813/AAA.918762.
- [19] M. Dan, J. Cheeke, L. Kondic, Dependence of single-bubble sonoluminescence on ambient pressure, *Ultrasonics*. 38 (2000) 566–9. doi:10.1016/S0041-624X(99)00196-1.
- [20] L. Kondic, C. Yuan, C. Chan, Ambient pressure and single-bubble sonoluminescence, *Physical Review E*. 57 (1998) 32–35. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.57.R32>.
- [21] W. Lauterborn, T. Kurz, R. Mettin, C.D. Ohl, Experimental and theoretical bubble dynamics, in: I. Prigogine, S.A. Rice (Eds.), *Advances in Chemical Physics*, John

Wiley & Sons, Inc., 1999.

- [22] 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. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.02.039.
- [23] K.S. Suslick, Y. Didenko, M.M. Fang, T. Hyeon, K.J. Kolbeck, W.B. Mcnamara III, M.M. Mdleleni, M. Wong, Acoustic cavitation and its chemical consequences, *Philosophical Transactions of the Royal Society A*. 357 (1999) 335–353. doi:10.1098/rsta.1999.0330.
- [24] K. Makino, M.M. Mossoba, P. Riesz, Chemical effects of ultrasound on aqueous solutions. Evidence for •OH and •H by spin trapping, *Journal of the American Chemical Society*. 104 (1982) 3537–3539. doi:10.1021/ja00376a064.
- [25] S. Merouani, O. Hamdaoui, Y. Rezgui, M. Guemini, Sensitivity of free radicals production in acoustically driven bubble to the ultrasonic frequency and nature of dissolved gases, *Ultrasonics Sonochemistry*. 22 (2014) 41–50. doi:10.1016/j.ultsonch.2014.07.011.
- [26] S. Merouani, O. Hamdaoui, Z. Boutamine, Y. Rezgui, M. Guemini, Experimental and numerical investigation of the effect of liquid temperature on the sonolytic degradation of some organic dyes in water, *Ultrasonics Sonochemistry*. 28 (2016) 382–392. doi:10.1016/j.ultsonch.2015.08.015.
- [27] N.E. Chadi, S. Merouani, O. Hamdaoui, M. Bouhelassa, New aspect of the effect of liquid temperature on sonochemical degradation of nonvolatile organic pollutants in aqueous media, *Separation and Purification Technology*. 200 (2018) 68–74. doi:10.1016/j.seppur.2018.01.047.
- [28] 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*. 41 (2015) 881–897. doi:10.1007/s11164-013-1240-y.
- [29] A. Brotchie, F. Grieser, M. Ashokkumar, Effect of power and frequency on bubble-size distributions in acoustic cavitation, *Physical Review Letters*. 102 (2009) 1–4. doi:10.1103/PhysRevLett.102.084302.
- [30] 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. doi:10.1021/ja0566432.

- [31] S. Merouani, H. Ferkous, O. Hamdaoui, Y. Rezgui, M. Guemini, New interpretation of the effects of argon-saturating gas toward sonochemical reactions, *Ultrasonics Sonochemistry*. 23 (2015) 37–45. doi:10.1016/j.ultsonch.2014.09.009.
- [32] N. Kerabchi, S. Merouani, O. Hamdaoui, Liquid depth effect on the acoustic generation of hydroxyl radical for large scale sonochemical reactors, *Separation and Purification Technology*. 206 (2018) 118–130. doi:10.1016/j.seppur.2018.05.039.
- [33] M. Ashokkumar, J. Lee, Y. Iida, K. Yasui, T. Kozuka, T. Tuziuti, A. Towata, Spatial distribution of acoustic cavitation bubbles at different ultrasound frequencies, *ChemPhysChem*. 11 (2010) 1680–1684. doi:10.1002/cphc.200901037.
- [34] H.B. Lee, P.K. Choi, Acoustic power dependences of sonoluminescence and bubble dynamics, *Ultrasonics Sonochemistry*. 21 (2014) 2037–2043. doi:10.1016/j.ultsonch.2014.02.008.
- [35] Y. Kojima, S. Koda, H. Nomura, Effects of sample volume and frequency on ultrasonic power in solutions on sonication, *Japanese Journal of Applied Physics*. 37 (1998) 2992–2995. doi:10.1143/JJAP.37.2992.
- [36] K. Yasui, T. Tuziuti, Y. Iida, Different Characteristics of Bubbles in Different Types of Sonochemical Reactors, (n.d.) 2679–2680.
- [37] A. Henglein, A. Gutierrez, M. Gutierrez, Sonochemistry and sonoluminescence: effects of external pressure, *Journal of Physical Chemistry*. 97 (1993) 158–162. doi:10.1021/j100103a027.
- [38] H. Ferkous, S. Merouani, O. Hamdaoui, Y. Rezgui, M. Guemini, Comprehensive experimental and numerical investigations of the effect of frequency and acoustic intensity on the sonolytic degradation of naphthol blue black in water., *Ultrasonics Sonochemistry*. 26 (2015) 30–39. doi:10.1016/j.ultsonch.2015.02.004.
- [39] S. Merouani, O. Hamdaoui, Y. Rezgui, M. Guemini, Computational engineering study of hydrogen production via ultrasonic cavitation in water, *International Journal of Hydrogen Energy*. 41 (2016) 832–844. doi:10.1016/j.ijhydene.2015.11.058.
- [40] 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. doi:10.1016/j.ultsonch.2007.07.003.
- [41] P. Kanthale, M. Ashokkumar, F. Grieser, Sonoluminescence, sonochemistry (H_2O_2 yield) and bubble dynamics: Frequency and power effects, *Ultrasonics*

- Sonochemistry. 15 (2008) 143–150. doi:10.1016/j.ultsonch.2007.03.003.
- [42] Y. Iida, J. Lee, T. Kozuka, K. Yasui, A. Towata, T. Tuziuti, Optical cavitation probe using light scattering from bubble clouds., *Ultrasonics Sonochemistry*. 16 (2009) 519–24. doi:10.1016/j.ultsonch.2008.12.003.
- [43] N. Kerabchi, S. Merouani, O. Hamdaoui, Relationship between liquid depth and the acoustic generation of hydrogen: design aspect for large cavitational reactors with special focus on the role of the wave attenuation, *International Journal of Green Energy*. (2019) 1–12. doi:10.1080/15435075.2019.1577741.
- [44] S. Merouani, O. Hamdaoui, F. Saoudi, M. Chiha, C. Pétrier, Influence of bicarbonate and carbonate ions on sonochemical degradation of Rhodamine B in aqueous phase, *Journal of Hazardous Materials*. 175 (2010) 593–599. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.10.046.
- [45] O. Hamdaoui, S. Merouani, Improvement of sonochemical degradation of brilliant blue R in water using periodate ions: Implication of iodine radicals in the oxidation process, *Ultrasonics Sonochemistry*. 37 (2017) 344–350. doi:10.1016/j.ultsonch.2017.01.025.

! INFLUENCE DU MELANGE GAZEUX N₂O/ARGON SUR LA PRODUCTION ! ACOUSTIQUE DES RADICAUX HYDROXYLES

Introduction

Les effets chimiques des ultrasons en solution aqueuse (la sonochimie) proviennent de la cavitation acoustique, définit comme étant la formation, la croissance et l'effondrement violent des bulles microscopiques, induit par des ultrasons de fréquence compris entre 20 kHz et 1000 kHz [1]. La production des radicaux libres, principalement $\bullet\text{OH}$, est l'une des conséquences final de l'implosion de la bulle [2]. Cette espèce très réactive ($E^\circ = 2.8 \text{ V}$) est la base des procédés d'oxydation avancés (POAs), et pour cela la sonochimie est classée comme étant un des procédés innovants d'oxydation [3]. Le radical $\bullet\text{OH}$ peut dégrader la majorité des substrats organiques avec des constantes cinétiques très élevées ($\sim 10^8\text{-}10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$).

L'injection continue des gaz solubles pendant l'opération de sonolyse est un moyen pratique pour améliorer le processus de cavitation et le choix d'un bon gaz est important car il peut modifier l'efficacité de la réaction en fonction de ses propriétés physiques [4]. En raison de ses propriétés physiques bénéfique (faible conductivité et solubilité relativement élevée), l'argon a montré une meilleure applicabilité pour le traitement sonochimique des eaux [5–11]. En revanche, le protoxyde d'azote (N₂O) montre un effet distingué sur les processus sonochimiques [12]. La dissolution de N₂O pur dans des solutions inhibe complètement l'effet chimique des ultrasons. Cependant, quand une faible quantité de ce gaz est injectée dans l'argon, l'activité sonochimique est significativement améliorée. Le mécanisme avec lequel le N₂O annule ou améliore l'activité sonochimique fait l'objet de débats.

Dans cette étude, grâce à la confrontation des résultats de simulation numériques de la sonochimie à bulle unique avec des observations expérimentales de la littérature, l'effet de N₂O sur l'activité sonochimique a été discuté. La production acoustique des radicaux libres a été prédite pour différentes proportion du mélange gazeux N₂O/argon, pour



différentes conditions opératoires de fréquence (213-875 kHz), d'intensité acoustique (0,5-1,25 W cm⁻²) et de température du liquide (10-40 °C).

IV.1. Travaux expérimentaux antérieurs

De nombreux travaux expérimentaux ont été rapportés dans le passé, étudiant l'influence de N₂O sur l'effet chimique des ultrasons dans les milieux aqueux. Kondo et al. [13] ont étudié l'effet des gaz dissous comme l'argon, l'oxygène, le CO₂ et le N₂O sur les effets chimiques et biologiques produits par les ultrasons à 1,2 MHz, 3,1 W/cm² et une température ambiante. Parmi tous les gaz, aucune libération de l'iode (I₂) par sonolyse d'iodure de potassium (KI) et aucune lyse des cellules n'ont été observées lorsque la solution a été saturée en N₂O ou CO₂. Un travail similaire a été fait par Honda et ses collaborateurs [14] à 1 MHz, 4,9 W/cm² et 20 °C. Lors de la sonolyse d'échantillons saturés de divers gaz, la formation des radicaux •OH et H• et la lyses des cellules ont été observées pour tous les gaz sauf pour N₂O et CO₂ [14]. Henglein [12] a étudié la sonolyse de divers gaz comme le N₂O, le CO₂ et le CH₄ dans une solution aqueuse sous atmosphère d'argon. L'effet de la composition du gaz sur les produits de la sonolyse a été étudié. Aucun effet chimique n'a été observé lorsque les solutions aqueuses ont été irradiées sous atmosphères purs de CO₂, de N₂O et de CH₄. Cependant, lorsque la sonolyse a été effectuée sous atmosphère d'argon contenant de petites quantités de ces gaz (CO₂, N₂O ou CH₄), les réactions sonochimiques sont produites. Sous atmosphère d'argon pur, les produits de la sonolyse sont l'hydrogène, le peroxyde d'hydrogène et l'oxygène. En présence de 4 % de N₂O dans l'argon, le rendement d'H₂ diminue tandis que le celui de peroxyde d'hydrogène augmente de deux fois. Les principaux produits de la sonolyse étaient N₂, NO₂⁻ et NO₃⁻, et la quantité d'O₂ formée était 11 fois supérieure à celle obtenue en utilisant de l'argon pur. La vitesse de formation de l'iode (I₂) pendant la sonolyse d'une solution de KI atteint un maximum à 4 % de N₂O ; le taux étant ici environ dix fois plus élevé qu'en présence d'argon pur. Au-dessus de 4 % de N₂O, le rendement en iode diminue rapidement et devenant nul pour un pourcentage en N₂O supérieur à 50 %. A noter que pour jusqu'à 30 % de N₂O dans l'argon, la vitesse de production de l'iode est supérieure à celle obtenue sous atmosphère d'argon pur.

Par conséquent, les travaux existants peuvent être classés comme suit :

- (i) L'utilisation de N₂O comme gaz unique de saturation,
- (ii) L'utilisation de N₂O dans un mélange gazeux comprenant de l'argon.

Lorsque le N₂O était utilisé seul comme atmosphère de saturation, tous les résultats rapportés indiquent que l'activité sonochimique est complètement supprimée, révélant qu'aucun radical ne se produit dans le milieu aqueux. Cependant, l'injection de N₂O en petites quantités dans la d'argon a considérablement amélioré l'activité sonochimique.

IV.2. Modèle

Le modèle adopté ici est celui de la sonochimie à bulle unique décrit dans le chapitre I (modèle de la dynamique) et II (modèle de la cinétique). Cependant, puisque l'objectif de cette étude est d'interpréter les résultats rapportés à l'échelle de laboratoire, l'effet de la profondeur a été ignoré, et donc le système acoustique est automatiquement non atténué.

Les rayons ambiants de bulles (R_0) utilisés pour les simulations ont été sélectionnés en fonction de la fréquence selon les déterminations expérimentales. Ils sont 3,9 μm pour 213 kHz [15], 3,2 for 355 kHz [15], 3 pour 515 kHz [16], 2,9 pour 647 kHz [15] et 2,7 pour 875 kHz [15]. La dépendance de R_0 à d'autres conditions opératoires (nature du gaz dissous, température, ...) n'a pas été prise en compte.

IV.3. Résultats et discussion

IV.3.1. Paramètres thermodynamiques à différentes proportions de gaz

La Figure IV.1(a) présente l'effet de la fraction de N₂O dans le mélange gazeux sur les taux d'expansion et de compression d'une bulle oscillation dans l'eau à 355 kHz et 1 W/cm². R_{max}/R_0 n'a pas été affecté par la composition du gaz tandis que le taux de compression $R_{\text{max}}/R_{\text{min}}$ augmente avec la fraction de N₂O dans l'argon. $R_{\text{max}}/R_{\text{min}}$ a augmenté de plus de 12 fois lors du passage d'une bulle d'argon (0 % de N₂O) à une bulle de N₂O (100 % N₂O).

Les variations simultanées de la température et la pression maximales de bulle (T_{max} et P_{max}) atteintes à la fin de l'effondrement (à R_{min}) sont données sur la Figure IV.1(b). L'augmentation de la fraction de N₂O dans l'argon engendre une diminution progressive de la température de la bulle, mais la pression de la bulle a montré la tendance inverse. La température de la bulle diminue de 5140 K à 2500 K lorsque la fraction de N₂O passe de 0 à 1. Pour la même variation de la fraction de N₂O, la pression de la bulle est augmentée de 218 atm à 1080 atm. La température et la pression maximales des bulles sont liées à la fois au taux de compression ($R_{\text{max}}/R_{\text{min}}$) et du rapport des chaleurs spécifiques du mélange gazeux, $\gamma = c_p/c_v$ (voir les équations I.7 et I.8 du chapitre I). Au fur

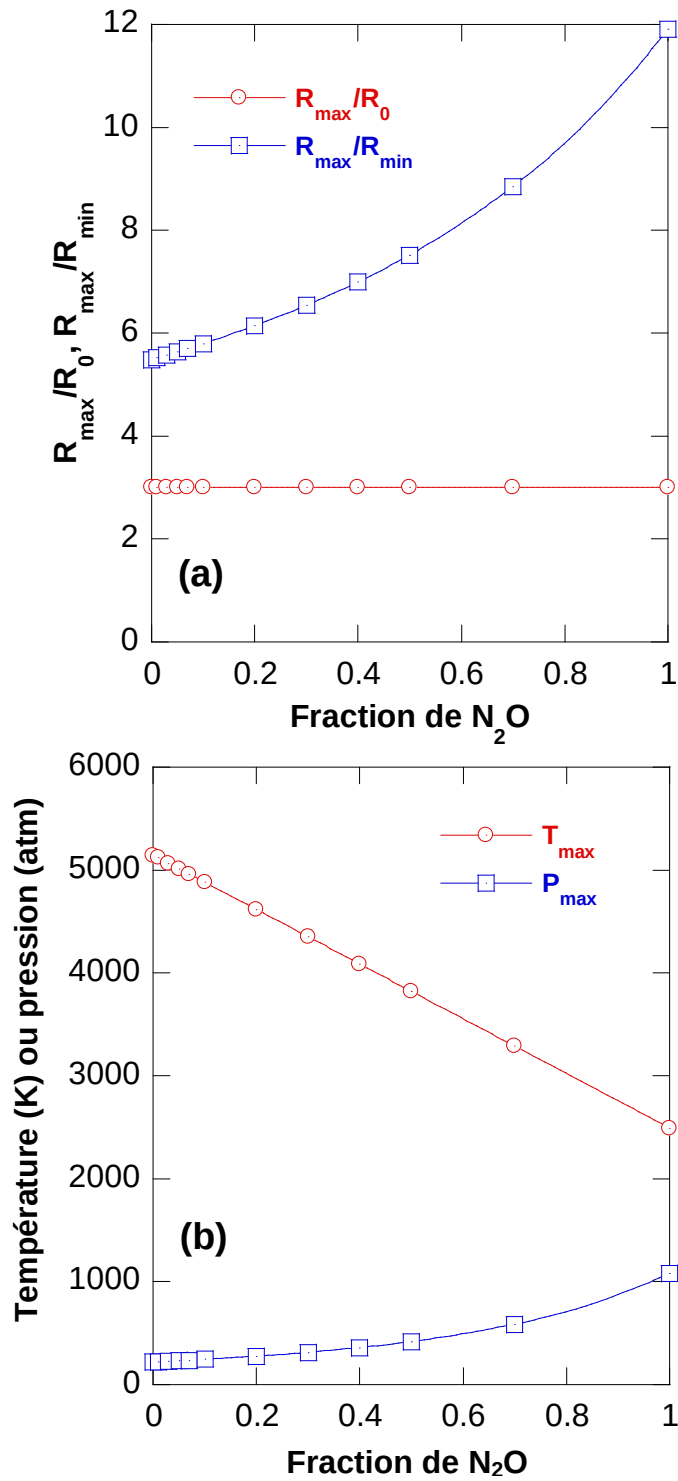


Figure IV.1 : Variation de (a) taux d'expansion ($R_{\max}/R_0$) et de compression ($R_{\max}/R_{\min}$) et (b) température et pression maximales de la bulle en fonction de la fraction de N₂O dans l'argon pour une bulle de $R_0 = 3,2 \mu\text{m}$ oscillant dans l'eau à 20 °C sous l'influence d'une onde ultrasonore de fréquence de 355 kHz et d'une intensité acoustique de 1 W cm^{-2}

et à mesure que la fraction de N₂O augmente, la valeur de γ diminue car γ_{argon} est suffisamment grand que celui de N₂O (1,66 contre 1,275). Par conséquent, la diminution de T_{max} et l'augmentation de p_{max} avec l'augmentation de la fraction de N₂O sont principalement dues à la diminution de γ avec l'augmentation du pourcentage de N₂O, même si le rapport $R_{\text{max}}/R_{\text{min}}$ augmente avec la teneur de N₂O dans le mélange gazeux. Le même comportement a été récemment signalé par Merouani et Hamdaoui pour une bulle de CO₂ [17].

IV.3.2. Production des oxydants à différentes compositions de gaz

La Figure IV.2 présente les variations des vitesses de production des différentes espèces formées dans la bulle lors de l'implosion, pour les mêmes conditions que celle de la Figure IV.1. La production de H• et O diminuent progressivement avec l'augmentation de la fraction de N₂O tandis que celle du radical hydroxyle augmente avec l'augmentation de la fraction de N₂O jusqu'à 40 % et diminue ensuite. Le HO₂• a montré la même tendance que celle de •OH tandis que H₂O₂ et O₃ sont formés en quantités non appréciables dans la bulle, par rapport à celles des autres oxydants. On observe également que •OH et O sont les principaux oxydants créés dans la bulle quelle que soit la fraction de N₂O. Cette observation a été déjà rapporté pour plusieurs simulations numériques réalisées dans différentes conditions de fréquence, puissance, température du liquide, pression statique et sous différentes atmosphères de saturation [2,18–24].

La Figure IV.2 montre également que NO, HNO₂, N₂, O₂ et H₂ sont les produits moléculaires dominants de la réaction pyrolytique dans la bulle. La production de NO a suivi la même tendance que celle de •OH (optimum à 40 % de N₂O), tandis que N₂, HNO₂ et O₂ augmentent progressivement avec l'augmentation du pourcentage de N₂O dans l'argon jusqu'à 100 %. Il est à noter que HNO₃, NO₂ et NO₃ sont également des produits importants de la bulle de N₂O (Figure IV.2(b)). Tous ces résultats sont liés à l'impact du N₂O sur la température de la bulle et la réaction de combustion se produisant au stade final de l'implosion. En effet, l'ajout de N₂O dans l'argon réduit la température de la bulle (Figure IV.1) en raison du faible indice polytropique de N₂O par rapport à celui de l'argon. Cependant, la présence de N₂O peut également affecter la sélectivité des réactions à des températures élevées car le N₂O peut être directement impliqué en tant que réactif. La compétition entre ces deux facteurs peut produire des pourcentages optimaux en N₂O pour la production de certaines espèces comme •OH et NO. Pour une faible concentration de

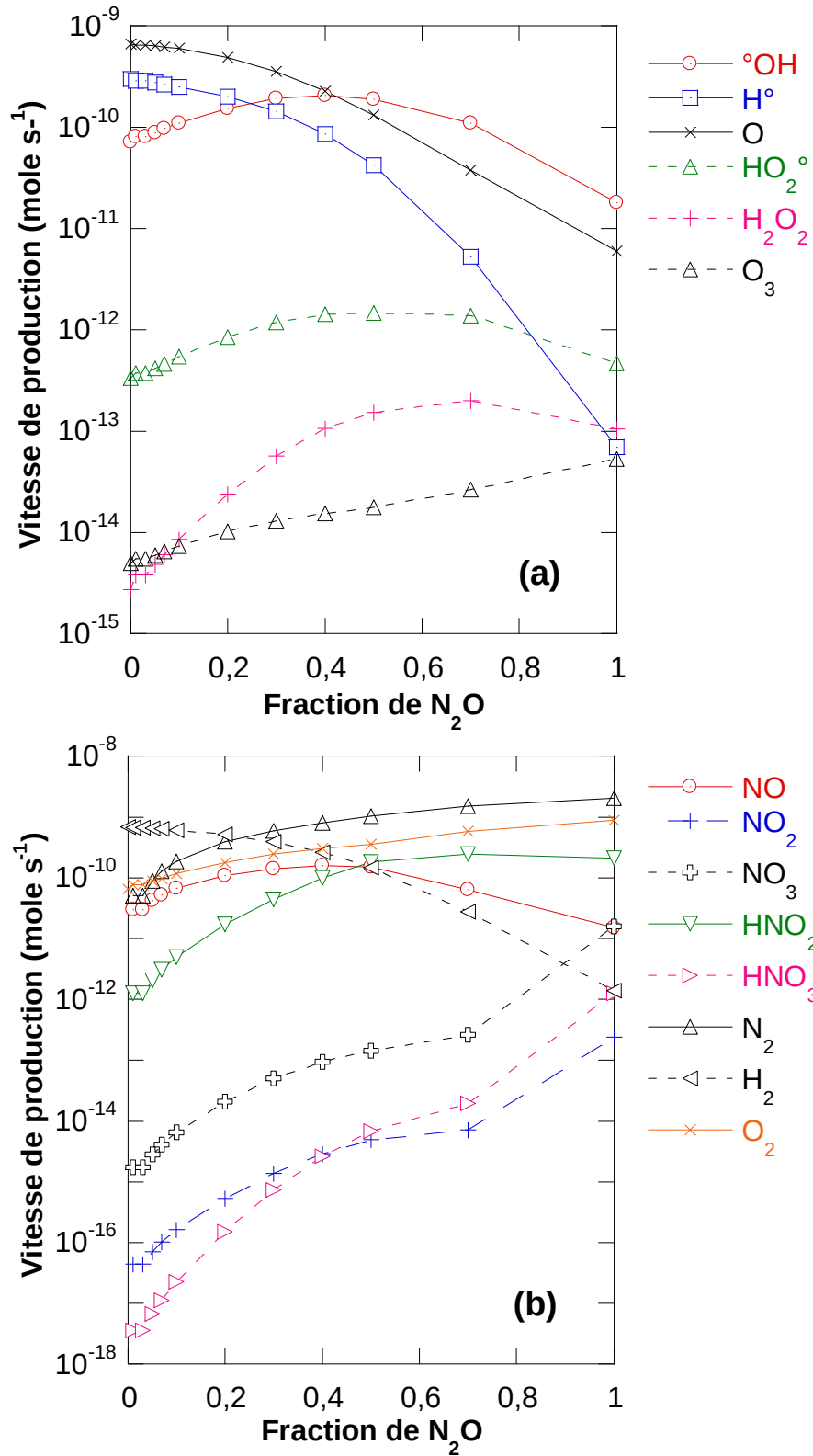


Figure IV.2 : Vitesses de production de différentes espèces créées à l'intérieur de la bulle à la fin de l'effondrement en fonction de la fraction de N₂O dans l'argon, pour les mêmes conditions que celles de la Figure IV.1. Les axes verticaux des deux figures sont en échelle logarithmique.



N₂O, la participation directe de N₂O dans les réactions de combustion pourrait compenser la faible réduction de la température de la bulle. Cependant, pour des concentrations élevées en N₂O, l'effet réducteur énorme de N₂O appliqué sur la température de la bulle pourrait dans ce cas diminuer le rendement global de la bulle. Ce scénario est très similaire à celui rapporté pour l'oxygène et l'air, par rapport à l'argon [25].

Dans les sections suivantes, une attention particulière sera accordée au radical •OH pour les raisons suivantes :

- (i) •OH étant l'espèce réactive principale formée à l'intérieur de la bulle quelles que soient les conditions de simulation [21,22,24],
- (ii) •OH est bien identifié comme étant le principal radical responsable de l'effet chimique des ultrasons, en particulier dans le domaine de la décontamination des eaux usées, tel que confirmer par spectroscopie RPE [26,27], par dosimétries chimiques [28], par chimioluminescence [29] et par l'identification des intermédiaires d'hydroxylation au cours de la sonolyse [5,30].

IV.3.3. Analyse de sensibilité

En analysant les résultats de la cinétique chimique, une explication qualitative de l'existence d'une fraction optimale de N₂O pour la production du radical hydroxyle peut être apportée. Pour une bulle d'argon, le radical •OH s'est formé à plus de 90 % par la réaction $O + H_2O \rightarrow 2 \bullet OH$, et consommé principalement par $\bullet OH + H\bullet \rightarrow O + H_2$ et $\bullet OH + H_2 \rightarrow H + H_2O$. L'injection de 10 % de N₂O dans l'argon accélère la vitesse de production de •OH via (i) la génération d'un excès d'atomes d'oxygène 'O' par décomposition pyrolytique de N₂O via $N_2O + M \rightarrow O + N_2 + M$ et (ii) capture direct de H• par le N₂O : $N_2O + H\bullet \rightarrow \bullet OH + N_2$. Cette dernière action de N₂O non seulement limite l'efficacité de la réaction de recombinaison $\bullet OH + H\bullet \rightarrow O + H_2$ mais produit également un excès de •OH. En déplaçant le pourcentage de N₂O à 40 %, l'efficacité de la réaction $N_2O + M \rightarrow O + N_2 + M$ augmente de 14 %, alors que celle de la réaction $N_2O + H\bullet \rightarrow \bullet OH + N_2$ diminue de 3 %. Simultanément, l'efficacité de la formation de •OH via $O + H_2O \rightarrow 2 \bullet OH$ diminue de 6 % par rapport celle de la bulle d'argon, et la réaction $\bullet OH + NO + M \rightarrow HNO_2 + M$ apparaît comme une réaction de consommation supplémentaire du radical hydroxyle. Pour des pourcentages de N₂O supérieurs à 50 %, la réaction $\bullet OH + NO + M \rightarrow HNO_2 + M$ devenant importante envers la consommation de •OH. Cette réaction participe avec 20 % et 70 % double consommation globale du radical

hydroxyle pour 70 % et 100 % de N₂O, respectivement. Par conséquent, la voie pyrolytique du N₂O et sa réaction avec les radicaux sont à la fois possibles lors de l'implosion d'une bulle contenant initialement du N₂O et de l'argon.

IV.3.4. Influence de l'intensité acoustique

La Figure IV.3(a) montre la relation entre l'effet de la composition du gaz saturant le milieu et l'intensité acoustique (0,5-1,25 W cm⁻²) vis-à-vis la production acoustique du radical hydroxyle à 355 kHz et 20 °C. Pour une bulle d'argon, 0,75 W cm⁻² est l'intensité optimale pour la production de •OH. Cette tendance s'est maintenue jusqu'à 10 % de N₂O dans l'argon, au-dessus duquel 1 W cm⁻² est devenu l'intensité acoustique optimale jusqu'à 40% de N₂O. Cependant, pour des pourcentages en N₂O supérieurs à 40 %, l'intensité optimale pour la production des radicaux •OH est décalée vers 1.25 W cm⁻².

De plus, il est également observé à partir de la Figure IV.3 que le pourcentage optimal de N₂O pour la production de •OH se déplace vers des valeurs élevées avec l'augmentation de l'intensité acoustique. Par rapport au rendement de la bulle d'argon (0 % N₂O), le rendement chimiques de la bulle dans les conditions optimales (N₂O_{opt}) a été multiplié par 70 à 0,5 W cm⁻² (N₂O_{opt} = 10 %), par 1,3 à 0.75 W cm⁻² (N₂O_{opt} = 10 %), par 3 à 1 W cm⁻² (N₂O_{opt} = 40%) et par 5 à 1,25 W cm⁻² (N₂O_{opt} = 50 %) (Figure IV.3(b)). Ainsi, l'amélioration la plus forte due à l'injection de N₂O_{opt} dans l'argon a été obtenue à la plus faible intensité, 0,5 W cm⁻². On note également que la vitesse de production du radical hydroxyle à 1,25 W cm⁻² sous atmosphère de N₂O pur est beaucoup plus élevée que celle obtenue quand l'argon est utilisé seul, même si ce dernier génère une température de bulle plus élevée que le N₂O. Néanmoins, l'atmosphère de N₂O a engendré 75 %, 95 % et 100 % de pertes de vitesse de production, par rapport à l'atmosphère d'argon, pour 1, 0,75 et 0,5 W cm⁻², respectivement.

IV.3.5. Influence de la température du liquide

La Figure IV.4(a) montre la relation entre l'effet de la composition du gaz saturant le milieu et la température du liquide (10-40 °C) vis-à-vis la production acoustique du radical hydroxyle à 355 kHz et 1 W cm⁻². Quelle que soit la proportion N₂O/argon, la vitesse de production du radical hydroxyle montre un optimum à 30 °C. Cependant, l'écart entre les courbes de production est plus prononcé pour les faibles fractions de N₂O. D'un autre côté, la température du liquide affecte de manière sensible l'effet de la composition du gaz sur le rendement chimique de la bulle. La fraction optimale de N₂O pour la

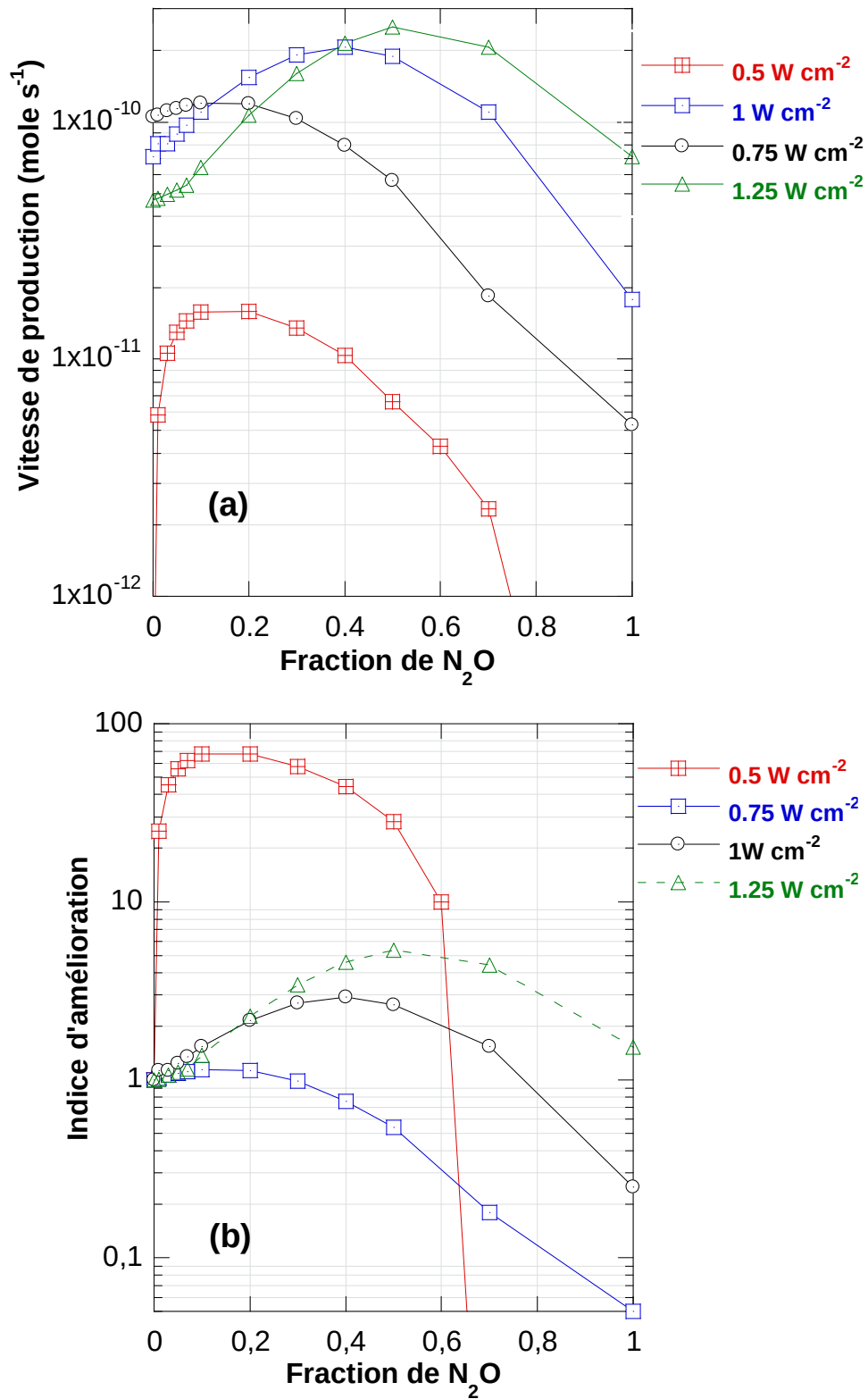


Figure IV.3 : Vitesses de production du radical hydroxyle (a) et indice d'amélioration correspondant (b), en fonction de la fraction de N₂O dans l'argon pour différentes intensités acoustiques (conditions : fréquence : 355 kHz, température du liquide : 20 °C).

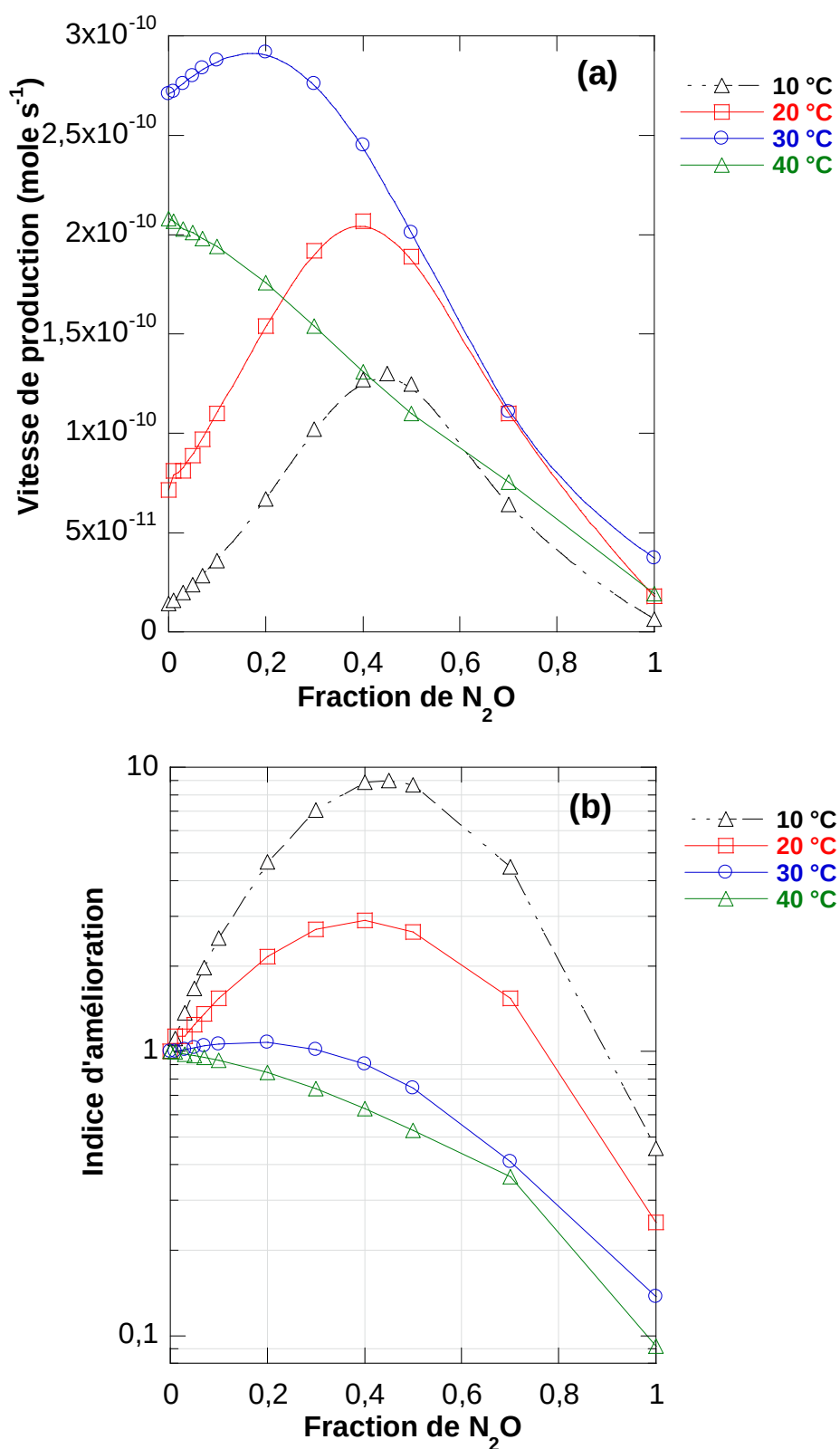


Figure IV.4 : Vitesses de production du radical hydroxyle (a) et indice d'amélioration correspondant (b), en fonction de la fraction de N₂O dans l'argon pour différentes températures de liquide (conditions : fréquence 355 kHz, intensité acoustique : 1 W cm⁻²).

production du radical hydroxyle a diminué de 45 % pour 10 °C à 40 % pour 20 °C, 20 % pour 30 °C et 0 % pour 40 %. L'injection de N₂O dans l'argon à 40 °C a donc provoqué une diminution rapide de la vitesse de production des radicaux hydroxyles.

La présence de N₂O avec des quantités optimales a augmenté la production du radical hydroxyle 9 fois à 10 °C, 2,9 fois à 20 °C et 1,07 fois à 30 °C, comme le montre la Figure IV.4(a). Il est aussi observé que la différence entre les vitesses de production sous atmosphères purs d'argon et de N₂O se rétrécit avec la diminution de la température du liquide. En effet, face à 0 % N₂O, la génération acoustique des radicaux •OH sous saturation de N₂O pur est diminuée de 55 % à 10 °C, 75 % à 20 °C, 87 % à 30 °C et 91 % à 40 °C.

IV.3.6. Influence de la fréquence

La Figure IV.5(a) montre la relation entre l'effet de la composition du gaz saturant le milieu et la fréquence des ultrasons (213-875 kHz) vis-à-vis la production acoustique du radical hydroxyle à 1 W/cm² et 20 °C. Une fréquence optimale de 515 kHz est observée pour toutes les fractions de N₂O inférieures à 10 %. Au-dessus de ce pourcentage, l'ordre de l'effet de la fréquence sur le rendement sonochimique est devenu 213 > 355 kHz > 515 kHz > 647 kHz > 875 kHz. Aussi, pour toutes les fréquences, il existe une fraction optimale de N₂O pour la production acoustique du radical hydroxyle. La valeur de N₂O_{opt} diminue avec l'augmentation de la fréquence, montrant la tendance inverse à celle obtenue pour l'intensité acoustique.

Aux points optimaux, le N₂O accélère le rendement de production de •OH par 9,7 fois à 213 kHz (N₂O_{opt} = 60 %), 2,8 fois à 355 kHz (N₂O_{opt} = 40 %), 1,62 fois à 647 kHz (N₂O_{opt} = 10 %) et 79 fois à 875 kHz (N₂O_{opt} = 10 %) (Figure IV.5(b)). Il convient également de noter qu'à 213 et 875 kHz, la bulle de N₂O donne des vitesses de production plus élevées que celles de la bulle d'argon (0 % N₂O). A ces points, la vitesse de production du radical hydroxyle sous atmosphère de N₂O est 4,8 et 16 fois plus grande que celle obtenue sous atmosphère d'argon pur pour 213 et 875 kHz, respectivement (Figure IV.5(b)). Cependant, le rendement chimique de la bulle à 100 % N₂O chute de 75 % à 355 kHz, 87 % à 647 kHz et 93 % à 515 kHz, par rapport à celui de la bulle d'argon ((Figure IV.5(b)).

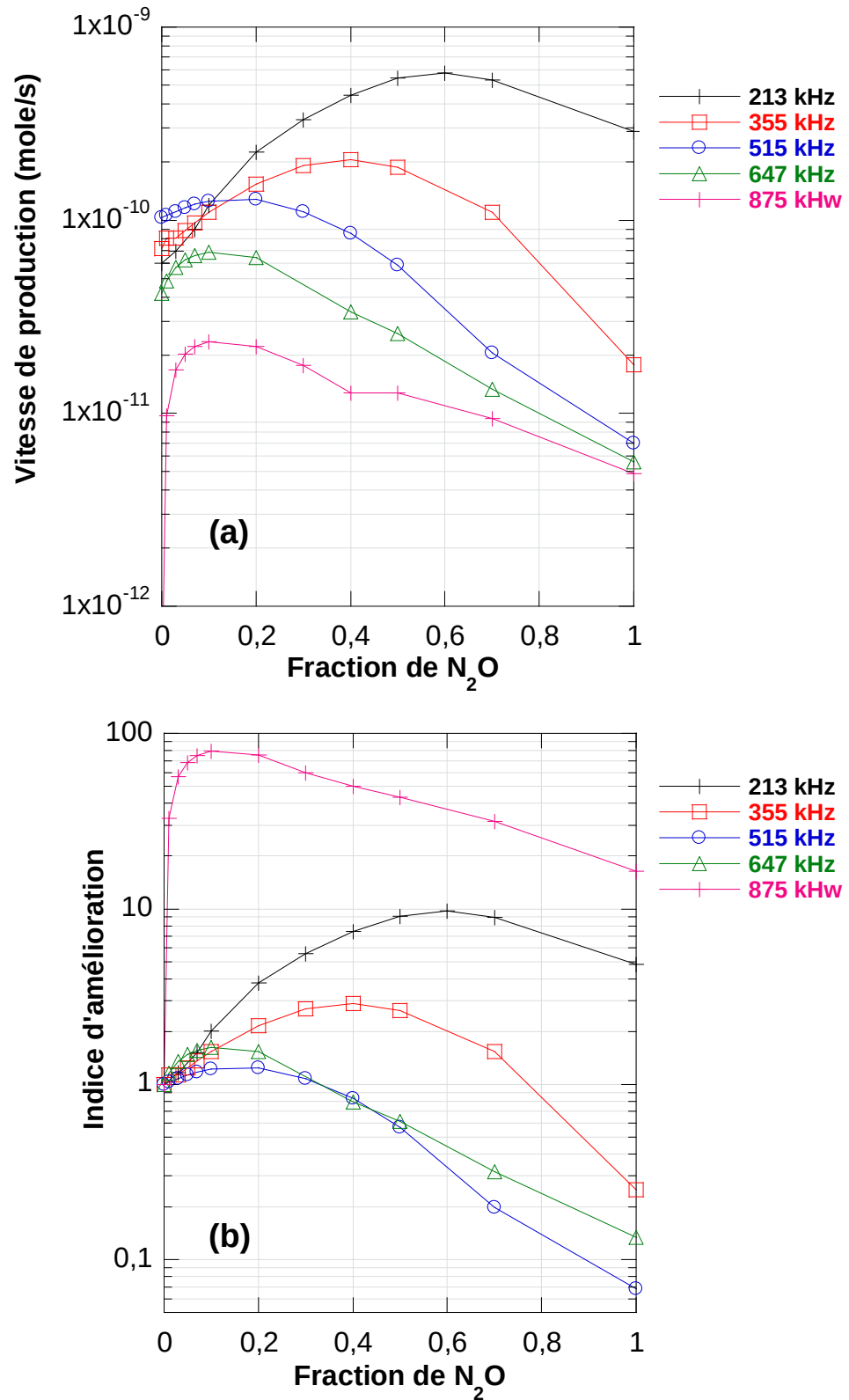


Figure IV.5 : Vitesses de production du radical hydroxyle (a) et l'indice d'amélioration correspondant (b), en fonction de la fraction de N₂O dans l'argon pour différentes fréquences (conditions : intensité acoustique : 1 W cm⁻², température du liquide : 20 °C).

IV.3.7. Mécanismes

Globalement, la présente analyse numérique réalisée dans différentes conditions sonochimiques a montré que :

- (i) La saturation en N₂O pur peut réduire, supprimer ou, à certains moments, augmenter la vitesse de production des radicaux hydroxyles, par rapport à l'atmosphère d'argon pur.
- (ii) La présence de N₂O dans l'argon augmente la vitesse de production du radical hydroxyle jusqu'à un certain optimum et diminue ensuite. La valeur optimale de N₂O dépend des conditions opératoires (fréquence, intensité et température du liquide), mais elle a toujours été supérieure ou égale à 10 %.

Par ailleurs, les rapports expérimentaux cités dans le paragraphe IV.2 ont révélé qu'il n'y avait pas de libération de radicaux sous atmosphère de N₂O pur, mais lorsque de faibles quantités de N₂O sont injectées dans l'argon, l'activité sonochimique se trouve améliorée.

Par conséquent, même si la simulation numérique a révélé que la saturation en N₂O pur peut dans certaines conditions (basse fréquence et haute intensité acoustique) augmenter ou au moins réduire relativement le rendement chimique de la bulle, tous les rapports expérimentaux ont montré qu'aucune libération de radicaux ne pouvait être produite dans l'eau si elle est saturée en N₂O. Cela signifie que l'activité sonochimique globale dans la solution n'est pas contrôlée par le rendement chimique d'une seule bulle.

En sonochimie, Il est bien établi que la concentration des gaz dissous a, parallèlement à son effet sur le rendement de la bulle unique, une influence primordiale sur la nucléation des bulles. Un gaz de solubilité relativement élevée, peut avoir différents effets selon les circonstances : (i) il augmente la concentration de gaz dissous et le nombre de nucléés ; ces derniers peuvent soit conduire à un nombre plus élevé de bulles de cavitation et par conséquent à une activité sonochimique plus élevée (scénario 1), soit au contraire, à un degré de coalescence plus élevé, ce qui conduit à une diminution de l'activité sonochimique (scénario 2). Entre l'argon et l'air, le scénario 1 a été accepté par les sonochimistes car l'argon a une solubilité relativement plus élevée que l'air ($x_{Ar} = 2,748 \cdot 10^{-5}$, $x_{air} = 1,524 \cdot 10^{-5}$, rapport (x_{Ar}/x_{air}) = 1.8 [31]) [4]. Cependant, entre le N₂O et d'autres gaz, le scénario 2 est plus susceptible de se produire car la solubilité de N₂O dans l'eau est 18 et 33 fois beaucoup plus élevée que celles de l'argon et de l'air, respectivement ($x_{N_2O} = 5,068 \cdot 10^{-4}$ [31]). Cela implique que le N₂O pourrait fournir une

concentration élevée de nucléés et, par conséquent, la coalescence des bulles durant la leur phase de croissance pourrait être l'événement dominant.

Conclusion

Dans ce travail, nous avons essayé d'expliquer l'effet de N_2O sur les processus sonochimiques en confrontant des résultats de simulation obtenus à partir d'un modèle de sonochimie à bulle unique avec des données expérimentales obtenues en solutions aqueuses.

Initialement, nous supposons qu'il existe des bulles de cavitation inertielles dans un milieu saturé d'une mélange gazeux N_2O /argon et nous effectuons des simulations numériques des réactions chimiques se produisant à l'intérieur de la bulle à différentes compositions de gaz pour divers paramètres sonochimiques. Selon la composition du gaz et les conditions opératoires, le N_2O peut augmenter, réduire ou, parfois, supprimer la production sonochimique des radicaux hydroxyles. Cependant, pour de faibles quantités de N_2O dans l'argon, l'activité sonochimique de la bulle a toujours été améliorée par rapport à la saturation en argon. Face à ces résultats de simulation, l'utilisation expérimentale de N_2O pure comme gaz de saturation a supprimé totalement l'activité sonochimique, mais l'injection d'une faible fraction de N_2O dans l'argon a amélioré la production des radicaux libres, comme illustrer dans le paragraphe IV.2.

La confrontation des résultats simulés avec les observations expérimentales a permis de conclure que l'effet de N_2O est contrôlé par sa grande solubilité, par rapport aux gaz habituellement utilisés pour la sonochimie. Sous atmosphère de N_2O pur, une concentration élevée des nucléés pourrait être produite dans la solution, engendrant un degré élevé de coalescence des bulles pendant la sonolyse. La coalescence des bulles, dans ce cas, pourrait être un supprimeur de la cavitation inertielle responsable de l'action chimique des ultrasons en solution aqueuse. Cependant, l'injection de N_2O avec de faibles concentrations dans l'argon pourrait augmenter le nombre de bulles actives. La coalescence des bulles, dans ce cas, pourrait être très limitée et l'activité sonochimique pourrait être augmentée. De plus, une faible concentration de N_2O peut également accélérer le rendement sonochimique d'une seule bulle.

References

- [1] K. Yasui, Fundamentals of acoustic cavitation and sonochemistry, in: Pankaj, M. Ashokkumar (Eds.), Theoretical and Experimental Sonochemistry Involving Inorganic Systems, Springer Science & Business Media, New York, 2011: pp. 1–29.
- [2] S. Merouani, O. Hamdaoui, Y. Rezgui, M. Guemini, Modeling of ultrasonic cavitation as an advanced technique for water treatment, Desalination and Water Treatment. 56 (2015). doi:10.1080/19443994.2014.950994.
- [3] C. Pétrier, The use of power ultrasound for water treatment, in: JA Gallego-Juarez, K. Graff (Eds.), Power Ultrasonics: Applications of High-Intensity Ultrasound, Elsevier, Cambridge, 2015: pp. 939–963, doi: 10.1016/B978-1-78242-028-6.00031–4.
- [4] J. Rooze, E. V. Rebrov, J.C. Schouten, J.T.F. Keurentjes, Dissolved gas and ultrasonic cavitation – A review, Ultrasonics Sonochemistry. 20 (2013) 1–11. doi:10.1016/j.ultsonch.2012.04.013.
- [5] 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. doi:10.1016/j.ultsonch.2007.07.003.
- [6] 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. doi:10.1139/v76-159.
- [7] H. Ferkous, O. Hamdaoui, S. Merouani, Sonochemical degradation of naphthol blue black in water: Effect of operating parameters, Ultrasonics Sonochemistry. 26 (2015) 40–47. doi:10.1016/j.ultsonch.2015.03.013.
- [8] N.E. Chadi, S. Merouani, O. Hamdaoui, Characterization and application of a 1700 kHz-acoustic cavitation field for water decontamination : a case study with toluidine blue, Applied Water Science. 8 (2018) 160:1–11. doi:10.1007/s13201-018-0809-4.
- [9] I. Hua, M.R. Hoffmann, Optimization of ultrasonic irradiation as an advanced oxidation technology, Environmental Science and Technology. 31 (1997) 2237–2243. doi:10.1021/es960717f.
- [10] M.A. Beckett, I. Hua, Impact of ultrasonic frequency on aqueous sonoluminescence and sonochemistry, The Journal of Physical Chemistry A. 105 (2001) 3796–3802. doi:10.1021/jp003226x.
- [11] M.A. Beckett, I. Hua, Elucidation of the 1,4-Dioxane Decomposition Pathway at

- Discrete Ultrasonic Frequencies, *Environmental Science & Technology*. 34 (2000) 3944–3953. doi:10.1021/es000928r.
- [12] A. Henglein, Sonolysis of carbon dioxide, nitrous oxide and methane in aqueous solution, *Zeitschrift Für Naturforschung B*. 40 (1985) 100–107.
- [13] T. Kondo, M. Kuwabara, F. Sato, E. Kano, Influence of dissolved gases on chemical and biological effects of ultrasound, *Ultrasound in Medicine and Biology*. 12 (1986) 115–155. doi:10.1016/0301-5629(91)90125-G.
- [14] H. Honda, Q.L. Zhao, T. Kondo, Effects of dissolved gases and an echo contrast agent on apoptosis induced by ultrasound and its mechanism via the mitochondria-caspase pathway, *Ultrasound in Medicine and Biology*. 28 (2002) 673–682. doi:10.1016/S0301-5629(02)00509-4.
- [15] A. Brothie, F. Grieser, M. Ashokkumar, Effect of power and frequency on bubble-size distributions in acoustic cavitation, *Physical Review Letters*. 102 (2009) 1–4. doi:10.1103/PhysRevLett.102.084302.
- [16] 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. doi:10.1021/ja0566432.
- [17] S. Merouani, O. Hamdaoui, Toward understanding the mechanism of pure CO₂ - quenching sonochemical processes, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. (2019) in press. doi:10.1002/jctb.6227.
- [18] 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*. 41 (2015) 881–897. doi:10.1007/s11164-013-1240-y.
- [19] 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. doi:10.1016/j.ultsonch.2013.05.008.
- [20] H. Ferkous, S. Merouani, O. Hamdaoui, Y. Rezgui, M. Guemini, Comprehensive experimental and numerical investigations of the effect of frequency and acoustic intensity on the sonolytic degradation of naphthol blue black in water., *Ultrasonics Sonochemistry*. 26 (2015) 30–39. doi:10.1016/j.ultsonch.2015.02.004.
- [21] S. Merouani, O. Hamdaoui, Y. Rezgui, M. Guemini, Sensitivity of free radicals production in acoustically driven bubble to the ultrasonic frequency and nature of dissolved gases, *Ultrasonics Sonochemistry*. 22 (2014) 41–50.

- doi:10.1016/j.ultsonch.2014.07.011.
- [22] S. Merouani, O. Hamdaoui, Y. Rezgui, M. Guemini, Computational engineering study of hydrogen production via ultrasonic cavitation in water, *International Journal of Hydrogen Energy*. 41 (2016) 832–844. doi:10.1016/j.ijhydene.2015.11.058.
- [23] S. Merouani, O. Hamdaoui, Z. Boutamine, Y. Rezgui, M. Guemini, Experimental and numerical investigation of the effect of liquid temperature on the sonolytic degradation of some organic dyes in water, *Ultrasonics Sonochemistry*. 28 (2016) 382–392. doi:10.1016/j.ultsonch.2015.08.015.
- [24] N. Kerabchi, S. Merouani, O. Hamdaoui, Liquid depth effect on the acoustic generation of hydroxyl radical for large scale sonochemical reactors, *Separation and Purification Technology*. 206 (2018) 118–130. doi:10.1016/j.seppur.2018.05.039.
- [25] S. Merouani, H. Ferkous, O. Hamdaoui, Y. Rezgui, M. Guemini, New interpretation of the effects of argon-saturating gas toward sonochemical reactions, *Ultrasonics Sonochemistry*. 23 (2015) 37–45. doi:10.1016/j.ultsonch.2014.09.009.
- [26] K. Makino, M.M. Mossoba, P. Riesz, Chemical effects of ultrasound on aqueous solutions. Evidence for •OH and •H by spin trapping, *Journal of the American Chemical Society*. 104 (1982) 3537–3539. doi:10.1021/ja00376a064.
- [27] Z. Wei, F.A. Villamena, L.K. Weavers, Kinetics and Mechanism of Ultrasonic Activation of Persulfate: An in Situ EPR Spin Trapping Study, *Environmental Science and Technology*. 51 (2017) 3410–3417. doi:10.1021/acs.est.6b05392.
- [28] 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. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.02.039.
- [29] V. Renaudin, N. Gondrexon, P. Boldo, C. Pétrier, A. Bernis, Y. Gonthier, Method for determining the chemically active zones in a high-frequency ultrasonic reactor, *Ultrasonics - Sonochemistry*. 1 (1994) 3–7. doi:10.1016/1350-4177(94)90002-7.
- [30] C. Petrier, B. David, S. Laguian, Ultrasonic degradation at 20 kHz and 500 kHz of atrazine and pentachlorophenol in aqueous solution: Preliminary results, *Chemosphere*. 32 (1996) 1709–1718. doi:10.1016/0045-6535(96)00088-4.
- [31] P.G.. Fogg, W. Gerrard, *Solubility of gases in liquids*, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, UK, 1991.

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de ce travail de thèse était l'étude de certains paramètres importants qui peut influencer efficacement l'efficacité physique et chimique des bulles de cavitation acoustique. Notamment, on s'est focalisé sur la profondeur et la nature des gaz de saturation. Le modèle adopté combine la dynamique d'oscillation d'une bulle de cavitation acoustique avec un modèle de cinétique chimique consistant en une série de 73 réactions chimiques ayant lieu à l'intérieur de la bulle lors de son implosion violente. Les simulations numériques ont été faites pour plusieurs paramètres opératoires comme la fréquence ultrasonore, l'intensité acoustique et la température du liquide. L'effet de la profondeur ainsi que le phénomène d'atténuation a été démontré pour tous ces conditions.

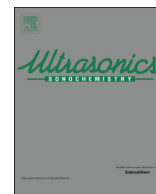
Initialement, Il a été trouvé que l'atténuation de l'onde ultrasonore avec la profondeur réduit considérablement l'intensité acoustique, particulièrement pour des fréquences plus élevées et des températures plus basses. Par conséquent, des pertes notables dans les conditions d'implosion (température et pression) ont été enregistrées pour des profondeurs élevées. De même, l'activité sonochimique (production des radicaux hydroxyles et d'hydrogène) a été notablement affectée par la variation de la profondeur, où des réductions très importantes ont été obtenues à des profondeurs élevées. Similairement, la salinité du milieu liquide réduit encore plus l'intensité acoustique due à l'atténuation, ce qui engendre de pertes encore plus importants de l'activité sonochimique des bulles acoustiques. Parallèlement, la salinité ne peut améliorer l'activité chimique de la bulle qu'à des profondeurs faibles associées à des conditions sonochimiques plus basses (fréquences et températures plus élevées ou intensité acoustique plus faible). Pour de conditions sonochimiques élevées (fréquences et températures basses ou intensité acoustique élevée), la salinité peut réduire ou, dans les meilleurs cas, ne pas affecter la production acoustique des oxydants à des profondeurs faibles.

L'étude de l'influence d'un mélange de gaz (N_2O /argon) sur la production acoustique des radicaux hydroxyles, menée pour différents paramètres sonochimique (fréquence, puissance, température du liquide) à diverses compositions des gaz, a permis

d'interpréter l'effet du N_2O sur l'efficacité des réactions sonochimique. Pour de faible concentration en N_2O , le protoxyde d'azote améliore la vitesse de production des radicaux, mais à fort concentration, l'activité sonochimique a été largement inhibée. Le N_2O se comporte comme un piègeur des radicaux à forte concentration. Cependant, à faible concentration, le N_2O agit comme accélérateur de la production des bulles actives dans le liquide en raison de la forte solubilité de ce gaz, par rapport à celle de l'argon.

Finalement, cette étude de modélisation a fourni un certain nombre de données et d'informations qui nous semblent importantes pour l'application de la sonochimie à grande échelle. 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.,...



Depth effect on the inertial collapse of cavitation bubble under ultrasound: Special emphasis on the role of the wave attenuation

Nassim Kerabchi^a, Slimane Merouani^{a,b}, Oualid Hamdaoui^{a,*}

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

^b Department of Chemical Engineering, Faculty of Process Engineering, University of Constantine 3, 25000 Constantine, Algeria

ARTICLE INFO

Keywords:

Acoustic cavitation
Depth
Wave attenuation
Lab-scale sonoreactors
Large-scale sonoreactors
Bubble temperature

ABSTRACT

Acoustic cavitation concentrates and releases a very large amount of energy in localized areas, which can be used for many physical and chemical processes. Even though acoustic cavitation has been studied widely for decades in lab-scale sonoreactors, only few studies have been devoted to characterize this event in big-scale sonoreactors, where the liquid depth may have a critical influence on the bubble collapse. The present computational study furnished numerical data about the effect of depth ($z = 0\text{--}10\text{ m}$) on acoustic cavitation with special focus on the role of attenuation of the ultrasound wave on the dramatic conditions developed within bubbles at collapse. The used mathematical model takes into account the liquid compressibility, surface tension and viscosity, depth as well as the attenuation of the ultrasound wave with depth. It was found that the maximum bubble temperature ($T_{\max}$) and pressure ($p_{\max}$) at the collapse diminished considerably with deepening into water up to 10 m with a considerable contribution of the ultrasound wave attenuation in the overall reduction event. The reduction in $T_{\max}$ and $p_{\max}$ with depth was more pronounced at higher frequency (1000 kHz) and lower temperature (10 °C) in which losses of about up to 72% in $T_{\max}$ and till 94% in $p_{\max}$ (as compared with values at $z = 0$) were obtained at $z = 10\text{ m}$. Depending on operating conditions, i.e. frequency, acoustic intensity or liquid temperature, the ultrasound wave attenuation may contribute with up to 47% and 79% in the overall reductive effect of depth toward $T_{\max}$ and $p_{\max}$, respectively. These results were discussed, interpreted and used to support some available experimental observations. Finally, the results of the present study may help in designing large-scale sonoreactors through providing data about the effect of one of the missing links between lab-scale sonoreactors and industrial large-scale sonoreactors.

1. Introduction

Acoustic cavitation, the formation, growth and collapse of tiny bubbles in liquids subjected to ultrasound (20–1000 kHz), creates a number of physical and chemical effects, including erosion, disruption of cells, chemical reactions, light emission (sonoluminescence, SL), and others [1–3]. Because of this, ultrasound has found a variety of applications, ranging from the cleaning [4], degradation of pollutants [5,6], polymer synthesis [7] and fabrication of nano-particles [8,9] to food science [10,11] and biomedical applications [2,12,13]. The micro-bubbles can be either stable, oscillating about their average or equilibrium size for many acoustic cycles or inertial ‘also called transient’ when they grow to a certain size in one or less than one acoustic cycle and violently collapse during the compression part of the wave [14]. Practically, most effects of sonication arise from inertial cavitation [15]. The intense compressional heating of gas and vapor inside the

collapsing bubbles creates extraordinary temperatures and pressures therein ($\sim 5000\text{ K}$ and $\sim 300\text{ atm}$) with a cooling rates in excess of 10^{10} K s^{-1} [16]. Free radical oxidants such as hydroxyl ($\cdot\text{OH}$) and hydrogen ($\text{H}\cdot$) radicals are created inside the bubble and may, under certain conditions, be accompanied by flash of light (SL) at the last stage of bubble collapse [17–19]. Reactions induced by acoustic bubbles are referred as ‘sonochemical reactions’.

There are two types of sonochemical reactors [20]. One is a horn-type sonochemical reactor, in which the liquid is irradiated with an ultrasonic wave from an immersed horn tip. The other one is a standing-wave type sonochemical reactor, in which an ultrasonic transducer is attached to the outer surface of the liquid container. The ultrasonic wave radiated from a horn is nearly a spherical wave and the acoustic amplitude decays immediately as the distance from the horn tip increases. The typical acoustic amplitude in a standing-wave type sonochemical reactor is much smaller than that in a horn-type sonochemical

* Corresponding author.

E-mail address: ohamdaoui@yahoo.fr (O. Hamdaoui).

<https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2018.05.004>

Received 18 February 2018; Received in revised form 27 April 2018; Accepted 6 May 2018

Available online 21 May 2018

1350-4177/ © 2018 Elsevier B.V. All rights reserved.

Nomenclature

c	Speed of sound in the liquid medium (m/s)
f	Frequency of ultrasonic wave (Hz)
I_a	Acoustic intensity of ultrasonic irradiation (W m^{-2})
p	Pressure inside a bubble (Pa)
$p_{\max}$	Maximum pressure inside a bubble (Pa)
p_{∞}	Ambient static pressure (Pa)
P_A	Amplitude of the acoustic pressure (Pa)
P_v	Vapor pressure of water (Pa)
P_{g0}	Initial gas pressure (Pa)
R	Radius of the bubble (m)
$R_{\max}$	Maximum radius of the bubble (m)
R_0	Ambient bubble radius (m)

t	Time (s)
T	Temperature inside a bubble (K)
$T_{\max}$	Maximum temperature inside a bubble (K)
T_{∞}	Bulk liquid temperature (K)
y_{H_2O}	Mole fraction of water vapor trapped at the collapse
S	salinity

Greek letters

γ	Specific heat ratio (c_p/c_v) of the gas mixture
σ	Surface tension of liquid water (N m^{-1})
ρ	Density of liquid water (kg m^{-3})
λ	Gas thermal conductivity ($\text{W m}^{-2} \text{K}$)

reactor [12]. Bubbles in a standing-wave type sonochemical reactor gather at the region where the acoustic amplitude is near the critical value at which the direction of the radiation force acting on bubbles from a standing ultrasonic wave, called Bjerknes force, is inverted, which has been observed experimentally as “jellyfish” structure of bubbles by Lauterborn et al. [21,22]. In a horn-type sonochemical reactor, the vaporous type of bubbles are dominant because bubbles are concentrated near the horn-tip where the acoustic amplitude is large, while in a standing-wave type reactor the gaseous type of bubbles are dominant because the Bjerknes force gathers bubbles at a region where acoustic amplitude is relatively low [20].

Despite the numerous and significant works that have been developed in the field of acoustic cavitation in the past two decades, the application of this technology to large-scale processes are very limited. For example, Asakura et al. [23] have studied the effects of liquid height (10–70 cm) on sonochemical efficiency of large-scale sonochemical reactors operating at various frequencies (45, 129, 231 and 490 kHz). Son et al. [24] have analyzed the ultrasonic cavitation energy in a pilot-scale sonoreactor working at 72, 110 and 170 kHz. Son et al. [25] have studied the characteristics of the ultrasound field at various liquid heights in pilot-scale sonochemical reactor. However, it is expected that ultrasonic and environmental factors affect the efficiency of the sono-processes through influencing cavitation characteristics [25]. Ultrasonic factors include frequency and input intensity whereas environmental factors are the solution characteristics including temperature, pH, dissolved gases, presence of particles and additives. Most of the previous studies have been focused only on the relationships between ultrasonic conditions and the results of the sonochemical reactions under certain solution conditions in lab-scale sonoreactors [26–28]. Some researches pointed out that application of industrial-scale sonoreactors was very limited because the available information is mainly about lab-scale sonoreactors and it would be highly unlikely to use this information for the design and operation of large-scale sonoreactors [29–31]. It is necessary to understand the characteristics of the sound field because it governs the acoustic cavitation field. In this matter, the sound wave attenuation through absorption in liquids is a fundamental factor that affects the efficiency of sono-processing when operating in large-volume sonoreactors.

Recently, it was found that liquid height in sonoreactors could significantly affect the cavitation events and slight changes in liquid height (solution volume) result in noticeable differences of sonochemical efficiency [23,32–35]. Most experimental reports on this subject revealed that the effects of sonochemical reactions decreased with an increase in the liquid height. Son et al. [25] suggested that the characteristics of the geometry of sonoreactors should be included as one of the environmental factors as it is one of the missing links between lab-scale sonoreactors and industrial large-scale sonoreactors.

For an engineering point of view, it is very necessary to correlate the efficiency of acoustic cavitation to the ultrasonic and environmental

factors. Yasui and coworkers [36,37] and Hamdaoui and coworkers [38–41] have stated in many papers the relation of the ultrasonic factors as well as some environmental parameters to the chemical and energetic efficiency of cavitation bubble through theoretical analysis of frequency, power, dissolved gases and temperature on single acoustic bubble trapped in viscous and compressible liquid. They also made emphasis on same characteristics of the multibubble field, such as the size and the number of active bubbles [19,42–44]. Additionally, several other researchers have attempted to explain their experimental results on the efficiency of sono- and sono-enzymatic processes using acoustic cavitation models [45–47]. However, despite the numerous and significant works developed in the field of numerical acoustic cavitation, the analysis of this event in industrial scale-sonoreactors remains a big challenge for researchers. When the technology of ultrasound was applied in big structures (i.e. reactors, reservoirs, etc.), the factor of liquid depth can be an essential influence of sono-processing performance. All available numerical studies, including those cited above, were not including this factor. Liquid depth may affect simultaneously the absolute pressure ($p_0 = p_{\infty} + \rho gh$) and the ultrasound wave intensity at each point of the liquid. However, even if the effect of rising external static pressure p_{∞} above 1 atm, as means for rising p_0 , has already been investigated by Yasui et al. [37] and Merouani et al. [48], this could not represent the absolute effect of depth as depth-induced attenuation of the wave intensity was not taken into account.

The purpose of this work was to evaluate, for the first time, the effective effect of depth on acoustic cavitation event through analyzing the maximum temperature and pressure reached inside bubbles at the collapse for different depths in the interval 0–10 m. The computations have been carried out for various ultrasonic and environmental parameters, including frequency (140–1000 kHz), acoustic intensity ($1\text{--}5 \text{ W/cm}^2$) and liquid temperature (10–40 °C). The used mathematical model takes into account the liquid compressibility, the medium-surface tension and viscosity, depth as well as the attenuation of the acoustic intensity with the traveling depth. A special emphasis on the contribution of ultrasound wave attenuation in the overall effect of depth has been particularly shown.

2. Model and computational method

2.1. Bubble dynamics model

This study was given for an air-saturated water. The effect of bubbles interaction, bubbles coalescence and clustering on the single bubble dynamics was not considered due to the complicated nature of acoustic cavitation. Additionally, due to Bjerknes forces, the bubbles may move and change their special position. However, given that simulations of the present study have been conducted for one acoustic cycle at frequencies superior than 100 kHz (140–1000 kHz), the bubble has not enough time to displace and change the special location during

this short time of simulation.

The physical situation of the model is that of a gas and vapor filled spherical bubble isolated in an infinite, compressible and viscous liquid 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 [41,49]. The radial dynamics of the bubble was described by a good model furnished by the Keller-Miksis equation (Eq. (1)) [50], with the assumption that the bubble expansion is isothermal and its compression is adiabatic [41,51]:

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

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 absolute pressure (p_0) 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 $P(t)$ of the form [52,53]:

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

where p_0 is the absolute 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 $P_A = (2I_a \rho_L c)^{1/2}$ [25,28]. The absolute pressure p_0 changes with the bubble depth (h) as

$$p_0 = p_\infty + \rho g z \quad (4)$$

where p_∞ is the ambient static pressure (1 atm) and g is the gravitational acceleration (9.8 m/s^2).

Eq. (1) is only accurate to first order in the bubble wall Mach number (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).

The assumption of isothermal expansion and adiabatic compression of the bubble, which is widely accepted since the lifetime of an oscillation at high frequency is relatively short with a very rapidly occurring collapse event, was already pointed out by several detailed models, as those of Yasui et al. [54]. 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. Storey and Szeri [55] demonstrated that the inclusion of mass transfer on the bubble dynamics has practically no effect on the maximum bubble temperature attained in the bubble at the collapse when the compression ratio of the bubble ($R_{\max}/R_{\min}$) is less than 20 ($R_{\max}$ is the maximum radius of the bubble and $R_{\min}$ is the minimum bubble radius at the collapse). This level of $R_{\max}/R_{\min}$ was never attained in the present numerical study. It is also important to notice 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. [56]. In addition, Yasui et al. [19,54,57] and Fujikawa and Akamatzu [58] pointed out in their complete 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.

In the present study, the pressure and temperature inside the bubble

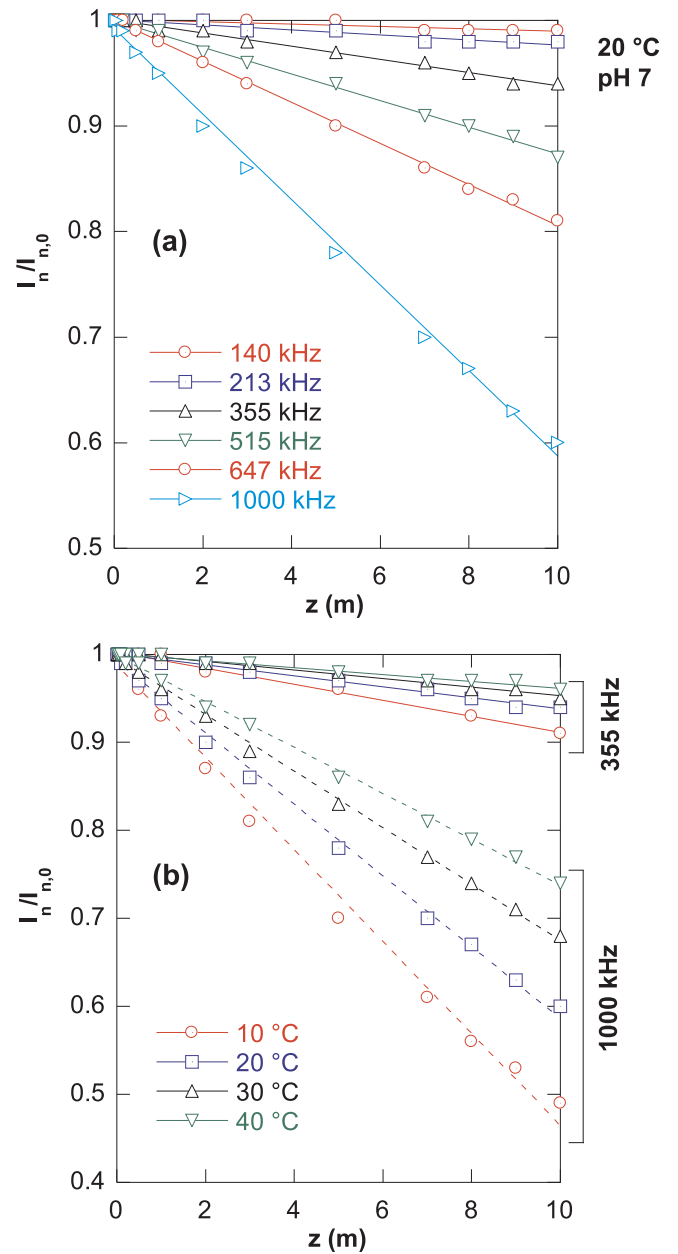


Fig. 1. Acoustic intensity attenuation as function of depth (z) for various frequencies (a) and diverse liquid temperatures (a). In figure (b), solid lines denote the effect of temperature at 355 kHz whereas that at 1000 kHz is presented with dashed lines.

at any instant during adiabatic phase can be calculated from the bubble size as

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

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

where P_v is the vapor pressure, $P_{g0} = p_0 + \frac{2\sigma}{R_0} - P_v$ 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 and γ is the ratio of specific heats (c_p/c_v) of the water vapor and gas mixture. The maximum bubble temperature and pressure were obtained at $R = R_{\min}$, where $R_{\min}$ is the minimum bubble radius at the collapse (obtained during the integration of Eq. (1), without any specific criteria).

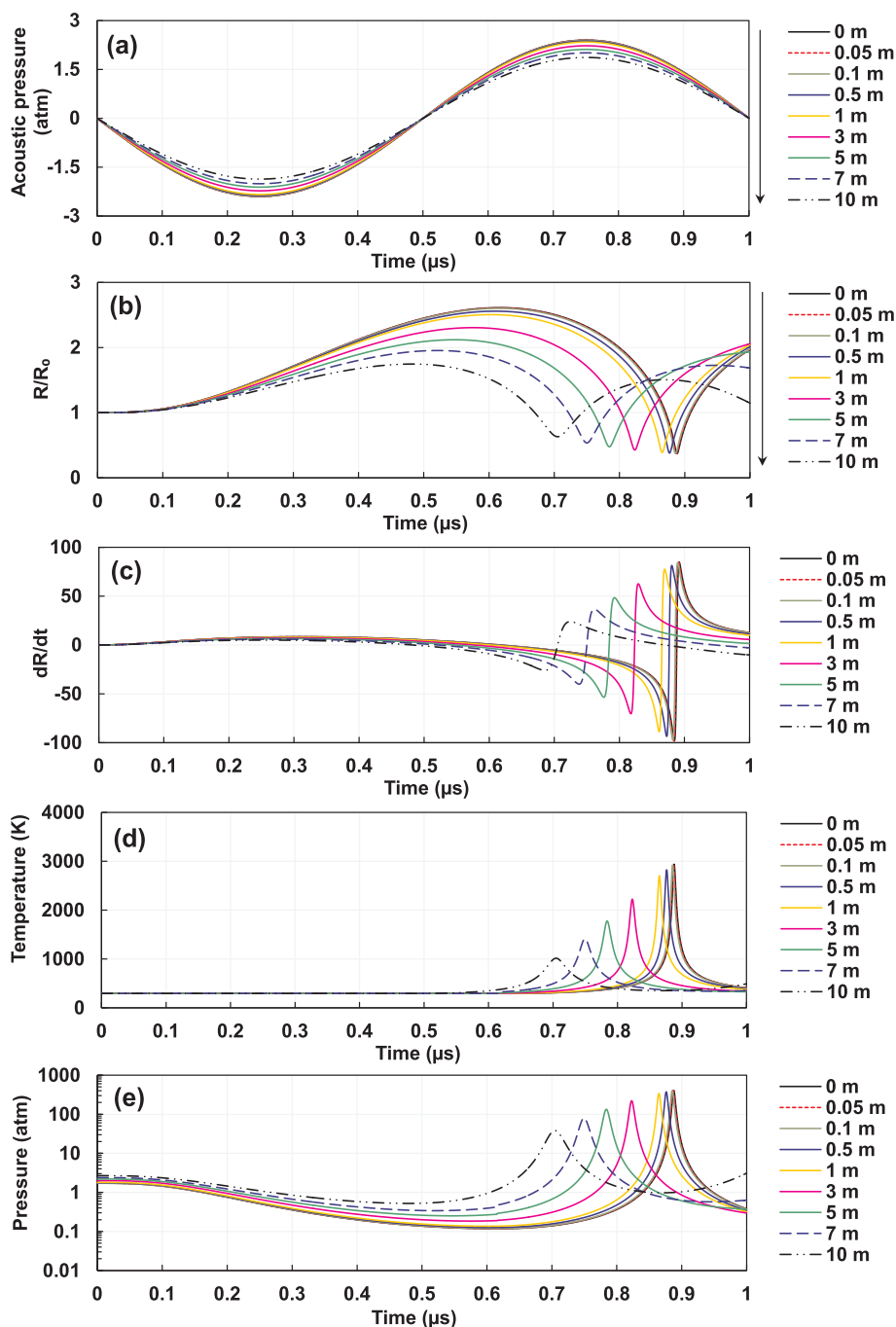


Fig. 2. Evolution of the bubble radius (b), the bubble wall velocity (c) and the internal bubble temperature (d) and pressure (e) as function of time during the oscillation of an air bubble in water at different depths (simulation conditions – frequencies: 1000 kHz, initial bubble radius: $2\ \mu\text{m}$ [74], acoustic intensity: $2\ \text{W}/\text{cm}^2$, liquid temperature: $20\ ^\circ\text{C}$, external static pressure: 1 atm). Vertical axis in (e) is in logarithmic scale. Figure (a) showed the temporal fluctuation of the acoustic pressure wave at 1000 kHz and $2\ \text{W}/\text{cm}^2$ at different depths.

The Keller equation (Eq. (1)) for the temporal variation of the bubble radius (R) is numerically integrated by the fourth-order Runge-Kutta method. The computational procedure for resolving this equation is available in detail in Ref. [44]. The physical properties (saturated vapor pressure, density, surface tension, viscosity and sound velocity) appeared in the above model were calculated as function of liquid temperature and pressure according to the equations described in Ref. [48]. It was noticed that increasing depth up to 10 m results in maximum absolute pressure of about 2 atm and till this value the physical properties of water remain unchangeable [59,60].

2.2. Attenuation of the ultrasound wave: depth-dependent

When studying underwater acoustic wave propagation, it is very important to look at the effect of depth on the attenuation of the amplitude of the acoustic pressure P_A (or simply on the acoustic intensity, I_n). When ultrasound travels through a medium, its intensity diminishes with depth. Two main mechanisms contribute to ultrasound attenuation: absorption and scattering, and the first one is the dominate factor in liquids [61,62]. Different mechanisms are responsible for the absorption phenomena (thermal conductance effects, chemical effects, viscosity effect, nonlinearity...). In liquids, the viscous and chemical

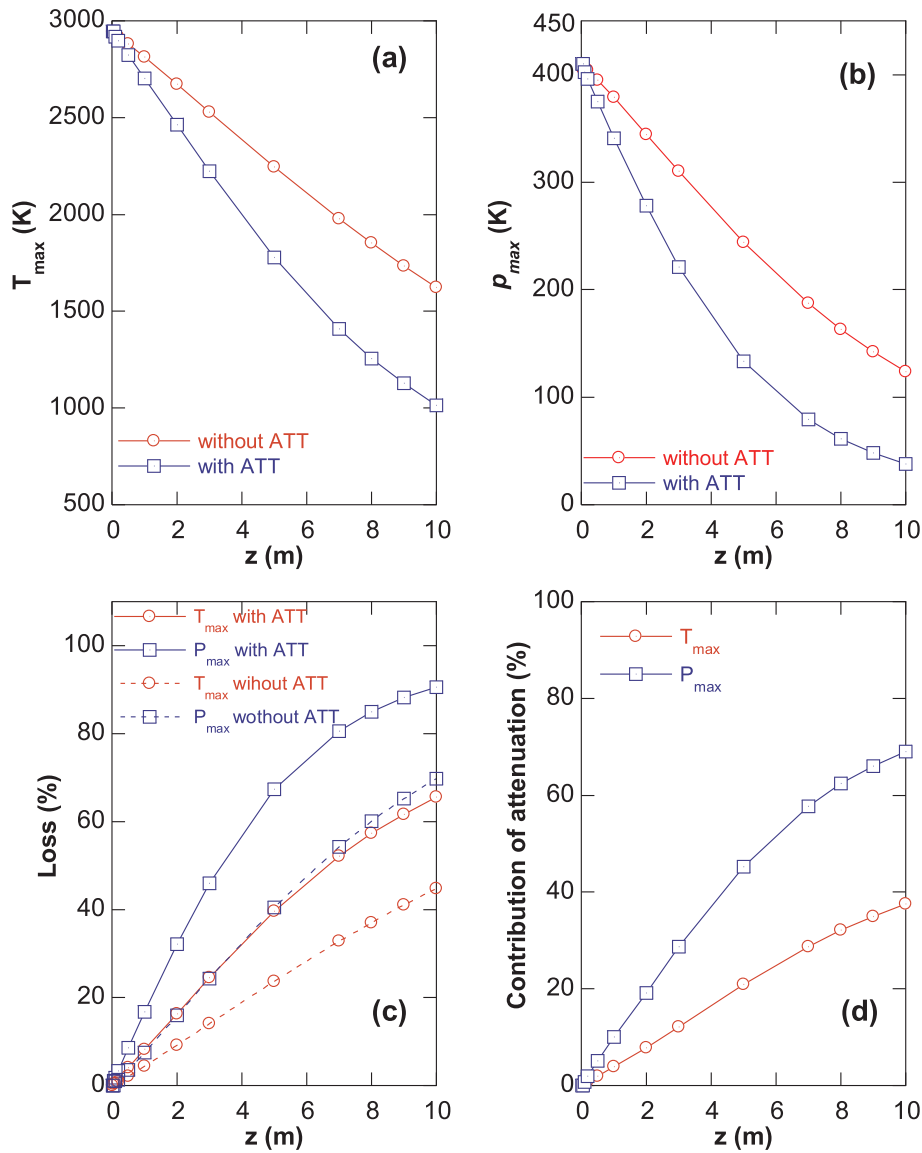


Fig. 3. Evolution of the maximum bubble temperature, $T_{\max}$ (a) and pressure, $p_{\max}$ (b) as well as their corresponding losses (c) as function of depth for both cases: with and without attenuation. Figure (d) showed the contribution of acoustic attenuation in the overall reductive effect of depth (simulation conditions – frequencies: 1000 kHz, initial bubble radius: $2\ \mu\text{m}$ [74], acoustic intensity: $2\ \text{W}/\text{cm}^2$, liquid temperature: $20\ ^\circ\text{C}$, external static pressure: 1 atm). ‘ATT’ in legends denotes ‘attenuation’.

effects are the major sources of acoustic wave absorption [63]. In general, overall ultrasound attenuation is characterized by the following exponential decrease of the acoustic intensity I_n with the traveling depth z [64]:

$$I_n = I_{n,0} e^{-2\alpha z} \quad (7)$$

where $I_{n,0}$ is the acoustic intensity at $z = 0$ (surface of the liquid) and α is the absorption coefficient expressed in cm^{-1} . The commonly used unit for α is dB/cm (dB: Decibels) with $\alpha [\text{dB}/\text{cm}] = 8.686\alpha [\text{cm}^{-1}]$. α is a quantity which depends on frequency f , liquid temperature T_∞ , salinity S and depth (z) as given by the useful equation of Francois and Garrison [65,66], which is established for seawater and supports the largest experimental conditions [63]:

$$\alpha = A_1 P_1 \frac{f_1 f^2}{f_1^2 + f^2} + A_2 P_2 \frac{f_2 f^2}{f_2^2 + f^2} + A_3 P_3 f^2 \quad (8)$$

The first two terms of this formula shows the contribution of boric acid and magnesium sulfate, and the third term corresponds to pure water viscosity. The relaxation frequencies f_i and the coefficients A_i and

P_i are given as function of z , T_∞ , S and pH as

- The contribution of boric acid $\text{B}(\text{OH})_3$:

$$\begin{cases} A_1 = \frac{8.86}{c} 10^{(0.78\text{pH}-5)} \\ P_1 = 1 \\ f_1 = 2.8 \sqrt{\frac{S}{35}} 10^{(4 - \frac{1245}{T_\infty + 273})} \\ c = 1412 + 3.21T_\infty + 1.19S + 0.0167z \end{cases}$$

- The contribution of magnesium sulfate MgSO_4 :

$$\begin{cases} A_1 = \frac{8.86}{c} 10^{(0.78\text{pH}-5)} \\ P_1 = 1 \\ f_1 = 2.8 \sqrt{\frac{S}{35}} 10^{(4 - \frac{1245}{T_\infty + 273})} \\ c = 1412 + 3.21T_\infty + 1.19S + 0.0167z \end{cases}$$

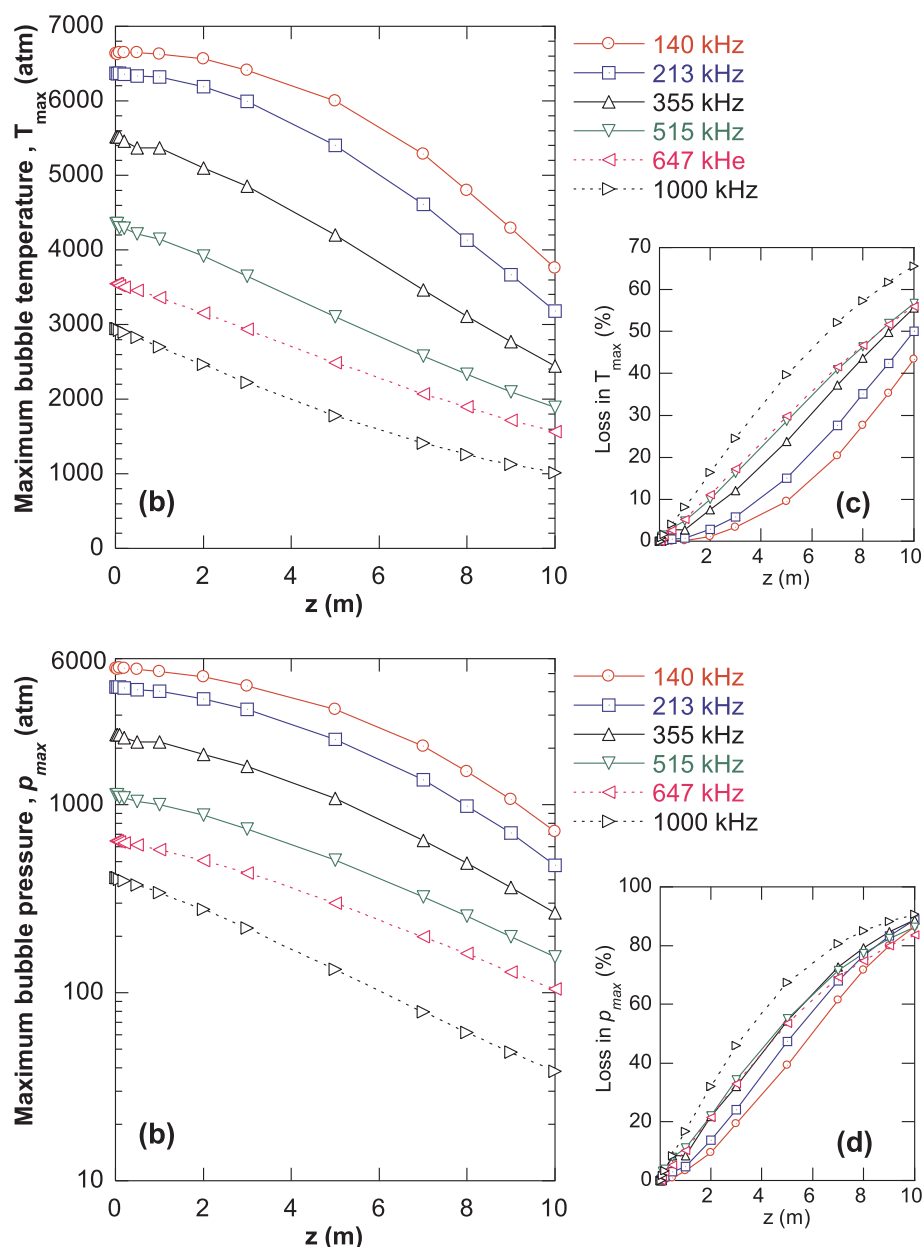


Fig. 4. Maximum bubble temperature (a) and pressure (b) reached at the collapse as function of bubble depth for various driving frequencies (simulation conditions – frequencies: 140–1000 kHz, acoustic intensity: 2 W/cm², liquid temperature: 20 °C, external static pressure: 1 atm). Figures (c) and (d) depict the corresponding reduction (%) in the maximum bubble temperature and pressure, respectively, as function of depth for the various studied frequencies. Vertical axis in (b) is in logarithmic scale.

- The contribution of pure water viscosity:

$$\begin{cases}
 P_3 = 1 - 3.83 \times 10^{-5}z + 4.9 \times 10^{-10}z^2 \\
 T < 20^\circ\text{C} \Rightarrow A_3 = 4.937 \times 10^{-4} - 2.59 \times 10^{-5}T_\infty + 9.11 \times 10^{-7}T_\infty^2 \\
 \quad - 1.5 \times 10^{-8}T_\infty^3 \\
 T > 20^\circ\text{C} \Rightarrow A_3 = 3.964 \times 10^{-4} - 1.146 \times 10^{-5}T_\infty + 1.45 \times 10^{-7}T_\infty^2 \\
 \quad - 6.5 \times 10^{-10}T_\infty^3
 \end{cases}$$

It should be noted here that ultrasonic waves have very complex behavior with reflection, attenuation and amplification of different wavelengths [67–70]. By using Eq. (7) for the damping, we have tried to avoid some degree of complexity (with emphasis on the cavitation events) by considering the attenuation and its dependence on the frequency of irradiation, intensity of irradiation, speed of sound, depth, density of the liquid medium and liquid temperature (parameters which

are important considering the growth and collapse of the generated cavities and which finally affect the collapse intensity).

3. Results and discussion

3.1. Acoustic intensity attenuation-dependence of depth

In the present work, the effect of depth on the collapse of a spherical bubble containing both vapor and non-condensable gases under ultrasound was studied in pure water (salinity $S = 0$). Thus, the first two terms of Eq. (8) are nulls ($f_1 = A_2 = 0$) and only the contribution of pure water viscosity is considered in the calculation of the absorption coefficient α . The numerical simulation of this work was conducted for depth raised from 0 to 10 m, frequencies varied from 140 to 1000 kHz and liquid temperature changed in the interval 10–40 °C when the operating acoustic intensities at the source ($I_{n,0}$) were 1, 2, 3, 4 and

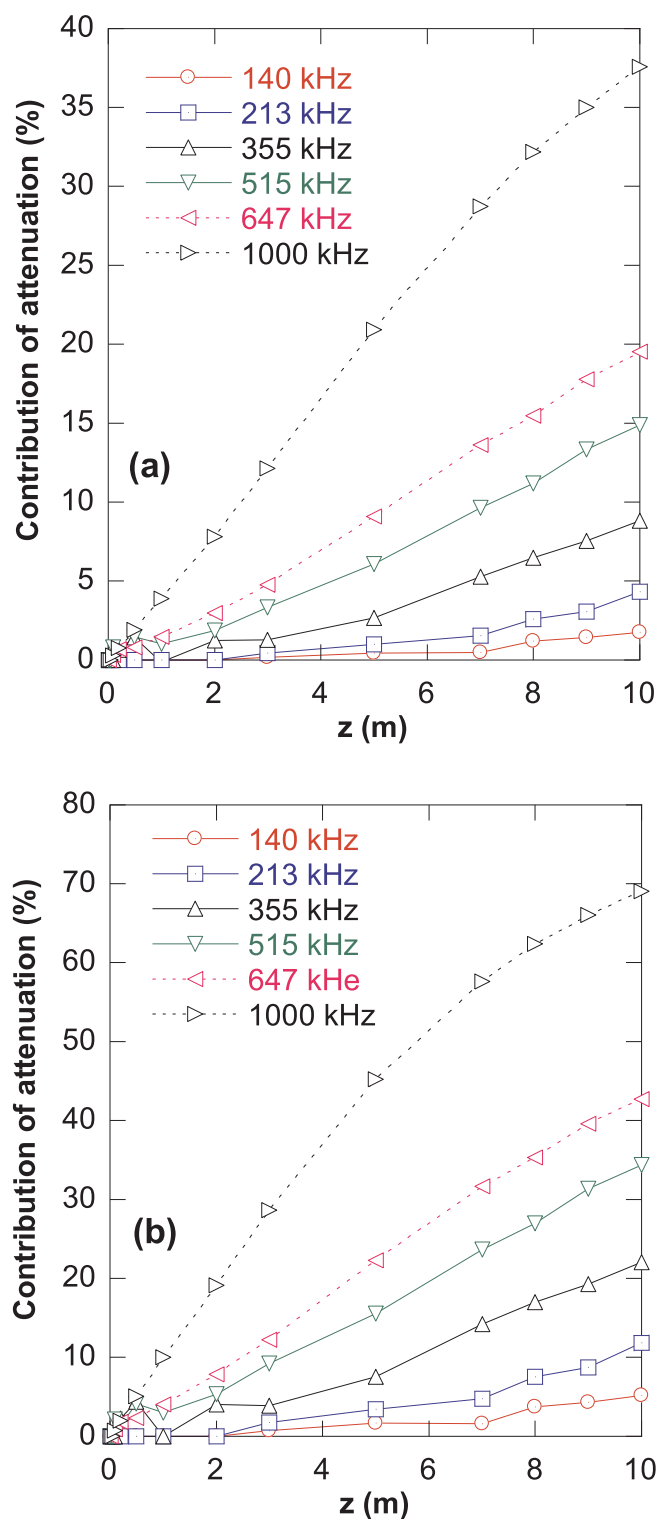


Fig. 5. Contribution of ultrasound wave attenuation in the overall reductive effect of depth toward the maximum bubble temperature (a) and pressure (b) reached inside the bubble at the end of the collapse, for the same conditions of Fig. 4.

5 W/cm². The effect of depth on the attenuation of acoustic intensity was evaluated with respect to frequency (Fig. 1(a)) and liquid temperature (Fig. 1(b)) for $I_{n,0} = 2$ W/cm². As clearly observed, depth has significant impact on the change of the acoustic intensity and its effect is strongly frequency and temperature-dependent. Linear decrease in the normalized curves representing $I_n/I_{n,0}$ with depth was obtained. The

slopes of these curves are more pronounced at higher frequencies (Fig. 1(a)) and lower temperatures (Fig. 1(b)). Negligible losses of about 0.5–1% was recorded for 140 and 213 kHz even at $z = 10$ m, but much more losses of 3%, 6%, 10% and 22% at $z = 5$ m and 6%, 13%, 19% and 40% at $z = 10$ m were obtained for respectively, 355, 515, 647 and 1000 kHz at 20 °C (Fig. 1(a)). Accordingly, increasing liquid temperature from 20 to 40 °C resulted in ponderable reduction of $I_{n,0}$ at 1000 kHz: 11% at $z = 5$ m and 19% at $z = 10$ m. However, a weak impact of liquid temperature on the attenuating effect of depth at 355 kHz was observed (3.1% at $z = 5$ m and 6.2% at $z = 10$ m for 20 °C and only 1.8% at $z = 5$ m and 3.7% at $z = 10$ m for 40 °C). All these findings are in good agreement with data reported in literature [65,66].

Consequently, given that depth considerably attenuated the acoustic intensity, it was primordial to include the ultrasound attenuation during the study of the effect of depth on underwater acoustic cavitation process, particularly when operating at high frequencies and lower temperatures. Surprisingly, despite the numerous papers treating numerical acoustic cavitation in water [41,51–53,55,71–73], the effect of depth as well as the attenuation of ultrasonic intensity was never considered. In this study, the effect of these factors on the inertial collapse of acoustic bubbles was considered and the contribution of each one in affecting the dramatic conditions occurring within cavities at the collapse was evaluated.

3.2. Bubble dynamics at various depths

Fig. 2(a) showed the temporal fluctuation of the acoustic pressure wave at $f = 1000$ kHz and $I_{n,0} = 2$ W/cm² for one acoustic cycle (1 μ s) at different depths in the interval 0–10 m. In Fig. 2(b)–(e), the corresponding calculated responses of the bubble dynamics parameters were shown. In all these plots, the acoustic wave attenuation with respect to depth was taken into account. Simulations of Fig. 2(b)–(e) were made for an oscillating air bubble ($R_0 = 2$ μ m, typical value at 1000 kHz [74]) in water at 20 °C when the external static pressure was 1 atm. In Fig. 2(b), the variation of the normalized radius was shown. As can be seen, similar behavior of the bubble radius evolution was obtained for all depths. The bubble keeps a dynamic balance at time $t = 0$ μ s. As time goes by, the applied acoustic field comes to work and breaks the balance with its pull effect and the bubble begins to grow up. The bubble continues to expand during the rarefaction cycle of the sound wave till reaching maxima (R_{max}) and then quickly collapses to a minimum size (R_{min}), under the action of the positive acoustic pressure amplitude reached at the compression phase of the sound wave. During the last time of collapse, the velocity of the bubble wall (dR/dt) as well as the internal bubble temperature and pressure change drastically as shown in Fig. 2(c)–(e). However, bubble movement is very susceptible to the variation of depth as indicated in Fig. 2(a). As seen, up to a position of 0.1 m underwater, the bubble dynamic was not affected by depth. The action of depth starts to appear above $z = 0.1$ m. At $z = 1$ m, the acoustic pressure amplitude was shortened by 5% (as compared with that at the sound source, $z = 0$), which resulted in 4% reduction in R_{max} (from 5.22 μ m to 5 μ m) and similar percentage increase in R_{min} (from 0.743 μ m to 0.774 μ m). These changes meaningfully affect the hardness of the bubble collapse as reflected by the descent of the maximum bubble wall velocity, $(dR/dt)_{max}$, from 98.78 to 88.14 m/s (9.5% reduction) (Fig. 2(c)). In parallel, peaks of internal temperature and pressure drop approximately 8.2% and 16.8%, respectively (from 2945 to 2704 K and from 409.8 to 341 atm) (Fig. 2(d) and 2(e)). With the further deepening into the water, the compression ratio of the bubble significantly descended ($R_{max}/R_{min} \approx 6.928 - 0.444 \times z$) accompanied with dramatic decline in the maximum bubble temperature and pressure (T_{max} and p_{max}) as well as $(dR/dt)_{max}$ as clearly shown in Fig. 2. The maximum reductive effect of depth was obtained at $z = 10$ m. At this point, reductions of 65.5% in T_{max} , 90.6% in p_{max} and 73% in $(dR/dt)_{max}$ were attained. It was remarked that the diminishing impact of depth was more notable for pressure than temperature,

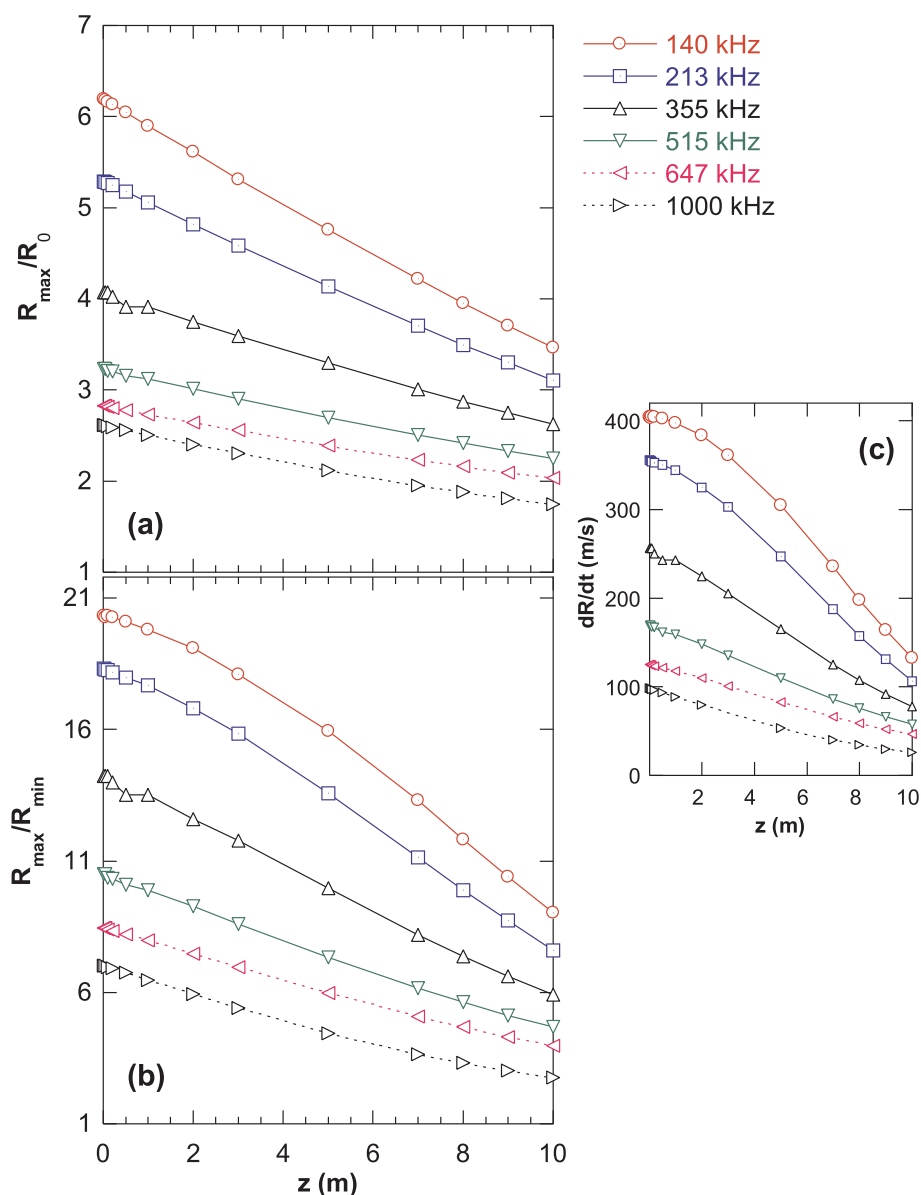


Fig. 6. Maximum bubble-expansion and compression ratios, (a) and (b) respectively, as function of bubble depth for the same conditions of Fig. 2.

because of the greater exponent (3γ) in $p_{\max}$ expression (Eq. (5)) than that of $T_{\max}$, $3(\gamma - 1)$ (Eq. (6)). Note that the bubble lifetime (from $t = 0$ up to reaching $R_{\max}$) and the collapse time followed the same variation with respect to depth, as for temperature and pressure. All these findings indicate that the efficiency of the acoustic bubble at higher frequency ultrasound is lower at higher depths (i.e. higher absolute pressure). Kondic et al. [75,76] have performed a significant experimental work on the effect of ambient static pressure (p_{∞}) on the dynamics of single sonoluminescing bubble at 17.5 kHz. They have evidenced that the compression ratio of the bubble as well as the hardness of the bubble collapse, as quantified by the sonoluminescence intensity, decreased with increasing ambient pressure.

The above numerical analysis may explain many experimental reports on the effect of liquid depth on acoustic processes. Asakura et al. [23] examined the effect of liquid height on the sonochemical efficiency using KI dosimetry and, to visualize the active cavitation zone, the author used the chemiluminescence of luminol solution as a probe. Even though a non-uniform dependence of the sonochemical efficiency to the liquid height was obtained, the photographs of chemiluminescence indicated that the active cavitation zone at high frequency

ultrasound extended specially and become more intensive near the surface of the aqueous solution at lower liquid heights. Renaudin et al. [33] investigated the intensity of chemiluminescence at 500 kHz for liquid heights ranging from 25 to 75 mm. Kojima et al. [32] studied the decomposition at 500 kHz and 1 MHz of 5-, 10-, 15-, 20-tetrakis (4-sulpho-tophenyl)porphyrin in solutions for liquid heights ranging from 20 to 70 mm. These two works revealed that the effects of sonochemical reactions decreased with an increase in the liquid height at the laboratory scale. Tuziuti et al. [35] have studied the effect of liquid height (5–63.6 cm) on the pulsed sonochemical-reaction efficiency at 152 kHz. They reported that the sonochemical efficiency was significantly decreased with increasing liquid volume. In an early study [34], we have investigated the effect of liquid height on the chemical efficiency of 300 kHz-laboratory scale reactor by using several dosimetries, i.e. KI oxidation, Fricke reaction and H_2O_2 production. All the obtained results indicated a significant decrease in the overall sonochemical yield with liquid height increase in the interval 2–14 cm (volume varied from 50 to 400 mL). Similar results have also been reported by De La Rochebrochard et al. [77] at 371 kHz and 504 kHz by using KI oxidation as a probe when the liquid height varied from 2 to

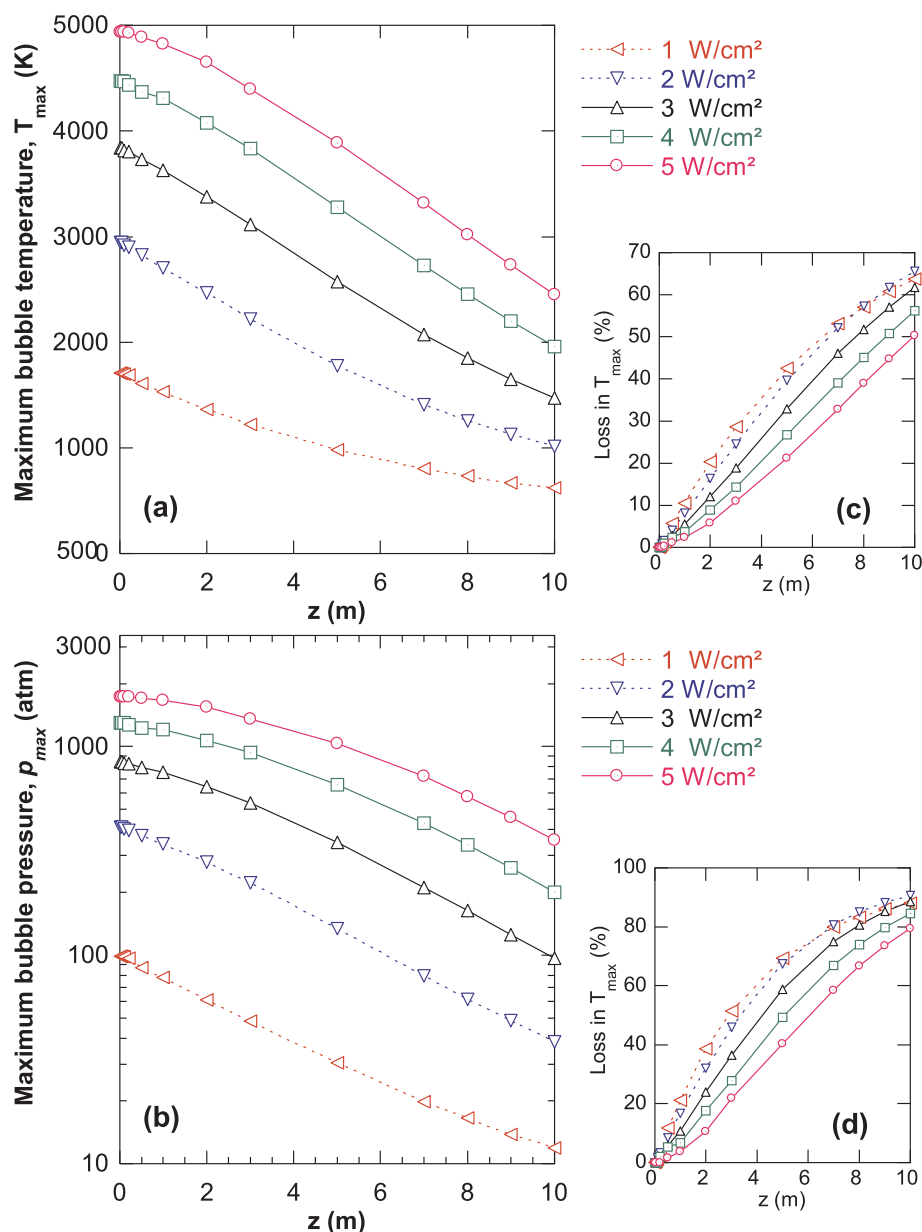


Fig. 7. Maximum temperature (a) and pressure (b) reached inside the bubble at the collapse as function of depth for various acoustic intensities (simulation conditions – frequency: 1000 kHz, acoustic intensity, $I_{n,0}$: 1–5 W/cm², liquid temperature: 20 °C, external static pressure: 1 atm). Figures (c) and (d) depict the corresponding reduction (%) in the maximum bubble temperature and pressure, respectively, as function of depth for the various studied intensities. Vertical axis in (b) is in logarithmic scale.

34 cm.

Depth affects the intensity of bubble collapse through (i) increasing the absolute pressure around the bubble ($p_0 = p_{\infty} + \rho gh$) and (ii) decreasing the acoustic intensity of the sound wave via attenuation phenomena. The decrease of the acoustic intensity with depth could certainly lower the temperature and pressure inside the bubble, as it was already confirmed in early numerical studies [36,78] (see also Section 3.4). Correspondingly, the effect of depth on p_0 was investigated by several authors [37,48] through increasing the static pressure above the liquid (p_{∞}) without considering attenuation. Increasing p_{∞} acts as decreasing acoustic intensity, which decreases the bubble temperature and pressure at the collapse. For better understanding the contribution of each factor in the overall reductive effect of depth toward the bubble temperature and pressure, numerical simulations of bubble oscillation under the conditions of Fig. 2 have been re-conducted with fixing acoustic intensity at that of $z = 0$ ($I_{n,0} = 2$ W/cm²) for all depths (i.e.

ignoring attenuation). This strategy will allow determining the direct contribution of the wave attenuation with respect to depth. Fig. 3 depicts the simulation results for both approaches. Fig. 3(a) and (b) clearly showed significant differences in $T_{\max}$ and $p_{\max}$ with and without considering attenuation ('ATT' denotes attenuation). Higher bubble temperatures and pressures were recorded when ignoring the attenuation process, and this aspect becomes more pronounced at higher depths. This scenario is very expected as the absorption of the sound wave implies significant reduction in the amplitude of acoustic intensities with z , as demonstrated in Fig. 1. Consequently, losses in $T_{\max}$ and $p_{\max}$ increased with depth and were much considerable when considering attenuation, particularly at high depth levels (Fig. 3(c)). At $z = 10$ m, without accounting attenuation, $T_{\max}$ and $p_{\max}$ were reduced by 44.8% and 69.7%, respectively, and the inhibition became more noticeably, 65.56% for $T_{\max}$ and 90.65% for $p_{\max}$, when introducing the sound attenuation in the calculations (Fig. 3(c)). The effective

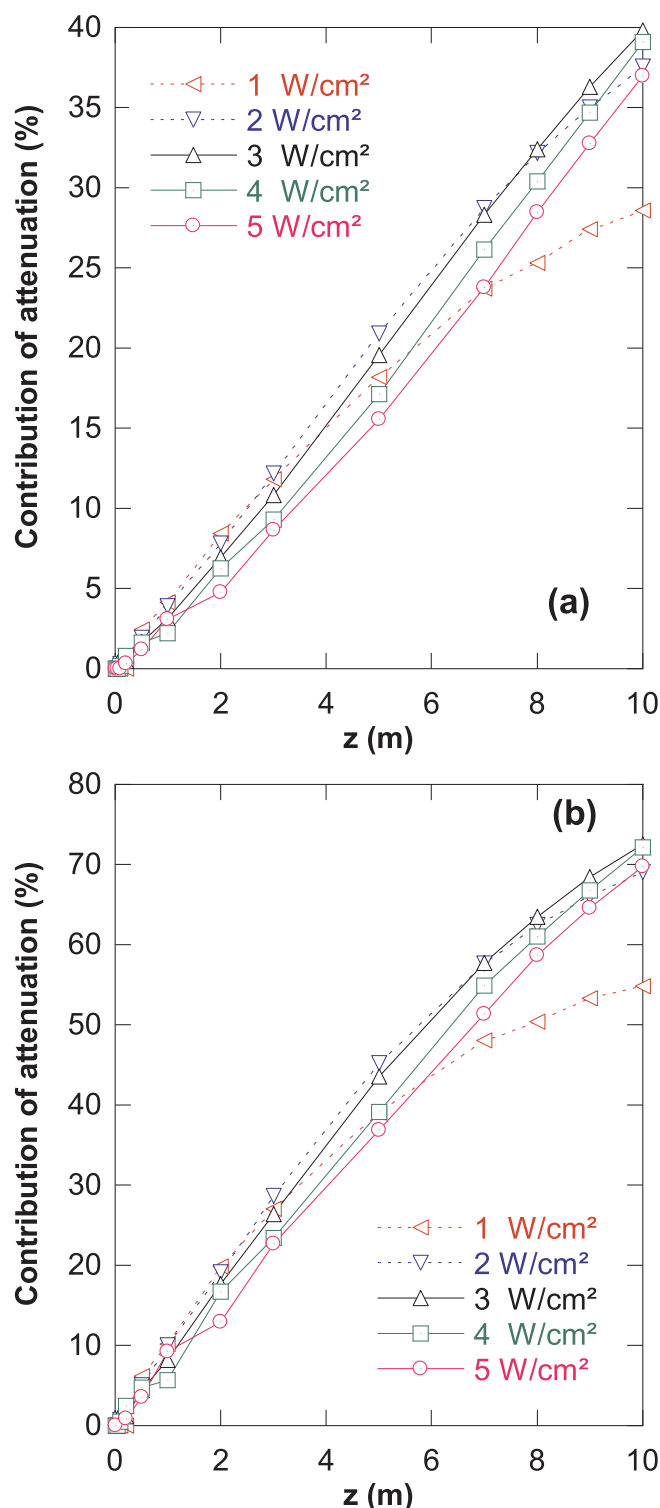


Fig. 8. Contribution of ultrasound wave attenuation in the overall reductive effect of depth toward the maximum bubble temperature (a) and pressure (b) reached inside the bubble at the collapse, for the same condition of Fig. 7.

contributions of the ultrasound attenuation in the overall quenching impact of depth, calculated as $\frac{T_{\max, \text{without ATT}} - T_{\max, \text{with ATT}}}{T_{\max, \text{without ATT}}}$ for temperature and $\frac{P_{\max, \text{without ATT}} - P_{\max, \text{with ATT}}}{P_{\max, \text{without ATT}}}$ for pressure, are shown in Fig. 3(d). Depending on z , it was noticed that attenuation of ultrasound may contribute with up to 37.56% and 69% in the global sinking of bubble temperature and pressure with depth, respectively. Thus, up to $z = 10$ m, attenuation process participates with a considerable portion

in the global reductive effect of depth. Consequently, attenuation process could not be ignored when studying underwater acoustic cavitation events. In the following, the contribution of this factor has been evaluated for different experimental conditions.

3.3. Depth effect-dependence of frequency of ultrasound

The overhead analysis was conducted at 1000 kHz. To evaluate the influence of frequency on the effect of depth, numerical simulations of bubble oscillation have been conducted for various depths at different frequencies (140, 213, 355, 515, 647 and 1000 kHz) and all simulations were performed with and without considering ultrasound attenuation, when the acoustic intensity at the source ($z = 0$) was fixed at $I_{n,0} = 2 \text{ W/cm}^2$. The ambient bubble radii's (R_0) used for computation, $5 \mu\text{m}$ for 140 kHz [79], $3.9 \mu\text{m}$ for 213 kHz [74], $3.2 \mu\text{m}$ for 355 kHz [74], $3 \mu\text{m}$ for 515 kHz [80], $2.9 \mu\text{m}$ for 647 kHz [74] and $2 \mu\text{m}$ for 1000 kHz [74], were selected as function of frequency according to the experimental determinations for multibubble system. The obtained results are depicted in Fig. 4(a)–(b). These figures showed that the maximum temperature and pressure attained in the bubbles decreased with depth for all frequencies and the higher the ultrasonic frequency, the lower were $T_{\max}$ and $p_{\max}$. Qualitatively, these results support the experimental observations of Kojima et al. [32] who studied the dependence of the effect of solution volume (liquid height) to the ultrasonic frequency through investigating the sonochemical decomposition of porphyrin upon three frequencies at various sample volumes (30–500 mL). The authors found that the sonochemical efficiency decreased linearly with increasing solution volume and slopes of curves followed the order $126 \text{ kHz} > 500 \text{ kHz} > 1000 \text{ kHz}$. Lee et al. [81] studied the effect of frequency on the distribution of sonoluminescing zone in cylindrical reactors of the same diameter under three different frequencies of 168, 448 and 726 kHz. They found that the sonoluminescing zone extends vertically in the reactor volume with frequency decrease, meaning that lower frequency may activate bubbles that are relatively far from the irradiation source through increasing their temperatures to exceed the sonoluminescing threshold-temperature. These observations support the numerical results of frequency-depth dependence, as shown in Fig. 4.

The effect of frequency on $T_{\max}$ and $p_{\max}$ losses with respect to depth was shown in Fig. 4(c)–(d). The results of these figures indicated that higher losses were occurring at higher depths and higher frequencies. At $z = 5$ m, losses of 9.53%, 15.1%, 23.8%, 29.8% and 39.6% in $T_{\max}$ and 39.23%, 47.32%, 54.4%, 55% and 67.41% in $p_{\max}$ were achieved for, respectively, 140, 213, 355, 647 and 1000 kHz. These percentages increased for $z = 10$ m to 43.41% at 140 kHz, 50% at 213 kHz, 56% at 647 kHz and 65.56 at 1000 kHz for $T_{\max}$ and to about $85 \pm 5\%$ for $p_{\max}$. It is also remarked that up to 0.2 m, changes in the maximum bubble temperature and pressure were insignificant for all frequencies. Thus, depth effect on $T_{\max}$ and $p_{\max}$ is strongly frequency-dependent.

The effect of frequency on the contribution of attenuation process in $T_{\max}$ and $p_{\max}$ reduction was presented as function of depth in Fig. 5(a)–(b), for the same conditions of Fig. 4. For all cases, the contribution of attenuation increased with increasing z and frequency. At 140 and 213 kHz, the impact of attenuation is negligible up to 3 m of depth, but it grows into low percentages, 5% and 10%, at $z = 10$ m for both $T_{\max}$ and $p_{\max}$. For other frequencies, the impact of ultrasound attenuation is appreciable and is increased from 8.8% at 355 kHz to 19.5% at 647 kHz and 37.6% at 1000 kHz for $T_{\max}$ and from 22.5% at 355 kHz to 42.7% at 647 kHz and 69% at 1000 kHz for $p_{\max}$. The most valuable implication of attenuation in the drops of $T_{\max}$ and $p_{\max}$ with depth was obtained for 1000 kHz. At this frequency, the contribution of attenuation in $T_{\max}$ reduction for $z = 10$ m is two-times superior than that at 515 kHz, eight-times superior than that at 213 kHz and twenty-one-times higher than that at 140 kHz.

Frequency effect on many ultrasonic processes, i.e. multibubble sonoluminescence and sonochemistry [82,83], crystallization [84], etc.,

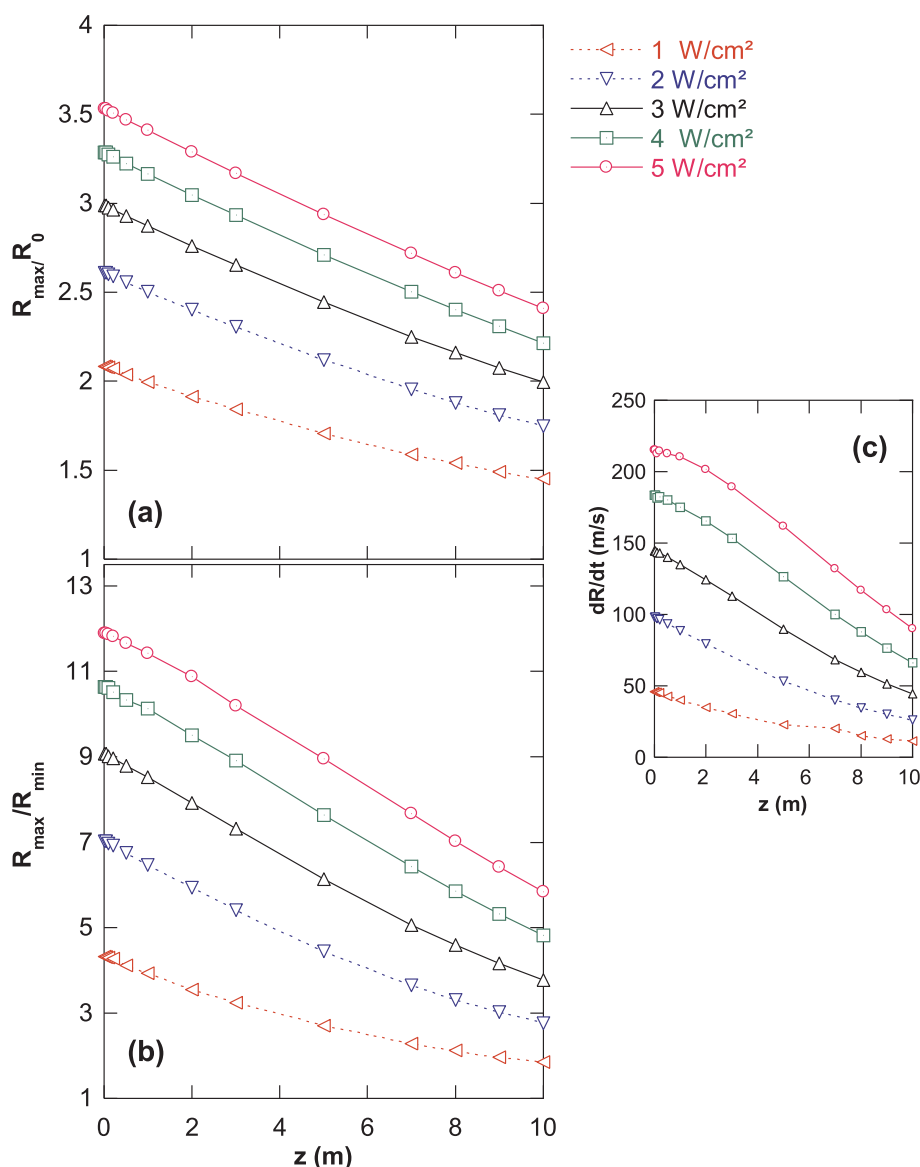


Fig. 9. Maximum bubble-expansion and compression ratios, (a) and (b) respectively, as well as the maximum speed of bubble collapse (c) as function of bubble depth, for the same conditions of Fig. 7.

has been extensively investigated. The most reported results agreed that the ultrasonic efficiency decreased with increasing frequency in the interval of 300–1000 kHz and many papers reported the existence of an optimum frequency of ~ 300 kHz. The frequency of ultrasound has a significant impact on the critical size of the bubble (resonance size), the minimum radius as well as the duration of the bubble collapse [40,85]. Decreasing frequency leads to increasing $R_{\max}$ and decreasing $R_{\min}$ and this resulted in higher expansion and subsequent higher compression of the bubbles, as shown in Fig. 6(a)–(b). For that reason, higher strength of implosion could be generated at lower frequencies, which is confirmed by the higher bubble wall velocity as indicated in Fig. 6(c). From Fig. 6(a)–(c), it was noticed that this scenario was conserved for all depths. Subsequently, higher bubble temperature and pressure were predicted at lower frequencies (Fig. 4(a)–(b)). However, the attenuation of ultrasound intensity with depth played an important role on the effect of frequency, as stated above.

3.4. Depth effect-dependence of acoustic intensity

To appraise the influence of acoustic intensity on the effect of depth

on $T_{\max}$ and $p_{\max}$ attained in the bubble at the strong collapse, numerical simulations of bubble oscillation have been performed at 1000 kHz and various $I_{n,0}$ (1–5 W/cm²), with and without considering ultrasound attenuation, for different depths (0–10 m). Fig. 7 shows the obtained results when the attenuation of the sonic wave with depth was taken into account. Higher maximum bubble temperature and pressure were recorded with increasing acoustic intensity, with the conservation of the overall decrease of both parameters with respect to depth (Fig. 7(a)–(b)). The impact of acoustic intensity on losses in $T_{\max}$ and $p_{\max}$ with depth were made in Fig. 7(c) and (d). As clearly seen, the reduction in both cavitation parameters is sensitive to the variation of acoustic intensity. The slopes of $T_{\max}$ and $p_{\max}$ losses-curves declined with increasing acoustic intensity. At $z = 2$ m, $T_{\max}$ decreased by 20% at 1 W/cm², 12% at 3 W/cm² and 5.8% at 5 W/cm², and the corresponding reduction in $p_{\max}$ were 38.6% at 1 W/cm², 23.9% at 3 W/cm² and 10.57% at 5 W/cm². When z increased to 10 m, drops in $T_{\max}$ and $p_{\max}$ declined from 63.7% and 88% for 1 W/cm² to 61.7% and 88% for 3 W/cm² and 50.3% and 79.4% for 5 W/cm².

The contributions of attenuation event in the overall decrease of $T_{\max}$ and $p_{\max}$ versus depth were presented in Fig. 8 for the same

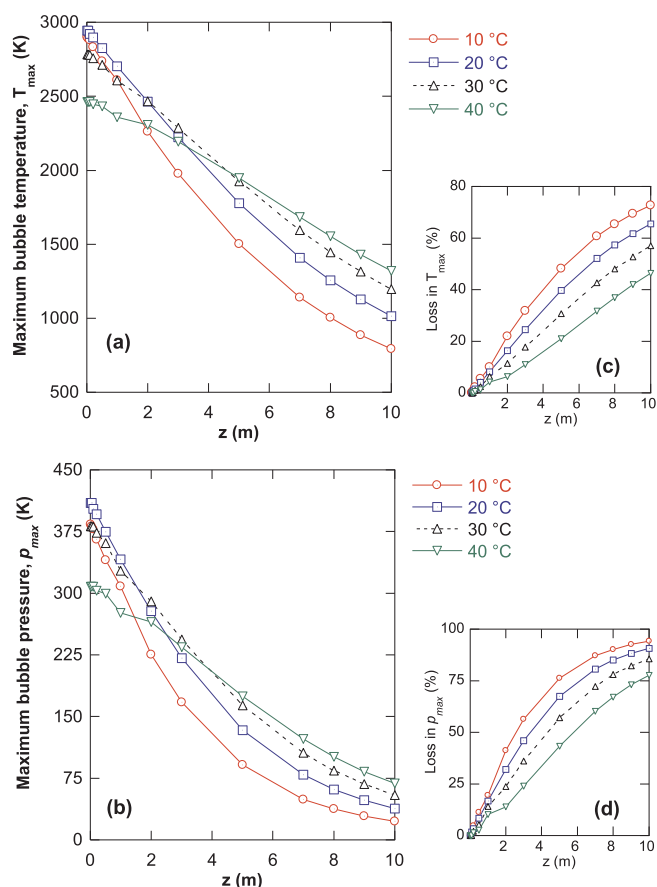


Fig. 10. Maximum temperature (a) and pressure (b) reached inside the bubble as function of depth for various liquid temperatures (simulation conditions – frequency: 1000 kHz, acoustic intensity: 2 W/cm², liquid temperature: 10–40 °C, external static pressure: 1 atm). Figures (c) and (d) depict the corresponding reduction (%) in the maximum bubble temperature and pressure, respectively, as function of depth for the various studied liquid temperatures.

conditions of Fig. 7. Excepting the curve at 1 W/cm² in Fig. 8, contribution curves increased near linearly with depth for all acoustic intensities and the gap between curves is relatively narrow. Gaps of about only 5% in contribution curves for temperature and ~8% in contribution curves for pressure were observed. However, in all cases, the role of attenuation is very considerable, i.e. ~37% for temperature and 69% for pressure. Additionally, it seems that 2 W/cm² is the acoustic intensity at which ultrasound attenuation has relatively the highest impacts on the overall reductive effect of depth toward T_{max} and p_{max} . Nevertheless, throughout z , the effect of rising acoustic intensity is much lower than that observed for frequency (Fig. 5).

As reported early [36,78], increasing acoustic intensity leads to increasing the amplitude of the acoustic pressure driving the bubble P_A , i.e. $P_A = (2I_0\rho_l c)^{1/2}$. Therefore, higher expansion and compression ratios could be generated at higher acoustic intensities (Fig. 9(a) and (b)), and this resulted in huge increase of the bubble wall velocity at the collapse, as numerically demonstrated in Fig. 9(c). Consequently, bubbles compress strongly at higher ultrasound intensity, yielding the occurrence of higher temperature and pressures therein (Fig. 7(a) and (b)). This situation was maintained for all depths z in water, with the conservation of the overall effect of deepening on T_{max} and p_{max} . Lee and Choi [86] provided a significant experimental analysis on the effect of intensity on sonoluminescence and bubble dynamics in water samples. They found that the intensity of sonoluminescence and chemiluminescence from luminol solution not only increased, but becomes much extended in the vertical sense of the sample volume when the ultrasonic power increases up to 10 W. This means that bubbles

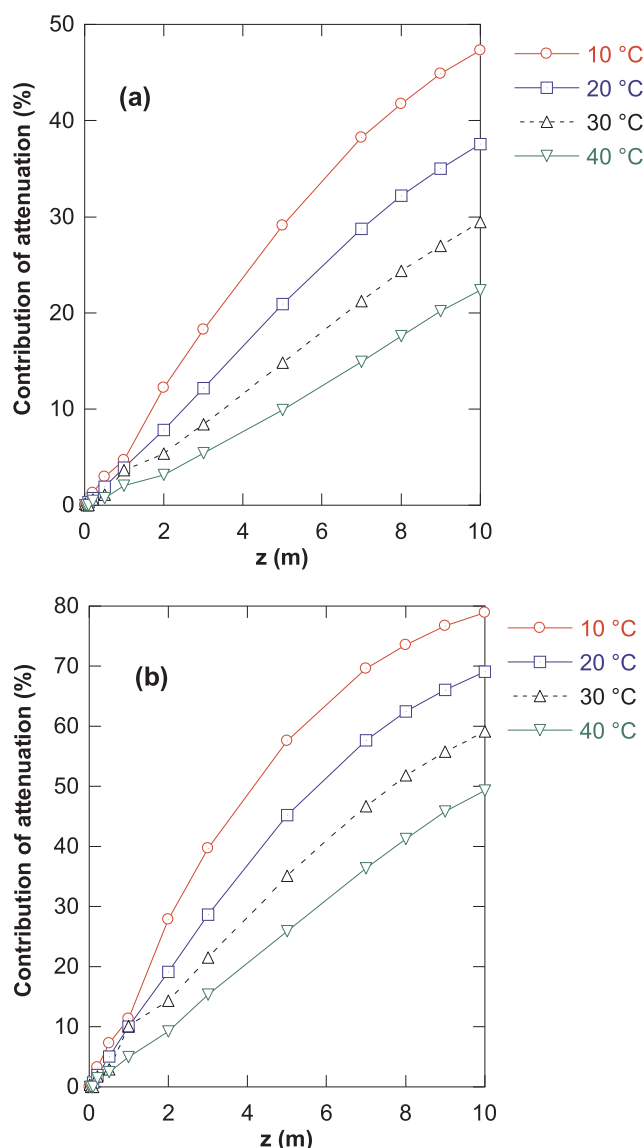


Fig. 11. Contribution of ultrasound wave attenuation in the overall reductive effect of depth toward the maximum bubble temperature (a) and pressure (b) reached inside the bubble at the collapse, for the same condition of Fig. 10.

situating in deepening, which are inactive at lower powers, could be active and emit light at stronger acoustic intensity as they will receive sufficient acoustic energy for grow and collapse inertially, generating higher temperature and pressure within them. This analysis is in good agreement with our computation results which reflects an increase of the lower internal temperature and pressure of bubbles situating at higher depth, i.e. $z = 10$ m, with increasing acoustic intensity. Note that sonoluminescence intensity is directly proportional to the peak of temperature reached in the bubble at the end of the collapse, T_{max} [87,88]. Kanthale et al. [83] also studied sonoluminescence and sonochemistry, production of H₂O₂, during water sonication at various frequencies in the range of 213–1000 kHz. They found that increasing intensity results in higher light intensity and higher sonochemical efficiency, for all investigated frequencies. Rooze et al. [89] examined the effect of rising acoustic intensity on the oxidation efficacy of KI solution at different saturation gases and found that the sonochemical efficiency increased with increasing intensity of the sound wave. Additionally, the sonolytic degradation of pollutants under different frequencies revealed higher degradation rates when operating at higher acoustic intensities [78,90,91]. All these experimental observations,

even if they are carried out in laboratory scale reactors of low solution heights, are supported by the numerical results of Fig. 8.

3.5. Depth effect-dependence of liquid temperature

The depth effect-dependence of liquid temperature was treated in similar manner as those of frequency and acoustic intensity. Fig. 10 shows the obtained influence of bulk liquid temperature in the range of 20–40 °C on the maximum bubble temperature and pressure reached at the collapse during the oscillation at 1000 kHz and $I_{n,0} = 2 \text{ W/cm}^2$ for various depths (0–10 m). As seen, the effect of depth on $T_{\max}$ and $p_{\max}$ is strongly dependent on liquid temperature. For lower depths ($z < 2 \text{ m}$), a clear optimum liquid temperature of 20 °C was observed. As z goes beyond, $T_{\max}$ and $p_{\max}$ curves at 10 and 20 °C diminished hardly and those at 30 and 40 °C traverse them yielding new order in which 30 °C becomes the optimum liquid temperature for z between 2 and 4 m and then the curve at 40 °C overlaps for all $z > 5 \text{ m}$.

Fig. 11 shows the contribution of the attenuation of the sound wave in the overall effect of depth toward the maximum bubble temperature and pressure. Since it affected considerably the attenuation of the acoustic intensity at high frequency (Fig. 1(b)), liquid temperature participates with higher portions in the overall reduction in $T_{\max}$ and $p_{\max}$ with depth. It was noticed from Fig. 11 that the percentages of contribution increased with deepening and the lower the temperature was, the higher were the proportions of contribution. At $z = 10 \text{ m}$, attenuation process participates with 47.3% at 10 °C, 37.5% at 20 °C and 16.7% at 40 °C in $T_{\max}$ diminution and with 78.9% at 10 °C, 69% at 20 °C and 49.3% at 40 °C diminution in $p_{\max}$.

The simulation results revealed that increasing liquid temperature has an immaterial effect on the compression ratio of the bubble [48] but it slightly increased the expansion ratio. The tendency observed in Fig. 10 may, therefore, be interpreted as follow: the term $T_{\infty}(R_{\max}/R_{\min})^{3(\gamma-1)}$ of $T_{\max}$ depends on the value of liquid temperature T_{∞} as well as γ of the gas–vapor mixture in the bubble, given as $\gamma = \sum_{k=1}^K \gamma_k \gamma_k$ where γ_k is the mole fraction of the species k (water vapor and air) at time corresponding to $R = R_{\max}$ and γ_k is the ratio of specific heat capacities of the species k . Increasing liquid temperature is known to rise the bubble–water vapor content through rising the vapor pressure of the liquid [38]. Thus, the overall value of γ decreases with liquid heating. At $z = 0 \text{ m}$, as T_{∞} increases γ decreases. The concurrence between these two factors lead to the observed optimum, 20 °C, on $T_{\max}$ and $p_{\max}$. As z advances, the optimum temperature displaced to higher values mainly due to the action of the attenuation event. As illustrated in Fig. 1(b), the acoustic intensity at each $z \neq 0$ decreased with higher slope at 10 °C (-0.108 W/cm^3) than 30 and 40 °C (-0.065 and -0.052 W/cm^3 , respectively). Under such situation, the valuable effect of lower γ at lower temperatures (i.e. 10 °C) could be inhibited by the simultaneous higher attenuation of the sound intensity at higher depth and, vice versa, the relatively lower attenuation process at higher temperatures (30 and 40 °C) could recompense the decrement of γ at these temperatures.

Experiential studies relating the liquid temperature effect on depth (volume sample) during sonication are very scarce. Thus, any qualitative confrontation to support our computation results is not possible.

4. Conclusions

In this study, the effect of depth (z) on acoustic cavitation was investigated through analyzing the maximum temperature ($T_{\max}$) and pressure ($p_{\max}$) reached inside bubbles at the collapse for different depths in the interval 0–10 m. The computations have been carried out for various parameters including frequency (140–1000 kHz), acoustic intensity ($1\text{--}5 \text{ W/cm}^2$) and liquid temperature (10–40 °C). It was found that $T_{\max}$ and $p_{\max}$ decreased significantly with increasing depth and, under certain conditions, losses up to 70% in $T_{\max}$ and 90% in $p_{\max}$ may be achieved at $z = 10 \text{ m}$, in which the attenuation of the ultrasound wave contributed with up to 47% and 79% in the overall reductive

effect of depth toward $T_{\max}$ and $p_{\max}$, respectively. Additionally, depth-effect on $T_{\max}$ and $p_{\max}$ was strongly operating parameters-dependent. Stronger losses in $T_{\max}$ and $p_{\max}$ with depth and best contributions of ultrasound attenuation in this event were recorded at higher frequency (1000 kHz), lower bulk liquid temperature (10 °C) and an acoustic intensity at the source of 2 W/cm^2 . For better understanding the subject, the results of this work will be completed in the future by estimating the effect of depth on the chemical aspect of the bubble. Nevertheless, the results presented herein may be helping tools for comprehending the role of depth when designing large-scale sonoreactors.

References

- [1] K.S. Suslick, Y. Didenko, M.M. Fang, T. Hyeon, K.J. Kolbeck, W.B. McNamara, M.M. Mdleleni, M. Wong, Acoustic cavitation and its chemical consequences, *Philos. Trans. R. Soc.* 357 (1999) 335–353, <http://dx.doi.org/10.1098/rsta.1999.0330>.
- [2] D. Dalecki, Biological effects of microbubble-based ultrasound contrast agents, *Contrast Media Ultrason.* (2005) 77–85.
- [3] D. Krefting, R. Mettin, W. Lauterborn, High-speed observation of acoustic cavitation erosion in multibubble systems, *Ultrason. Sonochem.* 11 (2004) 119–123, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultrsonch.2004.01.006>.
- [4] N. Saadah, M. Yusof, B. Babgi, M. Aksu, J. Madhavan, M. Ashokkumar, Physical and chemical effects of qcoustic cavitation in selected ultrasonic cleaning applications, *Ultrason. Sonochem.* 29 (2015) 568–576, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultrsonch.2015.06.013>.
- [5] C. Pétrier, The use of power ultrasound for water treatment, in: J.A. Gallego-Juarez, K. Graff (Eds.), *Power Ultrason. Appl. High-Intensity Ultrasound*, Elsevier, Cambridge, 2015, pp. 939–963.
- [6] D. Chen, Applications of ultrasound in water and wastewater treatment, in: D. Chen, S.K. Sharma, A. Mudhoo (Eds.), *Handb. Appl. Ultrasound Sonochemistry Sustain.* second ed., Taylor & Francis Group, 2012, pp. 373–405.
- [7] B.M. Teo, F. Grieser, Applications of ultrasound to polymer synthesis, in: D. Chen, S.K. Sharma, A. Mudhoo (Eds.), *Handb. Appl. Ultrasound Sonochemistry Sustain.* second ed., Taylor & Francis Group, 2012, pp. 475–500.
- [8] K. Okitsu, M. Ashokkumar, F. Grieser, Sonochemical synthesis of gold nanoparticles: effects of ultrasound frequency, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 20673–20675, <http://dx.doi.org/10.1021/jp0549374>.
- [9] J.H. Bang, K.S. Suslick, Applications of ultrasound to the synthesis of nanos- tructured materials, *Adv. Mater.* 22 (2010) 1039–1059, <http://dx.doi.org/10.1002/adma.200904093>.
- [10] F. Chemat, M.K. Zill-E-Huma Khan, Applications of ultrasound in food technology: processing, preservation and extraction, *Ultrason. Sonochem.* 18 (2011) 813–835, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultrsonch.2010.11.023>.
- [11] S. Kentish, H. Feng, Applications of power ultrasound in food processing, *Annu. Rev. Food Sci. Technol.* 5 (2014) 263–284, <http://dx.doi.org/10.1146/annurev-food-030212-182537>.
- [12] D. Dalecki, Mechanical bioeffects of ultrasound, *Annu. Rev. Biomed. Eng.* 6 (2004) 229–248, <http://dx.doi.org/10.1146/annurev.bioeng.6.040803.140126>.
- [13] D. Dalecki, D.C. Hocking, Advancing ultrasound technologies for tissue engineering, in: M. Ashokkumar (Ed.), *Handb. Ultrason. Sonochemistry*, Springer Science + Business Media, Singapore, 2015, pp. 1–26, <http://dx.doi.org/10.1007/978-981-287-470-2>.
- [14] K. Yasui, Fundamentals of acoustic cavitation and sonochemistry, in: Pankaj, M. Ashokkumar (Eds.), *Theor. Exp. Sonochemistry Invol. Inorg. Syst. Springer Science+Business Media*, New York, 2011, pp. 1–29.
- [15] K.S. Suslick, Y. Didenko, M.M. Fang, T. Hyeon, K.J. Kolbeck, W.B. McNamara III, M.M. Mdleleni, M. Wong, Acoustic cavitation and its consequences, *Philos. Trans. R. Soc. A* 357 (1999) 335–353, <http://dx.doi.org/10.1098/rsta.1999.0330>.
- [16] K.S. Suslick, D.J. Flannigan, Inside a collapsing bubble: sonoluminescence and the conditions during cavitation, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 59 (2008) 659–683, <http://dx.doi.org/10.1146/annurev.physchem.59.032607.093739>.
- [17] K. Makino, M. Mossoba, P. Riesz, Chemical effects of ultrasound on aqueous solutions. Evidence for OH an H free radicals by spin trapping, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 3537–3539, <http://dx.doi.org/10.1021/j100231a020>.
- [18] M.A. Margulis, Sonoluminescence and sonochemical reactions in cavitation fields. A review, *Ultrasonics* 23 (1985) 157–169, [http://dx.doi.org/10.1016/0041-624X\(85\)90024-1](http://dx.doi.org/10.1016/0041-624X(85)90024-1).
- [19] K. Yasui, T. Tuziuti, J. Lee, T. Kozuka, A. Towata, Y. Iida, The range of ambient react for an active bubble in sonoluminescence and sonochemical reactions, *J. Chem. Phys.* 128 (2008) 184705, <http://dx.doi.org/10.1063/1.2919119>.
- [20] K. Yasui, T. Tuziuti, Y. Iida, Dependence of the characteristics of bubbles on types of sonochemical reactors, *Ultrason. Sonochem.* 12 (2005) 43–51, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultrsonch.2004.06.003>.
- [21] I. Akhatov, U. Parlitz, W. Lauterborn, Pattern formation in acoustic cavitation, *J. Acoust. Soc. Am.* 96 (1994) 3627–3635.
- [22] W. Lauterborn, T. Kurz, R. Mettin, C.D. Ohl, Experimental and theoretical bubble dynamics, in: I. Prigogine, S.A. Rice (Eds.), *Adv. Chem. Phys. John Wiley & Sons, Inc.*, 1999.
- [23] Y. Asakura, T. Nishida, T. Matsuoka, S. Koda, Effects of ultrasonic frequency and liquid height on sonochemical efficiency of large-scale sonochemical reactors, *Ultrason. Sonochem.* 15 (2008) 244–250, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultrsonch.2008.06.003>.

- 2007.03.012.
- [24] Y. Son, M. Lim, I.B. Park, J. Kim, Analysis of the ultrasonic cavitation energy in a pilot-scale sonoreactor, *Jpn. J. Appl. Phys.* 47 (2008) 4119–4122, <http://dx.doi.org/10.1143/JJAP.47.4119>.
 - [25] Y. Son, M. Lim, M. Ashokkumar, J. Kim, Geometric optimization of sonoreactors for the enhancement of sonochemical activity, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 4096–4103, <http://dx.doi.org/10.1021/jp110319y>.
 - [26] Y.G. Adewuyi, Sonochemistry: environmental science and engineering applications, *Ind. Eng. Chem. Res.* 40 (2001) 4681–4715, <http://dx.doi.org/10.1021/ie010096l>.
 - [27] P.R. Gogate, A.B. Pandit, A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions, *Adv. Environ. Res.* 8 (2004) 501–551, [http://dx.doi.org/10.1016/S1093-0191\(03\)00032-7](http://dx.doi.org/10.1016/S1093-0191(03)00032-7).
 - [28] R.J. Wood, J. Lee, M.J. Bussemaker, A parametric review of sonochemistry: control and augmentation of sonochemical activity in aqueous solutions, *Ultrason. Sonochem.* 38 (2017) 351–370, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ulsonch.2017.03.030>.
 - [29] P.R. Gogate, S. Mujumdar, A.B. Pandit, Large-scale sonochemical reactors for process intensification: design and experimental validation, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 78 (2003) 685–693, <http://dx.doi.org/10.1002/jctb.697>.
 - [30] L.C. Lynnworth, Industrial applications of ultrasound – a review II. Measurements, tests, and process control using low-intensity ultrasound, *IEEE Trans. Sonics Ultrason.* 22 (1975) 71–101, <http://dx.doi.org/10.1109/T-SU.1975.30781>.
 - [31] V.S. Moholkar, S.P. Sable, A.B. Pandit, Mapping the cavitation intensity in an ultrasonic bath using the acoustic emission, *AIChE J.* 46 (2000) 684–694, <http://dx.doi.org/10.1002/aic.690460404>.
 - [32] Y. Kojima, S. Koda, H. Nomura, Effects of sample volume and frequency on ultrasonic power in solutions on sonication, *Jpn. J. Appl. Phys.* 37 (1998) 2992–2995, <http://dx.doi.org/10.1143/JJAP.37.2992>.
 - [33] V. Renaudin, N. Gondrexon, P. Boldo, C. Pétier, A. Bernis, Y. Gonthier, Method for determining the chemically active zones in a high-frequency ultrasonic reactor, *Ultrason. Sonochem.* 1 (1994) 3–7, [http://dx.doi.org/10.1016/1350-4177\(94\)90002-7](http://dx.doi.org/10.1016/1350-4177(94)90002-7).
 - [34] S. Merouani, O. Hamdaoui, F. Saoudi, M. Chiha, Influence of experimental parameters on sonochemistry dosimetries: KI oxidation, Fricke reaction and H₂O₂ production, *J. Hazard. Mater.* 178 (2010) 1007–1014, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.02.039>.
 - [35] T. Tuziuti, K. Yasui, J. Lee, T. Kozuka, A. Towata, Y. Iida, Mechanism of enhancement of sonochemical-reaction efficiency by pulsed ultrasound, *J. Phys. Chem. A* 112 (2008) 4875–4878, <http://dx.doi.org/10.1021/jp802640x>.
 - [36] K. Yasui, T. Tuziuti, T. Kozuka, A. Towata, Y. Iida, Relationship between the bubble temperature and main oxidant created inside an air bubble under ultrasound, *J. Chem. Phys.* 127 (2007) 154502, <http://dx.doi.org/10.1063/1.2790420>.
 - [37] K. Yasui, T. Tuziuti, Y. Iida, H. Mitome, Theoretical study of the ambient-pressure dependence of sonochemical reactions, *J. Chem. Phys.* 119 (2003) 346, <http://dx.doi.org/10.1063/1.1576375>.
 - [38] S. Merouani, O. Hamdaoui, Z. Boutamine, Y. Rezgui, M. Guemini, Experimental and numerical investigation of the effect of liquid temperature on the sonolytic degradation of some organic dyes in water, *Ultrason. Sonochem.* 28 (2016) 382–392, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ulsonch.2015.08.015>.
 - [39] S. Merouani, H. Ferkous, O. Hamdaoui, Y. Rezgui, M. Guemini, New interpretation of the effects of argon-saturating gas toward sonochemical reactions, *Ultrason. Sonochem.* 23 (2015) 37–45, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ulsonch.2014.09.009>.
 - [40] S. Merouani, O. Hamdaoui, Y. Rezgui, M. Guemini, Sensitivity of free radicals production in acoustically driven bubble to the ultrasonic frequency and nature of dissolved gases, *Ultrason. Sonochem.* 22 (2014) 41–50, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ulsonch.2014.07.011>.
 - [41] S. Merouani, O. Hamdaoui, Y. Rezgui, M. Guemini, Energy analysis during acoustic bubble oscillations: relationship between bubble energy and sonochemical parameters, *Ultrasonics* 54 (2014) 227–232, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultras.2013.04.014>.
 - [42] 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, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ulsonch.2012.10.015>.
 - [43] S. Merouani, O. Hamdaoui, The size of active bubbles for the production of hydrogen in sonochemical reaction field, *Ultrason. Sonochem.* 32 (2016) 320–327, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ulsonch.2016.03.026>.
 - [44] S. Merouani, H. Ferkous, O. Hamdaoui, Y. Rezgui, M. Guemini, A method for predicting the number of active bubbles in sonochemical reactors, *Ultrason. Sonochem.* 22 (2014) 51–58, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ulsonch.2014.07.015>.
 - [45] T. Sivasankar, V.S. Moholkar, Physical insight into the sonochemical degradation of 2,4-dichlorophenol, *Environ. Technol.* 31 (2010) 1483–1494, <http://dx.doi.org/10.1080/09593331003777136>.
 - [46] T. Sivasankar, V.S. Moholkar, Physical insights into the sonochemical degradation of recalcitrant organic pollutants with cavitation bubble dynamics, *Ultrason. Sonochem.* 16 (2009) 769–781, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ulsonch.2009.02.009>.
 - [47] R. Patidar, S. Khanna, V.S. Moholkar, Physical features of ultrasound assisted enzymatic degradation of recalcitrant organic pollutants, *Ultrason. Sonochem.* 19 (2012) 104–118, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ulsonch.2011.06.005>.
 - [48] 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.* 41 (2015) 881–897, <http://dx.doi.org/10.1007/s11644-013-1240-y>.
 - [49] L.A. Crum, The polytropic exponent of gas contained within air bubbles, doi: 0001-4966/83/010116-05\$00.80, *J. Acoust. Soc. Am.* 73 (1983) 116–120.
 - [50] J.B. Keller, M. Miksis, Bubble oscillations of large amplitude, doi: 0001-4966/80/080628-06\$00.80, *J. Acoust. Soc. Am.* 68 (1980) 628–633.
 - [51] A.J. Colussi, L.K. Weavers, M.R. Hoffmann, A. Linda, K. Weavers, M.R. Hoffmann, A.J. Colussi, L.K. Weavers, M.R. Hoffmann, Chemical bubble dynamics and quantitative sonochemistry, *J. Phys. Chem. A* 102 (1998) 6927–6934, <http://dx.doi.org/10.1021/jp980930t>.
 - [52] Y. Hao, A. Prosperetti, The dynamics of vapor bubbles in acoustic pressure fields, *Phys. Fluids* 11 (1999) 2008–2019, <http://dx.doi.org/10.1063/1.870064>.
 - [53] P.R. Gogate, A.B. Pandit, Engineering design method for cavitation reactors: I. Sonochemical reactors, *AIChE J.* 46 (2000) 372–379, <http://dx.doi.org/10.1002/aic.690460215>.
 - [54] K. Yasui, Effect of non-equilibrium evaporation and condensation on bubble dynamics near the sonoluminescence threshold, *Ultrasonics* 36 (1998) 575–580, [http://dx.doi.org/10.1016/S0041-624X\(97\)00107-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0041-624X(97)00107-8).
 - [55] B.D. Storey, A.J. Szeri, A reduced model of cavitation physics for use in sonochemistry, *Proc. R. Soc. London A* 457 (2001) 1685–1700, <http://dx.doi.org/10.1098/rspa.2001.0784>.
 - [56] V. Kamath, A. Prosperetti, F.N. Egolfopoulos, A theoretical study of sonoluminescence, *J. Acoust. Soc. Am.* 94 (1993) 248–260.
 - [57] K. Yasui, Alternative model of single bubble sonoluminescence, *Phys. Rev. E* 56 (1997) 6750–6760, <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevE.56.054304>.
 - [58] 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, <http://dx.doi.org/10.1017/S0022112080002662>.
 - [59] W. Wagner, H.-J. Kretzschmar, International Steam Tables: Properties of Water and Steam Based on the Industrial Formulation IAPWSIF97, second ed., Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, Berlin, 2008.
 - [60] C.F. Beaton, G.F. Hewitt, Physical Property Data for the Design Engineer, Hemisphere Publishing Corporation, New York, 1989.
 - [61] X. Lurton, Underwater acoustic wave propagation, An Introd. to Underw. Acoust. Principles Appl. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, New York, 2010.
 - [62] V.S. Sutkar, P.R. Gogate, Design aspects of sonochemical reactors: techniques for understanding cavitation activity distribution and effect of operating parameters, *Chem. Eng. J.* 155 (2009) 26–36, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2009.07.021>.
 - [63] M.A. Ainslie, J.G. McColl, A simplified formula for viscous and chemical absorption in sea water, *J. Acoust. Soc. Am.* 103 (1998) 1671–1672, <http://dx.doi.org/10.1121/1.421258>.
 - [64] P. Laugier, G. Haïat, Introduction to the physics of ultrasound, in: P. Laugier, G. Haïat (Eds.), *Bone Quant. Ultrasound*, Springer, Netherlands, Dordrecht, 2011, pp. 29–45 doi: 10.1007/978-94-007-0017-8_2.
 - [65] R.E. Francois, G.R. Garrison, Sound absorption based on ocean measurements: Part I: pure water and magnesium sulfate contributions, *J. Acoust. Soc. Am.* 72 (1982) 896–907, <http://dx.doi.org/10.1121/1.388170>.
 - [66] R.E. Francois, G.R. Garrison, Sound absorption based on ocean measurements. Part II: boric acid contribution and equation for total absorption, *J. Acoust. Soc. Am.* 72 (1982) 1879–1890, <http://dx.doi.org/10.1121/1.388673>.
 - [67] I. Tudela, V. Sáez, M.D. Esclapez, M.I. Díez-García, P. Bonete, J. González-García, Simulation of the spatial distribution of the acoustic pressure in sonochemical reactors with numerical methods: a review, *Ultrason. Sonochem.* 21 (2014) 909–919, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ulsonch.2013.11.012>.
 - [68] V.S. Sutkar, P.R. Gogate, L. Csoka, Theoretical prediction of cavitation activity distribution in sonochemical reactors, *Chem. Eng. J.* 158 (2010) 290–295, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2010.01.049>.
 - [69] H. Dogan, V. Popov, Numerical simulation of the nonlinear ultrasonic pressure wave propagation in a cavitating bubbly liquid inside a sonochemical reactor, *Ultrason. Sonochem.* 30 (2016) 87–97, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ulsonch.2015.11.011>.
 - [70] C. Vanhille, C. Campos-Pozuelo, Numerical simulations of three-dimensional nonlinear acoustic waves in bubbly liquids, *Ultrason. Sonochem.* 20 (2013) 963–969, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ulsonch.2012.11.009>.
 - [71] K. Yasui, T. Tuziuti, M. Sivakumar, Y. Iida, Theoretical study of single-bubble sonochemistry, *J. Chem. Phys.* 122 (2005) 224706, <http://dx.doi.org/10.1063/1.1925607>.
 - [72] N.P. Vichare, P. Senthikumar, V.S. Moholkar, P.R. Gogate, A.B. Pandit, Energy analysis in acoustic cavitation, *Ind. Eng. Chem. Res.* 39 (2000) 1480–1486, <http://dx.doi.org/10.1021/ie9906159>.
 - [73] L. Stricker, A. Prosperetti, D. Lohse, Validation of an approximate model for the thermal behavior in acoustically driven bubbles, *J. Acoust. Soc. Am.* 130 (2011) 3243–3251, <http://dx.doi.org/10.1121/1.3626132>.
 - [74] A. Brothier, F. Grieser, M. Ashokkumar, Effect of power and frequency on bubble-size distributions in acoustic cavitation, *Phys. Rev. Lett.* 102 (2009) 1–4, <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.102.084302>.
 - [75] L. Kondic, C. Yuan, C. Chan, Ambient pressure and single-bubble sonoluminescence, *Phys. Rev. E* 57 (1998) 32–35.
 - [76] M. Dan, J. Cheeke, L. Kondic, Dependence of single-bubble sonoluminescence on ambient pressure, *Ultrasonics* 38 (2000) 566–569, [http://dx.doi.org/10.1016/S0041-624X\(99\)00196-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0041-624X(99)00196-1).
 - [77] S. De La Rochebrochard, J. Suptil, J.F. Blais, E. Naffrechoux, Sonochemical efficiency dependence on liquid height and frequency in an improved sonochemical reactor, *Ultrason. Sonochem.* 19 (2012) 280–285, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ulsonch.2011.07.009>.
 - [78] H. Ferkous, S. Merouani, O. Hamdaoui, Y. Rezgui, M. Guemini, Comprehensive experimental and numerical investigations of the effect of frequency and acoustic intensity on the sonolytic degradation of naphthol blue black in water, *Ultrason. Sonochem.* 26 (2015) 30–39, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ulsonch.2015.02.004>.
 - [79] K. Yasui, Influence of ultrasonic frequency on multibubble sonoluminescence, *J.*

- Acoust. Soc. Am. 112 (2002) 1405–1413, <http://dx.doi.org/10.1121/1.1502898>.
- [80] 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, <http://dx.doi.org/10.1021/ja0566432>.
- [81] J. Lee, M. Ashokkumar, K. Yasui, T. Tuziuti, T. Kozuka, A. Towata, Y. Iida, Development and optimization of acoustic bubble structures at high frequencies, *Ultrason. Sonochem.* 18 (2011) 92–98, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2010.03.004>.
- [82] M.A. Beckett, I. Hua, Impact of ultrasonic frequency on aqueous sonoluminescence and sonochemistry, *J. Phys. Chem. A* 105 (2001) 3796–3802, <http://dx.doi.org/10.1021/jp003226x>.
- [83] P. Kanthale, M. Ashokkumar, F. Grieser, Sonoluminescence, sonochemistry (H₂O₂ yield) and bubble dynamics : frequency and power effects, *Ultrason. Sonochem.* 15 (2008) 143–150, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2007.03.003>.
- [84] J. Lee, M. Ashokkumar, S.E. Kentish, Influence of mixing and ultrasound frequency on antisolvent crystallisation of sodium chloride, *Ultrason. Sonochem.* 21 (2014) 60–68, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2013.07.005>.
- [85] S. Merouani, O. Hamdaoui, Computational and experimental sonochemistry, *Process Eng. J.* 1 (2017) 10–18.
- [86] H.B. Lee, P.K. Choi, Acoustic power dependences of sonoluminescence and bubble dynamics, *Ultrason. Sonochem.* 21 (2014) 2037–2043, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2014.02.008>.
- [87] M. Ashokkumar, F. Grieser, A comparison between multibubble sonoluminescence intensity and the temperature within cavitation bubbles, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 5326–5327, <http://dx.doi.org/10.1021/ja050804k>.
- [88] M. Ashokkumar, The characterization of acoustic cavitation bubbles – an overview, *Ultrason. Sonochem.* 18 (2011) 864–872, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2010.11.016>.
- [89] J. Rooze, E.V. Rebrov, J.C. Schouten, J.T.F. Keurentjes, Effect of resonance frequency, power input, and saturation gas type on the oxidation efficiency of an ultrasound horn, *Ultrason. Sonochem.* 18 (2011) 209–215, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2010.05.007>.
- [90] 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, *Ultrason. Sonochem.* 15 (2008) 605–611, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2007.07.003>.
- [91] E. Joyce, A. Al-Hashimi, T.J. Mason, Assessing the effect of different ultrasonic frequencies on bacterial viability using flow cytometry, *J. Appl. Microbiol.* 110 (2011) 862–870, <http://dx.doi.org/10.1111/j.1365-2672.2011.04923.x>.



Liquid depth effect on the acoustic generation of hydroxyl radical for large scale sonochemical reactors

Nassim Kerabchi^a, Slimane Merouani^{a,b,*}, Oualid Hamdaoui^a

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

^b Department of Chemical Engineering, Faculty of Process Engineering, University of Constantine 3, 25000 Constantine, Algeria

ARTICLE INFO

Keywords:

Sonochemical activity
Depth
Wave attenuation
Big-scale sonoreactors
Bubble temperature
Chemical bubble yield

ABSTRACT

Liquid depth (z) is one of the most critical factors that influence the sonochemical activity, particularly for large-scale sonoreactors. This factor is one of the missing links between lab-scale sonoreactors and industrial-scale sonoreactors. Herein, computer simulations of depth effect ($z = 0\text{--}8\text{ m}$) on the acoustic generation of free radicals were conducted at various parameters of frequency (355–1000 kHz), acoustic intensity at the source ($I_{a,0} = 1\text{--}5\text{ W/cm}^2$) and bulk liquid temperature (10–40 °C). The computations were made with and without taking into account the attenuation of the ultrasound wave to concretize the influence of this event on the overall impact of depth toward the chemical activity of imploding cavities. The production of free radicals at the collapse was found to be diminished with increasing depth up to 8 m. The ultrasound wave attenuation contributed substantially in the overall reductive event, particularly at higher z and frequency and lower intensity and liquid temperature. The overall reductive effect of depth was strongly operating conditions-dependent. It was more pronounced at higher frequency (1000 kHz) and lower acoustic intensity (1 W/cm²) and bulk liquid temperature (10 °C). Depending on cavitation conditions, the attenuation of the sound wave may suppress completely the production of free radicals at small depths. All these findings were interpreted and discussed through comparison with results of previous experimental observations. In conclusion, the present computation study may furnish important data for understanding cavitation process in big-scale sonoreactors, in which attenuation of the sound wave with depth could inhibit significantly the intensity of the sonochemical process.

1. Introduction

Sonochemical techniques utilize ultrasound to produce an oxidative/reductive environment via acoustic cavitation, which is the formation and subsequent collapse of microbubbles from acoustical wave-induced compression/rarefaction [1]. Sonochemistry has been involved in the field of water treatment as a promising advanced oxidation process [2]. The microbubbles can be either stable, oscillating about their average or equilibrium size for many acoustic cycles or inertial ‘also called transient’ when they grow to a certain size in one or less than one acoustic cycle and violently collapse during the compression part of the wave [3]. Sonochemistry arises mainly from inertial cavitation [4]. The near-adiabatic collapse of these bubbles leads to local transient high temperatures ($\sim 5000\text{ K}$) and pressures ($\sim 1000\text{ atm}$), resulting in the generation of highly reactive species including hydroxyl ($\cdot\text{OH}$), hydrogen ($\text{H}\cdot$), and hydroperoxyl ($\text{HO}_2\cdot$) radicals and hydrogen peroxide [5–7]. The mechanism underlying the formation of these species started from the pyrolysis of water vapor and other gases and

their subsequent reactions inside the bubble at the strong collapse [8]. Depending on the volatility of substrates, radicals may react inside the bubble, at the bubble-solution interface or escape to the liquid phase and serve as oxidants. In water free of solutes, the primarily radicals of water sonolysis most recombine to yield H_2O_2 . The inertial collapse of acoustic bubbles may, under certain conditions, be accompanied by flash of light (sonoluminescence) emitted at the last stage of bubble collapse [9,10].

A number of factors can influence on cavitation efficiency. The dissolved gas, ultrasonic power and frequency and temperature of the bulk solution are all important factors that control the sonochemical activity (radicals’ production) and sonoluminescence [11]. The frequency of ultrasound has a significant impact on the critical size of the bubble (resonance size), which decreases as ultrasound frequency increases and the lower frequency ultrasound would produce more violent collapse leading to higher localized temperatures and pressures in the bubble [12]. A gas with high polytropic index ($\gamma = c_p/c_v$) and low thermal conductivity converts more energy upon collapse and gives a

* Corresponding author at: Department of Chemical Engineering, Faculty of Process Engineering, University of Constantine 3, 25000 Constantine, Algeria.
E-mail address: s.merouani@yahoo.fr (S. Merouani).

Nomenclature

c	speed of sound in the liquid medium (m/s)
f	frequency of ultrasonic wave (Hz)
I_n	acoustic intensity of ultrasonic irradiation (W/m^2)
$I_{n,0}$	acoustic intensity at $z = 0$ m (W/m^2)
p	pressure inside a bubble (Pa)
p_{max}	maximum pressure inside a bubble (Pa)
p_∞	ambient static pressure (Pa)
P_A	amplitude of the acoustic pressure (Pa)
P_v	vapor pressure of water (Pa)
P_{g0}	initial gas pressure (Pa)
R	radius of the bubble (m)
R_{max}	maximum radius of the bubble (m)

R_0	ambient bubble radius (m)
t	time (s)
T	temperature inside a bubble (K)
T_{max}	maximum temperature inside a bubble (K)
T_∞	bulk liquid temperature (K)
y_{H2O}	mole fraction of water vapor trapped at the collapse
z	depth (m)

Greek letters

γ	specific heat ratio (c_p/c_v) of the gas mixture
σ	surface tension of liquid water (N/m)
ρ	density of liquid water (kg/m^3)
λ	gas thermal conductivity ($\text{W/m}^2 \text{ K}$)

greater sonochemical effect than one with low polytropic index [13]. Increasing acoustic power between the cavitation threshold and a maximum power, above which the sound wave was attenuated, increases the cavitation event [14]. The resonance radius, the bubble temperature and the chemical bubble yield are much higher at higher powers [15]. On the other hand, the temperature increase showed an adverse impact on the intensity of cavitation [16], which would be lower at higher temperature due the endothermic dissociation of water vapor trapped at higher quantity inside the bubble when the bulk liquid temperature is relatively higher [17].

A lot of studies, conducted in lab-scale sonoreactors, have demonstrated the effectiveness of ultrasound for the oxidation of organics, destruction of pathogenic organisms, and treatment of water and wastewater either as a sole means of treatment or in combination with other oxidation processes such as ozonation, UV irradiation and photocatalysis [18,19]. Despite recent advances in sonochemistry, the application of this treatment-technology to large-scale processes remains poorly investigated. Some researches pointed out that application of industrial-scale sonoreactors has been very limited because the available information is mainly about lab-scale sonoreactors and it would be highly unlikely to use this information for the design and operation of large-scale sonoreactors [20–22]. There is a need to improve our understanding of the extent of sonochemical reactions resulting from ultrasonic irradiation as a function of process and operating parameters in industrial-scale ultrasonic reactors. The characteristics of the sound wave propagation in big structures differ from those in small reactors. The sound wave attenuation by absorption is a fundamental factor that affects the efficiency of sono-processing when operating in large-volume sonoreactors. It is of interest to understand the characteristic of the sound field because it governs the acoustic cavitation process.

Son et al. [23] who recently studied the characteristics of the ultrasound field (i.e. type of waves ‘traveling or standing waves’, cavitation field and efficiency) at various liquid heights in pilot-scale sonochemical reactor suggested that characteristics of the depth/irradiation distance should be included as one of the environmental factors as it is one of the missing links between lab-scale sonoreactors and industrial large-scale sonoreactors. Several studies showed that liquid height in sonoreactors could significantly affect the cavitation process and small changes in liquid height result in noticeable differences of sonochemical efficiency [24–28]. Most experiments on this subject have been conducted in lab-scale and have revealed that the sonochemical efficiency decreased with an increase in the liquid height.

A number of theoretical analyses have been recently made to understand the mechanisms of free radical generation from acoustic cavitation. In particular, Yasui et al. [29,30] and others [31–34] have stated the effect of parameters such as frequency, power, dissolved gases and temperature on single bubble sonochemistry. They also made emphasis on same characteristics of the multibubble field, such as the size and the number of active bubbles [10,35–37]. Despite the

significance of these studies none of them have, however, given consideration to the factor of liquid depth. When applying sonochemical treatment at big-scale, the liquid depth may affect significantly the sono-processing efficiency. Depth may affect simultaneously the absolute pressure ($p_0 = p_\infty + \rho gz$) and the ultrasound wave intensity at each point of the liquid. Even if the effect of rising external static pressure p_∞ above 1 atm, as means for rising p_0 , has already been investigated by Yasui et al. [30] and Merouani et al. [38], this could not represent the absolute effect of depth as depth-induced attenuation of the wave intensity was not included in their models.

In this work, we attempt to analyze the effect of depth on single bubble sonochemistry taking into account, for the first time, its attenuating impact on the intensity of the ultrasound wave. Computer simulations of bubble oscillation and reactions occulting therein have been carried out for different depths, in the interval 0–8 m, at various parameters of frequency (355–1000 kHz), acoustic intensity (1–5 W/cm^2) and liquid temperature (10–40 °C). The model takes into account the liquid compressibility, the medium-surface tension and viscosity, depth as well as the attenuation of the acoustic intensity with the traveling depth. The contribution of ultrasound wave attenuation in the overall effect of depth has been appreciated for different conditions.

2. Model and computational method

This study was given for an air-saturated water. The radial dynamics of single acoustic bubble was associated with chemical kinetics occurring therein at the strong collapse. Even if the model is partially described elsewhere [31,37], the involvement of depth and attenuation of the sound wave requires us to redraft it herein. Simulations of the bubble dynamics parameters (temperature, pressure, water vapor content, etc.) as well as the chemical bubble yield were conducted with and without taking into account the attenuation of the ultrasound wave, to appreciate the role of this involved parameter on the overall effect of depth.

2.1. Bubble dynamics model

The physical situation of the model is that of a gas and vapor filled spherical bubble isolated in an infinite, compressible and viscous liquid 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 [16,39]. The radial dynamics of the bubble was described by a good model furnished by the Keller-Miksis equation (Eq. (1)) [40], with the assumption that the bubble expansion is isothermal and its compression is adiabatic [16,41]:

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

in this equation dots denote time derivatives (d/dt), c is the speed of

Table 1

Reaction scheme adopted for an imploding air bubble in water [30,31,73]. 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}). For some of the backward reactions, the constants were not found. These backward reactions are ignored.

N°	Reaction	A_f	b_f	E_{af}	A_r	b_r	E_{ar}
1.	$\text{H}_2\text{O} + \text{M} \leftrightarrow \text{H}^\cdot + \text{OH}^\cdot + \text{M}$	1.912×10^{23}	-1.83	1.185×10^5	2.2×10^{22}	-2.0	0.0
2.	$\text{O}_2 + \text{M} \leftrightarrow \text{O} + \text{O} + \text{M}$	4.515×10^{17}	-0.64	1.189×10^5	6.165×10^{15}	-0.5	0.0
3.	$\text{OH}^\cdot + \text{M} \leftrightarrow \text{O} + \text{H}^\cdot + \text{M}$	9.88×10^{17}	-0.74	1.021×10^5	4.714×10^{18}	-1.0	0.0
4.	$\text{H}^\cdot + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{O} + \text{OH}^\cdot$	1.915×10^{14}	0.0	1.644×10^4	5.481×10^{11}	0.39	-2.93×10^2
5.	$\text{H}^\cdot + \text{O}_2 + \text{M} \leftrightarrow \text{HO}_2^\cdot + \text{M}$	1.475×10^{12}	0.6	0.0	3.09×10^{12}	0.53	4.887×10^4
6.	$\text{O} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{OH}^\cdot + \text{OH}^\cdot$	2.97×10^6	2.02	1.34×10^4	1.465×10^5	2.11	-2.904×10^3
7.	$\text{HO}_2^\cdot + \text{H}^\cdot \leftrightarrow \text{H}_2 + \text{O}_2$	1.66×10^{13}	0.0	8.23×10^2	3.164×10^{12}	0.35	5.551×10^4
8.	$\text{HO}_2^\cdot + \text{H}^\cdot \leftrightarrow \text{OH}^\cdot + \text{OH}^\cdot$	7.079×10^{13}	0.0	2.95×10^2	2.027×10^{10}	0.72	3.684×10^4
9.	$\text{HO}_2^\cdot + \text{O} \leftrightarrow \text{OH}^\cdot + \text{O}_2$	3.25×10^{13}	0.0	0.0	3.252×10^{12}	0.33	5.328×10^4
10.	$\text{HO}_2^\cdot + \text{OH}^\cdot \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	2.89×10^{13}	0.0	-4.97×10^2	5.861×10^{13}	0.24	6.908×10^4
11.	$\text{H}_2 + \text{M} \leftrightarrow \text{H}^\cdot + \text{H}^\cdot + \text{M}$	4.577×10^{19}	-1.4	1.044×10^5	1.146×10^{20}	-1.68	8.2×10^2
12.	$\text{O} + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{H}^\cdot + \text{OH}^\cdot$	3.82×10^{12}	0.0	7.948×10^3	2.667×10^4	2.65	4.88×10^3
13.	$\text{OH}^\cdot + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{H}^\cdot + \text{H}_2\text{O}$	2.16×10^8	1.52	3.45×10^3	2.298×10^9	1.40	1.832×10^4
14.	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{HO}_2^\cdot + \text{HO}_2^\cdot$	4.634×10^{16}	-0.35	5.067×10^4	4.2×10^{14}	0.0	1.198×10^4
15.	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{M} \leftrightarrow \text{OH}^\cdot + \text{OH}^\cdot + \text{M}$	2.951×10^{14}	0.0	4.843×10^4	1.0×10^{14}	-0.37	0.0
16.	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}^\cdot \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{OH}^\cdot$	2.410×10^{13}	0.0	3.97×10^3	1.269×10^8	1.31	7.141×10^4
17.	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}^\cdot \leftrightarrow \text{H}_2 + \text{HO}_2^\cdot$	6.025×10^{13}	0.0	7.95×10^3	1.041×10^{11}	0.70	2.395×10^4
18.	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O} \leftrightarrow \text{OH}^\cdot + \text{HO}_2^\cdot$	9.550×10^6	2.0	3.97×10^3	8.66×10^3	2.68	1.856×10^4
19.	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH}^\cdot \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2^\cdot$	1.0×10^{12}	0.0	0.0	1.838×10^{10}	0.59	3.089×10^4
20.	$\text{O}_2 + \text{O} + \text{M} \leftrightarrow \text{O}_3 + \text{M}$	4.1×10^{12}	0.0	-2.114×10^3	2.48×10^{14}	0.0	2.286×10^4
21.	$\text{OH} + \text{O}_2 + \text{M} \leftrightarrow \text{O}_3 + \text{H}$	4.4×10^7	1.44	7.72×10^4	2.3×10^{11}	0.75	0.0
22.	$\text{O}_3 + \text{H} \leftrightarrow \text{HO}_2 + \text{O}$	4.1×10^{12}	0.0	-2.114×10^3	—	—	—
23.	$\text{O}_3 + \text{O} \leftrightarrow \text{O}_2 + \text{O}_2$	5.2×10^{12}	0.0	4.18×10^3	—	—	—
24.	$\text{O}_3 + \text{OH} \leftrightarrow \text{O}_2 + \text{HO}_2$	7.8×10^7	0.0	1.92×10^3	—	—	—
25.	$\text{O}_3 + \text{HO}_2 \leftrightarrow \text{O}_2 + \text{O}_2 + \text{OH}$	1.0×10^{11}	0.0	2.82×10^3	—	—	—
26.	$\text{N}_2 + \text{M} \leftrightarrow \text{N} + \text{N} + \text{M}$	3.7×10^{21}	-1.6	2.264×10^5	3.0×10^{14}	0.0	-1.0×10^3
27.	$\text{N}_2 + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{O}$	6.3×10^{13}	0.0	1.104×10^5	1.0×10^{14}	0.0	2.82×10^4
28.	$\text{N}_2\text{O} + \text{H} \leftrightarrow \text{N}_2 + \text{OH}$	6.7×10^{13}	0.0	1.52×10^4	2.5×10^{12}	0.0	7.8×10^4
29.	$\text{NO}_2 + \text{M} \leftrightarrow \text{O} + \text{NO} + \text{M}$	1.1×10^{16}	0.0	6.6×10^4	1.1×10^{15}	0.0	-1.88×10^3
30.	$\text{O}_2 + \text{N} \leftrightarrow \text{O} + \text{NO}$	6.4×10^9	1.0	6.3×10^3	1.5×10^9	1.0	3.9×10^4
31.	$\text{NO}_2 + \text{H} \leftrightarrow \text{OH} + \text{NO}$	3.5×10^{14}	0.0	1.48×10^3	2.0×10^{11}	0.5	3.1×10^4
32.	$\text{NO} + \text{HO}_2 \leftrightarrow \text{OH} + \text{NO}_2$	3.0×10^{12}	0.5	2.4×10^3	1.0×10^{11}	0.5	1.2×10^4
33.	$\text{N}_2\text{O} + \text{O} \leftrightarrow \text{NO} + \text{NO}$	1.0×10^{14}	0.0	2.82×10^4	1.30×10^{12}	0.0	6.420×10^4
34.	$\text{N}_2\text{O} + \text{M} \leftrightarrow \text{N}_2 + \text{O} + \text{M}$	5.0×10^{14}	0.0	5.8×10^4	1.40×10^{12}	0.0	2.08×10^4
35.	$\text{O} + \text{N}_2 \leftrightarrow \text{NO} + \text{N}$	7.60×10^{13}	0.0	7.60×10^4	1.60×10^{13}	0.0	0.00
36.	$\text{O} + \text{NO}_2 \leftrightarrow \text{O}_2 + \text{NO}$	1.0×10^{13}	0.0	6.0×10^2	1.70×10^{12}	0.0	4.680×10^4
37.	$\text{N} + \text{OH} \leftrightarrow \text{H} + \text{NO}$	4.5×10^{13}	0.0	0.00	1.70×10^{14}	0.0	4.90×10^4
38.	$\text{N} + \text{O}_3 \leftrightarrow \text{NO} + \text{O}_2$	1.2×10^{12}	0.5	2.40×10^3	—	—	—
39.	$\text{NO} + \text{NO}_3 \leftrightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}_2$	4.1×10^{14}	0.0	9.62×10^2	3.90×10^{11}	0.0	2.400×10^4
40.	$\text{NO} + \text{M} \leftrightarrow \text{N} + \text{O} + \text{M}$	4.0×10^{20}	-1.5	1.51×10^5	6.40×10^{16}	-0.5	0.00
41.	$\text{OH} + \text{NO} + \text{M} \leftrightarrow \text{HNO}_2 + \text{M}$	8.0×10^{15}	0.0	-1.0×10^3	5.10×10^{17}	-1.0	5.000×10^4
42.	$\text{OH} + \text{HNO}_2 \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_2$	1.5×10^{12}	0.0	5.60×10^1	8.40×10^{11}	0.0	4.227×10^4
43.	$\text{HNO}_2 + \text{O} \leftrightarrow \text{OH} + \text{NO}_2$	6.0×10^{11}	0.0	4.0×10^3	—	—	—
44.	$\text{HNO}_2 + \text{H} \leftrightarrow \text{H}_2 + \text{NO}_2$	4.9×10^{11}	0.5	3.00×10^3	2.40×10^{13}	0.0	2.90×10^4
45.	$\text{O} + \text{HNO}_2 \leftrightarrow \text{HNO} + \text{O}_2$	3.0×10^{12}	0.0	1.60×10^4	—	—	—
46.	$\text{OH} + \text{NO}_2 + \text{M} \leftrightarrow \text{HNO}_3 + \text{M}$	5.0×10^{17}	0.0	0.0	1.6×10^{15}	0.0	3.08×10^4
47.	$\text{HNO}_3 + \text{O} \leftrightarrow \text{OH} + \text{NO}_3$	6.0×10^{11}	0.0	8.0×10^3	—	—	—
48.	$\text{O} + \text{HNO}_3 \leftrightarrow \text{O}_2 + \text{HNO}_2$	6.0×10^{12}	0.0	1.6×10^4	—	—	—
49.	$\text{HNO} + \text{M} \leftrightarrow \text{H} + \text{NO} + \text{M}$	3.0×10^{16}	0.0	4.9×10^4	5.4×10^{15}	0.0	-3.0×10^2
50.	$\text{NO}_2 + \text{O} + \text{M} \leftrightarrow \text{NO}_3 + \text{M}$	1.1×10^{19}	0.0	0.0	2.5×10^9	0.0	0.0
51.	$\text{NO}_3 + \text{H} \leftrightarrow \text{OH} + \text{NO}_2$	3.5×10^{14}	0.0	1.5×10^3	—	—	—
52.	$\text{HNO} + \text{O} \leftrightarrow \text{OH} + \text{NO}$	4.9×10^{11}	0.5	2.0×10^3	—	—	—
53.	$\text{NO}_2 + \text{N} \leftrightarrow \text{NO} + \text{NO}$	6.3×10^{14}	0.0	0.0	9.0×10^9	0.5	7.839×10^4
54.	$\text{NO}_2 + \text{N} \leftrightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{O}$	4.7×10^{12}	0.0	0.0	—	—	—
55.	$\text{NO}_2 + \text{N} \leftrightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$	1.1×10^{12}	0.0	0.0	—	—	—
56.	$\text{NO}_2 + \text{N} \leftrightarrow \text{N}_2 + 2\text{O}$	1.4×10^{12}	0.0	0.0	—	—	—
57.	$\text{NO} + \text{NO} + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}_2$	1.2×10^9	0.0	-1.06×10^3	2.00×10^{12}	0.0	2.70×10^4
58.	$\text{NO}_3 + \text{NO}_3 \leftrightarrow 2\text{NO}_2 + \text{O}_2$	6.1×10^{12}	0.0	6.0×10^3	—	—	—
59.	$\text{HNO} + \text{H} \leftrightarrow \text{H}_2 + \text{NO}$	4.8×10^{12}	0.0	0.0	1.4×10^{13}	0.0	5.526×10^4
60.	$\text{HNO} + \text{OH} \leftrightarrow \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	6.3×10^{13}	0.0	0.0	2.40×10^6	0.0	5.0×10^3
61.	$\text{HNO}_3 + \text{OH} \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_3$	8.0×10^{10}	0.0	0.0	1.40×10^{-2}	0.0	-2.237×10^4
62.	$\text{NH}_3 + \text{M} \leftrightarrow \text{H} + \text{NH}_2$	9.2×10^{15}	0.0	8.48×10^4	—	—	—
63.	$\text{NH}_3 + \text{H} \leftrightarrow \text{H}_2 + \text{NH}_2$	1.0×10^{12}	0.0	6.28×10^3	—	—	—
64.	$\text{NH}_3 + \text{O} \leftrightarrow \text{NH}_2 + \text{OH}$	1.5×10^{12}	0.0	6.04×10^3	—	—	—
65.	$\text{NH}_3 + \text{OH} \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_2$	2.0×10^{13}	0.0	3.006×10^3	—	—	—
66.	$\text{NH}_2 + \text{OH} \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NH}$	3.0×10^{10}	0.679	1.3×10^3	—	—	—
67.	$\text{NH}_2 + \text{NH}_2 \leftrightarrow \text{NH}_3 + \text{NH}$	4.0×10^{10}	0.0	5.60×10^3	—	—	—
68.	$\text{N}_2\text{H}_4 + \text{H} \leftrightarrow \text{H}_2 + \text{N}_2\text{H}_3$	1.3×10^{13}	0.0	5.520	—	—	—
69.	$\text{N}_2\text{H}_4 + \text{M} \leftrightarrow \text{NH}_2 + \text{NH}_2 + \text{M}$	4.0×10^{15}	0.0	4.12×10^4	1.0×10^{16}	0.0	0.0
70.	$\text{N}_2\text{H}_4 + \text{O} \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2\text{H}_3$	7.1×10^{13}	0.0	1.20×10^3	—	—	—
71.	$\text{N}_2\text{H}_4 + \text{NH}_2 \leftrightarrow \text{NH}_3 + \text{N}_2\text{H}_3$	1.0×10^{13}	0.0	5.6×10^3	3.3×10^6	0.0	0.0
72.	$\text{N}_2\text{O}_4 + \text{M} \leftrightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}_2 + \text{M}$	1.8×10^{17}	0.0	1.11×10^4	1.7×10^{13}	0.0	1.72×10^3
73.	$\text{N}_2\text{O}_5 + \text{M} \leftrightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}_3 + \text{M}$	1.3×10^{19}	0.0	1.944×10^4	2.0×10^{17}	0.0	-9.62×10^2

sound in the liquid, ρ_L is the density of the liquid, $P(t)$ denotes the sum of the absolute pressure (p_0) 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 $P(t)$ of the form [42,43]:

$$P(t) = p_0 - P_A \sin(2\pi ft) \quad (3)$$

where p_0 is the absolute 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 $P_A = (2I_a \rho_L c)^{1/2}$. The absolute pressure p_0 changes with the bubble depth (z) as

$$p_0 = p_\infty + \rho g z \quad (4)$$

where p_∞ is the ambient static pressure (1 atm) and g is the gravitational acceleration (9.8 m/s²). 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).

The assumption of isothermal expansion and adiabatic compression of the bubble, which is widely accepted since the lifetime of an oscillation at high frequency is relatively short with a very rapidly occurring collapse event, was already pointed out by several detailed models, as those of Yasui et al. [44]. 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. Storey and Szeri [45] have demonstrated that the inclusion of mass transfer (condensation and evaporation of water vapor at the bubble wall) on the bubble dynamics has practically no effect on the maximum bubble temperature attained in the bubble at the collapse when the compression ratio of the bubble (R_{max}/R_{min}) is less than 20 (R_{max} is the maximum radius of the bubble and R_{min} is the minimum bubble radius at the collapse). This level of R_{max}/R_{min} was never attained in the present numerical study (note that R_{max}/R_{min} may exceeds 20 when frequencies are less than 100 kHz). For verifying the effect of neglecting mass and heat transfer at the bubble wall, a simple quantitative comparison between our model and Yasui's model [10] that includes the neglected parameters have been carried out elsewhere [46] on the basis of the range of ambient radius for the production of the oxidants. At 1000 kHz, Yasui et al. reported a range of 0.1–3 μm [10]. For the same conditions, we have calculated a range of ~ 0.3 –3.8 μm [46] with our model that neglects mass and heat transfer. The conclusion was that our results agree with the results of Yasui et al. [10] and the slightly observed difference is due to the different nature of bubbles: sonoluminescing bubble (SL) in Yasui's study and sonochemically active bubble in our study (the range of ambient radius for SL bubble is smaller than that of sonochemically active bubble [10]). This simple comparison showed that the range of ambient bubble radius for the production of the oxidants is nearly the same with and without including non-equilibrium phase change of water vapor at the bubble wall, which supports the results of Storey and Szeri [45] concerning the non-significant of the non-equilibrium phase change of water vapor and also the chemistry inside a bubble on the maximum bubble temperature when the bubble compression ratio (R_{max}/R_{min}) is less than 20.

In the present study, the pressure and temperature inside the bubble at any instant during collapsing phase of the bubble can be calculated from the bubble size as

$$p = p_{min} \left(\frac{R_{max}}{R} \right)^{3\gamma} \quad (5)$$

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

where $p_{min} = \left[P_v + P_{g0} \left(\frac{R_0}{R_{max}} \right)^3 \right]$ is the minimum pressure inside the bubble, obtained at $R = R_{max}$, P_v is the water vapor pressure, $P_{g0} = p_0 + \frac{2\sigma}{R_0} - P_v$ 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 and γ is the ratio of specific heats capacities (c_p/c_v) of the water vapor and gas mixture. The fraction of water vapor trapped inside the bubble at the collapse is given as $y_{H_2O} = P_v/p_{min}$.

2.2. Chemical kinetics model

In air-saturated water, the bubble is initially composed of air and water vapor. A kinetics mechanism consisting in 73 reversible chemical reactions (Table 1) involving H_2O , O_2 , N_2 , $\cdot\text{OH}$, $\text{H}\cdot$, O , $\text{HO}_2\cdot$, H_2 , H_2O_2 , O_3 , N_2 , N , NO , NO_2 , NO_3 , HNO_2 , HNO_3 , N_2O , HNO , NH , NH_2 , NH_3 , N_2H_2 , N_2H_3 , N_2H_4 , N_2O_4 and N_2O_5 species was taken into account for studying combustion-reactions inside the bubble at the strong collapse. Rate expressions consider elementary reversible reactions involving k chemical species, which can be represented in the general form as

$$\sum_{k=1}^K \nu'_{ki} X_k \leftrightarrow \sum_{k=1}^K \nu''_{ki} X_k \quad (7)$$

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 $\dot{w}_k$ the k th species can be written as a summation of the rate of the variables for all reactions involving the k th species:

$$\dot{w}_k = \frac{1}{V} \frac{dn_k}{dt} = \sum_{i=1}^I (\nu'_{ki} - \nu''_{ki}) r_i \quad (k = 1, \dots, K) \quad (8)$$

where n_k is the number of moles of the k th species and V is the volume of the bubble.

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

$$r_i = k_{fi} \prod_{k=1}^K [X_k]^{\nu'_{ki}} - k_{ri} \prod_{k=1}^K [X_k]^{\nu''_{ki}} \quad (9)$$

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 were given by Arrhenius formula:

$$k_{fi} = A_{fi} T^{b_{fi}} \exp \left(-\frac{E_{afi}}{R_g T} \right) \quad (10)$$

$$k_{ri} = A_{ri} T^{b_{ri}} \exp \left(-\frac{E_{ari}}{R_g T} \right) \quad (11)$$

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_{afi} (E_{ari}) is the activation energy. Arrhenius parameters of each reaction of the adopted scheme were given in Table 1.

2.3. Simulation procedure

The Keller equation (Eq. (1)) for the temporal variation of the bubble radius (R) is numerically integrated by the fourth-order Runge-Kutta method. The computational procedure for resolving this equation is available in Ref. [37]. The physical properties (saturated vapor pressure, density, surface tension, viscosity and sound velocity) required for the above equations were obtained from Ref. [38]. Note that increasing liquid pressure up to 2 atm (absolute liquid pressure reached

at $z = 10$ m) had an inconsiderable effect on the physical properties of water [47,48].

The simulation of the chemical reactions inside the bubble was detailed early [37]. Briefly, the application of Eq. (8) for all species (26 species) of the reaction scheme gives a system of 26 ordinary differential equations. For example, the application of Eq. (5) to the H_2O species gives:

$$w_k = \frac{1}{V} \frac{dn_{H_2O}}{dt} = -\{k_{f1}[H_2O][M] - k_{r1}[H^+][OH][M]\} - \{k_{f3}[H_2O][O] - k_{r3}[OH]^2\} - \{k_{f6}[H_2O][H] - k_{r6}[H_2][OH]\} - \{k_{f9}[H_2O][HO_2] - k_{r9}[H_2O_2][OH]\} \quad (12)$$

when V is the volume of the bubble and n_{H_2O} is the number of moles of H_2O .

Using the ideal gas law $PV = nRT$, Eq. (14) can be rewritten as

$$\frac{dn_{H_2O}}{dt} = -\frac{nRT}{P} \left\{ \{k_{f1}[H_2O][M] - k_{r1}[H^+][OH][M]\} + \{k_{f3}[H_2O][O] - k_{r3}[OH]^2\} - \{k_{f6}[H_2O][H] - k_{r6}[H_2][OH]\} + \{k_{f9}[H_2O][HO_2] - k_{r9}[H_2O_2][OH]\} \right\} \quad (13)$$

where n_t is number of mole of all species present in the bubble.

Thus, the composition of the bubble on all species expected to be present was determined at any temperature during the collapse period by solving the system of the ordinary differential equations obtained by Eq. (8), using finite difference method.

2.4. Attenuation of the ultrasound wave: Depth-dependence

When ultrasound travels through a medium, its intensity diminishes with depth [49]. In liquids, absorption of the sound wave through viscous and chemical effects are the major sources of acoustic wave attenuation [50]. The overall ultrasound attenuation is characterized by the following exponential decrease of the acoustic intensity I_n with the traveling depth z [51]:

$$I_n = I_{n,0} e^{-2\alpha z} \quad (14)$$

where $I_{n,0}$ is the acoustic intensity at $z = 0$ (surface of the liquid) and α is the absorption coefficient expressed in cm^{-1} . α is a quantity which depends on frequency f , liquid temperature T_∞ , pH, salinity S and depth (z) and is mostly calculated through the model of Francois and Garrison [52,53], which is established for seawater and includes several terms:

$$\alpha = A_1 P_1 \frac{f_1 f^2}{f_1^2 + f^2} + A_2 P_2 \frac{f_2 f^2}{f_2^2 + f^2} + A_3 P_3 f^2 \quad (15)$$

The first two terms of this formula shows the contribution of boric acid and magnesium sulfate and the third term corresponds to pure water viscosity. The relaxation frequencies f_i and the coefficients A_i and P_i are given as function of z , T_∞ , S and pH as

- The contribution of boric acid H_3BO_3 :

$$\begin{cases} A_1 = \frac{8.86}{c} 10^{(0.78pH-5)} \\ P_1 = 1 \\ f_1 = 2.8 \sqrt{\frac{S}{35}} 10^{\left(4 - \frac{1245}{T_\infty + 273}\right)} \\ c = 1412 + 3.21T_\infty + 1.19S + 0.0167z \end{cases}$$

- The contribution of magnesium sulfate $MgSO_4$:

$$\begin{cases} A_2 = 21.44 \frac{S}{c} (1 + 0.025T_\infty) \\ P_2 = 1 - 1.37 \times 10^{-4}z + 6.2 \times 10^{-9}z^2 \\ f_2 = \frac{8.17 \times 10^{\left(8 - \frac{1990}{T_\infty + 273}\right)}}{1 + 0.0018(S - 35)} \end{cases}$$

- The contribution of pure water viscosity:

$$\begin{cases} P_3 = 1 - 3.83 \times 10^{-5}z + 4.9 \times 10^{-10}z^2 \\ T < 20^\circ C \Rightarrow A_3 = 4.937 \times 10^{-4} - 2.59 \times 10^{-5}T_\infty + 9.11 \times 10^{-7}T_\infty^2 - 1.5 \times 10^{-8}T_\infty^3 \\ T > 20^\circ C \Rightarrow A_3 = 3.964 \times 10^{-4} - 1.146 \times 10^{-5}T_\infty + 1.45 \times 10^{-7}T_\infty^2 - 6.5 \times 10^{-10}T_\infty^3 \end{cases}$$

3. Results and discussion

3.1. Effect of depth on acoustic intensity attenuation

The computations of this study were performed for an isolated bubble, comprising both water vapor and air, trapped in pure water (salinity $S = 0$) upon an ultrasound wave at different frequencies (355, 515, 647 and 1000 kHz) where the liquid temperature was changed in the interval 10–40 °C. Thus, only the contribution of pure water viscosity is considered in the calculation of the absorption coefficient α as the two first terms of Eq. (15) are nulls ($f_1 = A_2 = 0$). Fig. 1(a) and (b) shows the effect of depth on the attenuation of the acoustic intensity ($I_{n,0} = 2$ W/cm²) for various frequencies and liquid temperatures. The acoustic intensity diminished linearly with increasing depth up to 8 m and slopes of curves increased with increasing frequency and decreasing temperature. However, the attenuation event was much pronounced at higher frequency (i.e. 1000 kHz, Fig. 1(a)) and lower temperature (i.e. 10 °C, Fig. 1(b)). Considerable losses of 5%, 10%, 16% and 33% at $z = 8$ m were obtained for, respectively, 355, 515, 647 and 1000 kHz at 20 °C (Fig. 1(a)). Accordingly, increasing liquid temperature from 20 to 40 °C resulted in significant attenuation of $I_{n,0}$ at 1000 kHz: 8% at $z = 5$ m and 12% at $z = 8$ m. All these statements are in concordance with those reported in the literature [52,53].

This primarily analysis revealed that ultrasound attenuation with depth may affects the collapse of bubbles and reactions occurred therein, specifically when operating at high frequencies and lower temperatures. Despite the numerous papers treating numerical acoustic cavitation in water [8,16,41–43,45,54,55], the effect of the wave attenuation with depth was never addressed previously. In this report, the impact of depth as well as its role in attenuating the sonic wave intensity on the dynamics and the chemical yield of an active bubble were investigated for a wide range of operating parameters.

3.2. Bubble dynamics and production of oxidants at various depths

Bubble oscillation at 1000 kHz of frequency and 2 W/cm² of

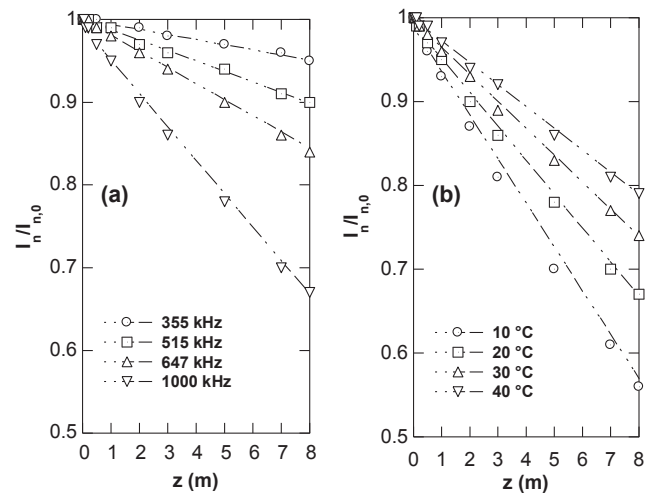


Fig. 1. Acoustic intensity attenuation in pure water as function of depth (z) for various frequencies (a) and diverse liquid temperatures (b) (conditions: (a): temperature: 20 °C and pH: 7, (b): frequency: 1000 kHz and pH: 7).

acoustic intensity at the source ($z = 0$ m) in an air-saturated water have been simulated for various depths (0–8 m) with and without taking the attenuation of the sound wave into account. In all conditions, the bubble expands from R_0 till reaching a maximum radius $R_{\max}$ and then collapses violently during the compression part of the sound wave (see typical evolution in Ref. [31]). Fig. 2(a) shows the progress of the bubble-expansion and compression ratios ($R_{\max}/R_0$ and $R_{\max}/R_{\min}$, respectively) as function of depth. This figure shows that both factors progressively diminished with increasing depth up to 8 m and drops were much pronounced when considering attenuation of the sound wave in the calculation. With increasing z , the pressure applied on the bubble (Eq. (4)) increased but the amplitude of the acoustic wave decreased as a result of the acoustic wave attenuation (Eq. (14)). Yasui et al. [10,29,30] and Merouani et al. [38,56,57] have extensively investigated separately the effect of external static pressure (p_{∞}) and the acoustic intensity on the bubble dynamics and the chemical bubble yield. The authors provided numerical evidence that increasing external static pressure (as means of increasing absolute pressure) acts qualitatively as decreasing acoustic intensity and yielded lower $R_{\max}$ with a progressive elevation of $R_{\min}$. The hydrostatic pressure and the acoustic intensity in the liquid decreased simultaneously with z increase, resulting in lower compression and expansion ratios. According to Fig. 2(a), attenuation of the sound wave contribute with 3% and 7% in the overall reduction of $R_{\max}/R_0$ and $R_{\max}/R_{\min}$, respectively, at $z = 2$ m and with 13% and 28%, respectively at $z = 8$ m. Correspondingly, the maximum bubble temperature ($T_{\max}$) and pressure ($p_{\max}$) reached in the bubble exposed analogue behaviors as that of $R_{\max}/R_{\min}$, as shown in Fig. 2(b). $T_{\max}$ and $p_{\max}$ descended from 2945 K and 409 atm at $z = 0$ m to 2463 K and 278 atm at $z = 2$ m and 1256 K and 61 atm at $z = 8$ m. The parallel values when ignoring attenuation are much higher: 2670 K and 344 atm at $z = 2$ m and 1850 K and 163 atm at $z = 8$ m. Thus, the maximum reductive effect of depth was obtained at $z = 8$ m and attenuation at this point contributed with maximum shares of 32.18% and 62.43% in the global weakening action of depth toward $T_{\max}$ and $p_{\max}$, respectively (attenuation contributions at $z = 2$ m are 7.8% and 19.16% in $T_{\max}$ and $p_{\max}$ drops, respectively).

Fig. 3(a) depicted production rates of the main oxidants created inside the bubble ($\cdot\text{OH}$, $\text{H}\cdot$, O , $\text{HO}_2\cdot$, H_2O_2 and O_3) at its maximum compression as function of depth for the same conditions of Fig. 2, where the attenuation of the sound wave was taken into account. It is seen that the chemical bubble yield on all oxidants immensely decreased with depth rise, particularly for $z > 1$ m. For all depths, the main free radical formed appreciably in the bubble is $\cdot\text{OH}$, followed by O atom and $\text{HO}_2\cdot$ radical whereas other species are formed at much lower rates. $\cdot\text{OH}$ is the primary oxidizing agent involved in sonochemistry and its formation during water sonolysis has already been confirmed by EPR-spin trapping technique [58,59] with 5,5-dimethyl-1-pyrroline-N-oxide (DMPO) as a probe compound. It is also considered as a one of the precursor of sonoluminescence [17,60]. From Fig. 3(a) it is noted that reductions of 3%, 6%, 11%, 25%, 47% and 94% in the production rate of hydroxyl radical (as compared with that at $z = 0$) were recorded at $z = 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1$ and 3 m, respectively, but 100% drops were obtained for all $z > 3$ m. Fig. 3(b) shows a comparison of $\cdot\text{OH}$ formation rate with respect to depth with and without considering the attenuation event. As seen, attenuation engenders much pronounced reduction in the yield of hydroxyl radical, particularly at higher z . Up to $z = 0.1$ m, the two curves of Fig. 3(b) are superimposed with no significant impact of depth on the production of $\cdot\text{OH}$. However, as compared with non-attenuating wave, attenuation results in 5.11% additional reduction in the production rate at $z = 0.2$ m, 13.01% at 0.5 m, 26.58% at 1 m, 79.32% at 3 m and 100% for all $z > 3$ m. The ratio of the production rate of $\cdot\text{OH}$ without attenuation to that with attenuation is depicted versus depth in the insert of Fig. 3(b). The vertical axis of this figure is in logarithmic scale. Attenuation induced 10^4 -fold reduction in the production rate of $\cdot\text{OH}$ at $z = 8$ m, 1.34×10^2 -fold at $z = 5$ m, 2.11-fold at $z = 2$ m and 1.15-fold at

$z = 0.5$ m. Thus, acoustic wave attenuation at higher depths plays an important role in the overall reductive effect of depth toward the production of free radicals. Overall, all above outcomes reflected that bubble implosion at higher depths is accompanied with lower sonochemical efficiency.

Several experimental reports have recently attempted to explore the effect of liquid high on the sonochemical and sonoluminescing efficiency in lab-scale sonoreactors. Asakura et al. [25] examined the effect of liquid height on the oxidation of KI and luminol solutions. Even though a non-uniform dependence of the sonochemical efficiency to the liquid height was obtained when using KI dosimetry, the photographs of chemiluminescence of luminol indicated that the active cavitation zone at high frequency ultrasound extended in the reactor volume and become more intensive near the surface of the aqueous solution at lower liquid heights. Kojima et al. [24] have studied the decomposition at 500 kHz and 1 MHz of 5-, 10-, 15-, 20-tetrakis (4-sulpho-tophenyl) porphyrin in solutions for liquid heights ranging from 20 to 70 mm and Renaudin et al. [26] have followed the intensity of chemiluminescence at 500 kHz for liquid heights ranging from 25 to 75 mm. The results of these two studies indicated that oxidation efficiency and luminescing

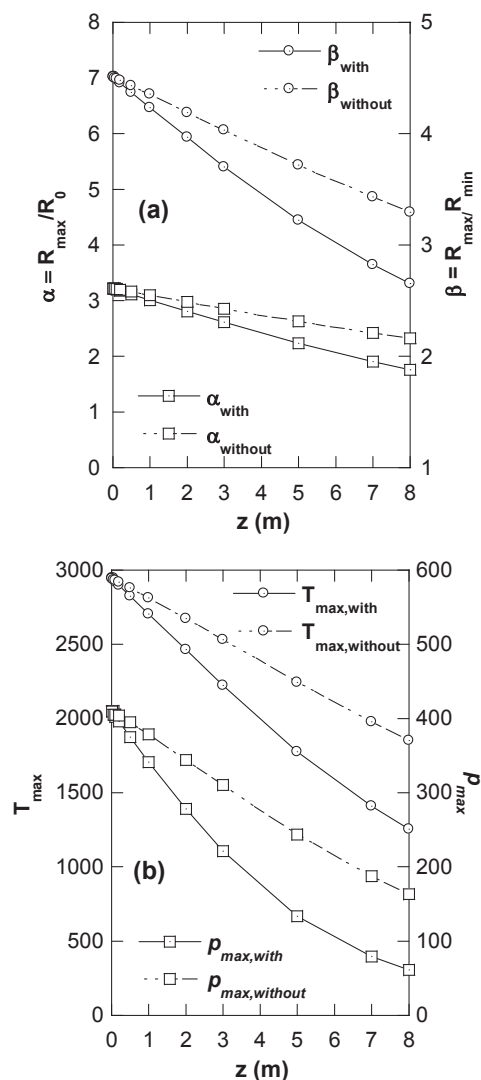


Fig. 2. Evolution as function of depth of: (a) the maximum expansion and compression ratios (α and β), with and without attenuation and (b) the corresponding maximum bubble temperature ($T_{\max}$) and pressure ($p_{\max}$) (simulation conditions – frequencies: 1000 kHz, initial bubble radius: $2 \mu\text{m}$ [69], acoustic intensity: 2 W/cm^2 , liquid temperature: 20°C , external static pressure: 1 atm).

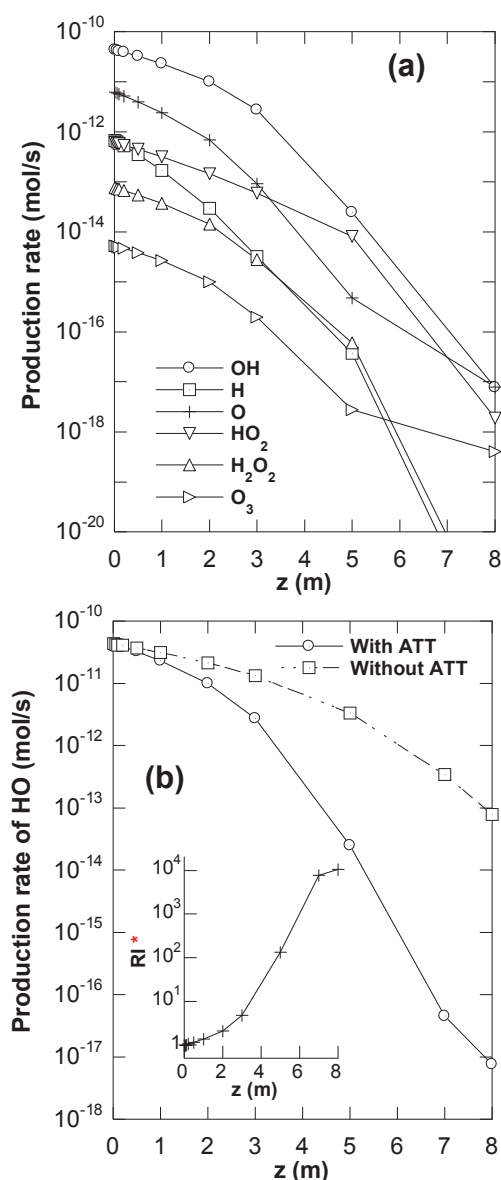


Fig. 3. Evolution as function of depth of: (a) the moles number of oxidants created at each $T_{\max}$ and $p_{\max}$ (with considering attenuation 'ATT') and (b) the number of mole of hydroxyl radical with and without considering attenuation, for the same conditions of Fig. 2. RI^* (reduction index) = ratio of OH yield (mole/s) without attenuation to that with attenuation.

intensities decreased with an increase in the liquid height. Tuziuti et al. [28] have studied the effect of liquid height (5–63.6 cm) on the pulsed sonochemical-reaction efficiency at 152 kHz. They reported that the sonochemical efficiency was significantly decreased with increasing liquid height. Merouani et al. [27] have investigated the effect of liquid height on the chemical efficiency of 300 kHz-laboratory scale reactor by using several dosimetries, i.e. KI oxidation, Fricke reaction and H_2O_2 production. All the obtained results indicated a significant decrease in the overall sonochemical yield with liquid height increase in the interval 2–14 cm. Therefore, it can be concluded that our numerical analysis explained, at least qualitatively, the most experimental reports on the effect of liquid height on many sonochemical processes.

3.3. Depth effect-dependence of acoustic intensity

Fig. 4(a) and (b) shows the production rate of hydroxyl radical as function of depth (0–8 m) at 1000 kHz and various $I_{n,0}$ (1–5 W/cm^2) for

both cases: with and without involving ultrasound attenuation. Fig. 4(b) is a zoom of Fig. 4(a) for $z = 0$ –3 m with a linear vertical axis. As seen, for all cases higher production rates were associated with higher acoustic intensity, with the conservation of the overall rate decrease with respect to depth. However, the effect of depth on the chemical bubble yield was strongly sensitive to the variation of acoustic intensity. The drops in production rates were more noticeable at higher depths and lower acoustic intensities, specifically when including attenuation of the sound wave in the calculations. The gaps between OH -production curves with and without attenuation decreased with decreasing depth and increasing acoustic intensity. Similar observation has been found for the maximum bubble temperature, as reported in Table 2.

Fig. 4(c) shows the impact of acoustic intensity on losses in the production rate of hydroxyl radical with depth when the acoustic attenuation event was accounted. For $I_{n,0} = 1 \text{ W}/\text{cm}^2$, the yield of OH declines with 6.6% at 0.05 m, 15% at 0.1 m, 80% at 0.5 m and 100% for all $z \geq 2$ m. These percentages become lesser with increasing intensity, i.e. 6.6% at 0.05 m, 5.5% at 0.1 m, 25.46% at 0.5 m and 100% for all $z \geq 5$ m for $I_{n,0} = 2 \text{ W}/\text{cm}^2$ and 0% at 0.05 m, 0.67% at 0.1 m, 3.3% at 0.5 m and 100% for all $z \geq 7$ m for $I_{n,0} = 3 \text{ W}/\text{cm}^2$. It is clearly observed from Fig. 4(c) that the value of z at which 100% inhibition of OH production rate occurred shifts toward higher depths with increasing acoustic intensity. For $I_{n,0} = 4$ and $5 \text{ W}/\text{cm}^2$, maximum losses of 93.27% and 67.71% were reached at $z = 8$ m. All these statements were attributed to the simultaneous losses of $T_{\max}$ and $y_{\text{H}_2\text{O}}$ with depth, which are much pronounced at lower acoustic intensity (Table 2).

The effect of acoustic intensity on the contribution of attenuation event in the overall decrease of the production rate of OH with depth were presented in Fig. 4(d) in term of reduction index, which is defined as the ratio between production rates without accounting attenuation to those obtained with accounting attenuation event in the calculation. As observed, the impact of attenuation toward lowering the production rate of OH increased with decreasing the acoustic intensity at the source. The production rate of OH decreased 6.26-fold with attenuation at $z = 1$ m, 160-fold at $z = 3$ m and 7.5×10^3 -fold at $z = 8$ m for $1 \text{ W}/\text{cm}^2$, which yielded 84% of decrease at $z = 1$ m and 100% for all $z \geq 2$ m. The corresponding contributions of attenuation at $z = 1$ m were 27% at $2 \text{ W}/\text{cm}^2$, 8% at $3 \text{ W}/\text{cm}^2$, 3% at $4 \text{ W}/\text{cm}^2$ and 2% at $5 \text{ W}/\text{cm}^2$. Thus, the role of attenuation in decreasing the reactivity of the acoustic bubble is much considerable at lower acoustic intensities.

Comprehensively, the rise of the sonochemical activity, i.e. OH yield, with acoustic intensity rise, which was confirmed numerically and experimentally in lab-scale sonoreactors [30,56,57,61–66], was associated with the rise of the acoustic amplitude driving the bubble, which engenders higher bubble temperature with significant amount of vapor being trapped at the collapse (the variation of both parameters under the simulation conditions of Fig. 4(a) are shown in Table 2 for the case when the attenuation event was maintained). However, depth effect-dependence of acoustic intensity was poorly investigated. Ashokkumar and coworkers [67] have provided a significant experimental analysis on the spatial distribution of the cavitation activity in lab-scale sonochemical reactors, in which images of sonoluminescence, sonophotoluminescence and sonochemiluminescence were recorded at three different ultrasound frequencies (170, 440 kHz and 700 kHz) and at various acoustic powers (1–20 W). They found that the light intensity from the different systems, not only increased but it become much extended in the vertical sense of the sample volume when the ultrasonic power increased. This means that bubbles situating at depth, which are inactive at lower powers, could be active and emit light at stronger acoustic intensity as they will receive sufficient acoustic energy for growth and collapse inertially, generating higher temperature and pressure within them. Similar observations have been provided by Lee and Choi [68]. Thus, even if they have conducted in small sonochemical reactors, the experiments of Ashokkumar et al. [67] and Lee and Choi [68] qualitatively consistent with our computation results which

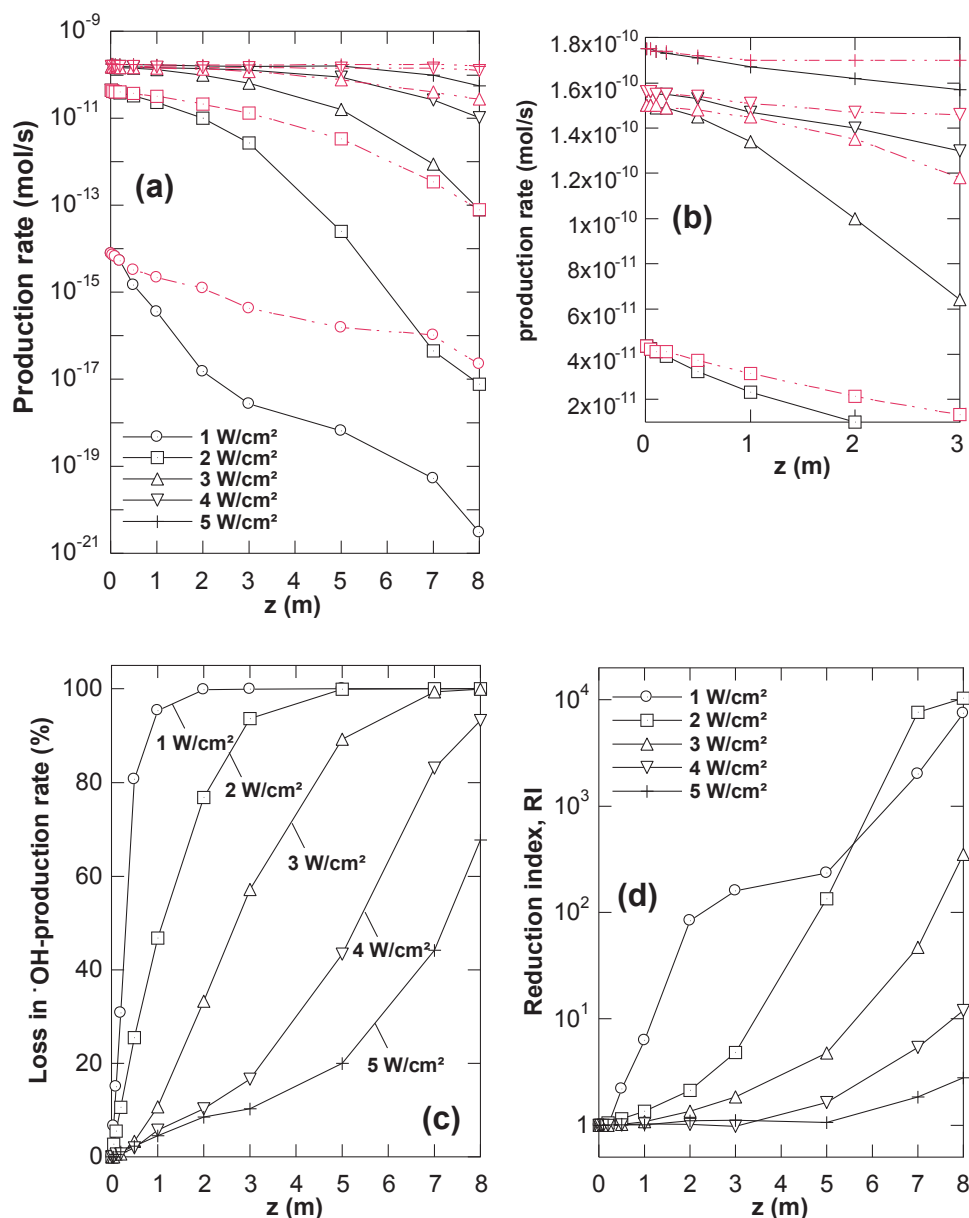


Fig. 4. Effect of acoustic intensity on the variation with depth of: ((a) and (b)) production rate of hydroxyl radical with (solid lines) and without (dashed lines) considering attenuation, (c) loss in the production rate of $\cdot\text{OH}$ when considering attenuation and (d) reduction index provoked by ultrasound wave attenuation (simulation conditions – frequency: 1000 kHz, acoustic intensity, $I_{n,0}$: 1–5 W/cm², liquid temperature: 20 °C, external static pressure: 1 atm). Vertical axes in (a) and (d) are in logarithmic scale. Figure (b) is an enlargement view of figure (a) for $z = 0-3$ m with a linear vertical axis.

reflects an increase of the lower yield of $\cdot\text{OH}$ from bubbles situating at higher depths with increasing acoustic intensity.

3.4. Depth effect-dependence of frequency of ultrasound

The acoustic generation of hydroxyl radical at various liquid depths has been predicted for various ultrasonic frequencies (315, 515, 647 and 1000 kHz) when the acoustic intensity at the source ($I_{n,0}$) and the liquid temperature were kept at 2 W/cm² and 20 °C, respectively. Simulations have been conducted with and without accounting attenuation to appreciate the contribution of this event in the overall effect of depth. The ambient bubble radii's (R_0) used for computation were selected according to the experimental determinations as 3.2 μm for 355 kHz [69], 3 μm for 515 kHz [70], 2.9 μm for 647 kHz [69] and 2 μm for 1000 kHz [69]. The obtained results have been shown in Fig. 5(a) and (b). It is observed that the strong declining impact of

depth toward the generation rate of $\cdot\text{OH}$ at 1000 kHz tends to decrease with decreasing frequency. Additionally, the deteriorating effect of depth was more strikingly when the attenuation of the sound wave was considered, specifically at higher z . However, for all z , the higher the ultrasonic frequency, the lower was the production rate of $\cdot\text{OH}$. These results were qualitatively in consistent with the lab-scale experimental observations of Kojima et al. [24] for sonochemistry and Ashokkumar et al. [67] and Lee and Choi [68] for sonochemiluminescence and sonoluminescence. Kojima et al. [24] found that the sonochemical decomposition of porphyrin decreased linearly with increasing solution volume (30–500 mL) and curves-slopes followed the order $126 > 500 \text{ kHz} > 1000 \text{ kHz}$. Ashokkumar et al. [67] reported that the intensity of chemiluminescence increased and become more extended in the vertical axis of the reactor when the frequency was decreased from 700 kHz to 440 kHz and 170 kHz. Likewise, Lee et al. [71] observed that the height of sonoluminescing zone in sonochemical reactor

Table 2

Acoustic intensity ($I_{n,0}$) effect on the maximum bubble temperature, the fraction of the tapped water vapor at the collapse y_{H_2O} , the corresponding loss in T_{max} and the contribution of attenuation in the overall reductive effect of depth toward T_{max} . Calculations were made for the same conditions of Fig. 4.

Z (m)	1 W/cm ²				3 W/cm ²				5 W/cm ²			
	T_{max} (K) ^a	y_{H_2O} ^a	Loss in T_{max} (%) ^b	Contribution of attenuation ^c	T_{max} (K) ^a	y_{H_2O} ^a	Loss in T_{max} (%) ^b	Contribution of attenuation ^c	T_{max} (K) ^a	y_{H_2O} ^a	Loss in T_{max} (%) ^b	Contribution of attenuation ^c
0	1709	0.11	0.0	0.0	3841	0.26	0.0	0.0	4938	0.37	0.0	0.0
0.1	1699	0.11	0.6	0.0	3816	0.26	0.7	0.7	4937	0.37	0.0	0.0
0.2	1687	0.11	1.3	0.0	3803	0.26	1.0	0.5	4926	0.36	0.2	0.3
0.5	1612	0.10	5.7	2.5	3732	0.25	2.8	1.6	4885	0.35	1.1	1.2
1	1529	0.09	10.5	4.2	3630	0.23	5.5	3.1	4822	0.33	2.4	3.1
3	1220	0.07	28.6	11.8	3114	0.18	18.9	10.8	4394	0.27	11.0	8.7
5	983	0.05	42.5	18.2	2575	0.13	33.0	19.6	3888	0.21	21.3	15.6
8	734	0.03	57.1	25.3	1852	0.08	51.8	32.4	3015	0.14	38.9	28.5

^a With involving attenuation.

^b Calculated as $\frac{T_{max,z=0} - T_{max,z}}{T_{max,z=0}} \times 100$, with accounting attenuation.

^c Calculated as $\frac{T_{max,withoutATT} - T_{max,withATT}}{T_{max,withoutATT}} \times 100$, where 'ATT' denotes attenuation.

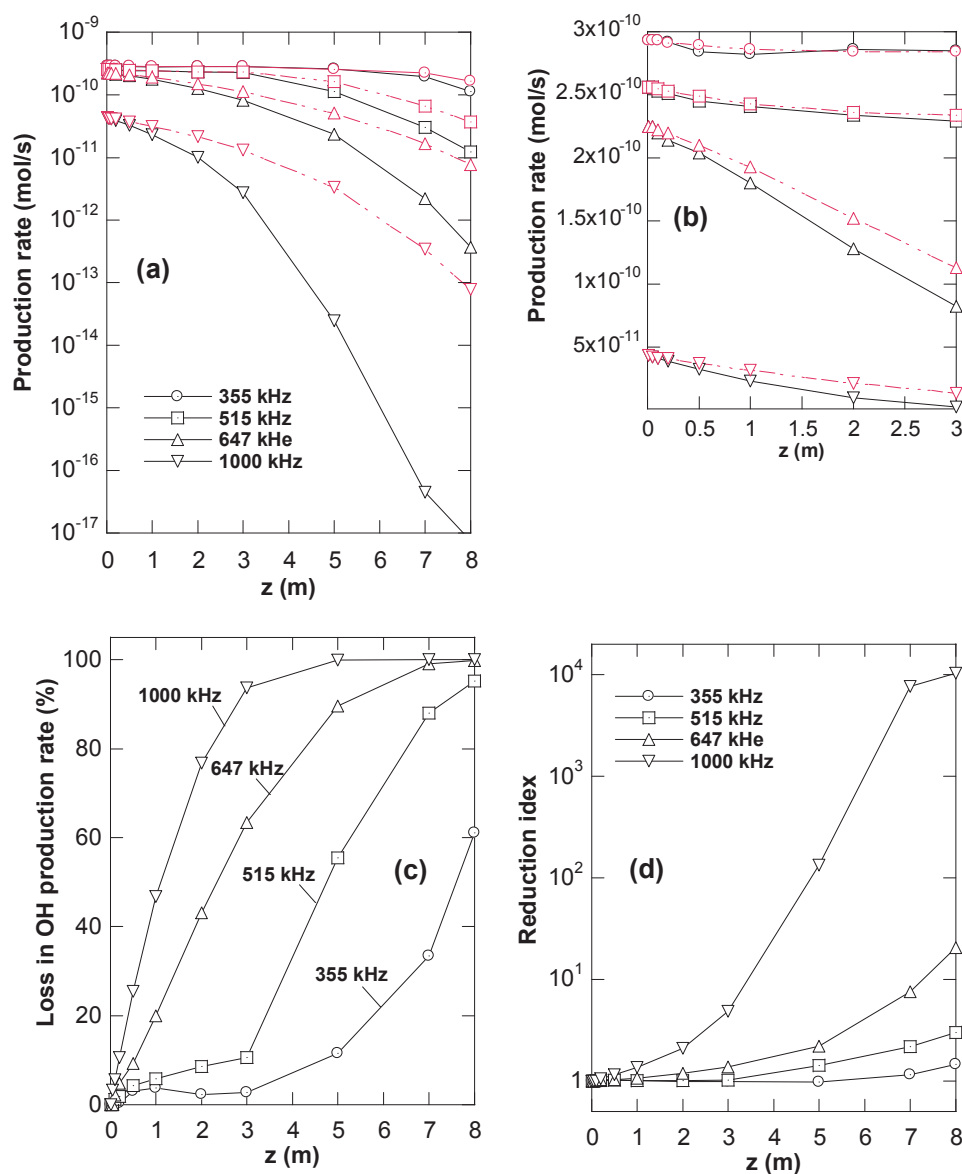


Fig. 5. Effect of frequency on the variation with depth of: ((a) and (b)) production rate of hydroxyl radical with (solid lines) and without (dashed lines) considering attenuation, (c) loss in the production rate of $\cdot OH$ when considering attenuation and (d) reduction index provoked by ultrasound wave attenuation (simulation conditions – frequency: 140–1000 kHz, acoustic intensity, $I_{n,0}$: 2 W/cm², liquid temperature: 20 °C, external static pressure: 1 atm). Vertical axes in (a) and (d) are in logarithmic scale. Figure (b) is an enlargement view of figure (a) for $z = 0–3$ m with a linear vertical axis.

shrinkages and become weaker with increasing frequency in the interval 168–726 kHz. All these statements support our numerical results of frequency-depth dependence (Fig. 5(a)), as increasing sonochemical and sonoluminescence efficiencies with decreasing frequency indicated that lower frequency may activates bubbles that are relatively far from the irradiation source through increasing their temperatures to exceed the threshold-temperature.

It is known that as the ultrasound frequency increases, the number of cavitation bubbles can be expected to increase (provided other experimental conditions are kept constant) [37]. Based on this expectation, sonochemistry, sonoluminescence and sonochemiluminescence intensities should be higher at the higher frequency. However, the maximum expansion ratio of the bubble decreases as the ultrasound frequency increases [31], which means that the collapse temperature will be lower at higher frequencies (as confirmed in Table 3). In addition, less water vapor will be present within the bubbles with an increase in the acoustic frequency (Table 3). The lower temperature and relatively lower amount of water vapor present inside the bubble when it collapses may account for the lower sonochemistry and sonoluminescence intensities at higher frequencies. The numerical results of Table 3 not only showed that $T_{\max}$ and y_{H_2O} decreased with frequency rise but also revealed that the decline of these parameters was much observed at higher depth, and this is may be the reason of the huge decline of $\cdot OH$ production at higher frequencies and depths (Fig. 5(a)).

The effect of frequency on the loss (in %) of $\cdot OH$ -production rate with respect to depth is shown in Fig. 5(c) for the case when attenuation was accounted. Greater losses were recorded at higher depths and higher frequencies. At $z = 1$ m, losses of 3.75%, 5.86%, 20% and 46.79% were achieved for, respectively, 355, 515, 647 and 1000 kHz. These percentages increased to 11.6% at 355 kHz, 55.47% at 515 kHz, 89.6% at 647 kHz, and 100% at 1000 kHz for $z = 5$ m and 61% at 355 kHz, 95% at 515 kHz and 100% at 647 and 1000 kHz for $z = 8$ m. Nonetheless, the most important statement that can be made from Fig. 5(c) is that higher frequency ultrasound, 1000 kHz, yielded the most quenching event of depth on the acoustical generation of $\cdot OH$, even at lower z (i.e. 3.3 and 10.57% reductions were obtained at $z = 0.05$ and 0.2 m, respectively). Regarding to Fig. 5(c) and Table 3, it is observed that lower drops in $T_{\max}$ engendered huger declines in the production rate of $\cdot OH$. For example, at 1000 kHz, a loss of 8.2% in $T_{\max}$ resulted in 46.8% reduction in $\cdot OH$ -yield at $z = 1$ m and 20.9% loss in $T_{\max}$ caused 100% reduction in the production rate of $\cdot OH$.

Fig. 5(d) shows the effect of frequency on the reduction index (RI), provoked by the sound wave attenuation with depth, for the same conditions as in Fig. 5(a). Up to $z = 7$ m, attenuation at 355 kHz had an insignificant contribution in the depth-reducing effect and only low

influence (RI ~ 1.45) was estimated at $z = 8$ m. At 515 kHz, the importance of attenuation begins at $z \sim 5$ m in which reduction index of 1.43 was recorded and it increases slowly up to 3-fold at $z = 8$ m. More pointedly, RI ~ 20 was achieved at $z = 8$ m for 647 kHz. However, the greatest contribution of the sound wave attenuation in the overall reducing impact of depth was observed at 1000 kHz, particularly at higher values of z in which RI of 134 and 10,335 (100% of reduction, as compared with non-attenuating wave), was obtained at $z = 5$ and 8 m, respectively. For the same conditions, it is noticed that the contribution of attenuation in extinguishing $T_{\max}$ is much lower, 20.9% at $z = 5$ and 32.18% at 8 m. Therefore, a lower reduction in the bubble temperature resulted in intense decline of water sonolysis inside the bubble.

3.5. Depth effect-dependence of liquid temperature

Fig. 6(a) and (b) depicted the influence of liquid temperature on acoustic generation rate of hydroxyl radical, with and without accounting ultrasound wave attenuation, at 1000 kHz, $I_{n,0} = 2$ W/cm² and 20 °C for z varied from 0 to 8 m. It is observed that the reductive effect of depth toward the acoustical yield of $\cdot OH$ is liquid temperature-dependent. Even accounting the acoustic attenuation or no, a net optimum liquid temperature of about 30 °C was observed for the production of $\cdot OH$ for all $z < 3$ m (Fig. 6(b)). Nonetheless, as z goes beyond, curve at 40 °C drops with much lower slope than others and overlapped the curve at 10 °C for $z \geq 0.2$ m and that at 20 °C for $z > 2$ m and then become the optimum liquid temperature for the production rate of $\cdot OH$ for all $z > 3$ m. It is also important to notice that the declining in the production-rate curves with respect to depth was more pronounced at lower temperatures, i.e. 10 °C, particularly where the attenuation event was taken into account.

In Fig. 6(c), losses in the production rate of $\cdot OH$ when accounting attenuation event were presented as function of depth for various liquid temperatures. 100% drops (as compared with that at $z = 0$ m) was achieved for all temperatures at about $z = 5$ m. Below this level of depth, the drops in the production rate increased with temperature decrease and depth increase. For example, at $z = 1$ m, losses of 36.8%, 42% and 56% in the production rate were calculated for, respectively, 40, 30 and 10 °C and, for the same order of temperature, losses of 75.3%, 85% and 99.3% were achieved at $z = 3$ m. Fig. 6(d) shows the influence of liquid temperature on the contribution of the ultrasound wave attenuation in the overall deteriorating effect of depth toward the production rate of hydroxyl radical. This figure indicates that the percentages of contribution increased with deepening into water and the lower the temperature was, the higher were the proportions of contribution. At $z = 3$ m, attenuation process participates with 96.77% at

Table 3

Frequency effect on the maximum bubble temperature, the fraction of the tapped water vapor at the collapse y_{H_2O} , the corresponding loss in $T_{\max}$ and the contribution of attenuation in the overall reductive effect of depth toward $T_{\max}$. Calculations were made for the same conditions of Fig. 5.

Z (m)	355 kHz				515 kHz				1000 kHz			
	$T_{\max}$ (K) ^a	y_{H_2O} ^a	Loss in $T_{\max}$ (%) ^b	Contribution of attenuation ^c	$T_{\max}$ (K) ^a	y_{H_2O} ^a	Loss in $T_{\max}$ (%) ^b	Contribution of attenuation ^c	$T_{\max}$ (K) ^a	y_{H_2O} ^a	Loss in $T_{\max}$ (%) ^b	Contribution of attenuation ^c
0	5518	0.517	0.0	0%	4354	0.345	0.0%	0.00%	2945	0.192	0.0%	0%
0.1	5518	0.517	0.0	0%	4300	0.337	1.2%	0.79%	2921	0.189	0.8%	0.30%
0.2	5459	0.506	1.1	0.63%	4289	0.335	1.5%	0.49%	2898	0.187	1.6%	0.75%
0.5	5366	0.471	2.8	1.45%	4214	0.321	3.2%	1.45%	2825	0.179	4.1%	1.92%
1	5366	0.452	2.8	1.6%	4144	0.307	4.8%	1.03%	2704	0.166	8.2%	3.9%1
3	4855	0.380	12.0	1.29%	3649	0.241	16.2%	3.35%	2223	0.123	24.5%	12.17%
5	4205	0.298	23.8	2.66%	3109	0.187	28.6%	6.06%	1776	0.090	39.7%	20.90%
8	3113	0.196	43.6	6.48%	2334	0.126	46.4%	11.21%	1256	0.057	57.4%	32.18%

^a With involving attenuation.

^b Calculated as $\frac{T_{\max,z=0} - T_{\max,z}}{T_{\max,z=0}} \times 100$, with accounting attenuation.

^c Calculated as $\frac{T_{\max,withoutATT} - T_{\max,withATT}}{T_{\max,withoutATT}} \times 100$, where 'ATT' denotes attenuation.

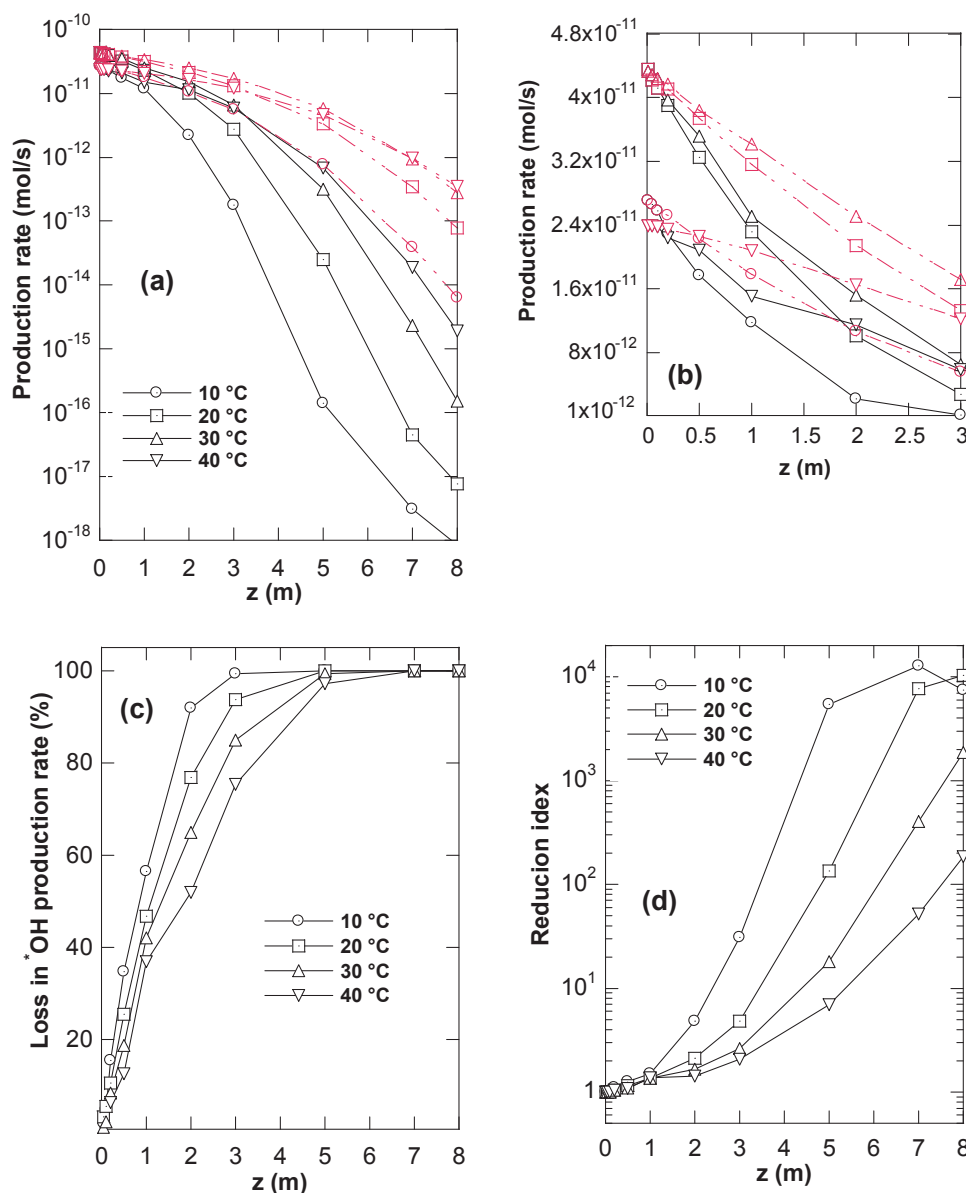


Fig. 6. Effect of liquid temperature on the variation with depth of: ((a) and (b)) production rate of hydroxyl radical with (solid lines) and without (dashed lines) considering attenuation, (c) loss in the production rate of $\cdot\text{OH}$ when considering attenuation and (d) reduction index provoked by ultrasound wave attenuation (simulation conditions – frequency: 1000 kHz, acoustic intensity, $I_{a,0}$: 2 W/cm², liquid temperature: 10–40 °C, external static pressure: 1 atm) Vertical axes in (a) and (d) are in logarithmic scale. Figure (b) is an enlargement view of figure (a) for $z = 0\text{--}3$ m with a linear vertical axis.

10 °C (RI = 30.94), 62% at 30 °C (RI = 2.64) and 51.6% at 40 °C (RI = 2) in the production rate-decrease and with discounts of 100% at 10 °C (RI = 5432), 99.26% at 30 °C (RI = 18) and 85.63% at 40 °C (RI = 7) for $z = 5$ m. These findings clearly translated the predicted impact of liquid temperature on the attenuation of the acoustic wave intensity at 1000 kHz, as indicated in Fig. 1(b).

The observations of Fig. 6(a)–(d) may, at great extent, be attributed to the impact of liquid temperature on $T_{\max}$ achieved inside the bubble at the collapse, which showed similar trends as those of radical generation (Fig. 7). $T_{\max}$ depends on the value of liquid temperature T_{∞} as well as γ of the gas-vapor mixture in the bubble, given as $\gamma = \sum_{k=1}^K y_k \gamma_k$ where y_k is the mole fraction of the species k (water vapor and air) at time corresponding to $R = R_{\max}$ and γ_k is the ratio of specific heat capacities of the species k . Increasing liquid temperature is known to rise the bubble-water vapor content through rising the vapor pressure of the liquid [72]. Thus, γ decreases with liquid heating. At $z = 0$ m, as T_{∞} increases γ decreases. The concurrence between these two factors lead

to the observed optimum on $T_{\max}$ (Fig. 7). As z advances, the optimum temperature displaced to higher values mainly due to the action of the attenuation event. As illustrated in Fig. 1(b), the acoustic intensity at each $z \neq 0$ decreased with higher slope at 10 °C (-0.108 W/cm³) than 30 and 40 °C (-0.065 and -0.052 W/cm³, respectively). Under such situation, the valuable effect of lower γ at lower temperatures (i.e. 10 °C) could be inhibited by the simultaneous higher attenuation of the sound intensity at higher depth and, vice versa, the relatively lower attenuation process at higher temperatures (30 and 40 °C) could recompense the decrement of γ at these temperatures.

4. Conclusions

The numerical calculations of this work revealed that the depth of liquid significantly reduced the effectiveness of cavitation process based on analyzing the variation of bubble temperature and production of free radicals. The decrease of both parameters was very sensitive to the

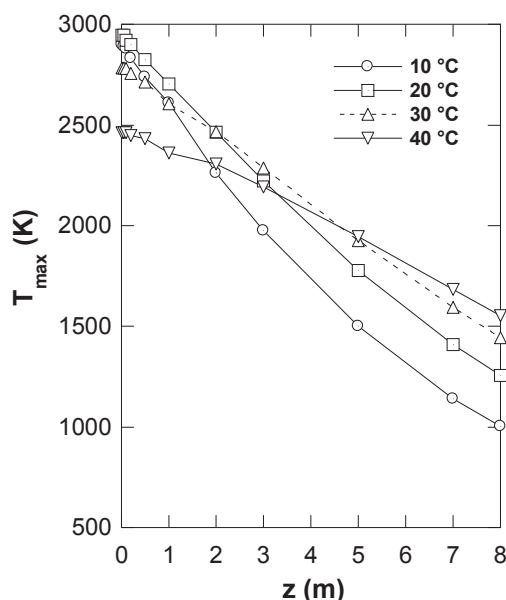


Fig. 7. Maximum bubble temperature, $T_{\max}$ achieved inside the bubble as function of depth for various liquid temperatures, for the same conditions of Fig. 6. The given data were made with considering attenuation of the sound wave.

frequency of ultrasound and other parameters. The production of hydroxyl radical drops with higher rate at higher frequency and lower acoustic intensity (1 W/cm^2) and liquid temperature (10°C). Attenuation of the sound wave with depth, which intensely reduces the acoustic intensity at higher frequency and lower temperature, contributed with major portions in the overall negative impact of depth, particularly for higher z . Stronger losses in $\cdot\text{OH}$ -yield with depth and best contributions of ultrasound attenuation in this event were recorded at 1000 kHz , lower bulk liquid temperature (10°C) and acoustic intensity (1 W/cm^2). As a result, attenuation of the sound wave could be imperatively integrated when studying the effect of depth at large-scale sono-cavitation processes.

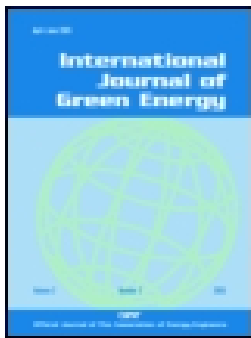
Appendix A. Supplementary material

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.05.039>.

References

- [1] Y.G. Adewuyi, Sonochemistry: environmental science and engineering applications, Eng. Chem. Res. 40 (2001) 4681–4715, <http://dx.doi.org/10.1021/ie010096l>.
- [2] N.N. Mahamuni, Y.G. Adewuyi, Advanced oxidation processes (AOPs) involving ultrasound for waste water treatment: a review with emphasis on cost estimation, Ultrason. Sonochem. 17 (2010) 990–1003, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2009.09.005>.
- [3] K. Yasui, Fundamentals of acoustic cavitation and sonochemistry, in: Pankaj, M. Ashokkumar (Eds.), Theor. Exp. Sonochemistry Invol. Inorg. Syst., Springer Science+Business Media, New York, 2011, pp. 1–29.
- [4] K.S. Suslick, Y. Didenko, M.M. Fang, T. Hyeon, K.J. Kolbeck, W.B. McNamara III, M.M. Mdeleleni, M. Wong, Acoustic cavitation and its consequences, Philos. Trans. R. Soc. A 357 (1999) 335–353, <http://dx.doi.org/10.1098/rsta.1999.0330>.
- [5] K.S. Suslick, Y. Didenko, M. Fang, T. Hyeon, K.J. Kolbeck, W.B. McNamara, M.M. Mdeleleni, M. Wong, Acoustic cavitation and its chemical consequences, Philos. Trans. R. Soc. 357 (1999) 335–353, <http://dx.doi.org/10.1098/rsta.1999.0330>.
- [6] K.S. Suslick, D.J. Flannigan, Inside a collapsing bubble: sonoluminescence and the conditions during cavitation, Annu. Rev. Phys. Chem. 59 (2008) 659–683, <http://dx.doi.org/10.1146/annurev.physchem.59.032607.093739>.
- [7] K. Makino, M.M. Mossoba, P. Riesz, Chemical effects of ultrasound on aqueous solutions. Evidence for $\cdot\text{OH}$ and $\cdot\text{H}$ by spin trapping, J. Am. Chem. Soc. 104 (1982) 3537–3539, <http://dx.doi.org/10.1021/ja00376a064>.
- [8] K. Yasui, T. Tuziuti, M. Sivakumar, Y. Iida, Theoretical study of single-bubble sonochemistry, J. Chem. Phys. 122 (2005) 224706, <http://dx.doi.org/10.1063/1.1925607>.
- [9] M.A. Margulis, Sonoluminescence and sonochemical reactions in cavitation fields. A review, Ultrasonics 23 (1985) 157–169, [http://dx.doi.org/10.1016/0041-624X\(85\)90024-1](http://dx.doi.org/10.1016/0041-624X(85)90024-1).
- [10] K. Yasui, T. Tuziuti, J. Lee, T. Kozuka, A. Towata, Y. Iida, The range of ambient radius for an active bubble in sonoluminescence and sonochemical reactions, J. Chem. Phys. 128 (2008) 184705, <http://dx.doi.org/10.1063/1.2919119>.
- [11] T.J. Mason, J.P. Lorimer, Applied Sonochemistry: The Uses of Power Ultrasound in Chemistry and Processing, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2002.
- [12] M.A. Beckett, I. Hua, Impact of ultrasonic frequency on aqueous sonoluminescence and sonochemistry, J. Phys. Chem. A 105 (2001) 3796–3802, <http://dx.doi.org/10.1021/jp003226x>.
- [13] J. Rooze, E.V. Rebrov, J.C. Schouten, J.T.F. Keurentjes, Dissolved gas and ultrasonic cavitation – a review, Ultrason. Sonochem. 20 (2013) 1–11, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2012.04.013>.
- [14] A. Henglein, M. Gutierrez, Chemical effects of continuous and pulsed ultrasound: a comparative study of polymer degradation and iodide oxidation, J. Phys. Chem. 94 (1990) 5169–5172, <http://dx.doi.org/10.1021/j100375a073>.
- [15] P. Kanthale, M. Ashokkumar, F. Grieser, Sonoluminescence, sonochemistry (H_2O_2 yield) and bubble dynamics: frequency and power effects, Ultrason. Sonochem. 15 (2008) 143–150, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2007.03.003>.
- [16] S. Merouani, O. Hamdaoui, Y. Rezgui, M. Guemini, Energy analysis during acoustic bubble oscillations: relationship between bubble energy and sonochemical parameters, Ultrasonics 54 (2014) 227–232, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultras.2013.04.014>.
- [17] K. Yasui, Effect of liquid temperature on sonoluminescence, Phys. Rev. E. Stat. Nonlin. Soft Matter Phys. 64 (2001) 16310, doi: 10.1103/PhysRevE.64.016310.
- [18] Y.G. Adewu-Yi, Sonochemistry in environmental remediation. 2. Heterogeneous sonophotocatalytic oxidation processes for the treatment of pollutants in water, Environ. Sci. Technol. 39 (2005) 8557–8570, <http://dx.doi.org/10.1021/es0509127>.
- [19] Y.G. Adewu-Yi, Sonochemistry in environmental remediation. 1. Combinative and hybrid sonophotocatalytic oxidation processes for the treatment of pollutants in water, Environ. Sci. Technol. 39 (2005) 3409–3420, <http://dx.doi.org/10.1021/es0509127>.
- [20] P.R. Gogate, S. Mujumdar, A.B. Pandit, Large-scale sonochemical reactors for process intensification: design and experimental validation, J. Chem. Technol. Biotechnol. 78 (2003) 685–693, <http://dx.doi.org/10.1002/jctb.697>.
- [21] L.C. Lynnworth, Industrial applications of ultrasound – a review II. Measurements, tests, and process control Using low-intensity ultrasound, IEEE Trans. Sonics Ultrason. 22 (1975) 71–101, <http://dx.doi.org/10.1109/T-SU.1975.30781>.
- [22] V.S. Moholkar, S.P. Sable, A.B. Pandit, Mapping the cavitation intensity in an ultrasonic bath using the acoustic emission, AIChE J. 46 (2000) 684–694, <http://dx.doi.org/10.1002/aic.690460404>.
- [23] Y. Son, M. Lim, M. Ashokkumar, J. Kim, Geometric optimization of sonoreactors for the enhancement of sonochemical activity, J. Phys. Chem. C 115 (2011) 4096–4103, <http://dx.doi.org/10.1021/jp110319y>.
- [24] Y. Kojima, S. Koda, H. Nomura, Effects of sample volume and frequency on ultrasonic power in solutions on sonication, Jpn. J. Appl. Phys. 37 (1998) 2992–2995, <http://dx.doi.org/10.1143/JJAP.37.2992>.
- [25] Y. Asakura, T. Nishida, T. Matsuoka, S. Koda, Effects of ultrasonic frequency and liquid height on sonochemical efficiency of large-scale sonochemical reactors, Ultrason. Sonochem. 15 (2008) 244–250, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2007.03.012>.
- [26] V. Renaudin, N. Gondrexon, P. Boldo, C. Pétrier, A. Bernis, Y. Gonthier, Method for determining the chemically active zones in a high-frequency ultrasonic reactor, Ultrason. – Sonochem. 1 (1994) 3–7, [http://dx.doi.org/10.1016/1350-4177\(94\)90002-7](http://dx.doi.org/10.1016/1350-4177(94)90002-7).
- [27] S. Merouani, O. Hamdaoui, F. Saoudi, M. Chiha, Influence of experimental parameters on sonochemistry dosimetries: KI oxidation, Fricke reaction and H_2O_2 production, J. Hazard. Mater. 178 (2010) 1007–1014, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.02.039>.
- [28] T. Tuziuti, K. Yasui, J. Lee, T. Kozuka, A. Towata, Y. Iida, Mechanism of enhancement of sonochemical-reaction efficiency by pulsed ultrasound, J. Phys. Chem. A 112 (2008) 4875–4878, <http://dx.doi.org/10.1021/jp802640x>.
- [29] K. Yasui, T. Tuziuti, T. Kozuka, A. Towata, Y. Iida, Relationship between the bubble temperature and main oxidant created inside an air bubble under ultrasound, J. Chem. Phys. 127 (2007) 154502, <http://dx.doi.org/10.1063/1.2790420>.
- [30] K. Yasui, T. Tuziuti, Y. Iida, H. Mitome, Theoretical study of the ambient-pressure dependence of sonochemical reactions, J. Chem. Phys. 119 (2003) 346, <http://dx.doi.org/10.1063/1.1576375>.
- [31] S. Merouani, O. Hamdaoui, Y. Rezgui, M. Guemini, Sensitivity of free radicals production in acoustically driven bubble to the ultrasonic frequency and nature of dissolved gases, Ultrason. Sonochem. 22 (2014) 41–50, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2014.07.011>.
- [32] S. Merouani, O. Hamdaoui, Y. Rezgui, M. Guemini, Modeling of ultrasonic cavitation as an advanced technique for water treatment, Desalin. Water Treat. 56 (2015), <http://dx.doi.org/10.1080/19443994.2014.950994>.
- [33] A.J. Colussi, L.K. Weavers, M.R. Hoffmann, Chemical bubble dynamics and quantitative sonochemistry, J. Phys. Chem. A 102 (1998) 6927–6934, <http://dx.doi.org/10.1021/jp980930t>.
- [34] T. Sivasankar, A.W. Pauniker, V.S. Moholkar, Mechanistic approach to enhancement of the yield of a sonochemical reaction, AIChE J. 53 (2007) 1132–1143, <http://dx.doi.org/10.1002/aic>.
- [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, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2012.10.015>.
- [36] S. Merouani, O. Hamdaoui, The size of active bubbles for the production of hydrogen in sonochemical reaction field, *Ultrason. Sonochem.* 32 (2016) 320–327, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.03.026>.
- [37] S. Merouani, H. Ferkous, O. Hamdaoui, Y. Rezgui, M. Guemini, A method for predicting the number of active bubbles in sonochemical reactors, *Ultrason. Sonochem.* 22 (2014) 51–58, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2014.07.015>.
- [38] 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.* 41 (2015) 881–897, <http://dx.doi.org/10.1007/s11164-013-1240-y>.
- [39] L.A. Crum, The polytropic exponent of gas contained within air bubbles, *J. Acoust. Soc. Am.* 73 (1983) 116–120 doi:0001-4966/83/010116-05\$00.80.
- [40] J.B. Keller, M. Miksis, Bubble oscillations of large amplitude, *J. Acoust. Soc. Am.* 68 (1980) 628–633 doi:0001-4966/80/080628-06\$00.80.
- [41] A.J. Colussi, L.K. Weavers, M.R. Hoffmann, A. Linda, K. Weavers, M.R. Hoffmann, A.J. Colussi, L.K. Weavers, M.R. Hoffmann, Chemical bubble dynamics and quantitative sonochemistry, *J. Phys. Chem. A* 102 (1998) 6927–6934, <http://dx.doi.org/10.1021/jp980930t>.
- [42] Y. Hao, A. Prosperetti, The dynamics of vapor bubbles in acoustic pressure fields, *Phys. Fluids* 11 (1999) 2008–2019, <http://dx.doi.org/10.1063/1.870064>.
- [43] P.R. Gogate, A.B. Pandit, Engineering design method for cavitation reactors: I. Sonochemical reactors, *AIChE J.* 46 (2000) 372–379, <http://dx.doi.org/10.1002/aic.690460215>.
- [44] K. Yasui, Effect of non-equilibrium evaporation and condensation on bubble dynamics near the sonoluminescence threshold, *Ultrasonics* 36 (1998) 575–580, [http://dx.doi.org/10.1016/S0041-624X\(97\)00107-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0041-624X(97)00107-8).
- [45] B.D. Storey, A.J. Szeri, A reduced model of cavitation physics for use in sonochemistry, *Proc. R. Soc. London A* 457 (2001) 1685–1700, <http://dx.doi.org/10.1098/rspa.2001.0784>.
- [46] S. Merouani, O. Hamdaoui, Y. Rezgui, M. Guemini, Theoretical procedure for the characterization of acoustic cavitation bubbles, *Acta Acust. United with Acust.* 100 (2014) 823–833, <http://dx.doi.org/10.3813/AAA.918762>.
- [47] W. Wagner, H.-J. Kretzschmar, *International Steam Tables: Properties of Water and Steam Based on the Industrial Formulation IAPWSIF97*, second ed., Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin, 2008.
- [48] C.F. Beaton, G.F. Hewitt, *Physical Property Data for the Design Engineer*, Hemisphere Publishing Corporation, New York, 1989.
- [49] X. Lurton, Underwater acoustic wave propagation, in: *An Introd. to Underw. Acoust. Principles Appl.*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, New York, 2010.
- [50] M.A. Ainslie, J.G. McCollm, A simplified formula for viscous and chemical absorption in sea water, *J. Acoust. Soc. Am.* 103 (1998) 1671–1672, <http://dx.doi.org/10.1121/1.421258>.
- [51] P. Laugier, G. Haiat, Introduction to the physics of ultrasound, in: P. Laugier, G. Haiat (Eds.), *Bone Quant. Ultrasound*, Springer Netherlands, Dordrecht, 2011, pp. 29–45. doi: 10.1007/978-94-007-0017-8_2.
- [52] R.E. Francois, G.R. Garrison, Sound absorption based on ocean measurements: Part I: Pure water and magnesium sulfate contributions, *J. Acoust. Soc. Am.* 72 (1982) 896–907, <http://dx.doi.org/10.1121/1.388170>.
- [53] R.E. Francois, G.R. Garrison, Sound absorption based on ocean measurements. Part II: Boric acid contribution and equation for total absorption, *J. Acoust. Soc. Am.* 72 (1982) 1879–1890, <http://dx.doi.org/10.1121/1.388673>.
- [54] N.P. Vichare, P. Senthilkumar, V.S. Moholkar, P.R. Gogate, A.B. Pandit, Energy analysis in acoustic cavitation, *Ind. Eng. Chem. Res.* 39 (2000) 1480–1486, <http://dx.doi.org/10.1021/ie9906159>.
- [55] L. Stricker, A. Prosperetti, D. Lohse, Validation of an approximate model for the thermal behavior in acoustically driven bubbles, *J. Acoust. Soc. Am.* 130 (2011) 3243–3251, <http://dx.doi.org/10.1121/1.3626132>.
- [56] H. Ferkous, S. Merouani, O. Hamdaoui, Y. Rezgui, M. Guemini, Comprehensive experimental and numerical investigations of the effect of frequency and acoustic intensity on the sonolytic degradation of naphthol blue black in water, *Ultrason. Sonochem.* 26 (2015) 30–39, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2015.02.004>.
- [57] S. Merouani, O. Hamdaoui, Y. Rezgui, M. Guemini, Computational engineering study of hydrogen production via ultrasonic cavitation in water, *Int. J. Hydrogen Energy* 41 (2016) 832–844, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.11.058>.
- [58] K. Makino, M. Mossoba, P. Riesz, Chemical effects of ultrasound on aqueous solutions. Formation of Evidence for OH an H by spin trapping, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 3537–3539, <http://dx.doi.org/10.1021/j100231a020>.
- [59] Z. Wei, F.A. Villamena, L.K. Weavers, Kinetics and mechanism of ultrasonic activation of persulfate: an in Situ EPR Spin trapping study, *Environ. Sci. Technol.* 51 (2017) 3410–3417, <http://dx.doi.org/10.1021/acs.est.6b05392>.
- [60] Y. An, K. Yasui, Y. An, Mechanism of single-bubble sonoluminescence, *Phys. Rev. E – Stat. Nonlinear, Soft Matter Phys.* 74 (2006) 26304. doi: 10.1103/PhysRevE.74.026304.
- [61] K. Yasui, T. Tuziuti, Y. Iida, Different Characteristics of Bubbles in Different Types of Sonochemical Reactors, (n.d.) pp. 2679–2680.
- [62] A. Henglein, M. Gutierrez, Sonochemistry and sonoluminescence: effects of external pressure, *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 158–162, <http://dx.doi.org/10.1021/j100103a027>.
- [63] 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, *Ultrason. Sonochem.* 15 (2008) 605–611, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2007.07.003>.
- [64] P. Kanthale, M. Ashokkumar, F. Grieser, Sonoluminescence, sonochemistry (H2O2 yield) and bubble dynamics: frequency and power effects, *Ultrason. Sonochem.* 15 (2008) 143–150, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2007.03.003>.
- [65] S. Merouani, O. Hamdaoui, F. Saoudi, M. Chiha, Sonochemical degradation of Rhodamine B in aqueous phase: effects of additives, *Chem. Eng. J.* 158 (2010) 550–557, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2010.01.048>.
- [66] Y. Iida, J. Lee, T. Kozuka, K. Yasui, A. Towata, T. Tuziuti, Optical cavitation probe using light scattering from bubble clouds, *Ultrason. Sonochem.* 16 (2009) 519–524, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2008.12.003>.
- [67] M. Ashokkumar, J. Lee, Y. Iida, K. Yasui, T. Kozuka, T. Tuziuti, A. Towata, Spatial distribution of acoustic cavitation bubbles at different ultrasound frequencies, *ChemPhysChem* 11 (2010) 1680–1684, <http://dx.doi.org/10.1002/cphc.200901037>.
- [68] H.B. Lee, P.K. Choi, Acoustic power dependences of sonoluminescence and bubble dynamics, *Ultrason. Sonochem.* 21 (2014) 2037–2043, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2014.02.008>.
- [69] A. Brothie, F. Grieser, M. Ashokkumar, Effect of power and frequency on bubble-size distributions in acoustic cavitation, *Phys. Rev. Lett.* 102 (2009) 1–4, <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.102.084302>.
- [70] 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, <http://dx.doi.org/10.1021/ja0566432>.
- [71] J. Lee, M. Ashokkumar, K. Yasui, T. Tuziuti, T. Kozuka, A. Towata, Y. Iida, Development and optimization of acoustic bubble structures at high frequencies, *Ultrason. Sonochem.* 18 (2011) 92–98, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2010.03.004>.
- [72] S. Merouani, O. Hamdaoui, Z. Boutamine, Y. Rezgui, M. Guemini, Experimental and numerical investigation of the effect of liquid temperature on the sonolytic degradation of some organic dyes in water, *Ultrason. Sonochem.* 28 (2016) 382–392, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2015.08.015>.
- [73] K. Yasui, A new formulation of bubble dynamics for sonoluminescence, Waseda University, 1996.



Relationship between liquid depth and the acoustic generation of hydrogen: design aspect for large cavitation reactors with special focus on the role of the wave attenuation

Nassim Kerabchi, Slimane Merouani & Oualid Hamdaoui

To cite this article: Nassim Kerabchi, Slimane Merouani & Oualid Hamdaoui (2019): Relationship between liquid depth and the acoustic generation of hydrogen: design aspect for large cavitation reactors with special focus on the role of the wave attenuation, International Journal of Green Energy

To link to this article: <https://doi.org/10.1080/15435075.2019.1577741>



Published online: 20 Feb 2019.



Submit your article to this journal [↗](#)



View Crossmark data [↗](#)



Relationship between liquid depth and the acoustic generation of hydrogen: design aspect for large cavitation reactors with special focus on the role of the wave attenuation

Nassim Kerabchi^a, Slimane Merouani^{a,b}, and Oualid Hamdaoui^a

^aLaboratory of Environmental Engineering, Department of Process Engineering, Faculty of Engineering, Badji Mokhtar – Annaba University, Annaba, Algeria; ^bDepartment of Chemical Engineering, Faculty of Process Engineering, University of Constantine, Constantine, Algeria

ABSTRACT

Understanding the effect of the liquid depth (z) on the acoustic generation of hydrogen is highly required for designing large-scale sonoreactors for hydrogen production because acoustic cavitation is the central event that initiates sonochemical reactions. In this paper, we present a computational analysis of the liquid-depth effect on the generation of H_2 from a reactive acoustic bubble trapped in water irradiated with an attenuating sinusoidal ultrasound wave. The computations were made for different operating conditions of frequency (355–1000 kHz), acoustic intensity (1–5 W/cm²), and liquid temperature (10–30°C). The contribution of the acoustic wave attenuation on the overall effect of depth was appreciated for the different conditions. It was found that the acoustic generation of hydrogen diminished hardly with increasing depth up to $z = 8$ m, and the depth effect was strongly operating parameter-dependent. The sound wave attenuation played a crucial role in quenching H_2 yield, particularly at higher z . The reduction of the H_2 yield with depth was more pronounced at higher frequency (1000 kHz) and lower temperature (10°C) and acoustic intensity (1 W/cm²). The attenuation of the sound wave may contribute up to 100% in the overall reductive effect of depth toward H_2 production rate. This parameter could be imperatively included when studying all aspects of underwater acoustic cavitation.

ARTICLE HISTORY

Received 30 March 2018
Accepted 30 January 2019

KEYWORDS

Sonolysis; hydrogen production; acoustic cavitation; liquid depth; wave attenuation

1. Introduction

Sonochemical reaction generates hydrogen through acoustic cavitation event (Merouani et al. 2015b, 2016b). Acoustic cavitation, the formation, growth, and implosive collapse of millions of microbubbles, is the result of pressure variation in a liquid when high-frequency ultrasound waves (20 kHz to 1 MHz) pass through it. During the compression cycle, the average distance between the molecules decreases, while during the rarefaction cycle, it increases. If a sufficiently large negative pressure is applied to the liquid so that the average distance between the molecules exceeds the critical molecular distance required to hold the liquid intact, cavities can be created (Leighton 1994). Cavities first grow in size until the maximum of the negative pressure is reached, and in the succeeding compression cycle, they contract and collapse violently on a very short time scale (estimated to 1/3 cycle) (Leighton 1994), resulting in transient temperatures of at least 5000 K, and pressures up to 1000 atm in the residual bubble (Suslick and Flannigan 2008), followed by very fast cooling rate (10¹² K/s) (Flint and Suslick 1991). Consequently, under these extreme conditions, water vapor/gases and sufficiently volatile molecules vaporized into the gas phase thermalized to free radicals and atoms ($^{\bullet}OH$, $H^{\bullet}$, O , $HO_2^{\bullet}$...). The propagation of the reaction chain inside the bubble leads to the formation of hydrogen, as the most quantifiable gas product of water sonolysis,

particularly for argon-saturated water (Anbar and Pecht 1964; Fischer, Hart, and Henglein 1986a, 1986b; Hart, Fischer, and Henglein 1986; Hart and Henglein 1987). The collapse of the bubbles also generates shock waves and emits light (sonoluminescence), which is recently used as a probe for determining several aspects of acoustic bubbles (temperature, pressure, size of active bubbles, etc.) (Brotchie, Grieser, and Ashokkumar 2009; Didenko, McNamara, and Suslick 1999; McNamara III et al. 2003; Zakin et al. 1996).

Though ultrasound has been successfully applied in many fields, i.e. cleaning (Saadah et al. 2016), degradation of pollutants (Adewuyi 2001), polymer synthesis (Teo and Grieser 2012), fabrication of nano-particles (Bang and Suslick 2010; Okitsu, Ashokkumar, and Grieser 2005), food science (Chemat, Zill-E-Huma, and Khan 2011), and biomedical applications (Dalecki 2004, 2005), studies on hydrogen generation via sonolysis are very limited and the only few existing works were conducted in lab-scale sonoreactors (small volumes) (Anbar and Pecht 1964; Fischer, Hart, and Henglein 1986a, 1986b; Hart, Fischer, and Henglein 1986; Hart and Henglein 1987). It has been confirmed that sonolysis yields H_2 as much higher as for photocatalysis (Merouani et al. 2015b, 2016b), which is highlighted as an innovative technique for hydrogen production (Ni et al. 2007; Rodriguez, Thivel, and Puzenat 2013; Sordello and Minero 2015). Sonolysis is a proper physical technique that

generates hydrogen without the need to add chemicals or catalysts.

The application of industrial-scale sonoreactors has been very limited because the available information is mainly about lab-scale sonoreactors, and it would be highly unlikely to use this information for the design and operation of large-scale sonoreactors (Gogate, Mujumdar, and Pandit 2003). When sonolysis is applied for big sonoreactors, the liquid depth can be an essential factor that influences the efficiency of hydrogen generation. The sound wave attenuation through absorption is another fundamental restricting factor when operating in large-volume sonoreactors. Thus, understanding the characteristics of the sound wave, which governs the acoustic cavitation field, is very important for designing large-scale sonoreactors for hydrogen production. In this connection, liquid depth may affect simultaneously the hydrostatic pressure and the ultrasound wave intensity at each point of the liquid.

The purpose of the present study was to elucidate the effect of depth (up to 8 m) on the acoustic generation of hydrogen based on a model for a reactive bubble trapped in water under the action of a sound wave. The model has been already applied for clarifying the mechanism of the sonochemical production of hydrogen and stating the influence of sonochemical factors on the yield of hydrogen production (Merouani et al. 2015b, 2016b). However, in the early model, neither depth nor the sound wave attenuation has been included. Therefore, the involvement of these new parameters requires us to redraft it herein. Simulations have been performed for a wide range of operating parameters (frequency, acoustic intensity, and liquid temperature) to clarify the relation between depth effect and these parameters. Moreover, all numerical simulations were conducted with and without taking into account the attenuation of the ultrasound wave, to appreciate the role of this involved parameter on the overall effect of depth toward H_2 generation.

2. Theoretical package

2.1. Attenuation of the ultrasound wave-formulation

In water, loss of acoustic energy is mainly due to the wave absorption through viscous and chemical effects (Ainslie and McCollm 1998) and it has traditionally been characterized using the following exponential decrease of the acoustic intensity I_m , power per unit area, with the traveling depth z (Laugier and Haïat 2011):

$$I_n = I_{n,0} e^{-2\alpha z} \quad (1)$$

where $I_{n,0}$ is the acoustic intensity at $z = 0$ (surface of the liquid/irradiation source) and α is the absorption coefficient (cm^{-1}). α depends on frequency f , liquid temperature T_∞ , pH, salinity S , and depth (z) and is widely estimated using the model of Francois and Garrison (1982a, 1982b), which is established originally for seawater and includes several terms:

$$\alpha = A_1 P_1 \frac{f_1^2}{f_1^2 + f^2} + A_2 P_2 \frac{f_2^2}{f_2^2 + f^2} + A_3 P_3 f^2 \quad (2)$$

The first two terms of this formula show the contribution of boric acid and magnesium sulfate and the third term corresponds to pure water viscosity. The relaxation frequencies f_i and the coefficients A_i and P_i are given as the function of z , T_∞ , S , and pH as follows.

- The contribution of boric acid $B(OH)_3$:

$$\begin{cases} A_1 = \frac{8.86}{c} 10^{(0.78pH-5)} \\ P_1 = 1 \\ f_1 = 2.8 \sqrt{\frac{S}{35}} 10^{(4 - \frac{1245}{T_\infty + 273})} \\ c = 1412 + 3.21T_\infty + 1.19S + 0.0167z \end{cases}$$

- The contribution of magnesium sulfate $MgSO_4$:

$$\begin{cases} A_2 = 21.44 \frac{S}{c} (1 + 0.025T_\infty) \\ P_2 = 1 - 1.37 \times 10^{-4}z + 6.2 \times 10^{-9}z^2 \\ f_2 = \frac{8.17 \times 10^{(8 - \frac{1990}{T_\infty + 273})}}{1 + 0.0018(S-35)} \end{cases}$$

- The contribution of pure water viscosity:

$$\begin{cases} P_3 = 1 - 3.83 \times 10^{-5}z + 4.9 \times 10^{-10}z^2 \\ T < 20^\circ C \Rightarrow A_3 = 4.937 \times 10^{-4} - 2.59 \times 10^{-5}T_\infty \\ \quad + 9.11 \times 10^{-7}T_\infty^2 - 1.5 \times 10^{-8}T_\infty^3 \\ T > 20^\circ C \Rightarrow A_3 = 3.964 \times 10^{-4} - 1.146 \times 10^{-5}T_\infty \\ \quad + 1.45 \times 10^{-7}T_\infty^2 - 6.5 \times 10^{-10}T_\infty^3 \end{cases}$$

2.2. Bubble dynamics model

This model was fully described early for a non-attenuating acoustic wave (Merouani et al. 2014b, 2015b). However, due to the involvement of depth and attenuation of the sound wave, the early model should be partially modified, as described in the following.

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. The radial dynamics of the bubble was described by a good model furnished by the Keller–Miksis equation (Eq. 1) (Keller and Miksis 1980), with the assumption that the bubble expansion is isothermal and its compression is adiabatic (Colussi, Weavers, and Hoffmann 1998; Merouani et al. 2014c):

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

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 absolute pressure (p_0) 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 as follows:

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

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

In the present study, we consider $P(t)$ of the form (Gogate and Pandit 2000; Hao and Prosperetti 1999):

$$P(t) = p_0 - P_A \sin(2\pi ft) \quad (5)$$

where p_0 is the absolute (hydrostatic) 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_n , as $P_A = (2I_n \rho_L c)^{1/2}$. The absolute pressure p_0 changes with the bubble depth (z) as

$$p_0 = p_\infty + \rho g z \quad (6)$$

where p_∞ is the ambient static pressure (1 atm) and g is the gravitational acceleration (9.8 m/s²). 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).

In the present study, the bubble pressure and temperature during the compression phase of the bubble can be calculated from the bubble size using ideal gas law as

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

$$T = T_\infty \left(\frac{R_{\max}}{R} \right)^{3(\gamma-1)} \quad (8)$$

where P_v is the vapor pressure, $P_{g0} = p_0 + \frac{2\sigma}{R_0} - P_v$ 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,

and γ is the ratio of specific heats capacities (c_p/c_v) of the water vapor and gas mixture.

2.3. Chemical kinetics model

This study was given for an air-saturated water. The bubble is then initially composed of air and water vapor. A kinetic mechanism consisting in 73 reversible chemical reactions (Table 1 in Kerabchi, Merouani, and Hamdaoui 2018) involving H_2O , O_2 , N_2 , $\cdot\text{OH}$, $\text{H}^\bullet$, O , $\text{HO}_2^\bullet$, H_2 , H_2O_2 , O_3 , N_2 , N , NO , NO_2 , NO_3 , HNO_2 , HNO_3 , N_2O , HNO , NH , NH_2 , NH_3 , N_2H_2 , N_2H_3 , N_2H_4 , N_2O_4 and N_2O_5 species was taken into account for studying combustion-reactions inside the bubble at the strong collapse.

The chemical kinetics model consists of the reaction mechanism and determines the production of each species during the bubble collapse. The details of the chemical kinetics model used for the simulation of the reactions systems have been described elsewhere (Kerabchi, Merouani, and Hamdaoui 2018; Merouani et al. 2014b). Additionally, the numerical procedures used for solving the bubble dynamics equation and simulating the reactions system inside a bubble have been presented in detail in our previous works (Kerabchi, Merouani, and Hamdaoui 2018; Merouani and Hamdaoui 2016).

3. Results and discussion

3.1. Attenuation of acoustic intensity: depth-dependent

The irradiating medium of this study is pure water (salinity $S = 0$). Thus, the two first terms of Eq. 2 are nulls ($f_1 = A_2 = 0$) and the sole liquid viscosity is considered in the calculation of

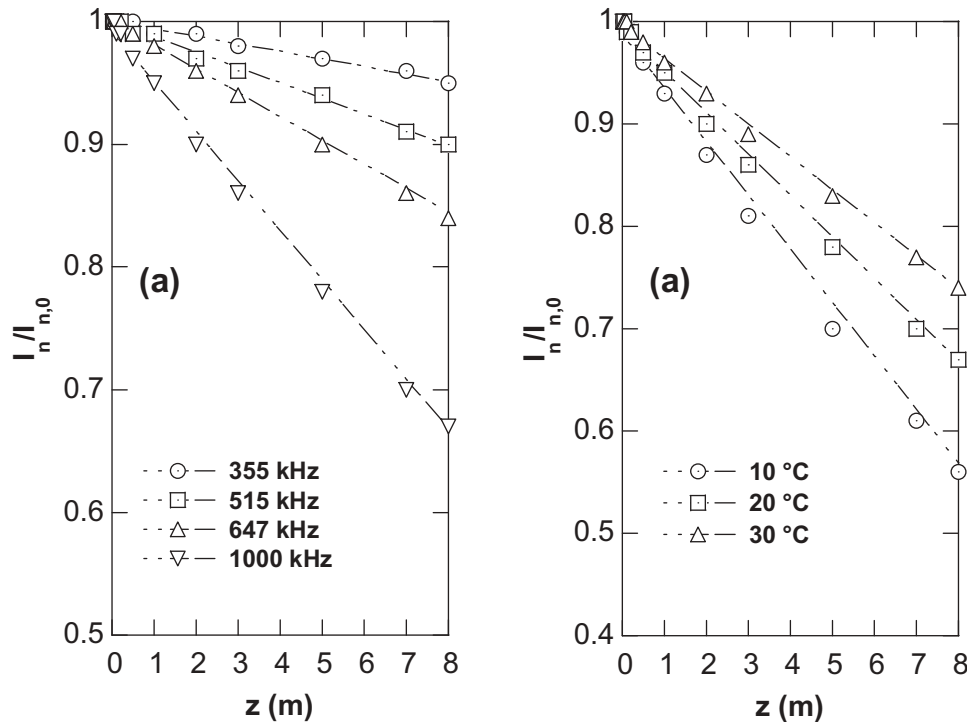


Figure 1. Acoustic intensity attenuation in pure water as function of depth (z) for various frequencies (a) and diverse liquid temperatures (b) (conditions: (a): temperature: 20°C and pH: 7, (b): frequency: 1000 kHz and pH: 7).

the absorption coefficient α . Figure 1(a–b)) shows the influence of frequency (355–1000 kHz) and liquid temperature (10–30°C) on the attenuation of the acoustic intensity with depth (up to $z = 8$ m). In all cases, linear evolutions of the normalized intensity curves were observed up to $z = 8$ m. The slopes of these curves increased with increasing frequency and decreasing liquid temperature. The maximum attenuation impact was observed at 1000 kHz, in which 33% reduction of $I_{n,0}$ was recorded at $z = 8$ m, and 10°C, where 26% discount of $I_{n,0}$ was obtained at $z = 8$ m when operating at 1000 kHz. Specific literature reports showed similar observations for wide ranges of frequency and liquid temperature (Francois and Garrison 1982a, 1982b). As a result, this primary analysis revealed that the ultrasound wave attenuation with depth could really affect the dynamics of the bubble oscillation and the reaction occurring therein. The contribution of this parameter on the overall effect of depth toward the acoustic generation of hydrogen was evaluated for all simulation conditions of the present study.

3.2. Mechanism of the acoustic generation of hydrogen and effect of depth

The mechanism of hydrogen generation during acoustic cavitation in water was stated elsewhere for an argon bubble (Merouani et al. 2015b). H_2 was found to be mainly produced

from the recombination of the primary radicals, i.e. $H^\cdot$ and $OH^\cdot$, of the pyrolytic reactions inside the bubble at the ultimate stage of the bubble collapse ($H^\cdot + OH^\cdot \rightarrow H_2 + O$) (Merouani et al. 2015b). However, because the present study was conducted for an air bubble, the bubble chemistry may be strongly affected by the presence of oxygen and nitrogen (Merouani et al. 2015a), and then, the re-verification of the mechanism of H_2 production was highly required. Figure 2(a) shows the results of the computer simulation of bubble oscillation in water for one acoustic cycle (1 μ m) at different depths upon a driving frequency of 1000 kHz and an acoustic intensity at the source, $I_{n,0}$, of 2 W/cm². The attenuation of the sound was taken into account for these simulations. As seen, nonlinear evolution of the bubble radius was observed for all depths. The bubble expands, from R_0 , during the expansion phase until reaching maxima (R_{max}) and then collapses violently under the action of the compression phase of the sound wave. The maximum and the minimum bubble radii (R_{max} and R_{min}) were depth-dependent. As z increased, R_{max} decreased and R_{min} increased, yielding a progressive decreasing of the compression ratio (R_{max}/R_{min}) of the bubble. As a result, the temperature and pressure peaks inside the bubble at the collapse decreased significantly as depth increased (Figure 2(b) and (c)). The maximum bubble temperature (T_{max}) and pressure (p_{max}) discount from 2945 K and 409 atm at $z = 0$ m to 2825 K and 375 atm at $z = 0.5$ m,

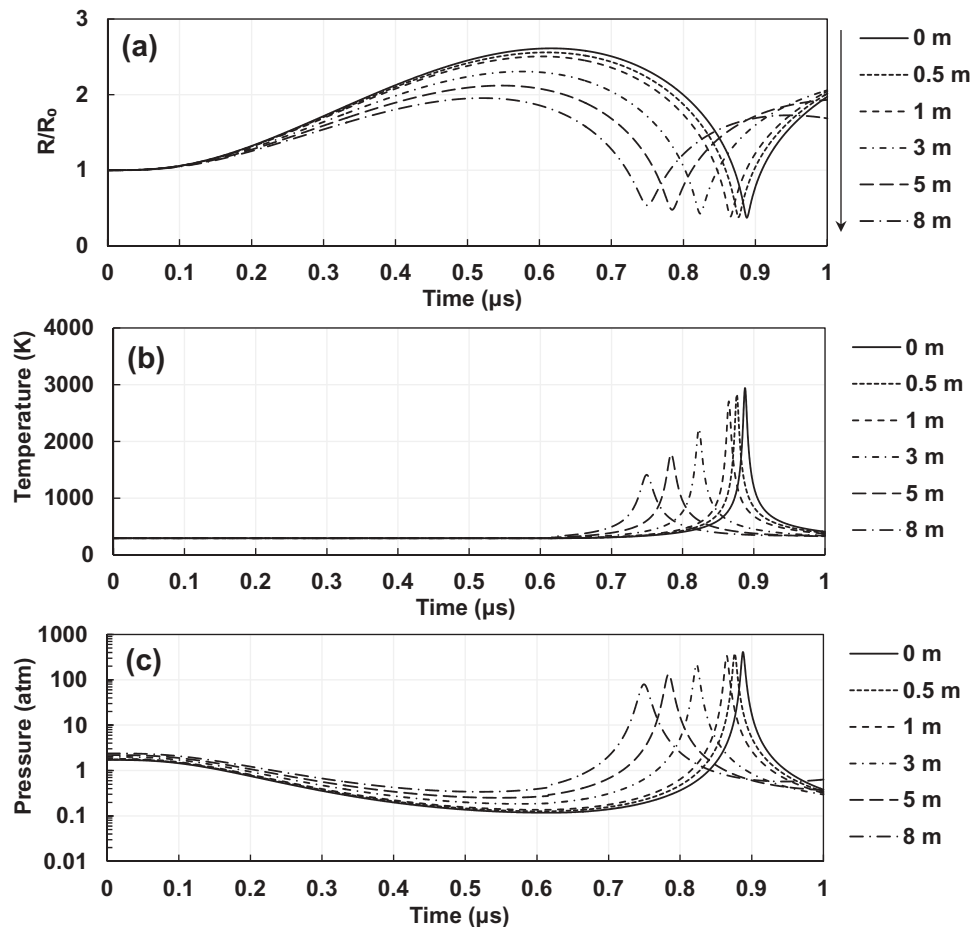


Figure 2. Evolution of the bubble radius (a) and the internal bubble temperature (b) and pressure (c) as function of time during the oscillation of an air bubble in water at different depths (simulation conditions – frequencies: 1000 kHz, initial bubble radius: 2 μ m (Brothie, Grieser, and Ashokkumar 2009), acoustic intensity: 2 W/cm², liquid temperature: 20°C, external static pressure: 1 atm). Vertical axis in (c) is in logarithmic scale.

2220 K and 221 atm at $z = 3$ m and 1000 K and 38.3 atm at $z = 8$ m. These discounts yielded losses of 4%, 24.5%, and 57% in T_{max} and 8.5%, 46%, and 85% in p_{max} for, respectively, $z = 0.5, 3$, and 8 m. The corresponding values of T_{max} and p_{max} for non-attenuating wave were relatively higher: 2280 K and 395 atm at $z = 0.5$ m, 2530 K and 310 atm at $z = 3$ m and 1850 K and 163 atm at $z = 8$ m. Therefore, the attenuation event participated with 2%, 12%, and 32% in the overall reduction effect of depth toward T_{max} at $z = 0.5, 3$ and 8 m, respectively. Similar impacts of depth were obtained for the fraction of the trapped water vapor/gases and the collapse duration, which are, with T_{max} and p_{max} , the controlling parameters of the reactions inside the bubble.

Figure 3 shows the progress, as function of depth, of production rates of the main species created inside the bubble

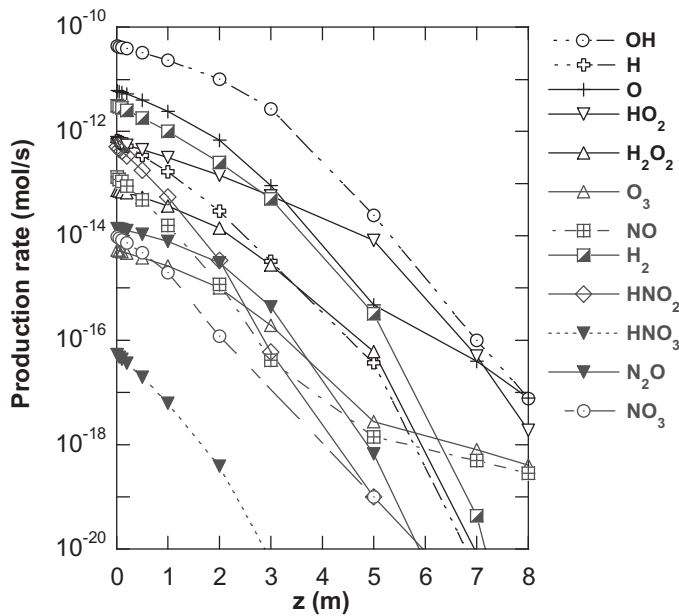


Figure 3. Evolution as function of depth of production rates of the main chemical products formed inside the bubble at each T_{max} (end of the bubble collapse, $R = R_{min}$), for the same conditions of Figure 2. Vertical axis is in logarithmic scale.

at each T_{max} for the same conditions of Figure 2. Firstly, depth induced a strong decline of the chemical bubble yield, which is due to its impact on T_{max} . These findings are qualitatively in line with several experimental reports on the effect of depth, in which lower sonochemical efficiency and sonoluminescence intensity were recorded with increasing liquid depth in lab-scale sonochemical reactors (Asakura et al. 2008; Ashokkumar et al. 2010; Kojima, Koda, and Nomura 1998; Merouani et al. 2010; Renaudin et al. 1994). Free radicals (OH , O , HO_2 and H) as well as hydrogen were the most species detected inside the bubble (Figure 3). Similar observations were found for all simulations without considering attenuation (data and corresponding evaluated contributions of attenuation for different simulation conditions were given in the following sections of the paper).

Table 1 regrouped the most important reactions, with their contribution percentages, responsible for the production of the main reaction products for several depths. Results of this table were obtained through analyzing the chemical kinetics results at each T_{max} . As seen, reactions involved in the production of free radicals were variables whereas H_2 was mainly formed through the unique reaction $\text{H} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}$, whatever the depth of the bubble. This agreed with the results of an argon bubble (Merouani et al. 2015b), except that the yield of an argon-bubble was much higher than that of an air-bubble.

3.3. Influence of frequency of ultrasound on the inhibiting effect of depth

The influence of frequency of ultrasound on the effect of depth toward the acoustic generation of hydrogen has been made with and without accounting the attenuation event, and the results for 355, 515, 647, and 1000 kHz are depicted in Figure 4(a). The acoustic intensity at the source $I_{n,0}$ and the temperature of the irradiated water were kept constants at 2 W/cm^2 and 20°C , whereas initial bubble radii for simulations were selected as 3.2 for 355 kHz (Brotchie, Grieser, and Ashokkumar 2009), 3 for 515 kHz (Lee et al. 2005), 2.9 for 647 kHz (Brotchie, Grieser, and Ashokkumar 2009), and 2 for

Table 1. Main reactions responsible for the production of the main species created inside the bubble at the end of the bubble collapse.

Depth (T_{max})	0 m (2945 K)	0.1 m (2920 K)	1 m (2700 K)	3 m (2220 K)	5 m (1770 K)
OH	$\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{OH}$ (60.5%) $\text{H}_2\text{O} + \text{M} \rightleftharpoons \text{H} + \text{OH} + \text{M}$ (22.4%)	$\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{OH}$ (60%) $\text{H}_2\text{O} + \text{M} \rightleftharpoons \text{H} + \text{OH} + \text{M}$ (22%)	$\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{OH}$ (52.8%) $\text{H}_2\text{O} + \text{M} \rightleftharpoons \text{H} + \text{OH} + \text{M}$ (22%) $\text{H} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{O} + \text{OH}$ (14.1%) $\text{H} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{O} + \text{H}_2$ (37.6%)	$\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{OH}$ (26.4%) $\text{H} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{O} + \text{OH}$ (14.1%) $\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{HO}_2 + \text{OH}$ (30.5%) $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{M} \rightleftharpoons 2\text{OH}$ (17.2%) $\text{O}_3 + \text{M} \rightleftharpoons \text{O} + \text{O}_2 + \text{M}$ (15%)	$\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{OH}$ (12.1%) $\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{HO}_2 + \text{OH}$ (63%) $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{M} \rightleftharpoons 2\text{OH}$ (10.6%) $\text{O}_3 + \text{M} \rightleftharpoons \text{O} + \text{O}_2 + \text{M}$ (14.4%)
O	$\text{H} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{O} + \text{H}_2$ (53.2%) $\text{O}_3 + \text{M} \rightleftharpoons \text{O} + \text{O}_2 + \text{M}$ (26.4%) $\text{H} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{O} + \text{OH}$ (16.1%)	$\text{H} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{O} + \text{H}_2$ (53.2%) $\text{O}_3 + \text{M} \rightleftharpoons \text{O} + \text{O}_2 + \text{M}$ (26%) $\text{H} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{O} + \text{OH}$ (16.6%)	$\text{H} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{O} + \text{H}_2$ (37.6%) $\text{O}_3 + \text{M} \rightleftharpoons \text{O} + \text{O}_2 + \text{M}$ (30.7%) $\text{H} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{O} + \text{OH}$ (29.2%)	$\text{H} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{O} + \text{OH}$ (83.4%)	$\text{H} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{O} + \text{OH}$ (85.4%)
H	$\text{H}_2 + \text{OH} \rightleftharpoons \text{H} + \text{H}_2\text{O}$ (52.2%) $\text{H}_2\text{O} + \text{M} \rightleftharpoons \text{H} + \text{OH} + \text{M}$ (47.6%)	$\text{H}_2 + \text{OH} \rightleftharpoons \text{H} + \text{H}_2\text{O}$ (52.5%) $\text{H}_2\text{O} + \text{M} \rightleftharpoons \text{H} + \text{OH} + \text{M}$ (47.3%) $\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} \rightleftharpoons \text{HO}_2 + \text{M}$ (99.9%)	$\text{H}_2 + \text{OH} \rightleftharpoons \text{H} + \text{H}_2\text{O}$ (43.3%) $\text{H}_2\text{O} + \text{M} \rightleftharpoons \text{H} + \text{OH} + \text{M}$ (56.4%) $\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} \rightleftharpoons \text{HO}_2 + \text{M}$ (58.7%) $\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{HO}_2 + \text{OH}$ (40.8%)	$\text{H}_2\text{O} + \text{M} \rightleftharpoons \text{H} + \text{OH} + \text{M}$ (94.1%)	$\text{HO}_2 + \text{M} \rightleftharpoons \text{H} + \text{O}_2 + \text{M}$ (97.6%)
HO₂	$\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} \rightleftharpoons \text{HO}_2 + \text{M}$ (99.9%)	$\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} \rightleftharpoons \text{HO}_2 + \text{M}$ (99.9%)	$\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} \rightleftharpoons \text{HO}_2 + \text{M}$ (58.7%)	$\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{HO}_2 + \text{OH}$ (99.4%)	$\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{HO}_2 + \text{OH}$ (100%)
H₂	$\text{H} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{O} + \text{H}_2$ (99.4%)	$\text{H} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{O} + \text{H}_2$ (99.4%)	$\text{H} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{O} + \text{H}_2$ (99.7%)	$\text{H} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{O} + \text{H}_2$ (99.9%)	$\text{H} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{O} + \text{H}_2$ (99.9%)

Percentages between brackets indicated the contribution of the reaction in the global production rate of the specified species. These results were obtained by analyzing the chemical kinetics results of simulations at 1000 kHz and $I_{n,0} = 2 \text{ W/cm}^2$ for various depths, in which the attenuation of the sound wave was involved.

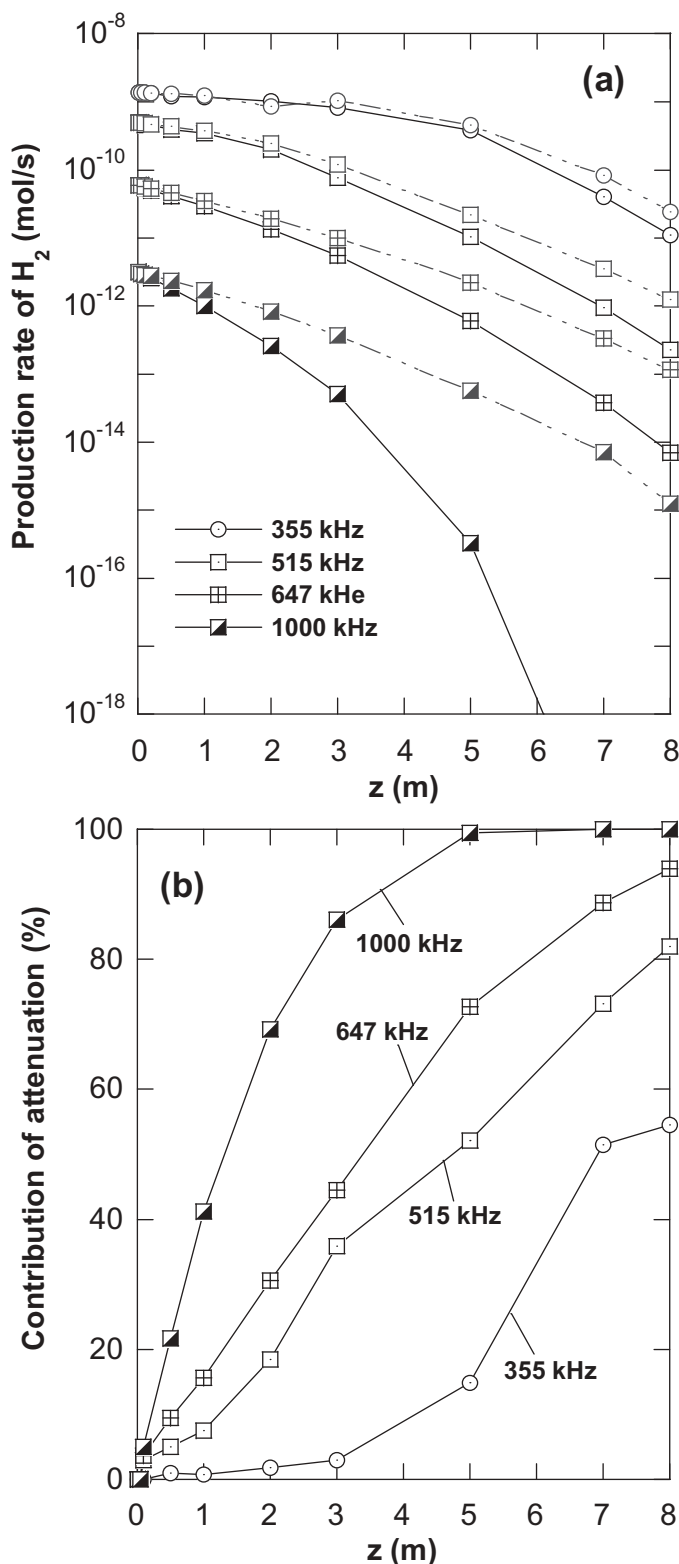


Figure 4. Rate of the acoustic generation of hydrogen (a), with (solid lines) and without (dashed lines) considering attenuation, and the contribution of the wave attenuation (b) on the overall quenching effect, both as function of depth for various ultrasonic frequencies. Simulations conducted for frequency: 355–1000 kHz, acoustic intensity, $I_{a,0}$: 2 W/cm², liquid temperature: 20°C and external static pressure: 1 atm. Vertical axes in (a) are in logarithmic scale.

1000 kHz (Brotchie, Grieser, and Ashokkumar 2009), according to the experimental determinations. The decrease of the cavitation generation of hydrogen with depth was much

pronounced with increasing frequency, particularly for higher z when accounting attenuation of the sound wave in the computation. The gap between production curves with and without attenuation increased with increasing depth and frequency, meaning that attenuation is a decisive factor when studying the chemical effect of underwater acoustic cavitation. As compared with that at $z = 0$ m, the acoustic generation of H_2 decreased with 4%, 10%, 16%, and 19% for, respectively, 355, 515, 647, and 1000 kHz at $z = 0.2$ m when accounting attenuation event. Increasing depth to 2 m, the discounts in H_2 yield were 26%, 60%, 77%, and 92% for, respectively, 355, 515, 647, and 1000 kHz. A complete quenching of H_2 generation was attained at 1000 kHz for all $z \geq 5$ m; the behavior that was begin to be observed for 7 m at 515 and 647 kHz and 8 m at 355 kHz.

Figure 4(b) depicts the influence of frequency on the contribution of attenuation event vis-à-vis the cavitation generation of hydrogen. As seen, the contribution of attenuation in decreasing H_2 yield increased with increasing frequency and depth and was more efficient at 1000 kHz. At this frequency, attenuation contributed with 100% in the overall reductive effect of depth for all $z \geq 5$ m. At this point, lesser contributions of 72.7%, 52.1%, and only 14.9% were obtained for 647, 515, and 355 kHz, respectively. Consequently, the efficient attenuation at 1000 kHz, reflected in Figure 1, drastically diminished the yield of hydrogen with the increase in depth.

The overall sonochemical activity in the sonic field was controlled mainly through the number of bubbles and the single-bubble yield (Ashokkumar et al. 2010; Merouani et al. 2014d). These factors depend strongly on the frequency of irradiation. The number of active bubble was known to be increased with frequency rise in the interval 355–1000 kHz (Merouani et al. 2014a), reflecting that sonochemical yield of hydrogen could be greatest at a higher frequency. But, simultaneously, H_2 produced from single bubble discounted hardly with increasing frequency (Merouani et al. 2016b), which was attributed to the decrease of the maximum bubble temperature and the amount of water vapor (y_{H_2O}) trapped inside the bubble at the strong collapse (Ferkous et al. 2015; Merouani et al. 2016b; Yasui et al. 2007). Experimental measurement of H_2 showed that 300 kHz yielded H_2 with a rate of 0.83 $\mu\text{M}/\text{min W}$ (Fischer, Hart, and Henglein 1986a), whereas 1000 kHz yielded a lower rate of 0.42–0.68 $\mu\text{M}/\text{min W}$ (Buettner, Gutierrez, and Henglein 1991; Margulis and Didenko 1984). This indicates that among the two phenomena, the single-bubble yield and the number of active bubbles, the single-bubble event must be the dominant factor that governs the effect of frequency on the overall production of H_2 during water sonolysis. This conclusion was also confirmed based on confronting experimental and theoretical results on the effect of frequency on the sonochemical activity, i.e. H_2O_2 yield (Ferkous et al. 2015). The single-bubble yield was mainly affected by the bubble temperature, the amount of the trapped water vapor, and the reaction time (Merouani et al. 2014e). Now, for developing the relation between depth and frequency toward the single-acoustic generation of H_2 , losses in both T_{max} and y_{H_2O} with respect to z and the contribution of the sound wave attenuation in reducing these parameters are presented in

Table 2, for the same conditions of Figure 4. The results of this table closely resemble to those of production yield (Figure 4), except that relative losses in T_{max} and y_{H_2O} and corresponding contributions of attenuation are weaker compared to those observed for the production of hydrogen (e.g. 100% drop in H_2 production at $z = 5$ m for 1000 kHz corresponded to only 39.7% and 53.2% losses in T_{max} and y_{H_2O} , respectively, and the 100% contribution of attenuation in H_2 reduction at this point was accompanied with only 21% for both T_{max} and y_{H_2O}). Both losses in T_{max} and y_{H_2O} and contributions of attenuation in the overall reductive event toward these parameters increased with increasing depth and frequency simultaneously (Table 2). For each frequency and depth, the loss in water vapor content was greater than that of the maximum bubble temperature, whereas the contribution of attenuation in the overall discount is nearly the same for both T_{max} and y_{H_2O} . As for the production of H_2 , the maximum quenching effect of depth toward T_{max} and y_{H_2O} was noted at 1000 kHz and $z = 8$ m, at which losses of 57.4% and 70.2% were recorded for T_{max} and y_{H_2O} with a contribution of about 32% of attenuation.

Furthermore, it is important to include the fact that the bubble collapse duration, which is another important cavitation parameter that affects the reaction time inside the bubble (Merouani et al. 2014e), showed similar progress as those of T_{max} and y_{H_2O} with respect to depth and frequency. Subsequently, depth effect on physical (T_{max} , p_{max} , y_{H_2O} ...) and chemical (generation of free radicals and H_2) consequences of acoustic cavitation were strongly frequency-dependent. In this situation, the attenuation of the ultrasound wave with depth is a critical parameter that influences the overall impact of depth on the acoustic generation of hydrogen.

3.4. Influence of acoustic intensity on the inhibiting effect of depth

Figure 5(a) and (b) shows the effect of varying acoustic intensity at the source, $I_{n,0}$, in the range of 1–5 W/cm² on the acoustic generation of hydrogen with and without accounting attenuation. The computations were made for a frequency of 1000 kHz and a liquid temperature of 20°C. Figure 5(b) is an enlargement of Figure 5(a) for lower z (0–3 m). It is clearly observed that increasing acoustic intensity in the investigated range leads to a substantial increase in the production rate of hydrogen, with maintaining an overall decrease of H_2 yield with z . Moreover, production curves of non-attenuating waves always overlapped those of with including attenuation. However, either taking into accounting attenuation or not, the impact of depth was strongly sensitive to the acoustic intensity. The decrease in the generation yield of H_2 with depth was more marked at a lower acoustic intensity (1 W/cm²), the behavior which tends to be quenched progressively with augmenting acoustic intensity. For example, H_2 generation rate decreased, as compared to that at $z = 0$ m, with 21.3% for 1 W/cm², 9% for 3 W/cm², and 1.3% for 5 W/cm² at $z = 0.1$ m. At $z = 1$ m, drops become 99.3% for 1 W/cm², 54.8% for 3 W/cm² and only 14.5% for 5 W/cm² (with accounting attenuation). Correspondingly, the effect of acoustic wave attenuation was more markedly at a lower intensity. The distance between attenuating and non-

Table 2. Losses in T_{max} (a) and y_{H_2O} (b) and contributions of attenuation on the overall reduction of these parameters, both as function of depth for various frequencies.

z (m)	355 kHz						515 kHz						1000 kHz					
	T_{max}			y_{H_2O}			T_{max}			y_{H_2O}			T_{max}			y_{H_2O}		
	Loss (%) (c)	Contribution of attenuation (%) (d)	Loss (%) (c)	Contribution of attenuation (%) (d)	Loss (%) (c)	Contribution of attenuation (%) (d)	Loss (%) (c)	Contribution of attenuation (%) (d)	Loss (%) (c)	Contribution of attenuation (%) (d)	Loss (%) (c)	Contribution of attenuation (%) (d)	Loss (%) (c)	Contribution of attenuation (%) (d)	Loss (%) (c)	Contribution of attenuation (%) (d)	Loss (%) (c)	Contribution of attenuation (%) (d)
0	0.0	0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
0.1	0.0	0	0.0	0	1.2	0.8	1.2	0.8	2.3	1.3	0.30	0.30	0.8	0.30	1.4	0.4	0.4	0.4
0.2	1.1	0.6	2.3	0.6	1.5	0.5	1.5	0.5	2.7	0.7	0.75	0.75	1.6	0.75	2.9	0.8	0.8	0.8
0.5	2.8	1.4	8.9	4.9	3.2	1.4	3.2	1.4	6.8	1.9	1.9	1.9	4.1	1.9	7.1	2.0	2.0	2.0
1	2.8	1.6	12.6	4.4	4.8	1.0	4.8	1.0	10.9	1.2	3.9	3.9	8.2	3.9	13.8	4.2	4.2	4.2
3	12.0	1.3	26.6	1.8	16.2	3.4	16.2	3.4	30.1	3.6	24.5	12.2	24.5	12.2	36.2	12.7	12.7	12.7
5	23.8	2.7	42.4	3.2	28.6	6.1	28.6	6.1	45.8	6.5	39.7	20.9	39.7	20.9	53.2	21.3	21.3	21.3
8	43.6	6.5	62.0	6.6	46.4	11.2	46.4	11.2	63.5	11.2	57.4	32.2	57.4	32.2	70.2	32.4	32.4	32.4

(a) T_{max} , $z = 0 = 5518$ K at 355 kHz, 4354 K at 515 K, and 2945 K at 1000 kHz.

(b) y_{H_2O} , $z = 0 = 0.517$ at 355 kHz, 0.345 at 515 K, and 0.192 at 1000 kHz.

(c) Calculated as $\frac{P_{z=0} - P_z}{P_{z=0}} \times 100$, where P denotes property (T_{max} or y_{H_2O}), both for the case when the attenuation was accounted.

(d) Calculated as $\frac{P_{max} - P_{min}}{P_{max} - P_{min,att}} \times 100$, where P denotes property (T_{max} or y_{H_2O}) and 'ATT' denotes attenuation.

Calculations were made for the same conditions of Figure 4.

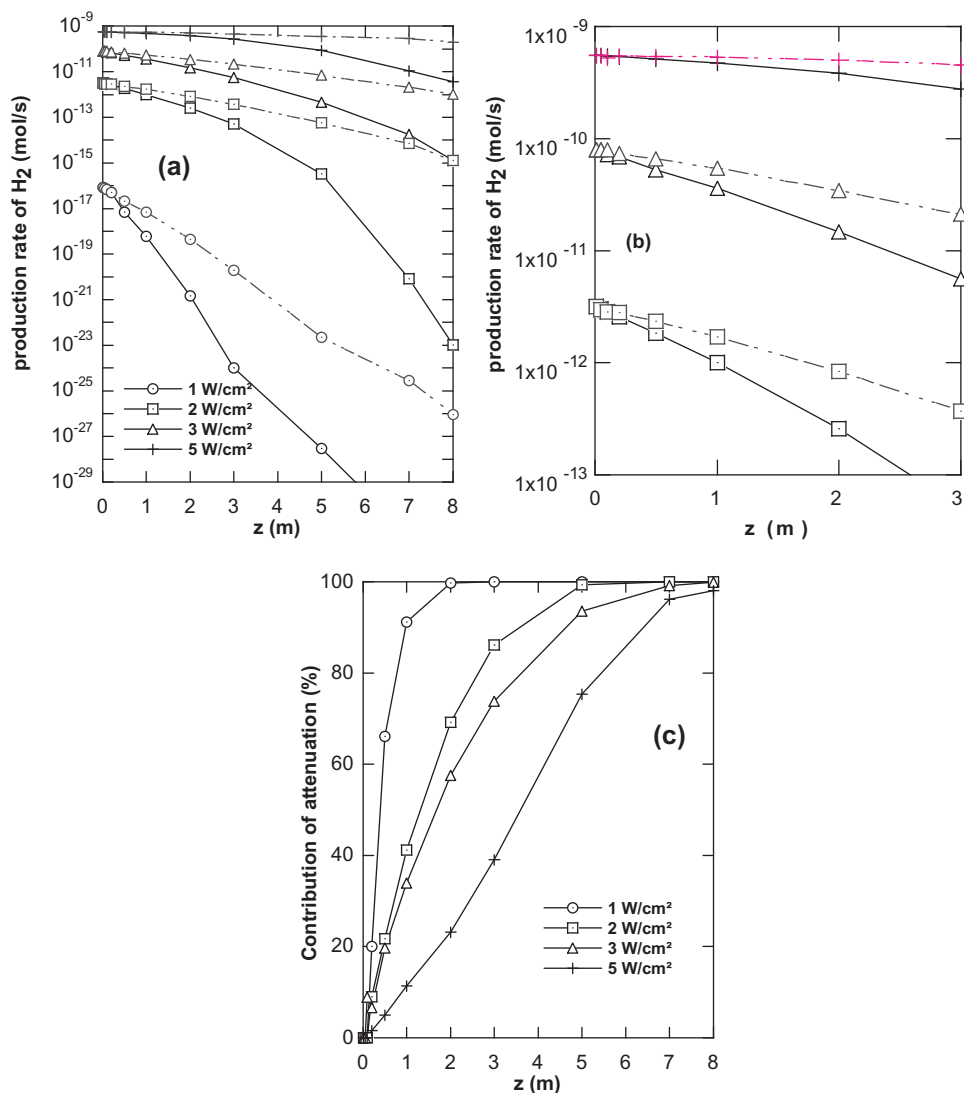


Figure 5. Rate of the acoustic generation of hydrogen (a), with (solid lines) and without (dashed lines) considering attenuation, and the contribution of the wave attenuation (c) on the overall quenching effect, both as function of depth for various acoustic intensity. Simulations conducted for: frequency: 1000 kHz, acoustic intensity, $I_{n,0}$: 1–5 W/cm², liquid temperature: 20°C and external static pressure: 1 atm. Vertical axes in (a) are in logarithmic scale. Figure (b) is an enlarged view of figure (a) for the initial 3 m of depth with a linear vertical axis.

attenuating production curves enlarged by increasing z and decreasing acoustic intensity. The biggest contribution of attenuation in the overall quenching effect of depth was recorded at 1 W/cm², as shown in Figure 5(c). From this figure, attenuation induced 100% discount in H₂ yield appeared at only $z = 2$ m for 1 W/cm²; the value which will be 5 m for 2 W/cm², 7 m for 3 W/cm² and > 8 m for 5 W/cm².

Acoustic intensity is one of the most important parameters for controlling the sonochemical activity. The sonolysis at 20 kHz of water under argon saturation and 0.6 W/cm² of acoustic intensity resulted in an H₂ production rate of 0.8 μ M/min (Venault 1997). This rate increased to 2.1 and 5 μ M/min when the acoustic intensity increased to 1.1 and 2.5, respectively (Venault 1997). Increasing this factor was known to increase the number of active bubbles (Ashokkumar et al. 2010; Merouani et al. 2013; Yasui et al. 2008). Additionally, previous numerical analysis confirmed that the single bubble yield increased with increasing acoustic intensity by increasing the oscillation

amplitude of the sound wave (Ferkous et al. 2015; Yasui et al. 2007). Increasing amplitude of the sound wave conducts to a similar behavior as that obtained by decreasing frequency, and yielded an enhancement in the bubble temperature, the amount of the trapped vapor and the collapse time (Merouani et al. 2016b). All these phenomena could improve the sonochemical reaction inside the bubble, resulting in a higher generation of free radicals and, subsequently, higher acoustic intensities could cause higher generation rate of hydrogen, as H₂ was formed mainly through $H + \cdot OH \rightarrow H_2 + O$.

Table 3 shows the influence of acoustic intensity on losses in T_{max} and y_{H_2O} with depth as well as the corresponding contributions of attenuation in the overall discounts of these factors. Losses in both T_{max} and y_{H_2O} significantly increase with depth rise and acoustic intensity decrease, which is the same trend caused by acoustic intensity vis-à-vis the yield of hydrogen (Figure 5). Furthermore, as in the case of frequency, losses in T_{max} were always lesser than those of y_{H_2O} for all acoustic intensities. In parallel, attenuation showed maximum

Table 3. Losses in $T_{max}^{(a)}$ and $y_{H_2O}^{(b)}$ and contributions of attenuation on the overall reduction of these parameters, both as function of depth for various acoustic intensities at 1000 kHz.

z (m)	1 W/cm ²				3 W/cm ²				5 W/cm ²			
	T_{max}		y_{H_2O}		T_{max}		y_{H_2O}		T_{max}		y_{H_2O}	
	Loss (%)	Contribution of attenuation (%) ^(d)	Loss (%)	Contribution of attenuation (%) ^(d)	Loss (%)	Contribution of attenuation (%) ^(d)	Loss (%)	Contribution of attenuation (%) ^(d)	Loss (%)	Contribution of attenuation (%) ^(d)	Loss (%)	Contribution of attenuation (%) ^(d)
0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
0.1	0.6	0.0	0.0	0.0	0.7	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
0.2	1.3	0.0	0.0	0.0	1.0	0.0	0.0	0.0	0.2	0.3	0.6	0.6
0.5	5.7	2.5	9.1	2.5	2.8	1.6	3.8	2.0	1.1	1.2	1.6	1.6
1	10.5	4.2	18.2	4.3	5.5	3.1	11.5	3.9	2.4	3.1	10.8	3.3
3	28.6	11.8	36.4	12.1	18.9	10.8	30.8	12.1	11.0	8.7	27.0	10.7
5	42.5	18.2	54.5	18.8	33.0	19.6	50.0	20.7	21.3	15.6	43.2	18.9
8	57.1	25.3	72.7	27.0	51.8	32.4	69.2	33.0	38.9	28.5	62.2	31.6

(a) T_{max} , $z = 0 = 1709$ K at 1 W/cm², 3841 K at 3 W/cm², and 4938 K at 5 W/cm².(b) y_{H_2O} , $z = 0 = 0.11$ at 1 W/cm², 0.26 at 3 W/cm², and 0.37 at 5 W/cm².(c) Calculated as $\frac{P_{att}}{P_{max}} \times 100$, where P denotes property (T_{max} or y_{H_2O}), both for the case when the attenuation was accounted.(d) Calculated as $\frac{P_{att} - P_{att,0}}{P_{att}} \times 100$, where P denotes property (T_{max} or y_{H_2O}) and 'ATT' denotes attenuation.

Calculations were made for the same conditions of Figure 5.

contributions at the highest z (8 m) with comparable percentages ($30 \pm 2\%$) for both T_{max} and y_{H_2O} . It seems that acoustic intensity affected insignificantly the contribution of attenuation in reducing T_{max} and y_{H_2O} , which is not the case for the production of hydrogen (Figure 5(c)). Note here that this is not a contradiction because we talk about percentages, whereas the reaction yield inside the bubble depends on the temperature itself, which was much higher at a higher acoustic intensity. Consequently, the strong depth effect dependence of acoustic intensity was mainly attributed to the interaction of the bubble dynamics parameters by varying depth and acoustic intensity.

3.5. Influence of liquid temperature on the inhibiting effect of depth

The effect of liquid temperature (10–30°C) on the acoustic generation of hydrogen with and without accounting attenuation event is shown in Figure 6(a) and (c). The computations were made for 1000 kHz and $I_{n,0} = 2$ W/cm². Figure 6(b) is an enlargement of Figure 6(a) for $z = 0-3$ m. The corresponding contribution of attenuation with respect to liquid temperature is shown in Figure 6(c). The production rate of hydrogen decreased with increasing depth and liquid temperature. The effect of depth is strongly dependent on liquid temperature. The production curves of Figure 6(a) were more declined at lower liquid temperatures (i.e. H₂ yield discounts with 54% at 10°C, 42% at 20°C, and 31% at 30°C for $z = 0.5$ m and with 97% at 10°C, 91% at 20°C, and 83% for 30°C for $z = 2$ m). It is noticed from Figure 5(c) that the contribution of attenuation increased with depth, and the lower the liquid temperature was, the higher were the proportions of contribution. At 10°C, the attenuation of the sound wave exerted the hardest diminishing impact toward the generation of hydrogen (a 100% contribution was achieved at $z = 5$ m).

Increasing liquid temperature is well known to increase the bubble water vapor content (y_{H_2O}) and to decrease the maximum bubble temperature (T_{max}) (Merouani et al. 2016a; Yasui 2001). The efficiency of the chemical reactions inside the bubble results from the interaction between these two factors. Increasing y_{H_2O} results in increasing the yield H₂ precursors (H[•] and OH[•]) by increasing the dissociation of H₂ O molecules inside the bubble, but, simultaneously, the rate of this reaction could be decelerated as T_{max} decreased. This concurrence has yielded an optimum liquid temperature for the production of free radicals (Merouani and Hamdaoui 2017; Merouani et al. 2015c). Thus, for lower z (< 0.2 m) when the impact of attenuation is insignificant, the effect of liquid temperature could be controlled by the water vapor content as the acoustic generation rate of hydrogen was increased with liquid temperature up to 30°C (Figure 6). The intensive reduction of hydrogen production rates at lower liquid temperature and higher z was mainly due to the significant reduction of the sound wave intensity due to attenuation, as clarified in Figure 1(b). In fact, the order of H₂ yield reduction with respect to liquid temperature followed the same order as that of the sound wave attenuation (Figure 1(b)).

Another aspect that is in relation to the subject is that cavitation bubbles are more easily produced as the liquid

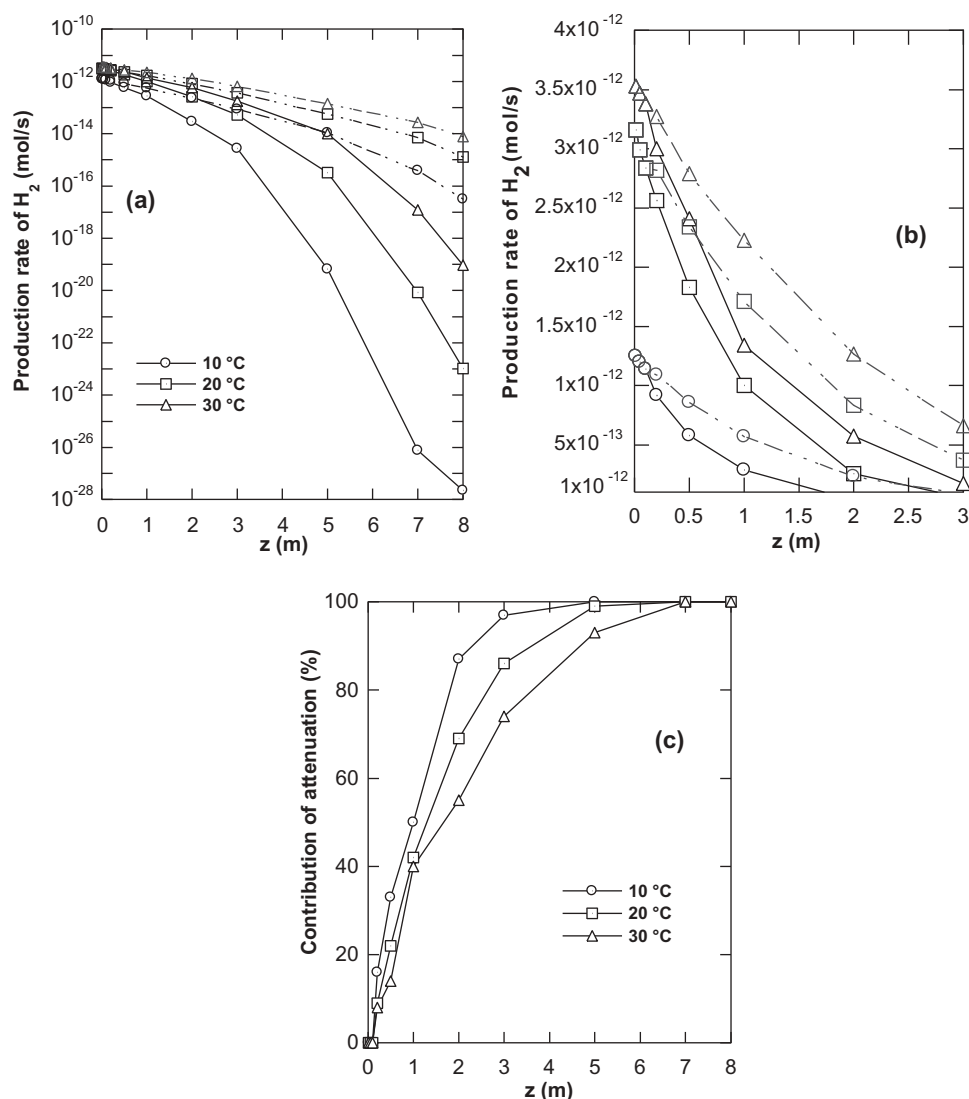


Figure 6. Rate of the acoustic generation of hydrogen ((a) and (b)), with (solid lines) and without (dashed lines) considering attenuation, and the contribution of the wave attenuation (b) on the overall quenching effect, both as function of depth for various liquid temperatures. Simulations conducted for: frequency: 1000 kHz, acoustic intensity, $I_{a,0}$: 2 W/cm², liquid temperature: 10–30°C and external static pressure: 1 atm. Vertical axis in (a) is in logarithmic scale. Figure (b) is an enlarged view of figure (a) for the initial 3 m of depth with a linear vertical axis.

temperature is raised, meaning that an increase in bulk liquid temperature could lead to a substantial increase in the number of active bubbles, as reported by Merouani et al. (2016a). This means that the overall sonochemical yield of hydrogen in the cavitating water may show a significant augmentation with temperature rise between 10 and 30°C, as obtained for the sonochemical oxidation of several substrates (Chadi et al. 2018; Entezari and Kruus 1996; Jiang, Petrier, and Waite 2006). However, the liquid temperature effect on the spatial distribution (with z) of the active reaction zone for H_2 production needs further studies.

4. Conclusions

The most important outcome of this study is that attenuation of the sound wave exerts a strong inhibiting effect toward the acoustic production of hydrogen at higher depth when operating at higher frequency and lower liquid temperature and acoustic energy. This important factor, which has no effect

when operating in lab-scale sonoreactors, should be taken into account when designing large-scale sonochemical reactors for hydrogen production. The acoustic generation of hydrogen decreased with liquid depth increase with a concretized dependence of the H_2 yield on operating parameters. Lower frequency and higher liquid temperature and acoustic intensity may reduce the quenching impact of depth. For better understanding the subject, the present work will be completed in the future by studying the effect of depth on the size of active bubbles for the production of hydrogen to estimate the overall effective effect of depth on sonochemical activity. It should be important to note that, until now, there are no experiments providing quantitative information on hydrogen generation from one single bubble and all existing data were given for multibubble system in which billions of bubbles were formed. Unfortunately, there is also no quantitative information on the number of bubbles formed in the sonicating medium. Therefore, any comparison between our

numerical results and the data reported in the literature is not possible.

Nomenclature

Nomenclature

c	Speed of sound in the liquid medium (m/s).
f	Frequency of ultrasonic wave (Hz).
I_n	Acoustic intensity of ultrasonic irradiation (W/m^2).
$I_{n,0}$	Acoustic intensity at $z = 0$ m (W/m^2).
p	Pressure inside a bubble (Pa).
$p_{\max}$	Maximum pressure inside a bubble (Pa).
p_{∞}	Ambient static pressure (Pa).
P_A	Amplitude of the acoustic pressure (Pa).
P_v	Vapor pressure of water (Pa).
P_{g0}	Initial gas pressure (Pa).
R	Radius of the bubble (m).
$R_{\max}$	Maximum radius of the bubble (m).
R_0	Ambient bubble radius (m).
t	Time (s).
T	Temperature inside a bubble (K).
$T_{\max}$	Maximum temperature inside a bubble (K).
T_{∞}	Bulk liquid temperature (K).
$y_{\text{H}_2\text{O}}$	Mole fraction of water vapor trapped at the collapse.
z	depth (m)

Greek letters

γ	Specific heat ratio (c_p/c_v) of the gas mixture.
σ	Surface tension of liquid water (N/m).
ρ	Density of liquid water (kg/m^3).
λ	Gas thermal conductivity ($\text{W/m}^2 \text{ K}$).

References

- Adewuyi, Y. G. 2001. Sonochemistry : Environmental science and engineering applications. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 40:4681–715. doi:10.1021/ie010096l.
- Ainslie, M. A., and J. G. McColm. 1998. A simplified formula for viscous and chemical absorption in sea water. *The Journal of the Acoustical Society of America* 103:1671–72. doi:10.1121/1.421258.
- Anbar, M., and I. Pecht. 1964. On the sonochemical formation of hydrogen peroxide in. *The Journal of Physical Chemistry* 68:352–55. doi:10.1021/j100784a025.
- Asakura, Y., T. Nishida, T. Matsuoka, and S. Koda. 2008. Effects of ultrasonic frequency and liquid height on sonochemical efficiency of large-scale sonochemical reactors. *Ultrasonics Sonochemistry* 15:244–50. doi:10.1016/j.ultsonch.2007.03.012.
- Ashokkumar, M., J. Lee, Y. Iida, K. Yasui, T. Kozuka, T. Tuziuti, and A. Towata. 2010. Spatial distribution of acoustic cavitation bubbles at different ultrasound frequencies. *ChemPhysChem* 11:1680–84. doi:10.1002/cphc.200901037.
- Bang, J. H., and K. S. Suslick. 2010. Applications of ultrasound to the synthesis of nanostructured materials. *Advanced Materials* 22:1039–59. doi:10.1002/adma.200904093.
- Brotchie, A., F. Grieser, and M. Ashokkumar. 2009. Effect of power and frequency on bubble-size distributions in acoustic cavitation. *Physical Review Letters* 102:1–4. doi:10.1103/PhysRevLett.102.084302.
- Buettner, J., M. Gutierrez, and A. Henglein. 1991. Sonolysis of water-methanol mixtures. *The Journal of Physical Chemistry* 95:1528–30. doi:10.1021/j100157a004.
- Chadi, N., S. Merouani, O. Hamdaoui, and M. Bouhelassa. 2018. New aspect of the effect of liquid temperature on sonochemical degradation of nonvolatile organic pollutants in aqueous media. *Separation and Purification Technology* 200:68–74. doi:10.1016/j.seppur.2018.01.047.
- Chemat, F., Zill-E-Huma, and M. K. Khan. 2011. Applications of ultrasound in food technology: Processing, preservation and extraction. *Ultrasonics Sonochemistry* 18:813–35. doi:10.1016/j.ultsonch.2010.09.008.
- Colussi, A. J., L. K. Weavers, and M. R. Hoffmann. 1998. Chemical bubble dynamics and quantitative sonochemistry. *Journal of Physical Chemistry A* 102:6927–34. doi:10.1021/jp980930t.
- Dalecki, D. 2004. Mechanical bioeffects of ultrasound. *Annual Review of Biomedical Engineering* 6:229–48. doi:10.1146/annurev.bioeng.6.040803.140126.
- Dalecki, D. 2005. Biological effects of microbubble-based ultrasound contrast agents. In *Contrast Media in Ultrasonography: Basic Principles and Clinical Applications*, Ed. Q. Emilio, 77–85. Berlin/Heidelberg, Germany: Springer-Verlag.
- Didenko, Y. T., W. B. McNamara, and K. S. Suslick. 1999. Hot spot conditions during multi-bubble cavitation. *Journal of the American Chemical Society* 121:5817–18. doi:10.1021/ja9844635.
- Entezari, M. H., and P. Kruus. 1996. Effect of frequency on sonochemical reactions II. Temperature and intensity effects. *Ultrasonics Sonochemistry* 3:19–24. doi:10.1016/1350-4177(95)00037-2.
- Ferkous, H., S. Merouani, O. Hamdaoui, Y. Rezgui, and M. Guemini. 2015. Comprehensive experimental and numerical investigations of the effect of frequency and acoustic intensity on the sonolytic degradation of naphthol blue black in water. *Ultrasonics Sonochemistry* 26:30–39. doi:10.1016/j.ultsonch.2015.02.004.
- Fischer, C., E. Hart, and A. Henglein. 1986b. Ultrasonic irradiation of water in the presence of H_2O_2 : Isotope exchange and isotopic distribution of H_2O_2 . *Journal of Physical Chemistry* 90:56–56. doi:10.1021/j100400a043.
- Fischer, C.-H., E. J. Hart, and A. Henglein. 1986a. H/D isotope exchange in the $\text{D}_2\text{-H}_2\text{O}$ system under the influence of ultrasound. *Journal of Physical Chemistry* 90:222–24. doi:10.1021/j100274a003.
- Flint, E. B., and K. S. Suslick. 1991. The temperature of cavitation. *Science* 253:1397–99. doi:10.1126/science.253.5026.1397.
- Francois, R. E., and G. R. Garrison. 1982a. Sound absorption based on ocean measurements: Part I: Pure water and magnesium sulfate contributions. *The Journal of the Acoustical Society of America* 72:896–907. doi:10.1121/1.388170.
- Francois, R. E., and G. R. Garrison. 1982b. Sound absorption based on ocean measurements. Part II: Boric acid contribution and equation for total absorption. *The Journal of the Acoustical Society of America* 72:1879–90. doi:10.1121/1.388673.
- Gogate, P. R., S. Mujumdar, and A. B. Pandit. 2003. Large-scale sonochemical reactors for process intensification: Design and experimental validation. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 78:685–93. doi:10.1002/jctb.697.
- Gogate, P. R., and A. B. Pandit. 2000. Engineering design method for cavitation reactors: I. Sonochemical reactors. *AIChE Journal* 46:372–79. doi:10.1002/(ISSN)1547-5905.
- Hao, Y., and A. Prosperetti. 1999. The dynamics of vapor bubbles in acoustic pressure fields. *Physics of Fluids* 11:2008–19. doi:10.1063/1.870064.
- Hart, E. J., C.-H. Fischer, and A. Henglein. 1986. Isotopic exchange in the sonolysis of aqueous solutions containing nitrogen-14 and nitrogen-15 molecules. *The Journal of Physical Chemistry* 90:5989–91. doi:10.1021/j100280a104.
- Hart, E. J., and A. Henglein. 1987. Sonochemistry of aqueous solutions: $\text{H}_2\text{-O}_2$ combustion in cavitation bubbles. *Journal of Physical Chemistry* 91:3654–56. doi:10.1021/j100297a038.
- Jiang, Y., C. Petrier, and T. D. Waite. 2006. Sonolysis of 4-chlorophenol in aqueous solution: Effects of substrate concentration, aqueous temperature and ultrasonic frequency. *Ultrasonics Sonochemistry* 13:415–22. doi:10.1016/j.ultsonch.2005.07.003.
- Keller, J. B., and M. Miksis. 1980. Bubble oscillations of large amplitude. *Journal of Acoustical Society of America* 68:628–33. doi:10.1121/1.384720.
- Kerabchi, N., S. Merouani, and O. Hamdaoui. 2018. Liquid depth effect on the acoustic generation of hydroxyl radical for large scale sonochemical reactors. *Separation and Purification Technology* 206:118–30. doi:10.1016/j.seppur.2018.05.039.

- Kojima, Y., S. Koda, and H. Nomura. 1998. Effects of sample volume and frequency on ultrasonic power in solutions on sonication. *Japanese Journal of Applied Physics* 37:2992–95. doi:10.1143/JJAP.37.2992.
- Laugier, P., and G. Haïat. 2011. Introduction to the physics of ultrasound. In *Bone quantitative ultrasound*, ed. P. Laugier and G. Haïat, 29–45. Dordrecht: Springer Netherlands.
- Lee, J., M. Ashokkumar, S. Kentish, and F. Grieser. 2005. Determination of the size distribution of sonoluminescence bubbles in a pulsed acoustic field. *Journal of the American Chemical Society* 127:16810–11. doi:10.1021/ja0566432.
- Leighton, T. G. 1994. *The Acoustic Bubble*. London: Academic press.
- Margulis, M. A., and Y. T. Didenko. 1984. Energetics and mechanism of acoustochemical reactions. Yields of hydrogen and hydrogen peroxide in different aqueous systems. *Russian Journal of Physical Chemistry* 58:848–50.
- McNamara III, W. B., Y. T. Didenko, and K. S. Suslick. 2003. Pressure during sonoluminescence. *Journal of Physical Chemistry B* 107:7303–06. doi:10.1021/jp034236b.
- Merouani, S., H. Ferkous, O. Hamdaoui, Y. Rezgui, and M. Guemini. 2014a. A method for predicting the number of active bubbles in sonochemical reactors. *Ultrasonics Sonochemistry* 22:51–58. doi:10.1016/j.ulsonch.2014.07.015.
- Merouani, S., H. Ferkous, O. Hamdaoui, Y. Rezgui, and M. Guemini. 2015a. New interpretation of the effects of argon-saturating gas toward sonochemical reactions. *Ultrasonics Sonochemistry* 23:37–45. doi:10.1016/j.ulsonch.2014.09.009.
- Merouani, S., and O. Hamdaoui. 2016. The size of active bubbles for the production of hydrogen in sonochemical reaction field. *Ultrasonics - Sonochemistry* 32:320–27. doi:10.1016/j.ulsonch.2016.03.026.
- Merouani, S., and O. Hamdaoui. 2017. Computational and experimental sonochemistry. *Process Engineering Journal* 1:10–18.
- Merouani, S., O. Hamdaoui, Z. Boutamine, Y. Rezgui, and M. Guemini. 2016a. Experimental and numerical investigation of the effect of liquid temperature on the sonolytic degradation of some organic dyes in water. *Ultrasonics Sonochemistry* 28:382–92. doi:10.1016/j.ulsonch.2015.08.015.
- Merouani, S., O. Hamdaoui, Y. Rezgui, and M. Guemini. 2013. Effects of ultrasound frequency and acoustic amplitude on the size of sonochemically active bubbles-theoretical study. *Ultrasonics Sonochemistry* 20:815–19. doi:10.1016/j.ulsonch.2012.10.015.
- Merouani, S., O. Hamdaoui, Y. Rezgui, and M. Guemini. 2014b. Sensitivity of free radicals production in acoustically driven bubble to the ultrasonic frequency and nature of dissolved gases. *Ultrasonics Sonochemistry* 22:41–50. doi:10.1016/j.ulsonch.2014.07.011.
- Merouani, S., O. Hamdaoui, Y. Rezgui, and M. Guemini. 2014c. Energy analysis during acoustic bubble oscillations: Relationship between bubble energy and sonochemical parameters. *Ultrasonics* 54:227–32. doi:10.1016/j.ultras.2013.04.014.
- Merouani, S., O. Hamdaoui, Y. Rezgui, and M. Guemini. 2014d. Theoretical procedure for the characterization of acoustic cavitation bubbles. *Acta Acustica United with Acustica* 100:823–33. doi:10.3813/AAA.918762.
- Merouani, S., O. Hamdaoui, Y. Rezgui, and M. Guemini. 2014e. Modeling of ultrasonic cavitation as an advanced technique for water treatment. *Desalination and Water Treatment* 56:1–11.
- Merouani, S., O. Hamdaoui, Y. Rezgui, and M. Guemini. 2015b. Mechanism of the sonochemical production of hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy* 40:4056–64. doi:10.1016/j.ijhydene.2015.01.150.
- Merouani, S., O. Hamdaoui, Y. Rezgui, and M. Guemini. 2015c. Computer simulation of chemical reactions occurring in collapsing acoustical bubble: Dependence of free radicals production on operational conditions. *Research on Chemical Intermediates* 41:881–97. doi:10.1007/s11164-013-1240-y.
- Merouani, S., O. Hamdaoui, Y. Rezgui, and M. Guemini. 2016b. Computational engineering study of hydrogen production via ultrasonic cavitation in water. *International Journal of Hydrogen Energy* 41:832–44. doi:10.1016/j.ijhydene.2015.11.058.
- Merouani, S., O. Hamdaoui, F. Saoudi, and M. Chiha. 2010. Influence of experimental parameters on sonochemistry dosimetries: KI oxidation, Fricke reaction and H₂O₂ production. *Journal of Hazardous Materials* 178:1007–14. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.02.039.
- Ni, M., M. K. H. Leung, D. Y. C. Leung, and K. Sumathy. 2007. A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 11:401–25. doi:10.1016/j.rser.2005.01.009.
- Okitsu, K., M. Ashokkumar, and F. Grieser. 2005. Sonochemical synthesis of gold nanoparticles: Effects of ultrasound frequency. *The Journal of Physical Chemistry. B* 109:20673–75. doi:10.1021/jp0519870.
- Renaudin, V., N. Gondrexon, P. Boldo, C. Pétrier, A. Bernis, and Y. Gonthier. 1994. Method for determining the chemically active zones in a high-frequency ultrasonic reactor. *Ultrasonics - Sonochemistry* 1:3–7. doi:10.1016/1350-4177(94)90002-7.
- Rodriguez, J., P. X. Thivel, and E. Puzenat. 2013. Photocatalytic hydrogen production for PEMFC supply: A new issue. *International Journal of Hydrogen Energy* 38:6344–48. doi:10.1016/j.ijhydene.2013.03.026.
- Saadah, N., M. Yusof, B. Babgi, M. Aksu, J. Madhavan, and M. Ashokkumar. 2016. Physical and chemical effects of qcoustic cavitation in selected ultrasonic cleaning applications. *Ultrasonics - Sonochemistry* 29:568–76. doi:10.1016/j.ulsonch.2015.09.007.
- Sordello, F., and C. Minero. 2015. Photocatalytic hydrogen production on Pt-loaded TiO₂ inverse opals. *Applied Catalysis B: Environmental* 163:452–58. doi:10.1016/j.apcatb.2014.08.028.
- Suslick, K. S., and D. J. Flannigan. 2008. Inside a collapsing bubble: Sonoluminescence and the conditions during cavitation. *Annual Review of Physical Chemistry* 59:659–83. doi:10.1146/annurev.physchem.59.032607.093739.
- Teo, B. M., and F. Grieser. 2012. Applications of ultrasound to polymer synthesis. In *Handbook on applications of ultrasound: Sonochemistry for sustainability*, ed. D. Chen, S. K. Sharma, and A. Mudhoo, 475–500. 2nd ed. New York: Taylor & Francis group.
- Venault, L. 1997. De l'influence des ultrasons sur la réactivité de l'uranium (U(IV)/U(VI)) et du plutonium (PU(III)/PU(IV)) en solution aqueuse nitrique. Université de Paris XI Orsay.
- Yasui, K. 2001. Effect of liquid temperature on sonoluminescence. *Physical Review. E, Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics* 64:016310-1-016310-10. doi:10.1103/PhysRevE.64.016310.
- Yasui, K., T. Tuziuti, T. Kozuka, A. Towata, and Y. Iida. 2007. Relationship between the bubble temperature and main oxidant created inside an air bubble under ultrasound. *The Journal of Chemical Physics* 127:154502. doi:10.1063/1.2790420.
- Yasui, K., T. Tuziuti, J. Lee, T. Kozuka, A. Towata, and Y. Iida. 2008. The range of ambient radius for an active bubble in sonoluminescence and sonochemical reactions. *The Journal of Chemical Physics* 128:184705. doi:10.1063/1.2919119.
- Zakin, M. R., L. S. Bernstein, E. B. Flint, and K. S. Suslick. 1996. Cavitation thermometry using molecular and continuum sonoluminescence. *The Journal of the Acoustical Society of America* 100:2679. doi:10.1121/1.416956.