



Université
de Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Institut National Polytechnique de Toulouse (Toulouse INP)

Discipline ou spécialité :

Génie des Procédés et de l'Environnement

Présentée et soutenue par :

M. VINCENT GROSJEAN

le mercredi 17 juillet 2019

Titre :

Etude locale de la cavitation acoustique et du transfert de matière liquide-solide dans une suspension soniquée

Ecole doctorale :

Mécanique, Energétique, Génie civil, Procédés (MEGeP)

Unité de recherche :

Laboratoire de Génie Chimique (LGC)

Directeur(s) de Thèse :

MME CARINE JULCOUR

MME LAURIE BARTHE

Rapporteurs :

M. BERTRAND DUBUS, CNRS

M. JEAN-YVES HIHN, UNIVERSITE DE FRANCHE COMTE

Membre(s) du jury :

M. JEAN-CHRISTOPHE BERA, UNIVERSITE LYON 1, Président

Mme CARINE JULCOUR, CNRS TOULOUSE, Membre

Mme LAURIE BARTHE, TOULOUSE INP, Membre

M. OLIVIER LOUISNARD, ECOLE NLE SUP DES MINES ALBI CARMAUX, Membre

Remerciements

Je me dois en premier lieu de remercier mes directrices de thèse Laurie Barthe et Carine Julcour qui m'ont donné l'opportunité de travailler sur un sujet aussi complexe que passionnant. Ces quatre années ont été riches d'apprentissage tant sur le plan scientifique que sur le plan personnel. En cela vous avez toute ma gratitude.

Je tiens à remercier également les membres du jury ayant examiné ces travaux pour leurs remarques et la discussion scientifique enrichissante qu'ils ont su provoquer. Merci Jean-Yves Hihn, Bertrand Dubus, Jean-Christophe Bera et Henri Delmas.

Un remerciement particulier à Olivier Louisnard qui a largement contribué à combler mes lacunes dans le domaine de l'acoustique. Sans toi il n'y aurait probablement pas eu de travail sur la simulation. J'ai beaucoup apprécié travailler avec toi.

L'aide de Fabien Chauvet s'est également révélée précieuse, ça a été un gros coup de pouce pour la mise en place de la partie expérimentale de l'électrochimie, un grand merci à toi.

Les techniciens du LGC ont toute ma reconnaissance pour le soutien technique apporté à de multiples occasions. Merci Michel Molinier, Etienne Prévot, Bruno Boyer, Lahcen Farhi et Jack Compain.

Merci également à toutes les personnes avec qui j'ai eu le plaisir de travailler côté enseignement, ça a été une part non négligeable de ces années et je l'ai beaucoup appréciée notamment grâce à vous.

Joyeux anniversaire à Alain Philip !

Aux doctorants, anciens ou nouveaux, aux post-docs, aux habitués du café Thibaut, merci pour cette ambiance pendant quatre ans, ces pauses café et ces discussions de gauchissantes altermondialistes : Seb (les deux), Imane, Anastasia, Sid Ahmed, Leticia, Pedro, Pierre, Lucas, Amandine, Margot, Thibaut, Thomas, Noémie...

Une pensée conséquente également pour les Lords of Blackwood dont les réunions grosso-modo annuelles permettaient de bien se vider la tête !

Merci à ma famille qui sera toujours là pour moi et pour tout ce qu'elle a fait pour me permettre d'écrire ces lignes aujourd'hui. Maman, j'ai toujours pu compter sur toi pour me donner un coup de main dès que j'en avais besoin, cela soulage l'esprit de se savoir si bien épaulé. Papa tu n'étais pas là le jour J mais je te dois cette attirance pour la science, ce travail c'est donc un peu le tien aussi.

Je remercie également ma belle-famille pour sa grande générosité de nordiste. Jamais je n'aurais pensé que vous feriez le déplacement pour me voir causer d'ultrasons pendant trois quart d'heure.

Enfin, merci infiniment à Anaëlle qui devait être loin de se douter en descendant à Toulouse qu'elle allait devoir se tarter H24 7/7 un doctorant pendant la totalité de sa thèse. Je t'aime.

Sommaire

| | |
|--|-----------|
| Sommaire | 4 |
| Chapitre I : Introduction générale | 11 |
| I. Généralités à propos du son | 12 |
| I.1. Notion d'onde mécanique | 12 |
| I.2. Classification fréquentielle et exemples | 13 |
| I.3. Applications classiques des ultrasons | 14 |
| II. Focus sur les ultrasons de puissance et la sonochimie | 16 |
| II.1. Cavitation acoustique, description phénoménologique | 16 |
| II.2. Effets de la cavitation acoustique | 17 |
| II.3. Sonochimie : applications et limites | 19 |
| Chapitre II : Montage expérimental | 21 |
| I. Pilote expérimental | 22 |
| I.1. Présentation générale | 22 |
| I.2. Lit fluidisé | 23 |
| i) Choix du solide | 23 |
| ii) Conception du réacteur | 24 |
| I.3. Essais de référence en fluidisation | 26 |
| I.4. Mesure et contrôle du débit | 29 |
| I.5. Régulation thermique | 29 |
| II. Matériel ultrasonore | 30 |
| II.1. Génération des ultrasons | 30 |
| II.2. Tests calorimétriques | 31 |
| Chapitre III : Cartographie acoustique du réacteur | 35 |
| I. Préliminaires bibliographiques | 36 |
| I.1. Acoustique linéaire en fluide homogène | 36 |
| i) Propagation en milieu non dissipatif | 36 |
| ii) Interface entre deux milieux | 40 |
| iii) Cas de l'atténuation | 41 |
| I.2. Cas des milieux hétérogènes | 43 |
| i) Effets de particules solides | 43 |
| ii) Ecrantage acoustique | 48 |
| I.3. Etat de l'art sur les techniques de caractérisation de l'énergie ultrasonore et des réacteurs sonochimiques | 49 |
| i) Calorimétrie | 49 |

| | | |
|---|---|------------|
| ii) | Mesure chimique de l'activité de cavitation | 50 |
| iii) | « Visualisation » de la cavitation acoustique et de ses effets | 51 |
| iv) | Mesures acoustiques | 54 |
| II. | Mesures acoustiques et traitement des signaux | 59 |
| II.1. | Chaîne de mesure | 59 |
| i) | Hydrophone commercial | 60 |
| ii) | Hydrophone « prototype » | 61 |
| II.2. | Traitement des signaux sous Matlab | 62 |
| i) | Transformée de Fourier Discrète | 63 |
| ii) | Calcul des spectres | 67 |
| iii) | Analyse de sensibilité | 69 |
| III. | Résultats des cartographies acoustiques | 71 |
| III.1. | Comportement général du lit fluidisé soumis aux ultrasons de puissance | 71 |
| III.2. | Etude paramétrique sur la propagation des ultrasons | 72 |
| i) | Répétabilité des mesures | 74 |
| ii) | Influence de la puissance acoustique | 76 |
| iii) | Influence de l'écoulement | 80 |
| iv) | Influence de la présence de solide | 84 |
| III.3. | Comparaison des mesures réalisées avec l'hydrophone commercial à celles du prototype de laboratoire | 91 |
| IV. | Conclusion | 95 |
| | | |
| Chapitre IV : Simulations numériques du champ acoustique | | 97 |
| I. | Introduction aux modèles acoustiques | 98 |
| I.1. | Préliminaires sur l'équation de Helmholtz | 98 |
| I.2. | Dissipation de l'énergie par les bulles de cavitation | 99 |
| I.3. | Streaming acoustique | 102 |
| I.4. | Vibrations dans un solide | 103 |
| II. | Construction du modèle sous COMSOL Multiphysics | 105 |
| II.1. | Géométries d'étude | 105 |
| i) | Géométrie 2D axisymétrique | 105 |
| ii) | Géométries 3D | 106 |
| II.2. | Choix du maillage | 107 |
| i) | Cas 2D axisymétrique | 107 |
| ii) | Cas 3D | 109 |
| II.3. | Physiques résolues | 110 |
| i) | Pression acoustique | 111 |
| ii) | Mécanique du solide | 112 |
| iii) | Conditions aux limites | 112 |
| iv) | Streaming acoustique | 113 |
| III. | Résultats | 115 |

| | | |
|------------|--------------------------------------|------------|
| III.1. | Cas de référence | 115 |
| i) | Champ acoustique | 115 |
| ii) | Profil axial | 117 |
| iii) | Bilan d'énergie | 118 |
| III.2. | Influence de l'amplitude vibratoire | 119 |
| III.3. | Influence du corps du réacteur | 123 |
| i) | Matériau de paroi du réacteur | 123 |
| ii) | Condition limite au fond du réacteur | 126 |
| III.4. | Résolution 3D | 129 |
| III.5. | Densité de bulles | 133 |
| III.6. | Streaming | 136 |
| IV. | Conclusion | 140 |

Chapitre V : Cartographie du coefficient de transfert de matière par méthode électrochimique **143**

| | | |
|-----------------------|---|------------|
| I. | Préliminaires bibliographiques | 144 |
| I.1. | Méthodes de mesure du transfert de matière liquide-solide | 144 |
| i) | Méthodes globales | 144 |
| Dissolution de solide | | 144 |
| Echange d'ions | | 145 |
| Réaction chimique | | 145 |
| ii) | Méthodes locales | 145 |
| I.2. | Méthode électrochimique pour la mesure du transfert de matière liquide-solide | 146 |
| I.3. | Transfert de matière liquide–solide sous ultrasons | 148 |
| i) | Etudes expérimentales | 148 |
| ii) | Corrélations de coefficient de transfert | 153 |
| II. | Matériel et méthodes | 157 |
| II.1. | Equipement | 157 |
| II.2. | Solution électrolytique | 158 |
| II.3. | Mesures expérimentales | 161 |
| i) | Détermination du potentiel de travail | 161 |
| ii) | Coefficient de diffusion | 163 |
| iii) | Surface de la microélectrode | 164 |
| iv) | Mesure du coefficient de transfert de matière | 165 |
| III. | Résultats des cartographies du coefficient de transfert | 167 |
| III.1. | Mesure du transfert sans ultrasons | 167 |
| III.2. | Etude paramétrique | 168 |
| i) | Répétabilité des mesures | 169 |
| ii) | Influence de la puissance acoustique émise | 171 |
| iii) | Influence de la vitesse de l'écoulement | 173 |

| | | |
|------------|---|------------|
| iv) | Influence de la présence de billes | 173 |
| III.3. | Corrélation entre le transfert de matière local et la pression acoustique | 174 |
| i) | Mesures en condition silencieuse | 174 |
| ii) | Modélisation du transfert sous ultrasons | 176 |
| IV. | Conclusion | 185 |
| | Conclusion générale et perspectives | 187 |
| | Références bibliographiques | 193 |
| | Annexes | 205 |
| | Annexe 1 : Étalonnage des rotamètres | 206 |
| | Annexe 2 : Scripts Matlab | 207 |
| | Annexe 3 : Répétitions des cartographies acoustiques | 212 |
| | Annexe 4 : Réponses des modèles Somme et Produit | 218 |
| | Résumé de la thèse | 224 |
| | Abstract | 225 |

Chapitre I : Introduction générale

Ce premier chapitre propose une brève introduction aux ultrasons, et en particulier aux ultrasons de puissance, afin de définir les objectifs de la thèse.

I. Généralités à propos du son

I.1. Notion d'onde mécanique

Le son est une onde mécanique. Il désigne la propagation de perturbations transmises de proche en proche au sein d'un milieu matériel. Ces perturbations correspondent, à l'échelle mésoscopique, à un déplacement de matière autour d'une position d'équilibre, sous la forme d'oscillations de « particules fluides » (volumes infinitésimaux à l'échelle du système, mais contenant néanmoins un grand nombre de molécules). Ce mouvement se réalisant dans la direction de la propagation on parle d'onde longitudinale. A l'échelle macroscopique, ces déplacements conjoints donnent naissance à des zones de raréfaction et de compression successives du milieu matériel. Une onde sonore peut donc se décrire par la connaissance spatiale et temporelle de la vibration des particules fluides autour de leur position d'équilibre, de leur vitesse de déplacement ou bien de leur pression.

Le concept de propagation est étroitement lié à la notion de vitesse de propagation. Cette dernière dépend des paramètres physiques du milieu traversé. Elle représente toujours la vitesse à laquelle se déplace la perturbation ; on la note généralement c et on l'exprime en $m.s^{-1}$. Si les oscillations sont périodiques dans le temps, de période \mathcal{T} (en s), on peut définir une fréquence f (exprimée en Hz). De même, si la vitesse de propagation est invariante et homogène et que la perturbation n'est pas modifiée à la traversée du milieu, (pas d'atténuation ou d'accentuation) alors l'onde sera aussi périodique dans l'espace. On peut alors définir de la même manière une période spatiale λ exprimée en m que l'on appelle « longueur d'onde », car elle désigne la longueur d'un motif élémentaire de l'onde. Ces différentes grandeurs sont liées par les relations suivantes et des ordres de grandeur sont donnés dans le Tableau I.1.

$$\mathcal{T} = 1/f \quad (I.1)$$

$$\lambda = c\mathcal{T} \quad (I.2)$$

| Milieu et vitesse de propagation | $\lambda(20\text{ kHz})$ | $\lambda(100\text{ kHz})$ | $\lambda(2\text{ MHz})$ |
|-----------------------------------|--------------------------|---------------------------|-------------------------|
| Air $c = 340\text{ m.s}^{-1}$ | 1,7 cm | 3,4 mm | 170 μm |
| Eau $c = 1480\text{ m.s}^{-1}$ | 7,4 cm | 1,5 cm | 740 μm |
| Titane $c = 4950\text{ m.s}^{-1}$ | 24,8 cm | 5,0 cm | 2480 μm |

Tableau I.1 : Vitesse de propagation selon le milieu et longueur d'onde selon la fréquence

I.2. Classification fréquentielle et exemples

La fréquence d'un son peut fournir un premier critère de classification, qui se base généralement sur la physiologie et la sensibilité humaine (Mason et Lorimer [2002]). De la même manière que les ondes électromagnétiques sont divisées en trois catégories établies sur la perception humaine (visible, infra-rouge et ultra-violet), les sons sont divisés en trois bandes de fréquences comme illustré sur la Figure I.1. Les sons audibles s'étendent de 16 Hz à 16 kHz , les infra-sons se situent en deçà jusqu'à 0 Hz , ils correspondent par exemple aux signaux enregistrés lors de tremblements de terre et sont également utilisés par les éléphants et les baleines pour communiquer sur de grandes distances. Les ultrasons commencent à 16 kHz , leur fréquence admettant une limite supérieure selon la nature du milieu. Pour l'air à pression atmosphérique et à 20°C , le milieu cesse de transmettre le son pour les fréquences au-delà de 2 GHz . A cette fréquence correspond une longueur d'onde de $1,7 \cdot 10^{-7}\text{ m}$. Cette longueur, extrêmement réduite, est du même ordre de grandeur que le libre parcours moyen des molécules dans le gaz qui est de l'ordre de la centaine de nanomètre dans ces conditions. Ceci implique, qu'au regard de l'onde, le milieu n'est plus continu, ce qui empêche cette dernière de s'y propager (Royer et Dieulesaint [2000a]).

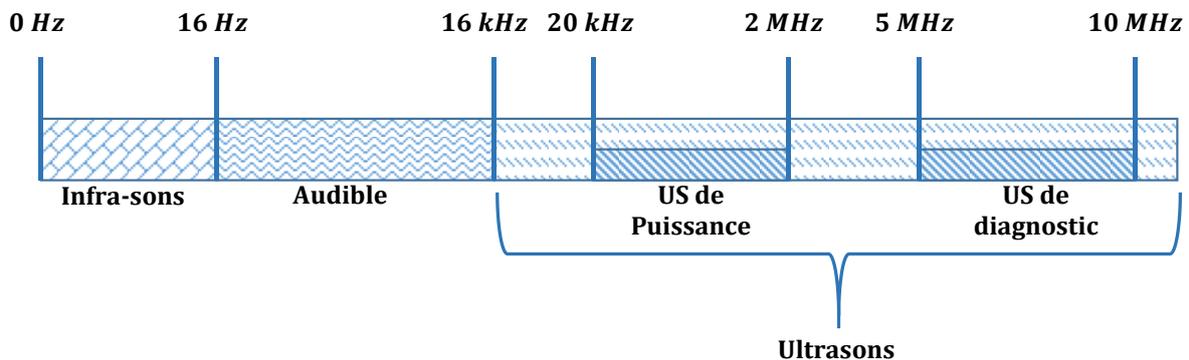


Figure I.1 : Classification fréquentielle du son

Comme indiqué par Mason et Lorimer [2002], les ultrasons peuvent se scinder en deux sous-catégories correspondant à deux gammes de fréquence aux applications bien distinctes. La plus connue du grand public se situe entre 5 MHz et 10 MHz et constitue les ultrasons de diagnostic. Les effets recherchés sont alors l'altération du signal émis par le milieu de propagation afin d'obtenir des informations sur la constitution de ce dernier. La sonochimie s'intéresse quant à elle à la seconde gamme située entre 20 kHz et 2 MHz . Ces ultrasons sont dits de puissance et les effets recherchés sont, à l'inverse du cas précédent, ceux modifiant profondément le milieu traversé. Si cette classification fréquentielle des ultrasons apparaît comme pratique et logique, il ne faut pas perdre de vue que le paramètre fondamental des ultrasons de puissance est bien leur puissance (intensité acoustique généralement comprise entre 10 et $100\text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$), plutôt que leur fréquence.

En effet, si l'amplitude de l'onde générée est trop faible, les effets recherchés ne se manifesteront pas, même si la fréquence est dans la bonne gamme, et inversement il est possible d'obtenir des effets propres aux ultrasons de puissance à des fréquences supérieures pour peu que l'émission soit assez intense.

I.3. Applications classiques des ultrasons

Les applications développées autour des ultrasons sont de natures très différentes suivant que l'on se trouve dans le domaine des ultrasons de puissance ou de diagnostic. Mason et Lorimer [2002] rapportent qu'historiquement la première utilisation commerciale des ultrasons consistait en une mesure de la profondeur de fonds marins. Cette technique a ensuite donné naissance au SONAR (SOund NAVigation and Ranging) qui est essentiellement la traduction technologique de ce qui existe dans le règne animal (cétacés, chauves-souris...). Ces techniques utilisent les ultrasons de diagnostic. Elles s'intéressent à l'influence du milieu de propagation sur les caractéristiques de l'onde (temps de propagation, absorption, dispersion) pour établir la profondeur du fond marin, la présence d'obstacle ou la position de proies. Avec le développement de processeurs de calculs performants ce sont toutes les techniques d'imagerie médicale par échographie qui ont pu être développées sur ce même principe. Les ultrasons de diagnostic sont aussi utilisés dans l'industrie comme technique de caractérisation. Ainsi il est possible de mesurer les propriétés de colloïdes (Dukhin et Goetz [2002]), de mettre en évidence des défauts et de tester la qualité de matériaux de construction (Grosse et Ohtsu [2008]) ou bien de mesurer un débit de fluide dans une conduite (Lynnworth et Liu [2006]). Cette liste n'est pas exhaustive. L'avantage que présentent toutes ces techniques, en particulier celles relatives à l'imagerie médicale, est leur caractère non intrusif et non destructif vis-à-vis du système analysé.

Les ultrasons de puissance ont aussi une large gamme d'applications et le milieu médical ne se cantonne pas aux ultrasons de diagnostic. Les ultrasons de puissance sont utilisés sous la forme de HIFU (High-Intensity Focused Ultrasound). Le principe se résume à concentrer l'énergie des ultrasons émis sur la zone à traiter. Les ultrasons ainsi focalisés sont capables de détruire les cellules de la zone en question. Il est ainsi possible de traiter de manière locale et non intrusive des tumeurs dans de nombreuses parties du corps (Dogra et al. [2009]). L'application des ultrasons de puissance la plus répandue est sans doute le nettoyage dans des bains ultrasonores. Existant dans des gammes d'échelles allant d'un volume de quelques litres à plusieurs mètres cubes, cette application a su très tôt s'exporter dans le milieu industriel. Mason et Peters [2002] font ainsi référence à titre d'exemple à la restauration de l'épave du Mary Rose Trust à l'aide de l'un de ces bains. Ces auteurs mentionnent également d'autres applications basées sur la vibration de pièces mécaniques par des transducteurs travaillant à des fréquences entre 20 kHz et 100 kHz. Rentrent dans cette catégorie la soudure aux ultrasons (de thermoplastiques la plupart du temps) où une pièce fixe est mise en contact avec une pièce vibrante et les opérations de découpe dans l'agroalimentaire où les lames mises en vibration sont plus efficaces et collent moins aux aliments. L'agroalimentaire utilise aussi beaucoup les ultrasons de

puissance au sein de procédés traitant des aliments liquides (Ashokkumar [2015]; Chemat et al. [2011]; Paniwnyk [2017]). Ils servent par exemple à réaliser des émulsions ou bien à accélérer le vieillissement de certains alcools en favorisant l'oxydation. Ces dernières applications relèvent en fait de la sonochimie et des phénomènes particuliers engendrés par les ultrasons de puissance qui sont détaillés dans la partie suivante.

II. Focus sur les ultrasons de puissance et la sonochimie

II.1. Cavitation acoustique, description phénoménologique

Les ultrasons de puissance sont connus et recherchés pour leurs effets physiques et chimiques remarquables, en particulier sur les milieux polyphasiques, grâce à un phénomène appelé cavitation acoustique.

La cavitation est la création de bulles de gaz et/ou de vapeur au sein d'un fluide sous l'effet d'une dépression assez intense pour activer des sites de nucléation (bulles préexistantes au sein du fluide ou logées dans les rugosités des parois solides). Ce phénomène est bien connu des ingénieurs concevant des pompes centrifuges ou des hélices de bateau. Si elles sont mal conçues ou tournent trop rapidement, la dépression créée dans le sillage des pales est assez importante pour contrer les forces assurant la cohésion du fluide et créer des cavités de gaz. Ces forces de cohésion peuvent atteindre 1500 *bar* pour de l'eau extrêmement pure dans une cavité sans aucune aspérité, cependant la moindre impureté diminue beaucoup cette résistance à la rupture (Mason et Lorimer [2002]). Les bulles de cavitation, lorsqu'elles rencontrent à nouveau une zone de pression normale, s'effondrent sur elles même de manière très violente et peuvent alors occasionner un vieillissement accéléré des pièces en question en les érodant. Dans le cas de la cavitation acoustique, la dépression nécessaire à la cavitation est créée par l'onde acoustique elle-même. Comme expliqué dans la partie précédente, le son est une onde de pression. Un point de l'espace donné va donc voir sa pression acoustique osciller avec le temps et passer successivement d'une phase de compression à une phase de dépression comme illustré Figure I.2.

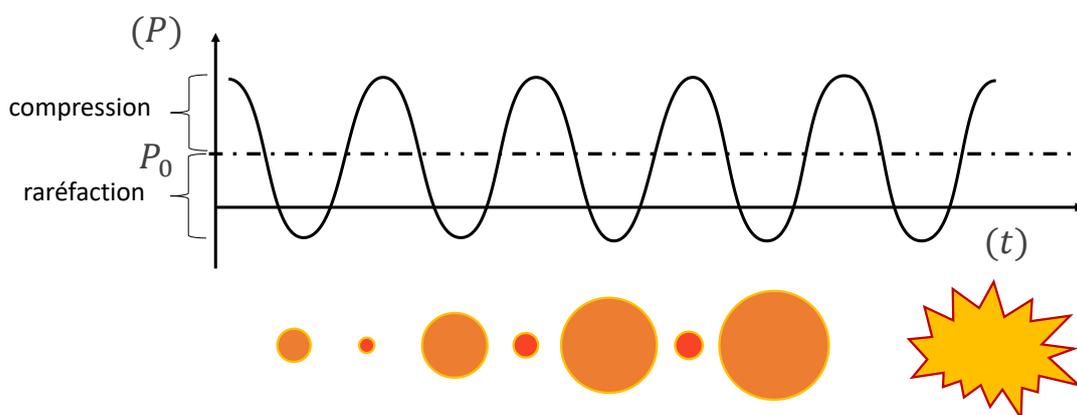


Figure I.2 : Oscillations de la pression acoustique et d'une cavité de gaz

Concernant le seuil de dépression à partir duquel ce phénomène est visible, il dépend des conditions du milieu et en particulier de la résistance à la tension du liquide. Cette dernière est grandement dépendante de la présence de sites de nucléation au sein du fluide ou sur les parois solides de l'enceinte. Briggs et al. [1947] rapportent que ce seuil est atteint quand la dépression égale la pression statique du fluide. Cependant un fluide que l'on aurait préalablement dégazé et contenu dans une enceinte présentant une bonne mouillabilité vis-à-vis du fluide pourrait supporter des dépressions bien plus importantes. La pression au sein du fluide est alors négative, il est sous tension. Dans leur ouvrage de référence, Mason et Lorimer [2002] confirment l'existence de pressions négatives au sein d'un liquide non cavitant, tout comme Leighton [1994] qui donne des exemples d'expérimentations ayant mis en évidence cet état de tension du fluide avant cavitation.

Brotchie et al. [2009] montrent par des mesures que les bulles créées lors de la cavitation acoustique ont des distributions de tailles autour du micromètre (1-10 μm), mais variant avec la fréquence d'excitation. La distribution se resserre et la taille moyenne diminue avec l'augmentation de la fréquence. Une fois les bulles présentes au sein du liquide, le champ acoustique ambiant va continuer à les exciter, elles vont osciller sous l'effet de la pression acoustique variable et, suivant leur taille, leur comportement va être très différent. Certaines vont osciller sur un très grand nombre de cycles, elles sont rassemblées sous le terme de « cavitation stable », qui présente peu d'intérêt pour la sonochimie. Les autres bulles vont grossir sous l'effet du phénomène de diffusion rectifiée. Ce phénomène, décrit et étudié par Eller et Flynn [1965], s'oppose à la diffusion statique qui tendrait à faire disparaître les bulles au repos par dissolution dans le liquide. La diffusion rectifiée est une compétition entre la diffusion vers le liquide lors des phases de compression et la diffusion vers la bulle lors des phases de dépression. Du fait de l'aire d'échange accrue lors de la dépression, la diffusion vers la bulle l'emporte. Les bulles en croissance vont donc atteindre une taille instable, imploser très violemment lors du cycle de compression suivant et donner naissance en se fragmentant à de nouveaux nucléi, potentiels germes de cavitation. Cette succession d'évènements est très rapide et ne dure pas plus qu'une dizaine de cycles acoustiques. Ces mécanismes sont détaillés par Leighton [1994].

Si la présence de bulles de cavitation implosant violemment est à éviter absolument dans le cas de machines tournantes, c'est au contraire ce qui est précisément recherché en sonochimie, pour intensifier des processus physiques ou des réactions chimiques. En effet, la cavitation instable est à l'origine de mécanismes potentiellement intéressants en génie des procédés.

II.2. Effets de la cavitation acoustique

La cavitation acoustique présente ainsi de nombreux effets et de nature très variable. Il est admis qu'ils se classent en deux catégories : les effets chimiques et les effets mécaniques (Mason et Lorimer [2002]).

Les effets chimiques sont essentiellement dus à la sonolyse de l'eau, se produisant lors du collapse des bulles. En effet, comme expliqué par Lorimer et Mason [1987] et Suslick [1990], le collapse de bulles de cavitation peut conduire en théorie à des températures de l'ordre de 5000 K et des pressions de 500 bar. Ces conditions, bien qu'extrêmement localisées, sont susceptibles de créer des radicaux $\cdot OH$ par sonolyse de l'eau selon l'équation (I.3). Le symbole «))) » désigne ici la présence d'ultrasons de puissance.



Ces radicaux, très réactifs, réagissent avec de nombreuses molécules, en particulier organiques (Luche et al. [1990]), ce qui peut être exploité en traitement d'effluents comme procédé d'oxydation avancée. Ces effets chimiques, bien que visibles sur toute la gamme fréquentielle des ultrasons de puissance, sont favorisés dans la partie haute de cette dernière (100 kHz – 2 MHz). Mason et al. [2011] l'expliquent par le fait que les radicaux $\cdot OH$ sont susceptibles soit de migrer de la bulle vers le liquide, soit d'être détruits par des réactions de terminaison au sein des bulles de cavitation. En augmentant la fréquence, le temps de vie des bulles diminue et permet à une plus grande quantité de radicaux de migrer vers le liquide avant leur recombinaison.

A l'inverse, les effets mécaniques sont plus efficaces aux basses fréquences (20 kHz – 100 kHz). Ces effets sont directement liés aux mouvements du fluide lors du collapse des bulles. Leighton [1994] et Mason et Lorimer [2002] font état d'ondes de choc violentes et de la génération de micromélange suite à ces collapses. Si la bulle se trouve au voisinage d'une paroi solide, un jet intense de liquide se forme à travers la bulle lors de son implosion, dirigé vers la paroi, comme illustré sur la Figure I.3.



Figure I.3 : Collapse d'une bulle de cavitation au voisinage d'une paroi solide (Leighton [1994])

La vitesse de ce jet de fluide est de l'ordre de la centaine de mètres par seconde. Dans son ouvrage Leighton [1994] recense plusieurs auteurs ayant réalisé des mesures de vitesse de ces micro-jets qui varie entre 100 m.s^{-1} et 400 m.s^{-1} . Ces jets forcent le liquide en direction du solide, ce qui permet entre autres d'intensifier le transfert de matière liquide-solide. Associés aux ondes de choc mentionnées précédemment, les jets sont aussi susceptibles d'éroder les surfaces solides, de casser des floccs de matière organique ou de fragmenter diverses particules.

II.3. Sonochimie : applications et limites

La sonochimie vise à intégrer l'utilisation des ultrasons de puissance dans un procédé chimique en vue de son intensification via l'un ou l'autre ou même la combinaison des deux effets évoqués précédemment. De nombreuses études ont été menées en laboratoire afin de démontrer l'efficacité de la sonochimie vis-à-vis de différentes applications appartenant à des domaines très variés. Une liste non exhaustive de ces applications est fournie dans le Tableau I.2.

| Opérations | Applications | Références |
|--------------------------------------|--|---|
| Traitement d'effluents et de déchets | Dépollution de l'eau (molécules aromatiques, pesticides, colorants, médicaments) | Petrier et al. [1994]; Hoffmann et al. [1996]; Mahamuni et Adewuyi [2010]; Adityosulindro et al. [2017] |
| | Traitement de boues | Khanal et al. [2007]; Gogate et Kabadi [2009]; Pilli et al. [2011]; Le et al. [2016] |
| | Recyclage de combustible nucléaire usé | Nikitenko et al. [2010]; Virot et al. [2015] |
| Extraction | Principes actifs biosourcés | Esclapez et al. [2011]; Shirsath et al. [2012] |
| | Industrie agroalimentaire | Mason et al. [1996]; Chemat et al. [2017] |
| Synthèse | Nanoparticules/nanomatériaux | Bang et Suslick [2010]; Gedanken [2004]; Xu et al. [2013] |
| | Synthèse organique | J. Mason [1997]; Cintas et Luche [1999]; Cravotto et Cintas [2006] |
| Lixiviation | Traitement de minerais | Narayana et al. [1997]; Swamy et Narayana [2001] |
| | Recyclage d'équipements électroniques | Xie et al. [2009]; Souada et al. [2018] |

Tableau I.2 : Applications de la sonochimie

Tous ces travaux ont démontré l'effet bénéfique des ultrasons de puissance sur les performances du procédé. Cependant, parmi ces applications, peu sont passées en phase d'industrialisation. En effet, les industriels sont très réticents à intégrer de nouvelles technologies dans des procédés éprouvés et bien maîtrisés. De plus, dans le cas de la sonochimie, l'absence de preuve de concept pour des unités à l'échelle semi-industrielle représente un frein réel au développement de ces applications. Et pour cause, ces installations sont très difficiles à concevoir car elles nécessitent la connaissance de

corrélations quantitatives entre les caractéristiques des ultrasons émis et les effets qu'ils produisent, mais surtout de la zone d'activité des ultrasons de puissance. Effectivement il paraît difficilement concevable de fabriquer un réacteur de taille industrielle si le rayon d'action des ultrasons de puissance est restreint à volume réduit. Or la propagation des ultrasons de puissance dans un milieu quelconque est un phénomène excessivement complexe. Elle est tributaire de la nature du milieu qui est multiphasique dans la plupart des applications citées et est aussi fortement affectée par la présence des bulles de cavitation produites par les ultrasons eux-mêmes, ainsi que par le type et la géométrie du réacteur.

L'objectif de cette thèse est donc de contribuer à la compréhension de ces phénomènes de propagation des ultrasons de puissance dans un milieu liquide-solide et de proposer des corrélations entre les propriétés des ultrasons et leur effet sur un phénomène déterminant en génie de procédés : le transfert de matière. Ainsi, après cette introduction générale, le manuscrit est composé de quatre autres chapitres. Le second chapitre présente le montage utilisé pour l'ensemble des travaux expérimentaux (un lit fluidisé liquide-solide) et le matériel de génération des ultrasons. Le troisième chapitre traite de la cartographie acoustique du réacteur. Elle comporte un état de l'art, une présentation détaillée des techniques de mesures utilisées et une discussion sur les résultats obtenus. Ensuite, dans un quatrième chapitre, une modélisation de la propagation acoustique en milieu cavitant est présentée et appliquée au réacteur d'étude. Les simulations numériques sont alors comparées aux résultats expérimentaux précédemment décrits. Enfin, le cinquième et dernier chapitre traite de la cartographie du transfert de matière (mesuré par méthode électrochimique) dans le réacteur ultrasonore, et cette partie est structurée à l'analogie du troisième chapitre.

Chapitre II : Montage expérimental

Ce chapitre présente le montage utilisé dans les deux volets expérimentaux de ces travaux (cartographie acoustique et cartographie du transfert de matière). Y sont détaillées la description du réacteur à lit fluidisé et de son environnement, les propriétés des solides utilisés, ainsi que les caractéristiques du matériel générant les ultrasons et l'évaluation de son rendement par calorimétrie. Le matériel spécifique à l'un ou l'autre des volets de l'étude (mesure de la pression acoustique ou du coefficient de transfert de matière) est décrit dans les parties respectives.

I. Pilote expérimental

L'objectif de ce pilote est de permettre l'étude des ultrasons de puissance et de leurs effets dans un milieu liquide-solide. De tous les types de contacteurs permettant l'étude de ces deux phases, le lit fluidisé a été retenu en raison de ses caractéristiques particulières. En effet, il permet d'assurer une bonne homogénéisation du solide en l'absence d'agitateur mécanique qui perturberait la propagation des ultrasons. Il peut également opérer à des tailles et des rétentions de particules bien plus élevées qu'en cuve agitée. Enfin, le taux de rétention de particules est ajustable sur une large gamme de façon précise et aisée.

I.1. Présentation générale

Le montage expérimental se compose de trois parties distinctes, décrites de façon exhaustive dans les parties suivantes. L'élément principal est le lit fluidisé liquide-solide. L'écoulement ascendant du fluide (réalisant la fluidisation des particules) est assuré par une pompe centrifuge et son débit dans la colonne est contrôlé par un système de bypass et de rotamètres. Avant d'être recyclé, le liquide passe dans un bac tampon où sa température est réglée par un serpentin relié à un bain thermostaté. Le pilote comporte également un système de génération des ultrasons (sonotrode en tête de colonne) et des sondes amovibles pour les mesures locales de la pression acoustique (hydrophone) et du coefficient de transfert de matière liquide-solide (système à trois électrodes). Un schéma d'ensemble est représenté sur la Figure II.1.

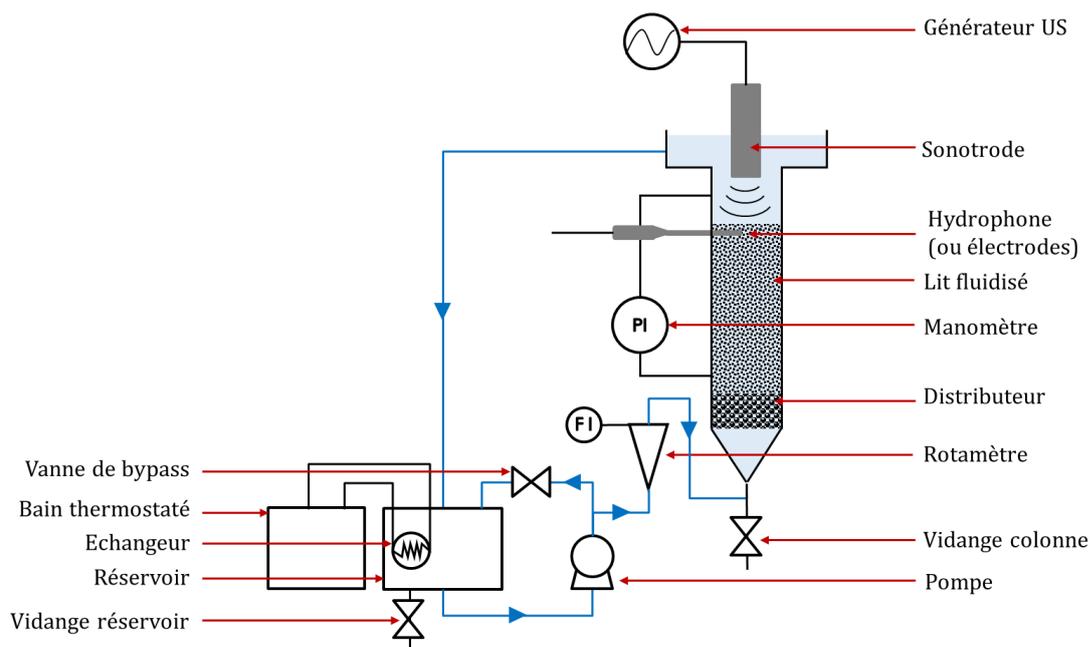


Figure II.1 : Schéma du montage

Cahier des charges du dispositif expérimental

La définition du pilote s'est basée sur un cahier des charges traduisant les besoins relatifs au travail expérimental de cette thèse. Celui-ci a été défini puis a évolué lors de la conception du pilote, de son montage et de la réalisation des essais.

Les objectifs de l'étude expérimentale étaient les suivants :

- la sonication par des ultrasons de puissance d'un liquide chargé de particules en suspension : comme indiqué précédemment, ceci a notamment motivé le choix d'un lit fluidisé permettant de faire varier sur une large gamme le taux de solide (entre 15 et 50%) et le diamètre des particules (de quelques centaines de microns à plusieurs millimètres),
- la détermination de l'effet des ultrasons sur les caractéristiques du lit fluidisé : hauteur et perte de charge,
- la mesure à différentes positions bien définies de la pression acoustique et du coefficient de transfert liquide-solide pour en réaliser une cartographie détaillée.

Par ailleurs, le montage devait répondre aux contraintes suivantes :

- assurer un écoulement le plus homogène possible (idéalement unidimensionnel) et à une température contrôlée dans le réacteur,
- pouvoir résister aux espèces chimiques ajoutées au milieu pour les mesures électrochimiques : ferricyanure de potassium, ferrocyanure de potassium et nitrate de potassium,
- permettre d'explorer une plage de vitesses allant jusqu'à près de dix fois la vitesse minimale de fluidisation,
- pouvoir être démonté facilement et éviter que des particules passent dans la pompe.

I.2. Lit fluidisé

i) Choix du solide

Les diverses suspensions solides utilisées pour la fluidisation ont été choisies pour évaluer leur potentielle influence sur la propagation des ultrasons, tout en s'assurant qu'elles permettent la réalisation d'un lit fluidisé homogène sur une large plage de débits, en évitant la flottation des particules et leur entraînement hors de la colonne. Deux paramètres ont été retenus pour définir le choix des solides.

Le premier paramètre est la nature du matériau. En effet, le son ne se propageant pas de la même manière dans deux matériaux aux propriétés mécaniques différentes, la nature des particules est susceptible d'influencer la propagation des ultrasons dans le lit fluidisé. Les deux matériaux retenus sont le verre, ainsi que le polyamide pour tester un matériau moins dense et plus ductile. La masse volumique exacte des particules a été mesurée par pycnométrie à l'aide d'une fiole jaugée de 500 mL.

Le second paramètre est le diamètre des particules. Son effet sur la propagation des ultrasons est avéré puisque certaines techniques de caractérisation de tailles des suspensions reposent justement sur l'étude de la propagation dans un tel milieu. Une brève revue de la littérature concernant l'effet de suspensions solides sur la propagation d'ultrasons est réalisée dans la bibliographie du chapitre suivant. Des particules sphériques de granulométrie resserrée, respectivement de 2 mm et autour de 500 µm de diamètre (particules tamisées entre 400 et 600 µm), ont été ici sélectionnées, la granulométrie de 2 mm servant de référence. Il s'agit de tailles classiquement rencontrées dans ce type de réacteur (lit catalytique ou opération de lixiviation).

Le Tableau II.1 récapitule les propriétés des 3 types de particules retenues pour l'étude.

| Matériau | Verre | Verre | Polyamide |
|--|-------|-----------|-----------|
| Diamètre (mm) | 2 | 0,4 – 0,6 | 2 |
| Masse volumique (kg.m ⁻³) | 2560 | 2490 | 1180 |
| Module de Young (GPa) | 69 | 69 | 3 – 5 |

Tableau II.1 : Caractéristiques des particules utilisées

Suite à un souci matériel, les mesures sous ultrasons n'ont finalement pas pu être réalisées sur les plus petites particules avec l'hydrophone « prototype » (cf. chapitre III), mais quelques résultats sur leur fluidisation sont néanmoins présentés ci-après.

ii) Conception du réacteur

Pour assurer une propagation essentiellement unidirectionnelle des ondes ultrasonores, le diamètre interne de la colonne (D) a été choisi le plus proche possible de celui de la sonotrode (élément émettant les ultrasons), tout en offrant une section de passage suffisante pour le fluide, soit ici 5 cm. La hauteur de la colonne (H) a été fixée à 30 cm afin d'obtenir un rapport H/D classique pour ce type de contacteur (Sathiyamoorthy et Horio [2003]), ici de six. Il s'agissait aussi de disposer d'assez d'amplitude pour réaliser les explorations axiales des différentes grandeurs mesurées par la suite.

Le réacteur se compose de trois parties : une zone de distribution qui assure l'homogénéité de l'écoulement en entrée de réacteur, la zone de lit fluidisée à proprement parler, et une garde hydraulique pour réguler le niveau de liquide qui est redirigé vers le bac tampon. L'ensemble du réacteur est fabriqué en Altuglas de manière à pouvoir observer l'intérieur du réacteur. Toutes ces pièces ont été réalisées et usinées sur des tours numériques à l'atelier mécanique de Toulouse INP.

Le système de brides vissées initialement utilisé pour l'assemblage des différentes pièces a conduit à un échauffement significatif des raccords au niveau de la garde

hydraulique, du fait des vibrations intenses générées par les ultrasons à cet endroit. Les brides ont donc finalement été collées avec du silicone, réduisant en partie l'échauffement. Néanmoins, on a pu constater une fatigue mécanique importante de la bride supérieure après application des ultrasons, avec l'apparition de déformations en surface et de cavités allant jusqu'à 1 cm de profondeur. Ceci n'a cependant pas impacté les mesures et les pièces ont pu être utilisées pour l'ensemble de la campagne expérimentale.

Colonne d'étude :

Comme dit précédemment, la colonne mesure 30 cm de haut pour 5 cm de diamètre intérieur. Son diamètre externe est de 6 cm. Sur la hauteur, elle présente 24 orifices filetés de 12 mm de diamètre, espacés d'un centimètre. Ils sont alternés sur les côtés gauche, arrière et droit par souci d'encombrement, l'avant étant laissé libre pour permettre les observations. On y dispose successivement la canne de mesure, montée dans un bouchon perforé venant écraser un joint torique pour faire étanchéité. En l'absence de sonde, on place au niveau des piquages des bouchons pleins dont l'extrémité affleure la paroi interne de la colonne. La bride, au sommet de la colonne, est collée à celle de la garde hydraulique. A la base, on trouve un système similaire à la différence près qu'une bride intermédiaire est intercalée entre la bride de la colonne et celle du distributeur. Sa fonction est de maintenir une plaque métallique perforée surmontée d'une toile en inox de maille 100 μm contre la base de la colonne, afin de pouvoir désolidariser cette dernière du distributeur en retenant les particules solides. Sur l'extérieur de la colonne sont fixés deux réglés pour mesurer la distance sur l'axe (hauteur de lit ou position de la sonotrode)

Distributeur :

Il est constitué à sa base d'un élargissement conique assurant la jonction entre la conduite d'arrivée du fluide et la colonne interne. Un lit fixe de billes en verre de 4 mm de diamètre, maintenu entre deux plaques métalliques perforées, est disposé au-dessus afin d'uniformiser le profil de vitesse sur la section d'entrée. L'espace entre la bride du distributeur et la bride intermédiaire est également comblé avec de la mousse (en fibres synthétiques), pour améliorer encore l'homogénéité de l'écoulement sans trop augmenter la perte de charge.

Garde hydraulique :

Elle a pour fonction de maintenir le niveau de la surface libre de liquide, la sonotrode étant disposée en configuration « sonde plongeante » en tête de colonne (l'écoulement ascendant nécessaire à la fluidisation proscrivant un montage de type cup-horn). Elle se compose d'une « assiette » qui élargit la section de la colonne à une section de 19 cm de diamètre interne. L'élargissement se fait suivant un léger arrondi, puis selon une pente de 10° avec l'horizontale, de manière à aider au retour des billes éventuellement entraînées hors du lit. Sur le haut de l'assiette est collé un tube cylindrique de 6 cm de haut, de 19 cm de diamètre interne et de 20 cm de diamètre externe. Il est perforé de deux trous de 2 cm en opposition. Chacun de ces piquages filetés est raccordé à un flexible pour le retour du liquide vers le bac tampon.

Le plan général ainsi qu'une photographie du réacteur sont présentés sur la Figure II.2.

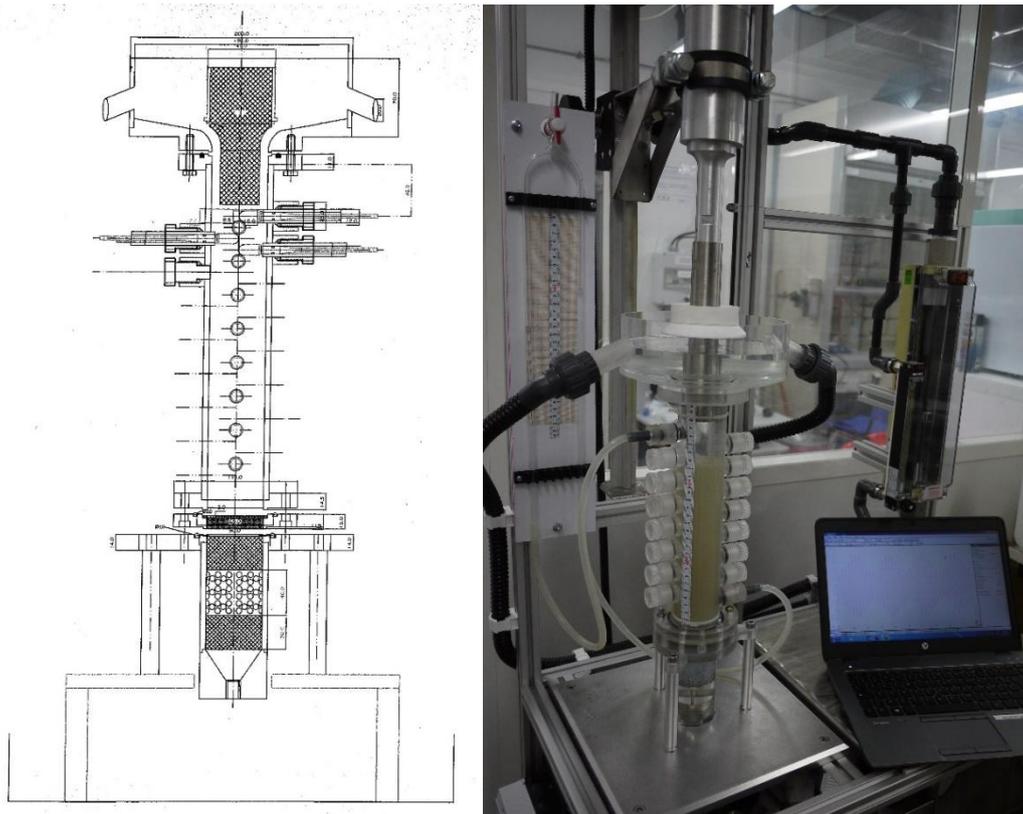


Figure II.2 : Plan et photographie du réacteur

I.3. Essais de référence en fluidisation

Afin de déterminer les plages de vitesse de liquide à appliquer, de caractériser le comportement des lits de particules étudiés et d'obtenir des mesures de référence, plusieurs essais de fluidisation ont été menés en l'absence d'ultrasons, en introduisant une masse connue de solide dans la colonne. Les mesures de hauteur de lit et de perte de charge en fonction du débit ont été comparées à des corrélations expérimentales disponibles dans la littérature. Afin de mettre en évidence le phénomène d'hystérésis décrit par de nombreux auteurs (Riba et al. [1978]; Yates [1983]), les mesures ont été réalisées à débit croissant puis décroissant. La perte de charge a été déterminée à l'aide d'un tube en U reliant les extrémités de la colonne. Des frittés en plastique placés aux embouts du tube empêchent les particules solides de s'y loger.

Les courbes représentées sur la Figure II.3 rassemblent les résultats expérimentaux obtenus pour les trois types de particules. La fraction volumique de solide est calculée à partir de la hauteur du lit et de la masse de particules selon l'équation (II.1) où α_p représente la fraction volumique de solide, m_p la masse des particules contenues dans le lit (en kg), ρ_p leur masse volumique (en $kg.m^{-3}$), S_{lit} la section du lit (en m^2) et h_{lit} la hauteur du lit (en m).

$$\alpha_p = \frac{m_p}{\rho_p} \frac{1}{S_{lit} h_{lit}} \quad (II.1)$$

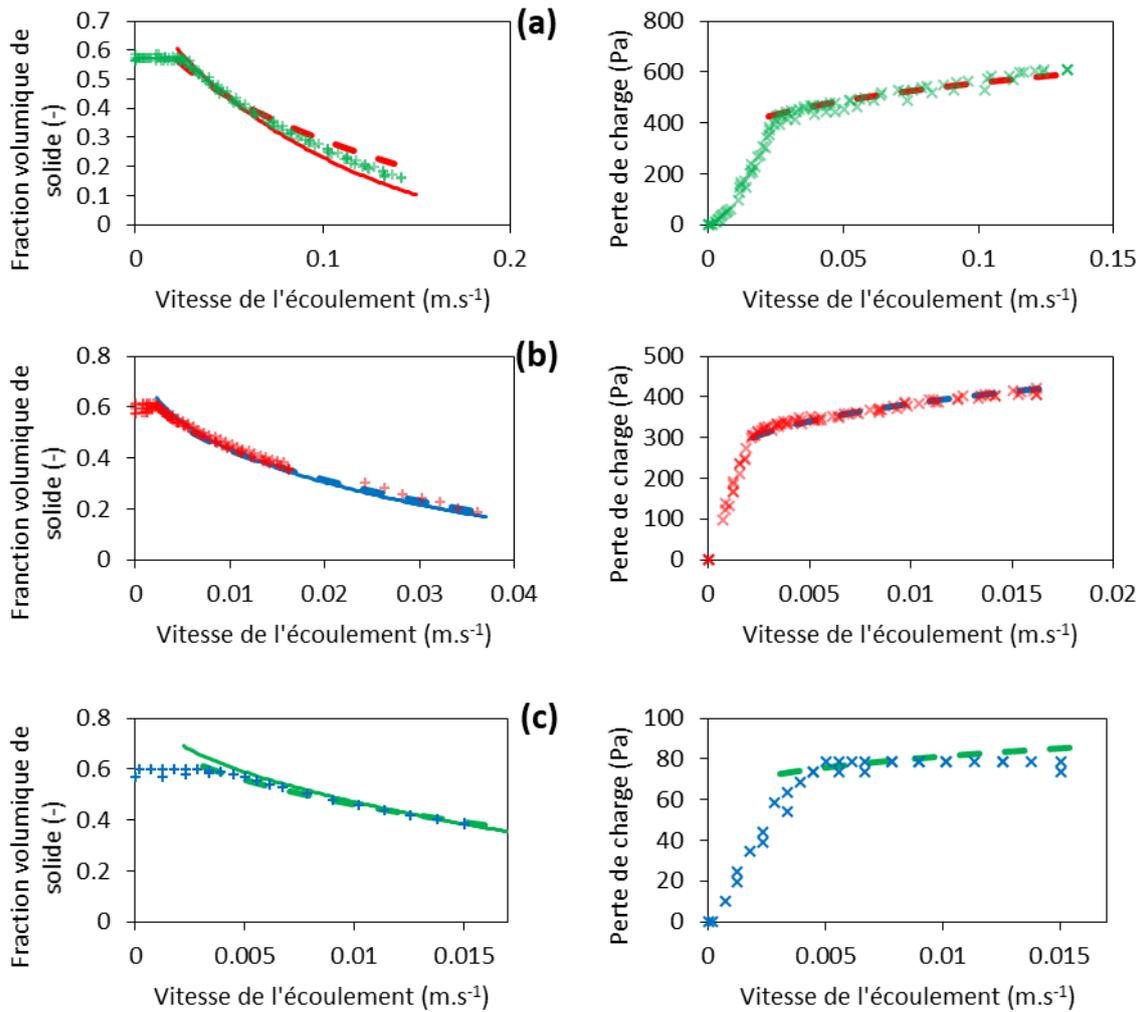


Figure II.3 : Courbes de fluidisation sans ultrasons - (A) Particules de verre de 2 mm - (B) Particules de verre de 0,5 mm - (C) Particules de plastique de 2 mm – Corrélations de Wen et Yu [1966a] en pointillés (valeur « théorique » de ΔP calculée en tenant compte de la quantité réelle de billes entre les 2 points de mesure) – Corrélation de Akgiray et Soyer [2006] en trait plein

Les courbes de fraction volumique de solide, ainsi que celles de perte de charge présentent deux régimes caractéristiques de l'état du lit de particules. Aux plus faibles vitesses de liquide, le lit reste fixe (fraction volumique de solide invariante autour de 0,6) et la perte de charge augmente selon la loi d' Ergun [1952]. Au-delà de la vitesse minimale de fluidisation, l'accroissement de la vitesse entraîne une mise en mouvement des particules et une expansion du lit. La perte de charge atteint alors en théorie un palier, qui correspond au poids apparent du lit rapporté à la section de la colonne. On remarque, plus particulièrement dans le cas des billes de verre (Figure II.3A), une légère augmentation de la perte de charge mesurée. Cela s'explique par le fait que la prise « basse » de pression n'est pas complètement à la base du lit et donc que la masse de particules comprise entre les deux prises de pression augmente à mesure que le lit est expansé.

Les résultats expérimentaux ne font pas apparaître d'hystérésis marquée selon le sens de variation du débit. Elle est invisible sur les courbes de perte de charge, et seul le tassement du lit fixe apparaît modifié. Il est entre 2 et 8% plus élevé à débit décroissant, et dépend du pas de vitesse appliqué lors de la défluidisation. En effet, plus le lit sédimente lentement, plus les particules ont le temps de se réarranger, conduisant à un lit plus compact.

La valeur de la vitesse minimale de fluidisation est classiquement estimée à partir de la courbe d'évolution de la perte de charge en fonction du débit obtenue à débit décroissant car elle est plus reproductible dans ce cas-là. Elle correspond à l'intersection des tangentes à la courbe pour les zones de lit fixe et de lit fluidisé. Dans le Tableau II.2, les valeurs ainsi obtenues sont comparées à celles issues de la corrélation de Wen et Yu [1966b] donnant le nombre de Reynolds au minimum de fluidisation (équation (II.2)) : une correspondance satisfaisante (moins de 20% d'écart) est observée.

$$Re_{mf} = (33,7^2 + 0,0408 Ga)^{0,5} - 33,7 \quad (II.2)$$

| | Verre 2 mm | Verre 0,5 mm | Polyamide 2 mm |
|--|------------|--------------|----------------|
| u_{mf} expérimentale ($cm. s^{-1}$) | 2,70 | 0,22 | 0,44 |
| u_{mf} Wen & Yu ($cm. s^{-1}$) | 2,23 | 0,21 | 0,38 |
| Ecart relatif | 17 % | 5 % | 13 % |

Tableau II.2 : Vitesses minimales de fluidisation (« théoriques » et calculées)

La Figure II.3 montre que la fraction volumique de solide mesurée à partir de la hauteur du lit est également en bon accord avec la relation proposée par Wen et Yu [1966a] (équation (II.3)). Sur cette figure est également représentée l'évolution de la perte de charge calculée en tenant compte de la quantité de solide effectivement comprise entre les deux points de mesure (équation (II.4)) où la valeur de α_p est obtenue d'après Wen et Yu). Cette correction permet bien de retrouver les valeurs expérimentales.

$$(1 - \alpha_p)^{4,7} = \frac{18 Re_p + 2,7 Re_p^{1,687}}{Ga} \quad (II.3)$$

$$\Delta P = \left(\frac{m_p}{\rho_p} - S_{lit} h_{sonde} \alpha_p \right) \frac{(\rho_p - \rho_l)}{S_{lit}} g \quad (II.4)$$

Il existe des corrélations plus récentes donnant des résultats similaires. Par exemple, Akgiray et Soyer [2006] proposent la relation suivante pour le calcul de la rétention solide :

$$\varphi = \frac{(1 - \alpha_p)^3 d_p^3 \rho_l (\rho_p - \rho_l) g}{\alpha_p^2 216 \mu_l^2} \quad (II.5)$$

$$\varphi = k_1 Re_p' + k_2 Re_p'^n \quad (II.6)$$

$$Re'_p = \frac{d_p \rho_l u}{6 \mu_l \alpha_p} \quad (11.7)$$

Re'_p est un nombre de Reynolds modifié tenant compte de la porosité du lit. k_1 , k_2 et n sont des paramètres régressés sur les données utilisées par les auteurs, ils obtiennent respectivement 3,137 ; 0,673 et 1,766. Cette corrélation implique une résolution numérique pour chaque point de la courbe de fluidisation.

I.4. Mesure et contrôle du débit

L'écoulement est assuré par une pompe centrifuge à entraînement magnétique en polypropylène, résistant aux solutions circulant dans le pilote. La pompe est montée en charge sur le bac et refoule vers un système de by-pass permettant un réglage grossier du débit. En aval du bypass se trouve un système de deux rotamètres (Brooks Instrument) montés en parallèle et assurant un contrôle plus fin du débit. Ces rotamètres ont été étalonnés et les régressions des courbes obtenues sont utilisées par la suite pour déterminer les débits circulant dans l'installation. Les caractéristiques et l'étalonnage des rotamètres utilisés sont donnés en annexe 1.

I.5. Régulation thermique

Afin d'assurer des propriétés physiques aussi stables que possible, il est important de mettre en place une régulation thermique du fluide circulant dans l'installation. En effet, les ultrasons de puissance dissipent de l'énergie dans le milieu sous forme de chaleur, conduisant à un échauffement qui peut atteindre plusieurs dizaines de degrés suivant le volume de liquide, la durée d'exposition et la puissance d'émission considérés, comme le montre l'étude exposée au paragraphe suivant. Ceci peut affecter l'expansion du lit et la propagation des ultrasons. Une régulation de température est donc mise en place dans le bac tampon, à l'aide d'un serpentin immergé alimenté par un bain thermostaté de modèle Polystat R4/37. Une régulation externe est appliquée : une sonde Pt 100 mesure la température du bac et un régulateur PID ajuste la puissance de refroidissement du bain pour maintenir le bac à la température choisie, ici 20°C.

II. Matériel ultrasonore

II.1. Génération des ultrasons

La génération des ultrasons de puissance est assurée par du matériel fourni par la société SinapTec®. Elle repose sur l'utilisation d'un transducteur constitué de céramiques piézo-électriques. Sous l'effet d'un courant électrique ces céramiques vont se déformer (se dilater ou se contracter) selon le signe du courant appliqué. Ainsi, en imposant un courant variable à ce transducteur, il est possible de générer une vibration mécanique. Cette vibration mécanique peut ensuite être transmise au milieu liquide via une pièce métallique appelée sonotrode.

Le système transducteur / sonotrode est maintenu vertical en tête de colonne, la sonotrode dirigée vers le bas. Le collier enserrant le transducteur est fixé à une crémaillère verticale permettant de régler la position de la surface de la sonotrode. La configuration de référence correspond à une distance de 28,5 *cm* entre la surface de la sonotrode et le fond du réacteur. La surface du lit fluidisé est située, le cas échéant, 1,5 *cm* sous la sonotrode.

L'appareillage est constitué d'un générateur NexTgen Inside 500 alimentant un transducteur TR4C40 fonctionnant à une fréquence de 20 *kHz*. Deux modèles de sonotrodes peuvent se fixer au transducteur. Le modèle 40D35 est une sonotrode droite classique. Le modèle 65D35 est une sonotrode convergente d'amplitude vibratoire plus importante, la géométrie convergente permettant d'amplifier la vibration de l'extrémité de la sonotrode. Ces sonotrodes ont toutes deux une surface d'émission de diamètre 35 *mm*. Enfin, il est possible d'intercaler entre la sonde et le transducteur un booster 51D36 permettant d'amplifier la vibration si nécessaire. Le transducteur, les sonotrodes et le booster sont en titane. Le matériel est visible sur la Figure II.4.

Certaines précautions doivent être prises pour que le matériel fonctionne dans de bonnes conditions. Le transducteur dissipe une partie de l'énergie électrique qu'il reçoit sous forme de chaleur. Afin de limiter son échauffement et donc d'éviter sa dégradation, il est nécessaire d'y faire circuler de l'air (issu du réseau d'air comprimé). De plus, pour assurer la bonne transmission de l'onde mécanique jusqu'au milieu liquide, il est nécessaire de garantir une bonne solidarité mécanique entre le transducteur, la sonotrode et éventuellement le booster.

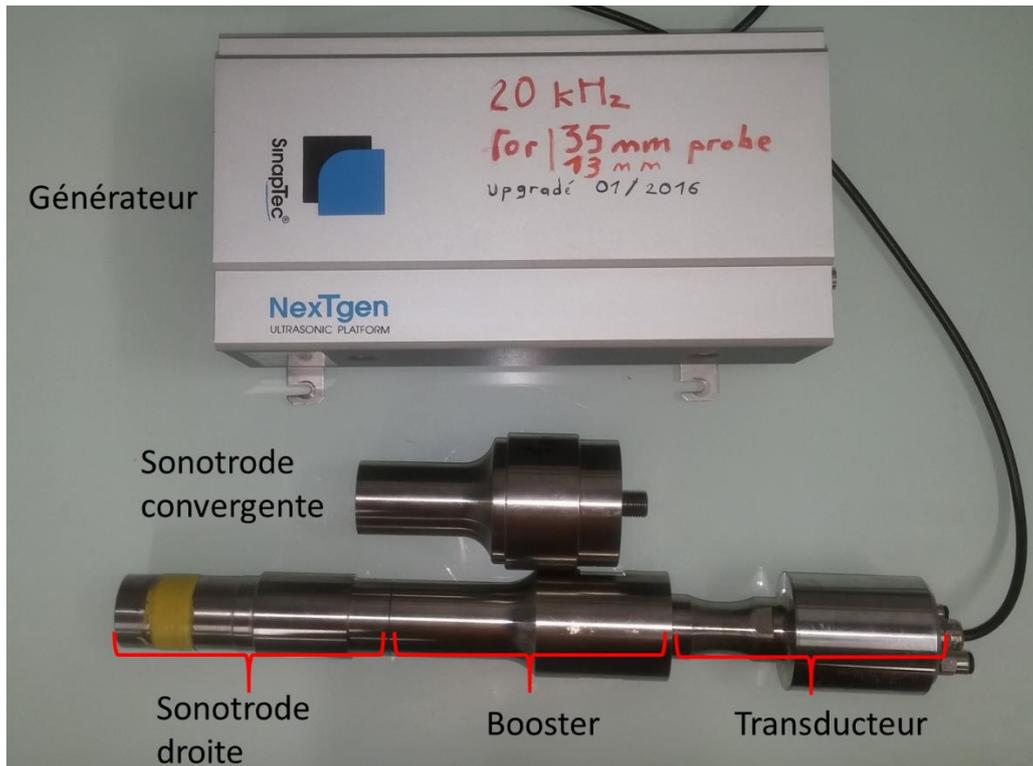


Figure II.4 : Matériel de génération des ultrasons de puissance

Le générateur est piloté par ordinateur via le logiciel NexTgen. Il est possible de fixer l'amplitude de déplacement, ce qui revient à fixer l'intensité électrique (en pratique il faut fixer une consigne exprimée en pourcentage du courant maximal délivrable valant 1,2 A). Le générateur asservit alors la tension du courant et sa fréquence pour faire travailler le système près de la résonance. Lors du fonctionnement, il est possible d'enregistrer les différentes grandeurs liées au générateur (intensité et tension électrique, déphasage entre ces deux grandeurs, puissance délivrée etc.). A ce stade, il est important de comprendre que la puissance délivrée au milieu n'est qu'une conséquence de l'amplitude imposée. En effet, si le milieu s'oppose plus au déplacement de la sonde, le générateur devra délivrer plus de puissance afin d'assurer l'amplitude visée.

II.2. Tests calorimétriques

La puissance indiquée par le générateur n'est que la puissance électrique qu'il délivre. Celle-ci n'est pas entièrement transmise au milieu par le transducteur, car une fraction non négligeable est dissipée par échauffement thermique au niveau du système ultrasonore lui-même et des brides de montage. La calorimétrie est une méthode de référence pour évaluer la puissance utile (Mason et al. [1992]; Wells et al. [1963]). Cette mesure repose sur l'hypothèse que toute l'énergie acoustique envoyée dans le liquide finira, par effets visqueux, par être dégradée sous forme de chaleur. Ainsi, si la mesure est réalisée dans une enceinte bien calorifugée, l'élévation de température du milieu indiquera l'énergie que le transducteur lui aura fournie. Il est alors possible de définir un

rendement en faisant le rapport entre la puissance reçue par le milieu et celle fournie par le générateur.

Le dispositif à lit fluidisé ne se prêtant pas à ces mesures du fait de la circulation de liquide nécessaire à l'homogénéisation de température, elles ont été réalisées dans un réacteur à double-enveloppe contenant 2 L d'eau. La double-enveloppe est laissée vide afin d'isoler thermiquement le système. Une correction supplémentaire peut être apportée au résultat en tenant compte de l'échauffement de la paroi de verre en contact avec le milieu mais l'effet sur le rendement mesuré représente moins de 2%. Un agitateur à pales inclinées tournant à 500 *rpm* assure une bonne homogénéité de température dans le liquide (ici de l'eau). Une sonde Pt 100 permet de mesurer cette dernière. Quatre configurations de sonotrodes sont étudiées, la sonde droite avec et sans booster (respectivement nommées sur les graphes « dte » ou « dte + boost ») et la sonde convergente avec et sans booster (« cv » ou « cv + boost »). Quelle que soit la configuration étudiée, la surface de la sonde est placée 5 *cm* en dessous de la surface du liquide au repos. Le milieu est irradié 5 min à une amplitude donnée (pour limiter les pertes thermiques avec l'extérieur). Pour un fonctionnement à 70 % du courant maximal, correspondant à une puissance de 190 *W*, l'élévation de température relevée sur une exposition de 5 min est de 5,8 °C.

La Figure II.5 représente l'évolution des rendements ainsi mesurés en fonction de la consigne en courant imposée. Au-delà de 50% du maximum de courant, ces rendements sont supérieurs ou égaux à 80%. Il faut noter que les courbes ne présentent pas de points en deçà d'une certaine valeur de consigne. Ceci est dû au fait que si l'intensité demandée est trop faible, le générateur et son asservissement ne parviennent plus à assurer l'intensité demandée tout en garantissant un fonctionnement à la résonance du système. Ce type de fonctionnement empêche de facto toute étude en deçà du seuil de cavitation. Il sera montré par la suite que ce point pourrait être le départ de plusieurs pistes d'amélioration de ces travaux. En pratique la fréquence d'asservissement n'est pas exactement de 20 *kHz* mais de 19,8 *kHz* avec un écart type autour de cette valeur inférieur à 10 *Hz*.

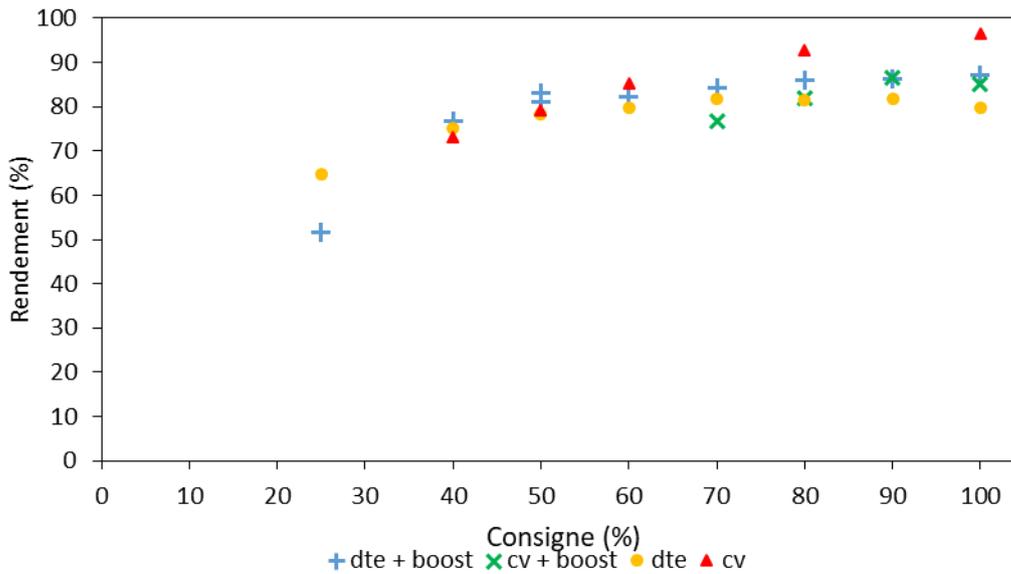


Figure II.5 : Rendement des couples transducteur / sonotrode (matériel neuf)

Pour connaître la puissance délivrée au milieu, il suffit de multiplier la puissance fournie au transducteur - indiquée Figure II.6 en fonction de la consigne - par le rendement du transducteur. Comme attendu, la configuration pouvant fournir le plus de puissance au milieu est celle de la sonde convergente montée sur le booster. Elle est capable de délivrer plus de 400 W utiles. Celle fournissant le moins de puissance est la sonde droite sans booster (100 W utiles au maximum). Finalement la configuration retenue pour les travaux suivants est celle de la sonde droite montée sur booster car elle permet d'explorer une gamme de puissances utiles assez large (de 10 W à 200 W) et est moins encombrante que la sonde convergente.

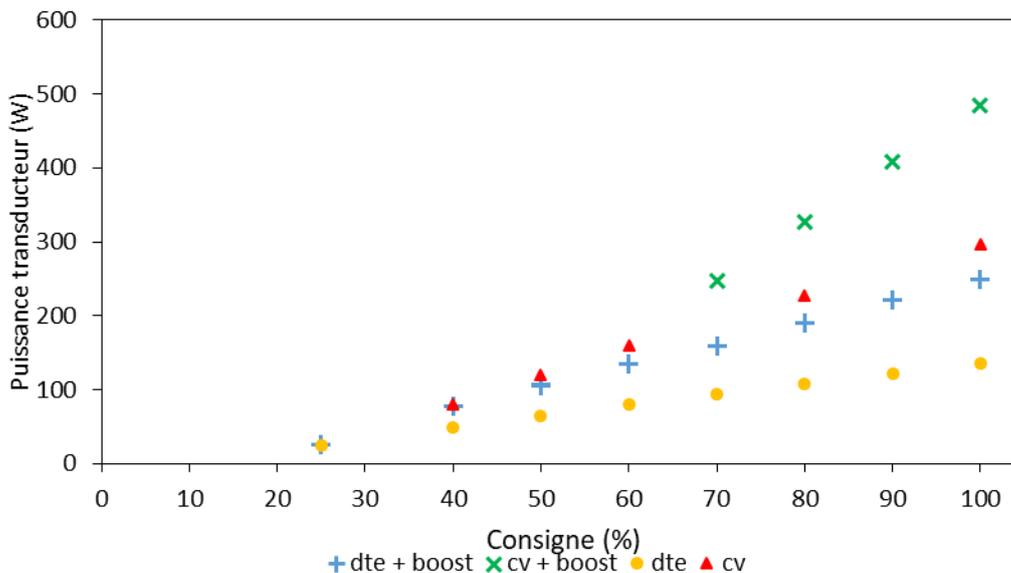


Figure II.6 : Puissance fournie au transducteur en fonction de la consigne en courant demandée

Des mesures calorimétriques ont aussi été réalisées à la fin de chaque campagne expérimentale pour vérifier la stabilité des performances du matériel. Les points labélisés « Sans solide » sur la Figure II.7 ont été déterminés à la toute fin des essais pour la même sonde droite munie du booster et dans des conditions identiques à celles des mesures précédentes. On remarque que les rendements obtenus n’ont pas varié par rapport à ceux obtenus Figure II.5 pour le matériel neuf : l’effet de son vieillissement est donc imperceptible. Par ailleurs la Figure II.7 montre aussi que l’ajout de solide dans le milieu ne modifie pas le rendement du matériel. Ces mesures ont été réalisées à iso-volume de solide ajouté (environ 7% de solide ramené sur le volume total du réacteur), ce qui correspond à 400 g de verre et 184 g de plastique. La présence des particules a été prise en compte dans le bilan thermique en faisant l’hypothèse que la température du système est homogène, c’est-à-dire que les températures du solide et du liquide sont égales à chaque instant.

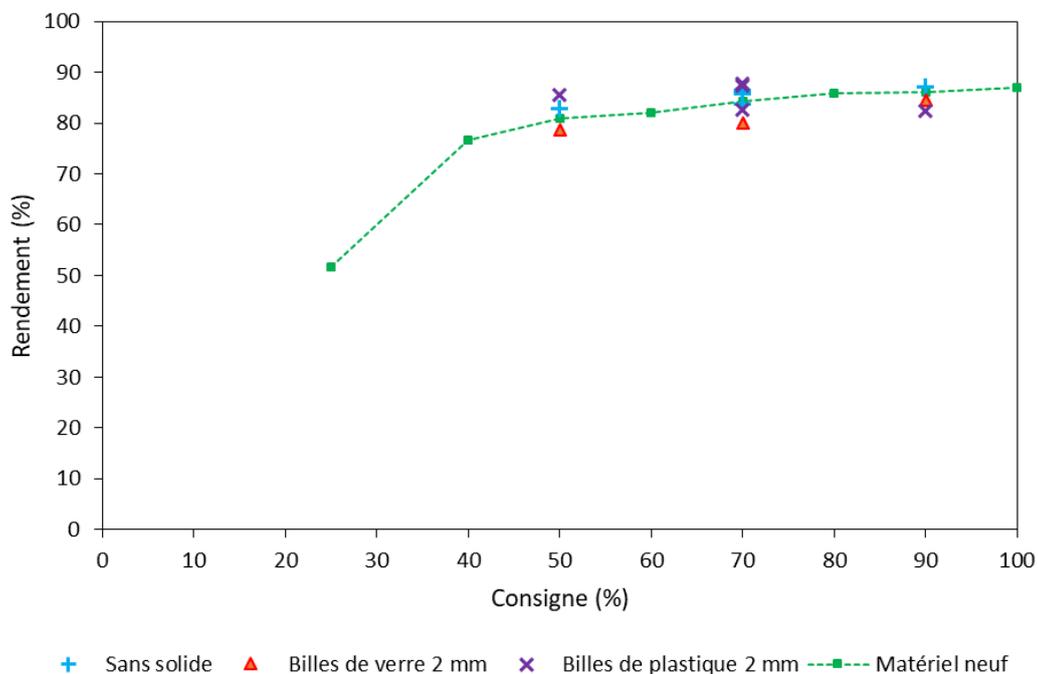


Figure II.7 : Rendements en configuration sonotrode droite avec booster mesurés après la dernière campagne expérimentale pour comparaison avec le matériel neuf, et effet de la présence de solide sur le rendement

Il est important de noter que les résultats obtenus dans cette partie traitant de la qualification du matériel par calorimétrie l’ont été dans une enceinte dédiée et non dans le réacteur à lit fluidisé utilisé par la suite. Pour la suite il sera considéré que la courbe de rendement (Figure II.7) est invariante quelle que soit le réacteur utilisé.

Après la description du dispositif expérimental, les chapitres suivants vont discuter des profils de pression acoustique et de coefficient de transfert mesurés le long de la colonne et de leur modélisation.

Chapitre III : Cartographie acoustique du réacteur

Ce chapitre s'intéresse à la caractérisation acoustique du réacteur étudié. L'objectif est de développer une méthodologie de mesure de la pression acoustique permettant une cartographie d'un réacteur sonochimique afin d'en identifier les zones actives. Ce chapitre débute par une synthèse bibliographique du sujet, se poursuit avec une description du matériel utilisé et des méthodes mises en œuvre et s'achève par la présentation et la discussion des résultats obtenus.

I. Préliminaires bibliographiques

La partie bibliographique aborde en premier lieu le cas de l'acoustique linéaire à travers les équations de propagation, puis introduit la notion d'atténuation. La propagation de l'onde est ensuite abordée d'un point de vue phénoménologique dans des milieux non homogènes. Enfin, cette partie se termine par un état de l'art sur les techniques de caractérisation des réacteurs sonochimiques d'un point de vue acoustique.

I.1. Acoustique linéaire en fluide homogène

i) Propagation en milieu non dissipatif

La présentation du problème et sa résolution sont inspirées de différents ouvrages et thèses : Bruneau [2006]; Landau et Lifchitz [1954]; Royer et Dieulesaint [2000b]; Sochard [1996].

L'onde sonore est entièrement définie par la donnée de la pression p_{tot} , de la masse volumique ρ_f , et de la vitesse des particules fluides \mathbf{v} en tout point du fluide et à tout instant. Ces trois valeurs subissent de petites oscillations autour de leur valeur d'équilibre ($p_0, \rho_{f,0}$ et $\mathbf{0}$ pour \mathbf{v} si le fluide est au repos) lorsque le fluide est soumis à une onde sonore. Il doit être noté ici que les oscillations de p_{tot}, p , sont désignées sous le terme de « pression acoustique ». Les différentes grandeurs s'écrivent donc :

$$p_{tot} = p_0 + p \text{ et } \rho_f = \rho_{f,0} + \rho_f' \quad (\text{III.1})$$

L'hypothèse d'acoustique linéaire se traduit par le fait que la variation des différentes grandeurs oscillantes est faible :

$$p/p_0, \rho_f'/\rho_{f,0}, \|\mathbf{v}\| \ll 1 \quad (\text{III.2})$$

Ceci permet de linéariser certaines équations. Les équations régissant le mouvement du fluide sont : la conservation de la masse ou équation de continuité et la conservation de la quantité de mouvement qui correspond à l'équation d'Euler pour un fluide parfait, par définition non visqueux. Elles sont reportées ci-dessous, accompagnées de leur forme linéarisée selon les hypothèses énoncées précédemment, c'est-à-dire en négligeant les termes de second ordre.

$$\frac{\partial \rho_f}{\partial t} + \text{div } \rho_f \mathbf{v} = 0 \Rightarrow \frac{\partial \rho_f'}{\partial t} + \rho_{f,0} \text{div } \mathbf{v} = 0 \quad (\text{III.3})$$

$$\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + (\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v} = -\frac{\nabla p_{tot}}{\rho_f} \Rightarrow \rho_{f,0} \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} = -\nabla p \quad (\text{III.4})$$

Dans chacune de ces deux équations interviennent deux des trois variables du problème (ρ_f' et \mathbf{v} dans la première et p et \mathbf{v} dans la seconde). Afin d'éliminer une des deux inconnues pour obtenir une équation de propagation classique, une troisième relation est nécessaire. Pour un fluide divariant, il existe une équation d'état telle que $p_{tot} = F(\rho_f, S)$, S désignant l'entropie au point considéré, exprimée en $J.K^{-1}$. Dans l'hypothèse de petites oscillations, il est alors possible d'écrire pour cette fonction un développement limité de Taylor à l'ordre 1 autour de l'état d'équilibre. Le terme $o(X)$ est ici une notation mathématique désignant un terme négligeable devant X .

$$p_{tot} = p_0 + \left(\frac{\partial P}{\partial \rho_f} \right)_S (\rho_f - \rho_{f,0}) + \left(\frac{\partial p_0}{\partial S} \right)_{\rho_f} (S - S_0) + o((\rho_f - \rho_{f,0}), (S - S_0)) \quad (III.5)$$

En considérant que ces petites oscillations conduisent à une transformation adiabatique réversible des particules fluides ($\Delta S = 0$), on peut écrire :

$$p = \left(\frac{\partial P}{\partial \rho_f} \right)_S \rho_f' \quad (III.6)$$

En dérivant par rapport au temps l'équation de continuité linéarisée (III.3) et en remplaçant respectivement les termes en \mathbf{v} et en ρ_f' à l'aide de l'équation d'Euler (III.4) et du développement de Taylor modifié (III.6) on obtient :

$$\nabla^2 p - \frac{1}{\left(\frac{\partial p_0}{\partial \rho_f} \right)_S} \frac{\partial^2 p}{\partial t^2} = 0 \quad (III.7)$$

Par des opérations similaires on peut montrer que ρ_f' et \mathbf{v} obéissent également à cette équation. On reconnaît la forme canonique d'une équation différentielle partielle hyperbolique commune à tout phénomène de propagation. Le terme en facteur de la dérivée seconde temporelle représente l'inverse du carré de la vitesse de propagation de l'onde dans le fluide, que ce soit pour un gaz ou un liquide. On a donc :

$$c^2 = \left(\frac{\partial p_0}{\partial \rho_f} \right)_S \quad (III.8)$$

Il est possible de montrer que c^2 s'exprime aussi en fonction des coefficients de compressibilité isentropique χ_S ou isotherme χ_T , tous deux exprimés en Pa^{-1} , selon la formule suivante.

$$c^2 = \frac{1}{\rho_{f,0} \chi_S} = \frac{\gamma}{\rho_{f,0} \chi_T} \text{ où } \chi_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p_0} \right)_S \text{ et } \chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p_0} \right)_T \quad (III.9)$$

Où γ désigne le coefficient de Laplace du gaz parfait, c'est-à-dire le rapport des capacités thermiques à pression constante et volume constant ($\gamma = C_p/C_v$).

Dans le cas du gaz parfait, l'expression de la vitesse de l'onde sonore se simplifie sous la forme suivante :

$$c = \sqrt{\gamma \frac{p_0}{\rho_{f,0}}} = \sqrt{\gamma \frac{RT}{M}} \quad (\text{III.10})$$

Elle conduit à la valeur connue de $345 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ pour l'air à $25 \text{ }^\circ\text{C}$ et 1 atm . Les liquides présentant une compressibilité beaucoup plus faible, la vitesse du son y sera bien plus élevée. Elle sera par exemple de $1480 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ dans l'eau dans les mêmes conditions.

Dans le cas d'ondes planes (c'est-à-dire pour lesquelles les points d'état vibratoire identiques sont situés sur un même plan) et qui se propagent selon l'axe (Ox), l'équation (III.7), écrite dans une base cartésienne, se simplifie de la manière suivante :

$$\frac{\partial^2 p}{\partial x^2} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 p}{\partial t^2} = 0 \quad (\text{III.11})$$

Moyennant un changement de variables ($\alpha = x - ct$ et $\beta = x + ct$), on peut montrer que les solutions de cette équation sont toutes de la forme :

$$p = f_1(x - ct) + f_2(x + ct) \quad (\text{III.12})$$

f_1 et f_2 sont des fonctions représentant des perturbations se propageant à la vitesse c dans le sens des x croissants pour f_1 et dans le sens contraire pour f_2 . C'est pour cette raison que l'on parle d'ondes progressives. Les fonctions f_1 et f_2 sont évidemment tributaires des conditions aux limites du domaine.

Avec les définitions précédentes, l'expression de la pression acoustique pour une onde plane monochromatique se propageant dans le sens des x croissant est la suivante :

$$p(t, x) = A_p \cos(kx - \omega t + \varphi) \quad (\text{III.13})$$

L'expression fait intervenir deux nouvelles grandeurs ω et k qui sont respectivement la pulsation temporelle et le nombre d'onde, définis comme suit :

$$\omega = 2\pi f, k = \frac{2\pi}{\lambda} \text{ avec } \lambda = \frac{c}{f} \quad (\text{III.14})$$

En outre, A_p est l'amplitude de la pression acoustique et φ la phase de l'onde. Cette dernière grandeur trouve son utilité lorsque l'on compare plusieurs ondes pour déterminer leur déphasage.

En pratique, on utilise plutôt le formalisme complexe, qui permet de tenir compte plus facilement dans les expressions analytiques de phénomènes tels que l'absorption de l'onde. L'expression complexe de la pression acoustique (P) s'écrit de la manière suivante :

$$P = P_a e^{i(kx - \omega t)} = p_a e^{i\varphi} e^{i(kx - \omega t)} \quad (\text{III.15})$$

Et on a :

$$p = \text{Re}(P) = \frac{P + \bar{P}}{2} \quad (\text{III.16})$$

Avec $\text{Re}(X)$ désignant la partie réelle de X et \bar{P} le conjugué de P .

Remarque sur les solides

L'acoustique dans les solides est un phénomène plus complexe. La cohésion de ces milieux permet, en plus des ondes longitudinales (ou de compression) rencontrées dans les milieux fluides, de propager des ondes transversales (ou de cisaillement). Ces ondes transversales sont caractérisées par des oscillations des particules constitutives du milieu orthogonales à la direction de propagation. Dans la suite du paragraphe, afin d'établir un parallèle avec le cas fluide, seules les ondes longitudinales seront abordées. Cependant il faut garder à l'esprit que les grandeurs associées ne sont pas les mêmes dans le cas des ondes de cisaillement.

Dans le cas d'ondes longitudinales il est donc possible de montrer en raisonnant sur un volume élémentaire soumis à une déformation que celle-ci se propage dans le solide selon l'équation (III.11) à une vitesse définie par :

$$c = \sqrt{B_L/\rho} \quad (\text{III.17})$$

B_L est une grandeur appelée module de compression longitudinal et est définie selon l'équation suivante :

$$B_L = \frac{E(1 - \nu)}{(1 + \nu)(1 - 2\nu)} \quad (\text{III.18})$$

Cette équation fait intervenir deux grandeurs physiques du solide : le module de Young E (en Pa) et le coefficient de poisson ν (sans unité). Le reste des équations ((III.12) à (III.16)) découlant de l'équation de propagation d'une onde plane reste valable dans le cas solide.

L'influence de la compressibilité et de la densité du milieu sur la célérité de l'onde se comprend aisément à partir de l'interprétation physique de la propagation d'une onde acoustique. Plus un milieu est dense, plus il a d'inertie, et donc moins la perturbation se propage vite. De même, les molécules constitutives d'un milieu compressible sont moins affectées par une perturbation de leurs voisines. Des ordres de grandeurs pour différents matériaux sont donnés Tableau III.1. Il est intéressant de noter que la mesure de la vitesse d'une onde acoustique dans un milieu peut permettre de déterminer sa compressibilité.

Pour la suite, il est nécessaire d'introduire le concept d'impédance acoustique. En physique, une impédance représente toujours le rapport entre une grandeur motrice et un flux caractérisant la réponse induite. En électricité par exemple, la force motrice serait le potentiel électrique et le flux de la réponse serait l'intensité. Dans le cas de l'acoustique, l'impédance est définie par l'équation (III.19) comme étant le rapport entre la pression acoustique (p en Pa) et la vitesse des particules du milieu (v en $m.s^{-1}$). En faisant l'hypothèse d'une onde longitudinale, propagative, plane et harmonique, il est possible de montrer que l'impédance peut s'exprimer selon l'équation (III.20) faisant intervenir des caractéristiques du milieu beaucoup plus accessibles. L'impédance acoustique s'exprime en $kg.m^{-2}.s^{-1}$ et le Tableau III.1 en donne aussi des ordres de grandeurs pour différents matériaux.

$$Z = \frac{p}{v} \quad (\text{III.19})$$

$$Z = \rho_{f,0}c \quad (III.20)$$

| Matériau | ρ ($kg.m^{-3}$) | c ($m.s^{-1}$) | Z ($kg.m^{-2}.s^{-1}$) | B_L (GPa) |
|-----------|------------------------|--------------------|----------------------------|---------------|
| Air | 1,2 | 345 | 400 | $1,4.10^{-4}$ |
| Eau | 1000 | 1480 | $1,5.10^6$ | 2,19 |
| PMMA | 1190 | 2680 | $3,2.10^6$ | 8,45 |
| Titane | 4500 | 4950 | $22,3.10^6$ | 110,26 |
| Polyamide | 1180 | 2360 | $2,8.10^6$ | 6,6 |
| Verre | 2560 | 4000 | $10,2.10^6$ | 41 |

Tableau III.1 : Densité, célérité du son, impédance acoustique et module de compression longitudinale pour différents matériaux

ii) Interface entre deux milieux

Une onde acoustique rencontrant une interface entre deux milieux est sujette à un phénomène de réflexion, ce que l'on pourrait appeler un « écho » en langage courant, mais aussi à un phénomène de transmission dans le second milieu comme lorsque l'on entend un son derrière une porte. Les caractéristiques de ces ondes réfléchies et transmises sont soumises aux propriétés physiques des deux milieux et en particulier à leur impédance. La présentation de ce phénomène est tirée de l'ouvrage de Leighton [1994].

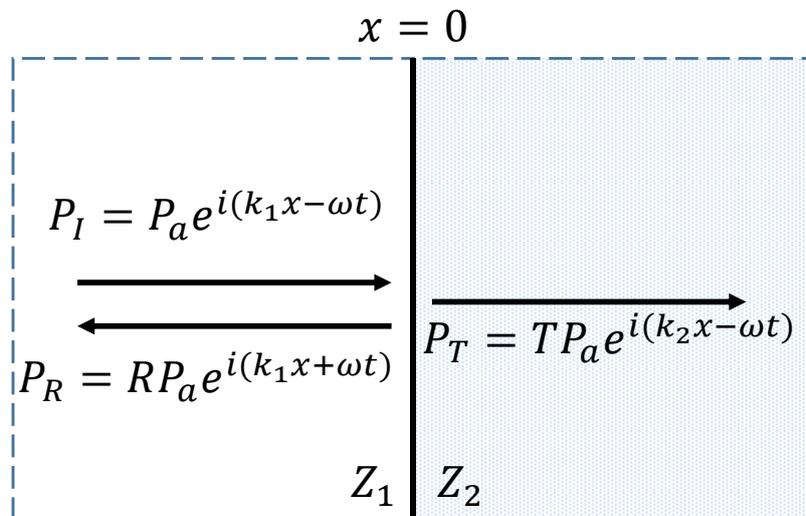


Figure III.1 : Réflexion et transmission d'une onde incidente normale à l'interface entre deux milieux

La Figure III.1 schématise le problème considéré. On considère une onde plane incidente P_I , d'amplitude P_a , normale à l'interface entre deux milieux semi-infinis d'impédances respectives Z_1 et Z_2 . L'amplitude des ondes réfléchies et transmises sont respectivement données par $R P_a$ et $T P_a$, R et T étant des coefficients déterminés en considérant la continuité de la pression et de la vitesse des particules fluides à l'interface. Il en découle les expressions suivantes :

$$R = \frac{Z_2 - Z_1}{Z_2 + Z_1} \text{ et } T = \frac{2Z_2}{Z_2 + Z_1} \quad (\text{III.21})$$

Si $Z_1 = Z_2$ il n'y a pas de changement de milieu, $R = 0$ et $T = 1$ et l'onde est bien transmise dans son intégralité. Dans les cas où l'impédance d'un des deux milieux est très grande devant l'autre, la superposition de l'onde incidente et de l'onde réfléchi engendre un phénomène d'onde stationnaire (si le milieu n'est pas infini la distance entre la source et l'interface doit être un multiple de la longueur d'onde). Si $Z_1 \gg Z_2$ on parle d'interface libre, $R = -1$ et l'onde résultante $P_s = P_I + P_R$ correspond à l'expression (III.22). Au contraire si $Z_1 \ll Z_2$ on parle d'interface rigide, $R = 1$ et l'onde résultante correspond à l'expression (III.23).

$$P_s = 2p_a e^{i\omega t} \cos(k_1 x) \quad (\text{III.22})$$

$$P_s = 2p_a e^{i(\omega t - \pi/2)} \sin(k_1 x) \quad (\text{III.23})$$

Les termes spatiaux et temporels sont découplés, il n'y a plus de perturbation se propageant dans l'espace. La représentation de l'enveloppe des pressions acoustiques correspondante est donnée sur la Figure III.2. L'onde résultante est constituée de nœuds (« points fixes ») et de ventres de pression successifs, l'interface étant un nœud si elle est libre ou un ventre si elle est rigide. Aux nœuds l'amplitude de la pression acoustique est nulle tandis qu'elle est maximale aux ventres. Deux nœuds ou ventres successifs sont espacés d'une demi-longueur d'onde. C'est un motif retrouvé par de nombreux expérimentateurs, des exemples seront donnés par la suite dans ce chapitre.

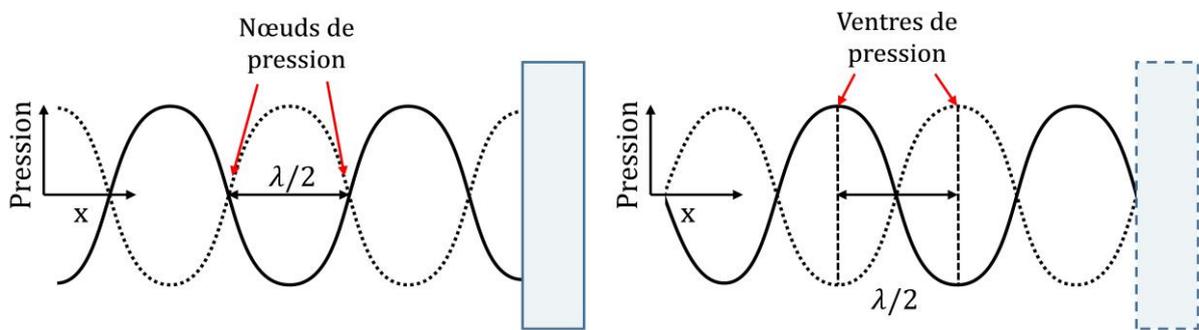


Figure III.2 : Ondes stationnaires, interface rigide à gauche et interface libre à droite

iii) Cas de l'atténuation

Un milieu réel ne peut pas propager une onde sans l'altérer. Du fait du caractère non idéal du milieu, l'énergie de l'onde est dissipée à sa traversée et l'onde est donc atténuée. Landau et Lifchitz [1954] expliquent que l'atténuation du son dans un fluide est due principalement à deux phénomènes dissipatifs. Le premier est lié à la dissipation d'énergie par les forces visqueuses. Plus un fluide est visqueux, plus l'onde sonore va perdre d'énergie lors de sa traversée. Le second phénomène est dû à la conductivité thermique du fluide. En effet, lors des phases de compression le fluide va s'échauffer. Si la succession des phases de compression et dépression est adiabatique, alors il n'y aura pas de perte d'énergie. En revanche, si les zones où le fluide est en phase de compression, donc

plus chaudes, échangent facilement de la chaleur avec les zones voisines plus froides, alors l'onde acoustique va perdre son énergie. La prise en compte de ces deux phénomènes se traduit par l'équation de propagation suivante :

$$\nabla^2 p - \tau \frac{\partial \nabla^2 p}{\partial t} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 p}{\partial t^2} = 0 \quad (\text{III.24})$$

En considérant une base cartésienne et une onde plane, l'équation devient :

$$\frac{\partial^2 p}{\partial x^2} - \tau \frac{\partial^3 p}{\partial x^2 \partial t} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 p}{\partial t^2} = 0 \quad (\text{III.25})$$

Cette équation correspond à l'équation (III.11) à laquelle se rajoute un terme d'amortissement avec la grandeur τ en facteur. Cette grandeur représente un temps de relaxation et peut s'exprimer à l'aide des propriétés physiques du fluide. Les solutions complexes de l'équation (III.25) diffèrent de l'expression précédente (III.15) par l'introduction d'un terme de décroissance spatiale exponentielle, « piloté » par le coefficient α appelé coefficient d'atténuation linéique :

$$P = p_a e^{i\varphi} e^{i[(k+i\alpha)x - \omega t]} = p_a e^{-\alpha x} e^{i\varphi} e^{i[kx - \omega t]} \quad (\text{III.26})$$

Suivant les phénomènes considérés, α peut être la somme de deux coefficients α_μ pour la dissipation visqueuse et α_K pour la dissipation thermique. Ces coefficients d'atténuation sont exprimés par les équations suivantes :

$$\alpha_\mu = \frac{2(\pi f)^2}{c^3} \frac{4\mu}{3\rho_{f,0}} \quad (\text{III.27})$$

$$\alpha_K = \frac{2(\pi f)^2}{c^3} \frac{K}{\rho_{f,0}} \left(\frac{1}{C_v} - \frac{1}{C_p} \right) \quad (\text{III.28})$$

Ils s'expriment en m^{-1} et font intervenir comme nouvelles grandeurs la viscosité dynamique μ ($Pa.s$) et la conductivité thermique K ($W.m^{-1}.K^{-1}$). A l'échelle du laboratoire, l'atténuation sonore due aux seules propriétés d'un milieu fluide homogène est négligeable. A titre d'exemple, Mason et Lorimer [2002] indiquent qu'une onde sonore se propageant dans l'eau à une fréquence de 20 kHz ne verra son amplitude diminuer de moitié qu'au bout de 70 km. Selon les équations (III.27) et (III.28) cela dépend de la fréquence considérée. En effet, la fréquence intervient au carré dans ces équations et la distance précédente se réduit à 2 km à 130 kHz. Physiquement, cela s'explique de la façon suivante. Une onde de fréquence plus élevée va appliquer un mouvement plus rapide sur les particules fluides, qui dissipera plus d'énergie du fait des frottements. Pour le cas thermique, il faut considérer la longueur d'onde. Une fréquence plus élevée implique une longueur d'onde plus faible et par conséquent un gradient de température plus intense entre les zones en compression (donc plus chaudes) et les zones en dépression (plus froides). Ceci implique un transfert de chaleur accru entre ces zones, source de perte d'énergie.

I.2. Cas des milieux hétérogènes

i) Effets de particules solides

La présence d'une suspension solide dans le milieu de propagation est une source d'atténuation supplémentaire. Cette atténuation se scinde en deux catégories selon sa nature. L'absorption désigne les phénomènes dissipant le son sous forme de chaleur.

En plus des deux causes d'absorption vues dans le paragraphe précédent, l'introduction de particules solides est à l'origine de trois mécanismes supplémentaires :

- la *dissipation visqueuse* entre le fluide et les particules (due aux oscillations des particules sous l'effet du champ acoustique),

- la *dissipation intrinsèque* aux particules (due à l'interaction de l'onde sonore avec le matériau des particules vu comme une phase homogène à l'échelle moléculaire), en général négligeable pour les solides (Dukhin et Goetz [2017]),

- le *transfert thermique* entre les particules et le fluide (dû aux gradients thermiques générés au voisinage des particules lorsque le fluide subit une compression-expansion périodique non isentropique).

La seconde forme d'atténuation induite par une suspension est la *diffusion de l'onde* (« scattering » en anglais) qui correspond à une redirection de l'onde incidente par les particules.

Su et al. [2008] montrent par le calcul (voir Figure III.3) que l'atténuation due aux forces visqueuses domine lorsque que la longueur d'onde est grande devant le rayon des particules. Au contraire, lorsque le rayon des particules est comparable à la longueur d'onde, le facteur d'atténuation prépondérant est la diffusion.

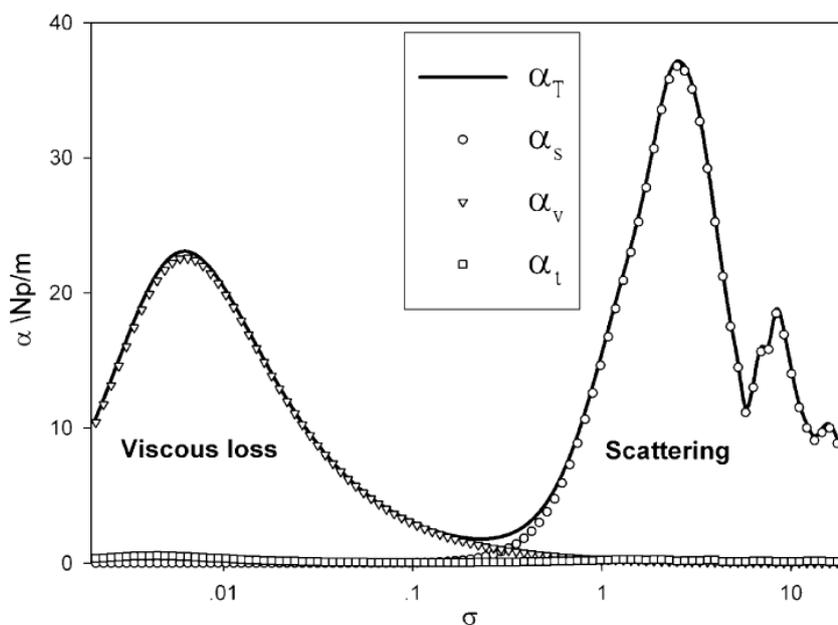


Figure III.3 : Evolution des coefficients d'atténuation (total α_T , par diffusion α_s , visqueux α_v et thermique α_t) en fonction du rapport du rayon des particules (verre) sur la longueur d'onde ultrasonore (Su et al. [2008])

À noter que dans le cas de la Figure III.3, l'effet thermique est négligeable. Cependant, dans le cas où la densité des particules mises en jeu est proche de celle du fluide, alors les effets thermiques deviennent plus importants comme le décrivent Dukhin et al. [1996].

(a) Approche expérimentale

Les études évaluant expérimentalement l'effet des particules solides visent pour la plupart à développer des méthodes d'analyses en ligne des suspensions : selon leur taille, leur concentration ou encore leur nature (densité et propriétés mécaniques notamment), les particules vont modifier différemment la propagation de l'onde dans le milieu hétérogène. Ces études sont pour la plupart réalisées avec de faibles concentrations de particules, dont le diamètre se situe autour de quelques dizaines de micromètres de diamètre, et des signaux de fréquence supérieure au mégahertz : ceci implique que les phénomènes d'atténuation prédominants sont alors plutôt liés à la diffusion de l'onde. Ce n'est pas le cas des présents travaux de thèse qui s'intéressent à une fréquence de 20 kHz et des billes millimétriques en suspension dense ($> 10\% \text{ vol.}$). Néanmoins, de ces études peuvent être tirées des tendances sur l'évolution de l'atténuation selon les propriétés des suspensions.

Les travaux de Wrobel et Time [2012] s'intéressent à la caractérisation par spectroscopie ultrasonore de suspensions solides faiblement concentrées (0 – 10 % wt), formées de billes de verre de diamètre 20 – 40 μm et de masse volumique 2400 kg.m^{-3} , en écoulement fortement cisailé. Les auteurs mesurent la vitesse de propagation et l'atténuation des ondes sonores en fonction de différents paramètres, principalement la concentration des particules et la vitesse d'agitation. L'onde générée est une série de crêteaux offrant une très large composition spectrale et permettant une spectroscopie sur une gamme de fréquence très étendue (2 – 14 MHz). En ce sens, une partie de la gamme de fréquence étudiée couvre une portion de la zone où la dissipation visqueuse est dominante. L'étude compare l'onde sonore avant et après la traversée du milieu, ce qui permet de déterminer l'atténuation subie. La vitesse de l'onde est déduite du déphasage entre l'onde émise et l'onde reçue. Cette vitesse est accrue lorsque la concentration en solide est plus importante, ce qui s'explique par une diminution de la compressibilité du milieu (voir équation (III.9)). Concernant l'atténuation, il apparaît qu'un écoulement plus turbulent défavorise la propagation de l'onde, ce qui laisse à penser que les structures tourbillonnaires dissipent ou dispersent l'énergie acoustique. La présence de particules solides a le même effet : une augmentation de leur concentration tend à accroître l'atténuation de l'onde.

Kubo et al. [2015] s'intéressent à la caractérisation des propriétés mécaniques de particules en suspension par des expériences basées sur le même principe en utilisant à nouveau une émission à large spectre (jusqu'à 40 MHz). Les diamètres des particules étudiées restent comparables à ceux de l'étude de Wrobel & Time (30 – 50 μm), mais des concentrations bien plus faibles ($< 0,5\% \text{ wt}$) sont utilisées ici. Leurs résultats indiquent encore qu'une augmentation de la concentration des particules va accroître l'atténuation de l'onde et sa vitesse de propagation. Le diamètre des particules influence la fréquence à laquelle l'atténuation devient significative. Plus les particules sont grosses, plus

l'atténuation démarre pour des fréquences faibles. Les auteurs testent également des particules de différentes natures et structures : des particules pleines, en polystyrène et polydivinylbenzène (PDVB), et des particules creuses, en borosilicate et résine phénolique. Il apparaît que les particules de PDVB atténuent plus l'onde que les particules de polystyrène, du fait de propriétés élastiques différentes, les rendant plus rigides. Les particules de PDVB ont ainsi des modules d'élasticité isostatique (B), de cisaillement (G) et de Young (E) plus importants. Ces trois modules sont d'ailleurs reliés par l'équation suivante :

$$B = \frac{EG}{3(3G - E)} \quad (\text{III.29})$$

Un point fort de ce travail réside dans la représentation des résultats expérimentaux par un modèle physique les représentant de façon fidèle. Le modèle utilisé est un modèle de diffusion multiple des ondes par la suspension basé sur la théorie de Waterman et Truell [1961] et celle de Faran et James [1951]. Les travaux de Mobley et al. [1999] sont un autre exemple d'utilisation de ce modèle, où sont mesurées et prédites la vitesse de propagation et l'atténuation dans une suspension de microsphères de polymère (de diamètre compris entre $40\mu\text{m}$ et $100\mu\text{m}$).

(b) Approche par modèles

Les modèles de propagation du son dans des suspensions solides font le plus souvent des compromis dans la description du couplage entre les différents phénomènes décrits précédemment.

Modèle ECAH

Le modèle le plus utilisé en spectroscopie ultrasonore est le modèle ECAH (du nom de ses auteurs, Epstein et Carhart [1953] et Allegra et Hawley [1972]). Il présente l'avantage de prendre en compte la diffusion de l'onde, la dissipation visqueuse, les effets thermiques, ainsi que l'atténuation intrinsèque à chacune des deux phases. En revanche, la construction du modèle limite son utilisation à des *suspensions très diluées*. En effet, le modèle est construit à partir du cas d'une particule isolée, en écrivant les équations de conservation (de la masse, de la quantité de moment et de l'énergie) pour les deux phases, deux équations d'état thermodynamiques, et en appliquant les conditions de continuité en surface de la particule. Le passage à la suspension dans son ensemble est réalisé en considérant que l'effet des particules est strictement additif, ce qui suppose qu'elles n'interagissent pas entre elles et donc que la suspension est suffisamment diluée. En pratique, le modèle se traduit par l'équation suivante pour le coefficient d'atténuation :

$$\alpha = -\frac{3\omega^2(1-\varepsilon)}{2c^2r_p^3} \sum_{n=0}^{\infty} (2n+1)Re(A_n) \quad (\text{III.30})$$

où ω et c représentent respectivement la pulsation et la célérité de l'onde, $(1-\varepsilon)$ la fraction volumique des particules, et r_p leur rayon.

Cette expression, en apparence simple, fait intervenir une série dont les coefficients A_n sont des nombres complexes, fonctions de nombreux paramètres. Cette complexité

mathématique (rendant délicate l'intégration dans un code de calcul) et surtout la limitation sur la concentration de la suspension empêchent l'utilisation de ce modèle dans le cadre de ce travail.

Modèle de phases couplées

Ce modèle est plus adapté pour les suspensions concentrées. En revanche, à la différence du modèle précédent, il ne tient compte que de la dissipation visqueuse, ce qui limite son application au cas où la longueur d'onde est grande devant la taille des particules (pour pouvoir négliger le phénomène de diffusion de l'onde), et nécessite aussi d'avoir un contraste de densité élevé (pour que les effets thermiques puissent être omis). La première condition est respectée dans ce travail (pour rappel, $\lambda = 7,5 \text{ cm}$ dans l'eau à 20 kHz , tandis que les billes sont (sub-)millimétriques).

La construction du modèle est présentée par différents auteurs (Atkinson et Kytömaa [1992]; Dukhin et Goetz [1996]; Gibson et Toksöz [1989]; Harker et Temple [1988]). Les équations finales sont susceptibles de différer d'un auteur à l'autre en fonction de l'expression utilisée pour la traînée des particules. La version présentée ici est celle proposée par Atkinson et Kytömaa [1992].

Le modèle se base sur une description eulérienne des deux phases, c'est-à-dire qu'elles sont toutes deux considérées comme un milieu continu. Pour chacune de ces phases, on écrit les équations de continuité, de conservation de la quantité de mouvement et de fermeture. En considérant une évolution spatiale 1D des variables, ces équations s'écrivent pour la phase fluide (occupant une fraction volumique ε) :

$$\frac{\partial \varepsilon \rho_f}{\partial t} + \frac{\partial \varepsilon \rho_f u_f}{\partial x} = 0 \quad (\text{III.31})$$

$$\rho_f \varepsilon \left(\frac{\partial u_f}{\partial t} + u_f \frac{\partial u_f}{\partial x} \right) = -\frac{\partial P}{\partial x} + F_{p/f} \quad (\text{III.32})$$

$$\rho_f = \rho_f^0 (1 + p \mathcal{X}_f) \quad (\text{III.33})$$

L'équation de conservation de la quantité de mouvement (III.32) ne fait pas intervenir de contraintes visqueuses au sein du fluide qui, loin des particules, est donc considéré comme parfait ; cela amène à négliger la dissipation intrinsèque au fluide. Cependant la dissipation visqueuse autour des particules va se retrouver dans le terme $F_{p/f}$ qui désigne la force volumique appliquée par les particules au fluide. L'équation de fermeture (III.33) exprime la variation de la masse volumique du fluide en fonction de sa compressibilité \mathcal{X}_f et de la pression acoustique p .

Ces équations s'expriment de la façon suivante pour la phase solide :

$$\frac{\partial (1 - \varepsilon) \rho_p}{\partial t} + \frac{\partial (1 - \varepsilon) \rho_p u_p}{\partial x} = 0 \quad (\text{III.34})$$

$$\rho_p (1 - \varepsilon) \left(\frac{\partial u_p}{\partial t} + u_p \frac{\partial u_p}{\partial x} \right) = -F_{p/f} \quad (\text{III.35})$$

$$\rho_p = \rho_p^0(1 + p \mathcal{X}_p) \quad (\text{III.36})$$

C'est dans le terme de force volumique que réside le cœur du modèle. Ce terme fait intervenir entre autres la force de flottabilité, la trainée visqueuse, la force de Basset (ou force d'histoire) et la force de masse ajoutée. Après linéarisation des équations (III.31) à (III.36) (sous l'hypothèse de petites oscillations), on peut retrouver une équation de Helmholtz (voir chapitre suivant) dont le nombre d'onde est donné par les équations suivantes :

$$k^2 = \omega^2 \mathcal{X}^* \frac{(A + i\omega B)\rho^* + i\omega\rho_p\rho_f\varepsilon}{A + i\omega B + i\omega\varepsilon\rho'} \quad (\text{III.37})$$

$$A = \frac{9\mu}{2r_p^2} \left(1 + \frac{r_p}{\delta}\right) \quad (\text{III.38})$$

$$B = \rho_f \left(\frac{\varepsilon}{2} + \frac{9}{4} \frac{\delta}{r_p}\right) \quad (\text{III.39})$$

$$\delta = \sqrt{2\mu/\rho_f\omega} \quad (\text{III.40})$$

$$\rho^* = (1 - \varepsilon)\rho_p + \varepsilon\rho_f \quad (\text{III.41})$$

$$\rho' = \varepsilon\rho_p + (1 - \varepsilon)\rho_f \quad (\text{III.42})$$

$$\mathcal{X}^* = (1 - \varepsilon)\mathcal{X}_p + \varepsilon\mathcal{X}_f \quad (\text{III.43})$$

Le paramètre δ représente l'épaisseur des couches visqueuses autour de chaque particule. Il faut noter que l'écriture de $F_{p/f}$ suppose que ces couches ne se superposent pas ce qui se traduit par la condition suivante :

$$\delta \ll h/2 \quad (\text{III.44})$$

Où h est la distance moyenne entre deux particules et s'écrit :

$$h = r_p \frac{1 - \eta^{1/3}}{\eta^{1/3}} \text{ avec } \eta = (1 - \varepsilon)/(1 - \varepsilon)_{max} \quad (\text{III.45})$$

Cette condition se traduit par :

$$\omega \gg \omega_{crit} = \frac{4\mu}{r_p^2\rho_f} \frac{\eta^{2/3}}{(1 - \eta^{1/3})^2} \quad (\text{III.46})$$

Dans le cas présent, $(1 - \varepsilon)_{max}$ valant 0,635 pour un lit dense de particules sphériques monodisperses, on obtient au maximum $\omega_{crit} = 145 \text{ rad.s}^{-1}$ ($\varepsilon = 0,5, r_p = 1 \text{ mm}$). Ceci valide l'utilisation de ce modèle puisque $\omega \sim 125000 \text{ rad.s}^{-1}$ pour $f = 20 \text{ kHz}$.

Coefficients d'atténuation

Il est possible d'estimer la valeur des coefficients d'atténuation liés à la dissipation thermique et visqueuse à partir des expressions théoriques issues respectivement des travaux de He et Ni [2006] et de Dukhin et al. [1996] et présentées ci-dessous :

$$\alpha_{th} = \frac{3(1-\varepsilon)T_0 c_0 \rho_0 K_0}{2r_p^2} \left(\frac{\beta_0}{Cp_0 \rho_0} - \frac{\beta_p}{Cp_p \rho_p} \right)^2 Re(H) \quad (III.47)$$

$$H = \left(\left(\frac{1}{1-z_0 i} \right) - \tau_0 \frac{\tanh(z_p)}{\tau_p \tanh(z_p) - z_p} \right)^{-1} \quad (III.48)$$

$$z_p = r_p (1+i) \sqrt{\omega \frac{\rho_p Cp_p}{2\tau_p}} \quad (III.49)$$

$$z_0 = r_p (1+i) \sqrt{\omega \frac{\rho_0 Cp_0}{2\tau_0}} \quad (III.50)$$

$$\alpha_{visc} = \frac{1-\varepsilon}{2} \left(k_0 \left(\frac{\rho_p}{\rho_0} - 1 \right)^2 \frac{S}{S^2 + \left(\frac{\rho_p}{\rho_0} + A \right)^2} \right) \quad (III.51)$$

$$S = \frac{9}{4 b r_p} \left(1 + \frac{1}{b r_p} \right) \quad (III.52)$$

$$A = 0,5 + \frac{9}{4 b r_p} \quad (III.53)$$

$$b = \left(\pi \frac{f}{\nu_0} \right)^{0,5} \quad (III.54)$$

Dans ces équations, l'indice p se rapporte au solide dispersé et 0 se rapporte au fluide. On retrouve dans ces équations la conductivité thermique (K), la vitesse de l'onde (c), sa fréquence (f) et sa pulsation (ω), la masse volumique (ρ), la capacité calorifique (Cp), le coefficient de dilatation thermique (β), le nombre d'onde (k) et la viscosité cinématique (ν).

ii) Ecrantage acoustique

La principale source d'atténuation des ultrasons de puissance réside dans les bulles de cavitation elles-mêmes. Ce phénomène, connu en anglais sous le nom d'« acoustic shielding », s'explique par une dissipation de l'énergie lors de l'oscillation non linéaire des bulles de cavitation. Ces oscillations sont notamment décrites par le modèle de Louisnard [2012a]. Ce modèle sera utilisé et présenté dans le chapitre suivant. Expérimentalement, cet écrantage acoustique se traduit par un plafonnement, voire une diminution des performances sonochimiques, lorsque l'on augmente la puissance d'émission (Findik et al. [2006]; van Iersel et al. [2008]; Sivakumar et Gedanken [2004]). Findik et al. [2006] observent ainsi un optimum de puissance de 0,2 W sur la gamme de puissance explorée (0,1 – 0,4 W) vis-à-vis de la dégradation de l'acide acétique. Sivakumar et Gedanken [2004] constatent un phénomène similaire pour la décomposition de $Fe(CO)_5$ avec un

optimum à $1,4 W.mL^{-1}$. van Iersel et al. [2008] mesurent quant à eux l'activité sonochimique par suivi de l'oxydation de l'iodure de potassium (par spectrophotométrie). Il n'y a pas ici d'extremum observé, mais un palier d'activité au-delà d'une puissance d'émission de $100 W$. Les auteurs montrent de plus, via des observations par tomographie laser, que cette stabilisation est due à une densification du nuage de bulles avec l'intensité ultrasonore. Ils confirment par des mesures acoustiques, via un capteur piézoélectrique, que l'onde est atténuée par ces bulles, avec une diminution prononcée du signal reçu à une puissance d'émission proche de $125 W$. Des mesures acoustiques similaires, avec le même type de capteur, sont présentées par Tzanakis et al. [2017]. Elles mettent en évidence un signal moins intense lorsque la puissance d'émission est réglée à 100% plutôt que 50% de la capacité du générateur. Mandroyan et al. [2009] quantifient l'activité chimique des bulles de cavitation par dosimétrie Fricke et réalisent en parallèle une quantification des bulles présentes dans le réacteur par tomographie laser. Leurs conclusions sont que l'élévation de la puissance d'émission n'entraîne pas forcément une amélioration de l'activité chimique. De plus, ils remarquent qu'à une fréquence de travail de $40 kHz$, la quantité de bulles atteint un maximum pour une puissance de $70 W$. Ils mentionnent un phénomène similaire pour une fréquence de $20 kHz$, en précisant qu'il intervient dans ce cas à puissance plus élevée sans donner de valeur chiffrée pour cette dernière.

I.3. Etat de l'art sur les techniques de caractérisation de l'énergie ultrasonore et des réacteurs sonochimiques

Il existe une grande diversité de techniques de mesure de l'énergie ultrasonore, et de caractérisation des réacteurs sonochimiques en général. Les articles de Sutkar et Gogate [2009], Hodnett [2015] et Al-Juboori et al. [2015] présentent une liste assez exhaustive de ces techniques, qui peuvent être qualitatives ou quantitatives, et donner des informations soit locales, soit sur l'ensemble du réacteur.

i) Calorimétrie

Cette méthode, simple de mise en œuvre, est très utilisée pour mesurer l'énergie ultrasonore réellement transmise au milieu, qui diffère de l'énergie électrique consommée par le transducteur. Elle repose sur l'hypothèse que l'énergie ultrasonore finit par se dégrader en chaleur dans le système (lors de l'implosion des bulles de cavitation ou par effet visqueux). La méthode est décrite par Mason et al. [1992] et Contamine et al. [1995]. Il suffit de suivre l'évolution au cours du temps de la température du liquide contenu dans une enceinte calorifugée. Le milieu doit être suffisamment agité pour pouvoir considérer sa température comme homogène. La chaleur nécessaire pour le réchauffer de la température initiale à la température finale correspond alors à l'énergie ultrasonore qu'il a reçue durant ce même laps de temps.

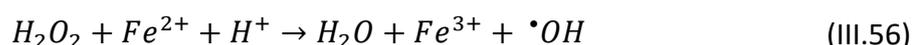
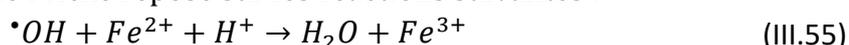
Cette méthode permet ainsi de définir le rendement de l'équipement ultrasonore utilisé, pour peu que la puissance électrique consommée par l'appareil soit connue (en faisant le rapport des deux puissances). La méthode permet donc une qualification rapide de l'équipement générant les ultrasons (pour le suivi de son vieillissement notamment).

Cependant elle présente tout de même plusieurs défauts. Si le système n'est pas parfaitement adiabatique, l'énergie acoustique ainsi mesurée risque d'être sous-estimée à cause des pertes thermiques. L'échauffement des parois par le fluide devrait d'ailleurs être également pris en compte, comme l'explique Al-Juboori et al. [2015], alors qu'il est négligé dans beaucoup de travaux (ce n'est cependant pas totalement injustifié si le temps de mesure est suffisamment court et si le matériau présente une faible conductivité thermique). De plus, la calorimétrie est une méthode de quantification globale et elle ne donne aucune information quant à la répartition de l'énergie ultrasonore dans le milieu. En particulier, elle ne fournit pas d'indication précise du niveau de cavitation acoustique dans le système.

ii) Mesure chimique de l'activité de cavitation

Comme vu précédemment, le collapse des bulles de cavitation est susceptible d'entraîner la sonolyse de l'eau et donc la formation de radicaux $\cdot OH$. Ces espèces, très actives et non sélectives, sont capables de réagir entre elles (conduisant à la formation du peroxyde d'hydrogène H_2O_2) ou avec d'autres molécules pour former des produits détectables et quantifiables. C'est le principe des techniques de dosimétrie, qui permettent ainsi de mesurer l'intensité de la cavitation acoustique dans le réacteur, comme mentionné dans plusieurs travaux (Al-Juboori et al. [2015]; Hodnett [2015]; Koda et al. [2003]; Mandroyan et al. [2009]; Mark et al. [1998]; Sutkar et Gogate [2009]).

Par exemple, la dosimétrie Fricke repose sur les réactions suivantes :



La concentration de l'ion Fe^{3+} , traduisant celle(s) des radicaux formés, peut être mesurée par spectrophotométrie UV à une longueur d'onde de 304 nm.

De même, la dosimétrie à l'iodure de potassium se base sur le schéma réactionnel suivant, le produit, I_3^- , étant analysé par spectrophotométrie UV à une longueur d'onde de 355 nm.



La dosimétrie au nitrophénol étudie quant à elle sa réaction avec les radicaux libres pour former du nitrocatéchol détecté par spectrophotométrie à 512 nm.

Enfin, la dosimétrie au téréphtalate repose sur l'hydroxylation de l'ion par les radicaux $\cdot OH$ pour former de l'hydroxytéréphtalate détectable par fluorescence, avec une mesure à 425 nm après excitation à 315 nm .

Ces techniques de dosimétrie permettent donc d'évaluer un critère d'efficacité pour les réacteurs utilisant des ultrasons de puissance, surtout si les effets recherchés sont de nature chimique. L'inconvénient principal de ces techniques est leur caractère global. Il est difficile d'en tirer des informations quant à l'efficacité de cavitation de chaque zone du réacteur (même si certains kits de test basés sur ce principe semblent le proposer). Leur mise en œuvre nécessite aussi qu'il n'y ait pas d'interférences possibles avec d'autres espèces éventuellement présentes en solution.

iii) « Visualisation » de la cavitation acoustique et de ses effets

Erosion d'une feuille d'aluminium

Cette méthode consiste à évaluer l'érosion d'une feuille d'aluminium immergée dans le milieu, sous l'effet de l'implosion des bulles de cavitation. Bien qu'essentiellement qualitative, cette technique donne des informations sur la localisation des zones intenses de cavitation acoustique. Par exemple, la Figure III.4 est une photographie tirée des travaux de Zeqiri et al. [2006]. La feuille d'aluminium, placée verticalement dans un bain ultrasonore au-dessus de la zone d'émission, fait apparaître des bandes érodées espacées d'une demi-longueur d'onde. Ce schéma est caractéristique de l'onde stationnaire formée par la réflexion de l'onde émise sur la surface libre du bain avec une hauteur de liquide multiple de la demi-longueur d'onde.

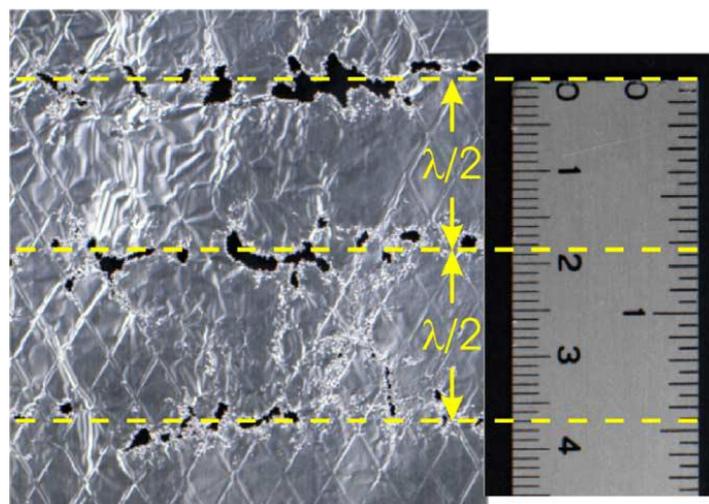


Figure III.4 : Erosion d'une feuille d'aluminium irradiée par des ultrasons de puissance (Zeqiri et al. [2006])

Il est possible d'apporter un aspect quantitatif à cette technique en faisant un suivi de l'étendue d'érosion de la feuille d'aluminium. Crawford [1964], par exemple, mesure pour différents temps d'exposition la surface de la feuille érodée par les ultrasons et définit

ensuite un critère C d'unité de cavitation relatif à l'érosion selon l'équation (III.63) où A désigne l'aire érodée, t la durée d'exposition et K une constante propre au film d'aluminium utilisé.

$$C = \frac{AK}{t} \quad (\text{III.63})$$

Sonoluminescence et sonochimiluminescence

La sonoluminescence est un phénomène connu du domaine de la sonochimie. Même si l'explication peut différer selon les sources, il a été prouvé depuis de nombreuses années que l'implosion d'une bulle de cavitation était susceptible de produire une émission de lumière, liée à la formation d'un plasma à l'intérieur de la bulle aux températures extrêmes atteintes en fin de collapse. Yasui et al. [2004] présentent de manière très précise l'état des connaissances sur ce phénomène. Ils décrivent les mécanismes des deux types de sonoluminescence rencontrés, à savoir celle produite par une bulle isolée (SBSL – Single Bubble SonoLuminescence) et celle produite par un nuage de bulles (MBSL – Multi Bubble SonoLuminescence), ainsi que les relations entre ces deux phénomènes et les problèmes théoriques qu'ils soulèvent encore.

Puisque l'implosion des bulles produit de la lumière, il est possible, via un montage dédié, d'identifier les zones où la cavitation transitoire est active et même de la quantifier via l'intensité lumineuse reçue depuis chaque point du réacteur. Un exemple d'application est présenté par Vian et al. [2010]. La Figure III.5 est une photographie d'un sonoréacteur irradié à sa base (flèche bleue) ; les parois y sont délimitées en pointillés et la surface libre de liquide indiquée par une flèche blanche. Les motifs de sonoluminescence observés ressemblent à ceux de la Figure III.4 et sont dus au même phénomène d'onde stationnaire.

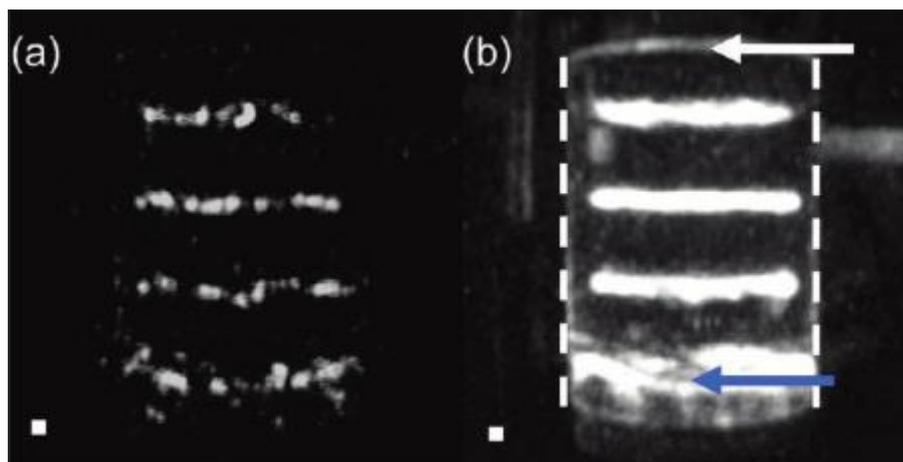


Figure III.5 : Sonoluminescence par ultrasons à 23 kHz. (a) Image unique. (b) Combinaison de 94 images (Vian et al. [2010])

Cette méthode permet d'obtenir une cartographie très précise de l'activité de cavitation dans le milieu, mais requiert du matériel très spécifique : photomultiplicateur et enceinte adaptée aux méthodes optiques. Elle est donc contraignante à mettre en

œuvre. De plus, le niveau de lumière émise peut être très faible et rend les observations délicates.

L'addition de luminol au milieu réactionnel permet aussi de caractériser l'activité sonochimique par des mesures d'intensité lumineuse, dont le niveau est accru par rapport à la sonoluminescence. Le luminol est une espèce chimique qui, lorsqu'elle est soumise à une oxydation, produit de la lumière. Il est important de comprendre que le phénomène mis en jeu ici est complètement différent du précédent, puisque la lumière émise ne l'est pas par les bulles elles-mêmes, mais découle de la réaction du luminol avec les radicaux formés lors de leur implosion. On parle alors de « sonochimiluminescence ». La Figure III.6, extraite de Ashokkumar [2011], compare sonoluminescence et sonochimiluminescence. Les deux photographies sont prises dans des conditions identiques, mais le cas de la sonochimiluminescence fait apparaître des motifs bien plus lumineux et sur une zone beaucoup plus étendue. En effet, la sonoluminescence ne va mettre en évidence que les bulles sujettes à des implosions entraînant des températures assez élevées pour former un plasma, alors que la sonochimiluminescence fait apparaître toutes les bulles chimiquement actives.

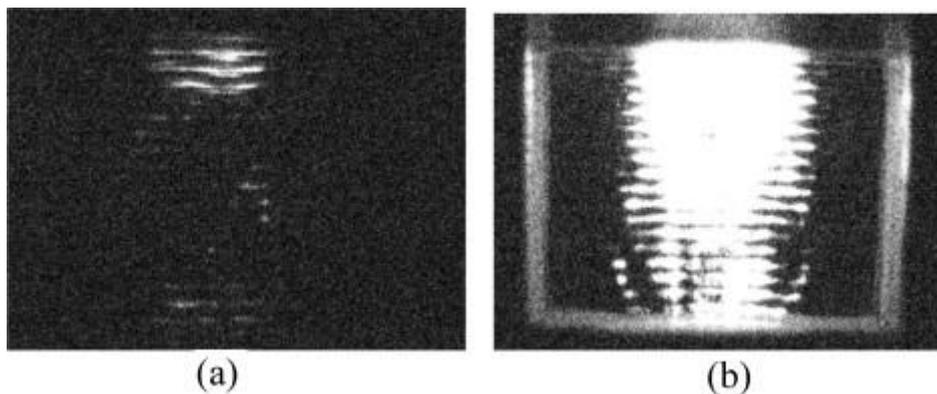


Figure III.6 : Sonoluminescence de l'eau (a) et sonochimiluminescence d'une solution aqueuse de luminol (b) pour une émission de 12 W à 170 kHz, d'après Ashokkumar [2011]

Tomographie laser

Cette dernière technique de visualisation des bulles de cavitation consiste à illuminer un plan du réacteur par une nappe laser. Les bulles ainsi éclairées vont diffuser la lumière dans toutes les directions, en particulier celle où sera placé l'observateur ou la caméra. Mandroyan et al. [2009] décrivent la mise en œuvre de cette visualisation dans leurs travaux. La Figure III.7 est le résultat du traitement de l'image capturée par la caméra. L'échelle correspond à un niveau d'intensité lumineuse. Les zones de forte intensité correspondent aux zones à forte concentration de bulles qui sont identifiées par les auteurs comme des zones de pression acoustique élevée.

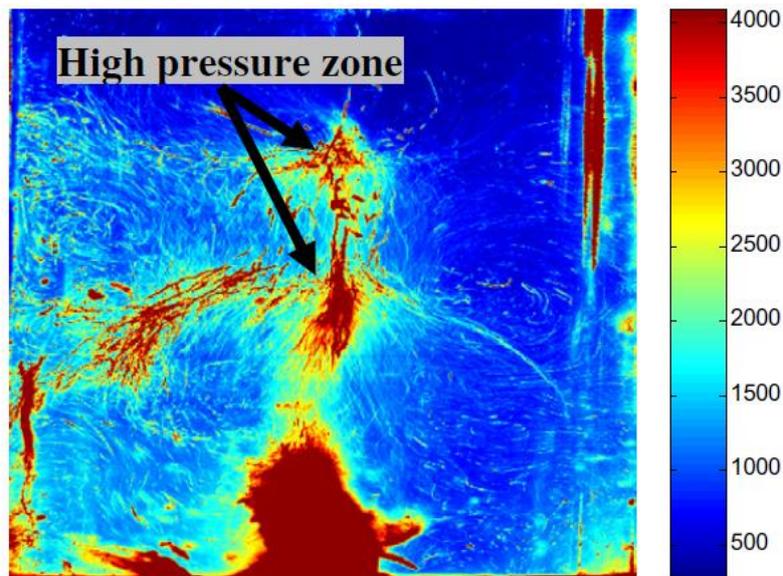


Figure III.7 : Tomographie laser d'un sonoréacteur sous émission de 80 W à 40 kHz
(Mandroyan et al. [2009])

Il faut noter que cette méthode fait apparaître toutes les bulles sans discrimination, les bulles de cavitation stables comme instables, actives chimiquement ou non.

iv) Mesures acoustiques

La bibliographie sur les techniques de caractérisation de la cavitation par mesure acoustique est assez abondante. L'idée est de placer un capteur dans le milieu afin de mesurer la pression acoustique au cours du temps qui est un signal riche en informations. Ces capteurs, ayant un fonctionnement proche de celui des microphones, mais dédiés aux milieux liquides, sont désignés sous le terme générique d'« hydrophones ». Les applications des hydrophones les plus connues du grand public sont sans doute celles en rapport avec l'océanographie pour l'écoute des chants d'animaux marins.

Technologies utilisées

Depuis son invention, ce type de capteur a utilisé différentes technologies. Dans son ouvrage, Bjørnø [2017] en décrit l'historique de façon détaillée. Les hydrophones à magnétostriction ont largement été appliqués, notamment au début du SONAR, mais ils ont été peu à peu remplacés par des hydrophones piézoélectriques, largement répandus aujourd'hui. Il existe aussi des hydrophones à fibre optique qui commencent à être commercialisés, mais ils ne sont pas encore très appliqués.

Toutes ces technologies reposent sur la déformation d'un élément par l'onde acoustique. Dans le cas des hydrophones à magnétostriction, un barreau ferromagnétique polarisé par une bobine est solidaire de l'interface acoustique en contact avec le milieu. L'onde va déplacer l'interface, induisant une déformation du barreau et donc une perturbation de la tension aux bornes de la bobine. Un hydrophone à fibre optique comporte deux fibres, une de référence et une soumise à la pression acoustique. L'indice de réfraction optique des fibres variant avec les contraintes mécaniques, la lumière ne se

propagera pas à la même vitesse dans les deux fibres, ce qui résultera en une différence de phase mesurable. Enfin l'hydrophone piézoélectrique est le plus utilisé. Il repose sur le principe inverse de celui des transducteurs générant les ultrasons, présenté dans le chapitre précédent. La déformation d'une céramique piézoélectrique (telle que le titano zirconate de plomb) ou d'un polymère piézoélectrique (comme le fluorure de polyvinylidène) par l'onde acoustique va entraîner la production de charges électriques aux bornes de ceux-ci.

Ces capteurs peuvent être utilisés pour des mesures relatives ou bien être calibrés pour donner la valeur de la pression acoustique. La calibration est faite le plus souvent par le constructeur dans des enceintes dédiées et avec des sources d'émission connues et maîtrisées. La sensibilité des capteurs dépendant de la fréquence, la calibration doit donc être réalisée à différentes fréquences.

Caractéristiques du signal de pression acoustique

Les hydrophones représentent une technique de choix pour qualifier les réacteurs sonochimiques. En effet ils sont relativement peu encombrants et ne nécessitent pas forcément d'ajustement complexe du système à étudier. La mesure étant locale, cela permet de réaliser une cartographie spatiale de la pression acoustique dans le réacteur. Cependant, l'analyse de la bibliographie existante montre que l'interprétation des signaux capturés n'est pas aisée. En effet, la caractérisation de l'activité sonochimique passe par la caractérisation de la cavitation transitoire, phénomène à l'origine de tous les effets recherchés. Il faut donc rechercher une signature de ces bulles dans le signal obtenu. Pour cela, il est nécessaire de réaliser une analyse spectrale du signal par transformée de Fourier (dont une description détaillée est fournie dans la section suivante).

Le spectre résultant présente une raie à la fréquence d'émission f_0 , des harmoniques $f_k = kf_0$ de cette fréquence fondamentale, des sous-harmoniques $f_n = f_0/n$ et éventuellement des ultra-harmoniques $f_{n,k} = kf_0/n$. Entre les raies se trouve un bruit à large bande qui se prolonge jusqu'à la fréquence maximale mesurable par le capteur. Cette richesse fréquentielle pourrait être due à un mauvais contrôle de la source qui ne serait pas mono-fréquentielle, mais Campos-Pozuelo et al. [2005] mettent en évidence que même lorsque la source est parfaitement mono-fréquentielle le spectre du signal acoustique mesuré présente tout de même ces caractéristiques. Il est aujourd'hui admis que ces caractéristiques sont dues, au moins en partie, à la présence de bulles de cavitation dans le milieu. En effet ces bulles, stables ou instables, se comportent comme des sources sonores secondaires. En réalisant un sonogramme (Figure III.8), visualisation du spectre au cours du temps, Cramer et Lauterborn [1982] mettent en évidence la présence de la fondamentale correspondant à la fréquence de travail de 23,56 kHz, puis l'apparition des harmoniques, sous-harmoniques et ultra-harmoniques et enfin du bruit à large bande, à mesure que la puissance d'émission est augmentée. Ils expliquent les raies par des modes d'oscillation des bulles stables pouvant être différents selon leur taille et le bruit à large bande par l'apparition de la cavitation instable.

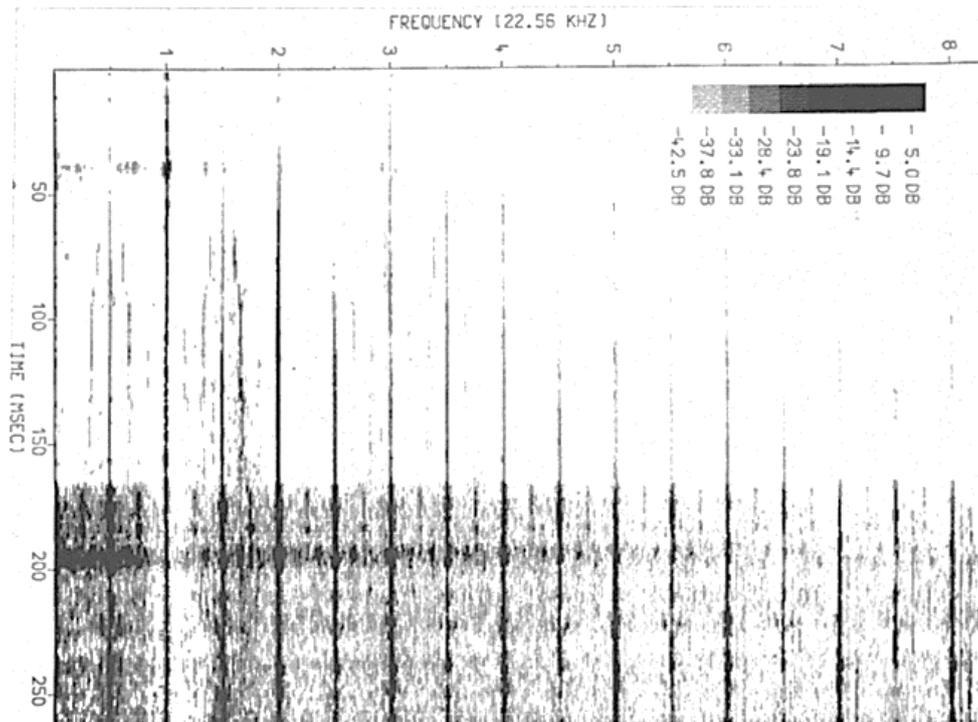


Figure III.8 : Sonogramme mesuré en augmentant la puissance d'émission au cours du temps (Cramer et Lauterborn [1982])

Ilyichev et al. [1989] retrouvent à partir d'un modèle de bulle de cavitation unique toute les caractéristiques présentes dans un spectre expérimental. Leurs conclusions sont similaires à celles de Cramer et Lauterborn [1982], à ceci près qu'ils expliquent le bruit à large bande par des oscillations stochastiques des bulles apparaissant lorsque la pression acoustique appliquée est d'amplitude assez élevée.

Indices de cavitation

Les caractéristiques du spectre acoustique étant fortement corrélées avec la nature de la cavitation dans le réacteur, de nombreux auteurs ont proposé différents indices pour rendre compte du niveau de cavitation dans le milieu et qui sont calculés à partir du spectre.

Moholkar et al. [2000] définissent une intensité de cavitation en comparant des mesures réalisées avec différents solvants dans un bain ultrasonore fonctionnant à 22 kHz. Les premières mesures sont réalisées avec le bain rempli d'eau et les secondes avec de l'huile de silicone. Ce fluide a été choisi de manière à ce qu'il n'y ait pas de cavitation acoustique dans les conditions d'étude (avec un seuil de cavitation à 3,9 atm pour une pression acoustique maximale mesurée à 1,25 atm). Ils notent que les spectres obtenus dans l'eau présentent des raies multiples (fondamentale, harmoniques, sous-harmoniques), alors que l'huile de silicone ne fait apparaître que la fondamentale. Ceci confirme encore le fait que la richesse harmonique est due à la présence de cavitation acoustique. La méthode utilisée consiste à soustraire les deux spectres et réaliser une transformée inverse pour obtenir l'amplitude de ce qui est en fait le son produit par les bulles de cavitation. C'est cette amplitude qui est utilisée pour définir un indice de

cavitation. Cette méthode n'est pas simple d'application, car elle demande des mesures dans deux fluides différents, et de plus elle ne différencie pas la cavitation stable de la cavitation instable.

Frohly et al. [2000] introduisent cette différenciation dans leur étude. Ils caractérisent la cavitation acoustique produite par un transducteur émettant à $1,075\text{ MHz}$ dans un réservoir rempli d'eau. Ils réalisent la transformée de Fourier du signal mesuré par un hydrophone piézoélectrique et expriment le spectre en échelle logarithmique afin de donner plus de poids au bruit à large bande qu'aux différentes raies. Ils définissent enfin une « puissance de bruit de cavitation » ou CNP (Cavitation Noise Power) en intégrant la totalité du spectre sur cette échelle. Cette valeur n'est pas une grandeur physique et ne doit être considérée que comme un indicateur. Les auteurs donnent plus de poids au bruit du signal, car ils considèrent que la signature acoustique de la cavitation instable se trouve dans ce dernier. Liang et al. [2006] apportent des améliorations à cette méthode et l'appliquent sur un système fonctionnant à $26,32\text{ kHz}$. Ils proposent une répartition de l'énergie acoustique selon le diagramme reporté Figure III.9. L'énergie de la source d'émission (« energy of the ultrasonic wave » sur le diagramme) se retrouve dans le spectre acoustique sous la forme de la fondamentale, associée aux phénomènes linéaires, et éventuellement dans une partie des (sous/ultra)-harmoniques si la propagation dans le milieu entraîne des phénomènes non linéaires (autres que ceux liés aux bulles). L'hydrophone mesure également une énergie liée à la cavitation acoustique (« energy of ultrasonic cavitation ») : la cavitation stable se retrouvera dans les (sous/ultra)-harmoniques du spectre et la cavitation transitoire dans le bruit à large bande entre les différentes raies. Le schéma Figure III.10 en fait un résumé simplifié.

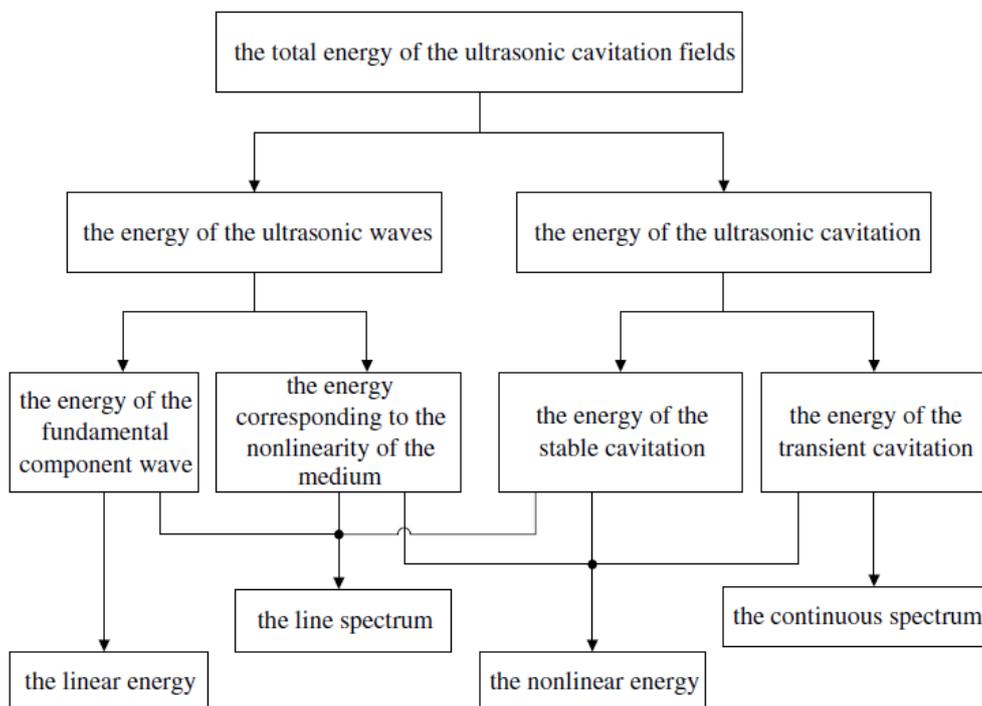


Figure III.9 : Répartition de l'énergie acoustique d'après Liang et al. [2006]

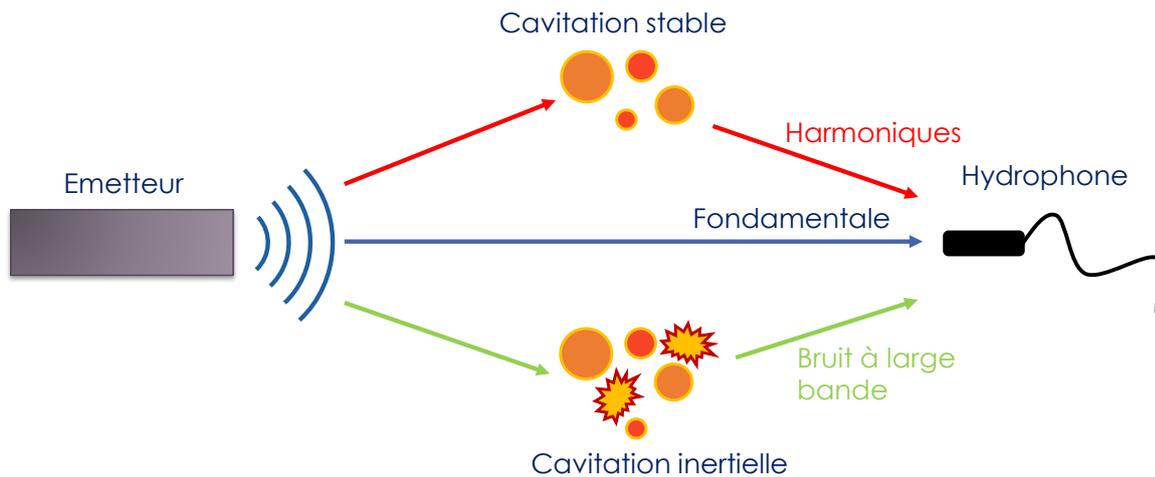


Figure III.10 : Représentation des composantes de l'énergie acoustique reçue par l'hydrophone

Selon cette approche, il faudrait éliminer toutes les raies du spectre afin d'obtenir un bon indicateur de la cavitation transitoire. Yasui et al. [2010] tempèrent cette assertion dans leur étude. En effet, ils démontrent - via des simulations numériques du bruit de cavitation produit par un nuage de bulles - que le bruit à large bande est dû à la fluctuation temporelle du nombre de bulles plutôt qu'aux ondes de choc produites lors de la cavitation transitoire. Cependant, cela ne remet pas totalement en question le lien entre cavitation transitoire et bruit à large bande, car selon les auteurs, cette fluctuation serait essentiellement due à la fragmentation des bulles lors de leur effondrement.

Certains auteurs ont développé des capteurs piézoélectriques et des chaînes de mesure dédiées à la mesure de la cavitation acoustique. Par exemple, Hodnett et al. (Hodnett et al. [2004]; Hodnett et Zeqiri [2008]) se sont intéressés à la mise au point d'un tel capteur. La génération des ultrasons est assurée par une sonotrode à 20 kHz dans la première publication et par un bain à 25 kHz dans la seconde. Le capteur utilisé est de type piézoélectrique et il est relié à des filtres analogiques traitant le signal en ligne. Ils opèrent ainsi un filtrage passe bande entre 1,5 MHz et 8 MHz. La borne inférieure est choisie assez haute pour ne plus avoir d'harmoniques visibles. Au-delà de la borne supérieure, le signal est négligeable. Ce filtrage est suivi d'un calcul de la moyenne quadratique (ou RMS, Root Mean Square) du signal résultant. Pour caractériser la cavitation d'un réacteur fonctionnant à 150 kHz, Uchida et al. (Uchida et al. [2010], [2011]) utilisent un traitement équivalent, à ceci près qu'ils calculent l'intégrale du spectre (entre 1 MHz et 5 MHz) au lieu de considérer la RMS correspondant à cette bande. Ils nomment cet indice « BIV » (Broadband Integrated Voltage). En outre, ils observent une corrélation entre cette grandeur et la sonochimiluminescence mesurée au sein du réacteur. En effet, lorsque le niveau d'émission est augmenté le niveau de luminescence l'est aussi, tout comme le BIV. De plus, il apparaît que la luminescence débute à un certain seuil d'émission, qui s'avère être le même que celui à partir duquel le BIV commence à augmenter.

Plus récemment, Thanh Nguyen et al. [2017] ont utilisé une méthode consistant à intégrer le spectre sur une bande beaucoup plus large (20 kHz – 20 MHz), après avoir éliminé la contribution des différentes raies (fondamentale comprise ici entre 22 kHz et 4880 kHz selon les essais, harmoniques, sous-harmoniques et ultra-harmoniques). Ils ont aussi soustrait le spectre d'un signal mesuré sans émission acoustique, afin d'éliminer le bruit de fond. Liu et al. [2014] opèrent de façon similaire à ceci près que l'élimination des raies est obtenue par utilisation d'un filtre médian sur le spectre.

II. Mesures acoustiques et traitement des signaux

II.1. Chaîne de mesure

Les mesures de pression acoustique ont été réalisées à l'aide de deux hydrophones piézoélectriques à céramique. Le principe de la technologie utilisée ici repose sur la polarisation d'un matériau piézoélectrique (ici des céramiques PZT : Titano-Zirconate de Plomb, mais certains hydrophones utilisent des films polymères) lorsqu'il est déformé par les oscillations de la pression acoustique ambiante, comme schématisé sur la Figure III.11. C'est exactement le phénomène inverse qui se produit dans le transducteur générant les ultrasons où une tension variable est appliquée à la céramique pour la faire vibrer.

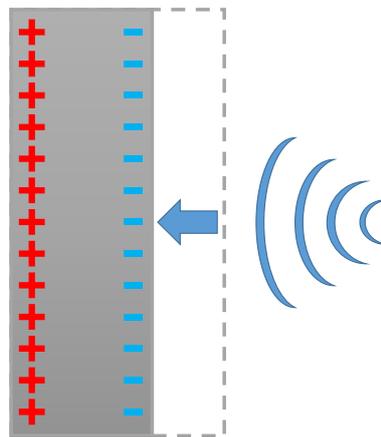


Figure III.11 : Polarisation d'une céramique piézoélectrique soumise à une pression acoustique

Ce phénomène, simple dans son principe, est la base de la mesure quantitative de la pression acoustique, qui reste cependant plus complexe dans sa mise en œuvre. En effet, la géométrie du capteur, de la céramique piézoélectrique, ainsi que la manière dont elle est encapsulée et isolée du milieu extérieur vont déterminer la sensibilité du capteur.

Cette sensibilité est définie pour chaque fréquence acoustique et lie l'amplitude de la pression acoustique à laquelle est soumise le capteur avec la charge électrique résultante. Pour mesurer cette charge, il est nécessaire de fermer le circuit et de mesurer la tension aux bornes des céramiques. Cependant, pour une même charge et donc une même pression acoustique, la tension mesurée ne sera pas la même selon l'impédance d'entrée de l'appareil de mesure. Il est donc nécessaire d'ajouter en aval du capteur un circuit électronique transformant le signal issu du capteur en un signal simulant une impédance d'entrée infinie. Avec une telle chaîne de mesure il est possible de définir une sensibilité en tension indépendante du dispositif destiné à mesurer cette tension.

i) Hydrophone commercial

Le premier hydrophone utilisé est un hydrophone piézoélectrique de la société Brüel & Kjær modèle 8103, il est visible sur la Figure III.12. La céramique piézoélectrique est encapsulée dans un cylindre en caoutchouc de 3 cm de long pour 0,7 cm de diamètre. Il a été calibré en avril 2016 par le constructeur qui a fourni une sensibilité en charge et la sensibilité en volt correspondante (Figure III.13), sous conditions qu'elle soit mesurée en circuit ouvert comme expliqué précédemment. La chaîne de mesure comporte alors trois appareils (cf. Figure III.15) : un amplificateur (modèle 1704) destiné à simuler une impédance d'entrée infinie et dont le gain est réglé à la valeur unitaire, un convertisseur de signal (modèle 2647 A) branché en amont de l'amplificateur 1704, et enfin un atténuateur de charge (modèle WB0779) connecté à l'hydrophone pour rester dans la gamme de tension compatible avec l'amplificateur 1704 et éviter ainsi toute saturation aux pressions acoustiques très élevées. Il est à noter que cette configuration proposée par Brüel & Kjær présentait le défaut d'avoir une fréquence de coupure située à 50 kHz.



Figure III.12 : Photographie de l'hydrophone commercial B&K 8103

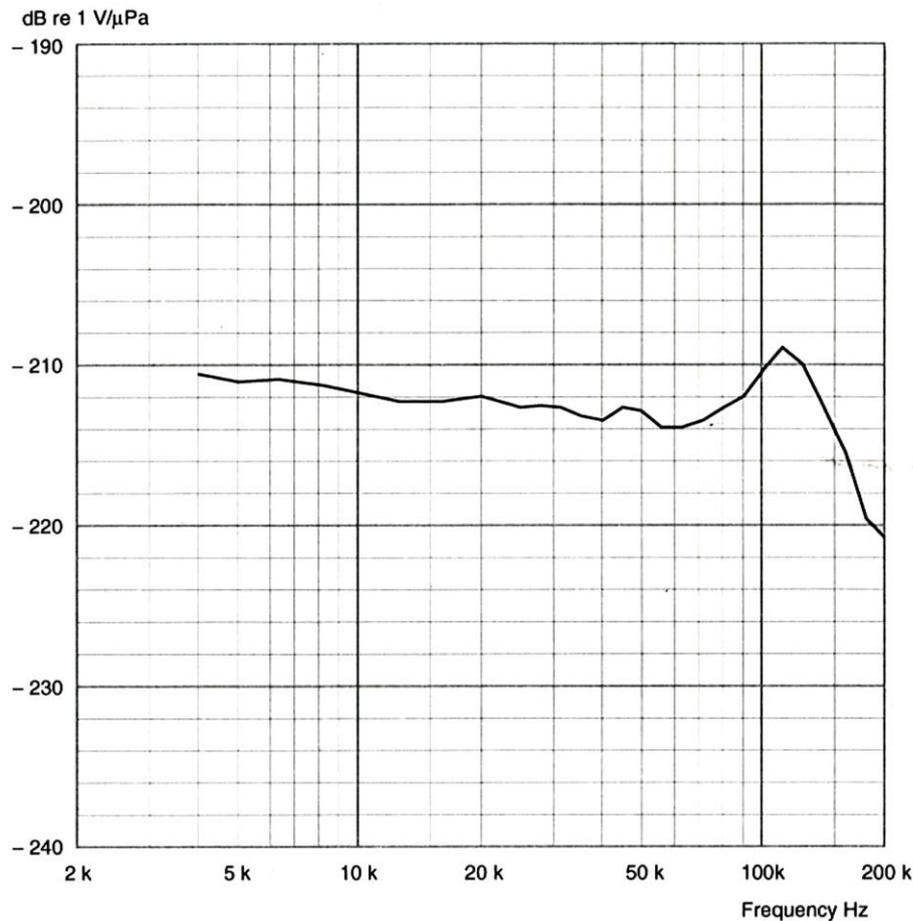


Figure III.13 : Sensibilité de l'hydrophone commercial B&K 8103

ii) Hydrophone « prototype »

Le second hydrophone est également un capteur piézoélectrique. Toutefois, il s'agit ici d'un prototype de laboratoire, mis au point par l'équipe du professeur Luis F. Gaete Garretón, à l'Université de Santiago du Chili (Gaete-Garretón et al. [1993]). L'élément sensible est encapsulé à l'extrémité d'un tube en acier inoxydable de 2 mm de diamètre pour 30 cm de long. La base de ce tube est fixée à un cylindre contenant un circuit électronique dédié au conditionnement du signal dont un amplificateur ajoutant 20 dB au signal. Ce circuit est alimenté par un boîtier externe. L'intérêt d'un tel capteur par rapport aux modèles commerciaux est sa meilleure résistance à des conditions extrêmes, en particulier une forte cavitation. De plus, le fait que cet hydrophone dispose d'une électronique spécifique permet de s'affranchir de la conception d'une nouvelle chaîne de mesure. Enfin, cet hydrophone a également été calibré et on dispose de sa sensibilité en tension, reportée sur la Figure III.14. Il doit être noté que la sensibilité donnée sur cette figure est mesurée sans amplification et que par conséquent 20 dB doivent être ajoutés aux valeurs reportées afin d'obtenir la sensibilité en conditions réelles. A 20 kHz, fréquence d'émission des ultrasons, la sensibilité totale de cet appareil vaut $-213,5 \text{ dB re } 1 \text{ V} \cdot \mu\text{Pa}^{-1}$ ce qui équivaut à $2,1 \text{ V} \cdot \text{bar}^{-1}$. On remarquera qu'elle n'est connue que pour des fréquences comprises entre 10 kHz et 150 kHz bien que les auteurs

estiment qu'il pourrait être utilisé jusqu'à 300 kHz. Comparé à l'hydrophone de B&K, cela permet néanmoins de connaître une part plus large du spectre de pression acoustique. En deçà de 10 kHz, la sensibilité a été extrapolée et sa valeur fixée à celle obtenue à 10 kHz.

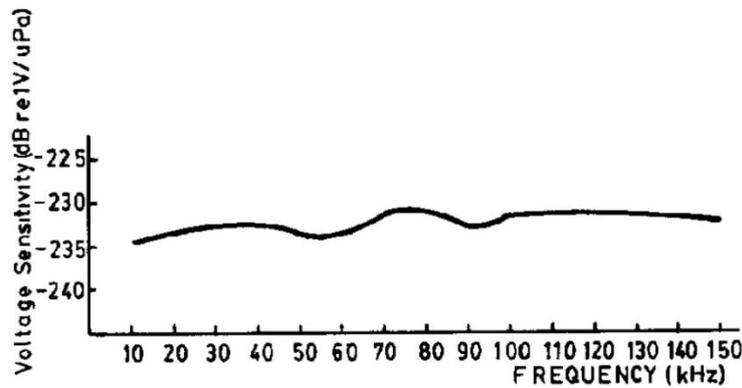


Figure III.14 : Sensibilité de l'hydrophone « prototype » Gaete-Garretón et al. [1993]

Pour l'acquisition de la mesure proprement dite, les deux hydrophones munis de leur chaîne de mesure respective sont branchés sur un oscilloscope numérique de marque Pico Technology (modèle PicoScope). Cet appareil permet, au cours du temps, de mesurer et numériser la tension de sortie du dispositif de mesure pour pouvoir l'enregistrer sur un ordinateur et ensuite réaliser son traitement sous Matlab.

Les deux chaînes de mesure présentées sont schématisées sur la Figure III.15.

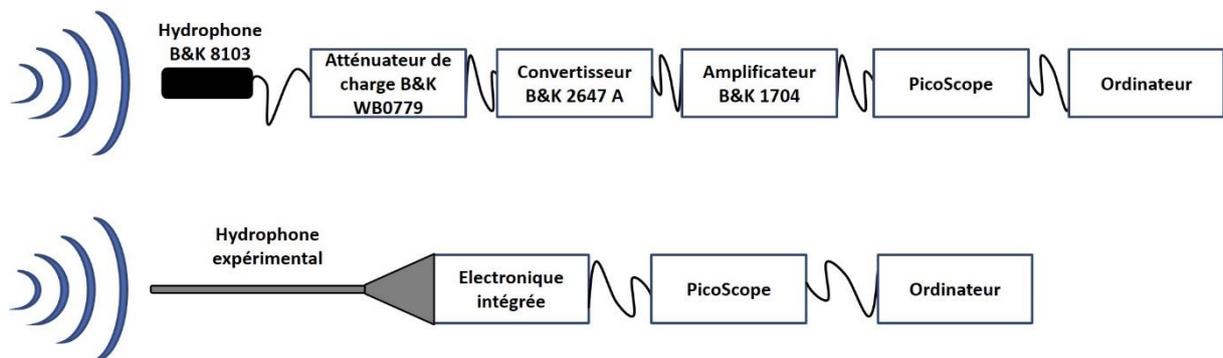


Figure III.15 : Schéma des chaînes de mesure des deux hydrophones

II.2. Traitement des signaux sous Matlab

Après une étude de sensibilité (cf. § iii)), 32 acquisitions successives par l'oscilloscope numérique, d'une durée de 50 ms (T) chacune, ont été retenues pour réaliser chaque mesure. La fréquence d'échantillonnage (F_S) est directement calculée par l'appareil en fonction de la durée de fenêtre choisie et approche les 18 MHz dans ces conditions.

Chacune des 32 acquisitions génère alors près de 900 000 points ($N_{sig} = T F_S$), volume de données qui ne peut être manipulé par de simples tableurs. De plus, l'utilisation de fonctions relatives à l'analyse de Fourier nécessite un outil adapté au calcul scientifique. Ainsi, ces données ont été traitées sous Matlab. Considérant que chaque cartographie du réacteur représente 24 points de mesure sur la hauteur de la colonne et que pour chaque

point 32 acquisitions sont réalisées, un script automatisant les tâches à réaliser a été rédigé (scripts disponibles en annexe 2). Ces traitements sont inspirés d'informations fournies dans une note d'application de National Instrument (Cerna et Harvey [2000]).

i) Transformée de Fourier Discrète

La littérature concernant la mesure et l'interprétation des signaux de pression acoustique montre qu'un découpage du spectre en différentes fréquences ou bandes de fréquences s'avère nécessaire pour mettre en évidence les différents phénomènes physiques ayant lieu dans le réacteur ultrasonore (notamment la cavitation stable et la cavitation transitoire) et les séparer du signal émis par le transducteur. Le calcul du spectre d'un signal numérisé - et donc à support discret - est un problème connu qui peut être résolu par le calcul de la Transformée de Fourier Discrète (TFD). Cette partie n'a pas pour vocation d'expliquer comment est construit un tel outil, mais plutôt de donner des règles d'utilisation permettant d'obtenir un spectre de bonne qualité.

Fréquence d'échantillonnage

La première règle à appliquer repose sur le théorème d'échantillonnage de Shannon. Ce théorème énonce qu'un signal est bien décrit par la TFD si la fréquence maximale entrant dans sa composition n'excède pas la moitié de la fréquence d'échantillonnage. Dans le cas contraire, il apparaît un phénomène appelé repliement de spectre. Le spectre résultant apparaît comme si le spectre réel avait été replié au niveau de la demi-fréquence d'échantillonnage. Par exemple, un signal sinusoïdal à 40 kHz doit être échantillonné à une fréquence supérieure à 80 kHz. S'il n'est échantillonné qu'à 60 kHz, le pic attendu à 40 kHz apparaît en fait à 20 kHz, comme illustré sur la Figure III.16.

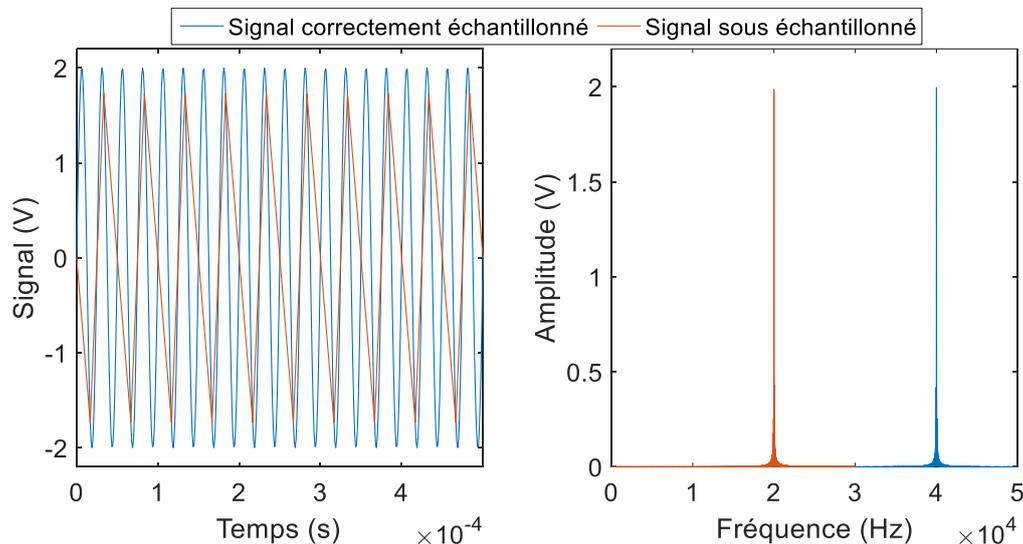


Figure III.16 : Influence de l'échantillonnage, signaux et spectres associés

Il est donc nécessaire de s'assurer que le signal échantillonné ne contienne pas de fréquence supérieure à la demi-fréquence d'échantillonnage. En pratique, cela est réalisé par l'utilisation de filtres passe bas sur le signal en amont de l'acquisition afin de couper

les fréquences problématiques. Dans le cas présent, la fréquence d'échantillonnage imposée par l'oscilloscope ($F_s = 18 \text{ MHz}$) est suffisamment élevée par rapport à la fréquence de coupure de l'hydrophone pour pouvoir considérer qu'il n'y a plus de signal significatif (en particulier de spectre de raies) au-delà de la demi-fréquence d'échantillonnage.

Largeur de fenêtre

La largeur de la fenêtre d'échantillonnage, c'est-à-dire la durée de la mesure T , a aussi son importance. Elle doit être assez grande pour rendre compte de phénomènes pouvant se produire aux plus basses fréquences. Par exemple, la Figure III.17 présente un sinus de fréquence 40 kHz modulé par un autre sinus de fréquence 400 Hz .

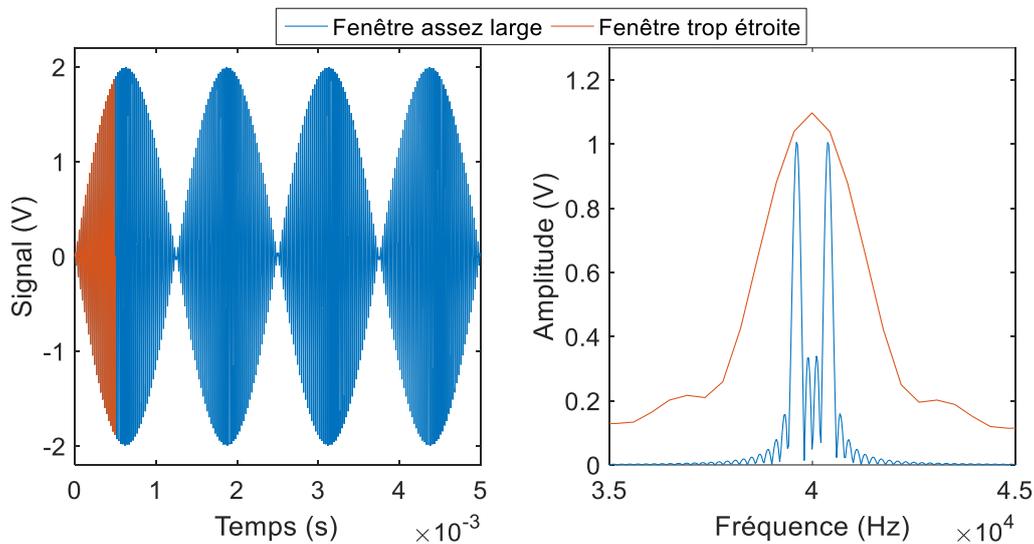


Figure III.17 : Influence de la largeur de fenêtre, signaux et spectres associés

Ce signal est enregistré sur deux durées différentes : $T = 0,5 \text{ ms}$ (signal orange) et $T = 5 \text{ ms}$ (signal bleu). La fenêtre la plus courte ne permet pas de rendre compte du phénomène de battement visible avec la seconde. Ceci se vérifie sur les spectres en fréquence où le signal bleu fait apparaître deux pics assez rapprochés de fréquences respectives $40 \pm 0,4 \text{ kHz}$, caractéristiques du battement, alors que le signal orange ne montre qu'un seul pic beaucoup plus large.

De manière générale, plus la fenêtre est large, meilleure est la résolution spectrale ($\Delta f = 1/(T - \delta T)$) et les pics d'autant plus fins. Dans le cadre de ce travail, le choix de la largeur de fenêtre n'est pas critique car les raies attendues sur les spectres expérimentaux correspondent à une fondamentale à 20 kHz et ses (sous/ultra)-harmoniques respectives ; elles sont donc espacées chacune de plusieurs kHz . Une fenêtre de 50 ms semble être un bon compromis entre résolution spectrale ($\Delta f = 20 \text{ Hz}$) et limitation en nombre de points (pour mémoire, $N_{sig} = T F_s \sim 900 \text{ 000}$ par acquisition).

Forme de la fenêtre

Les spectres des deux figures précédentes présentent à côté des pics attendus des lobes secondaires. Ceci est dû à la forme de la fenêtre. Si aucune modification n'est apportée au

signal échantillonné, la fenêtre est dite rectangulaire (le signal étant tronqué à la durée d'acquisition ou largeur de la fenêtre d'échantillonnage). Le défaut principal de cette fenêtre est la présence de lobes secondaires importants. Ces lobes peuvent être problématiques lorsque l'on s'intéresse par exemple au bruit entre les pics principaux, car ils viennent fausser le niveau de ce bruit. Afin de réduire l'amplitude de ces lobes, il est possible d'utiliser une fenêtre d'apodisation qui va estomper le signal à ses extrémités comme présenté sur la Figure III.18 qui s'intéresse à un sinus à 40 kHz.

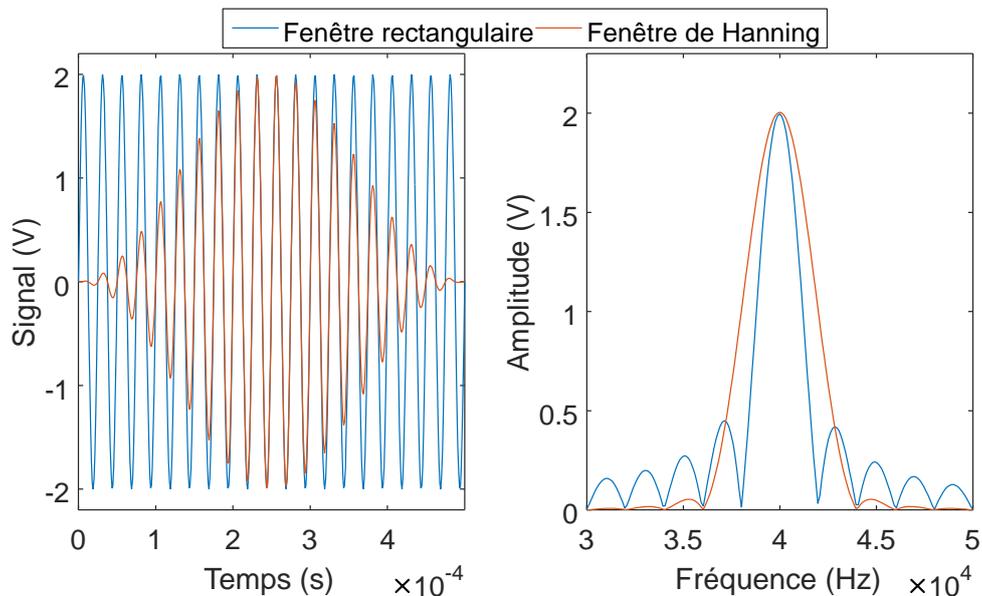


Figure III.18 : Influence de la forme de la fenêtre, signaux et spectres associés

En revanche, le pic principal se retrouve élargi, ce qui réduit la résolution spectrale. Dans le cadre de ce travail, ce n'est pas problématique, pour les mêmes raisons qu'évoquées précédemment pour justifier de la durée d'acquisition. De plus, la réduction des lobes secondaires est cruciale si l'on souhaite mesurer un niveau de bruit entre deux pics.

Il existe une multitude de fenêtres d'apodisation. Toutes doivent réaliser un compromis entre amplitude des lobes secondaires et largeur du pic. Celle utilisée dans ce travail sera la fenêtre de Hanning, communément utilisée dans le cas où le signal étudié n'est pas connu avec précision car elle réalise le meilleur compromis. Cette fenêtre est définie par l'expression suivante.

$$Hann_n = 0,5 \left(1 - \cos \left(2\pi \frac{n}{N_{sig}} \right) \right) \quad (III.64)$$

$Hann_n$ désigne le $n^{\text{ième}}$ point de la fenêtre et N_{sig} le nombre de points du signal échantillonné.

Addition de zéros (ou « zero padding »)

Le pas de fréquence δf dans le spectre ne doit pas être en général confondu avec la résolution spectrale Δf . La résolution spectrale représente la capacité du spectre à

séparer deux pics différents situés proches l'un de l'autre. Le pas de fréquence du spectre correspond au delta de fréquence entre deux points successifs du spectre.

Si la TFD est appliquée au signal sans autre modification qu'un éventuel fenêtrage, le pas de fréquence δf sera alors égal à la résolution fréquentielle :

$$\delta f = \Delta f = \frac{1}{T} = \frac{F_s}{N_{sig}} \quad (III.65)$$

Avec δT le pas d'échantillonnage, F_s la fréquence d'échantillonnage et N_{sig} le nombre de points dans le signal.

Cependant, dans la plupart des cas, ce pas « naturel » n'est pas suffisant car les pics sont dans ce cas mal définis. Si par exemple, la fréquence d'un pic ne correspond pas précisément à un point de calcul du spectre, le pic va apparaître tronqué. Pour pallier ce problème, il est possible de rajouter artificiellement des points de calcul à la TFD, en complétant le signal temporel échantillonné par des zéros. Le pas de fréquence fait alors intervenir le nombre de zéros ajouté N_{zpad} selon l'équation suivante :

$$\delta f = \frac{F_s}{N_{sig} + N_{zpad}} \quad (III.66)$$

L'effet résultant de l'interpolation en fréquence est illustré sur la Figure III.19. Ici la fréquence du signal a été décalée de 40 kHz à 41 kHz, afin que le pic tombe entre deux point de calculs dans le cas sans « zero padding ». On peut constater que le pic est tronqué, ce qui fausse donc en particulier son amplitude apparente. L'addition de zéros permet de corriger ce défaut.

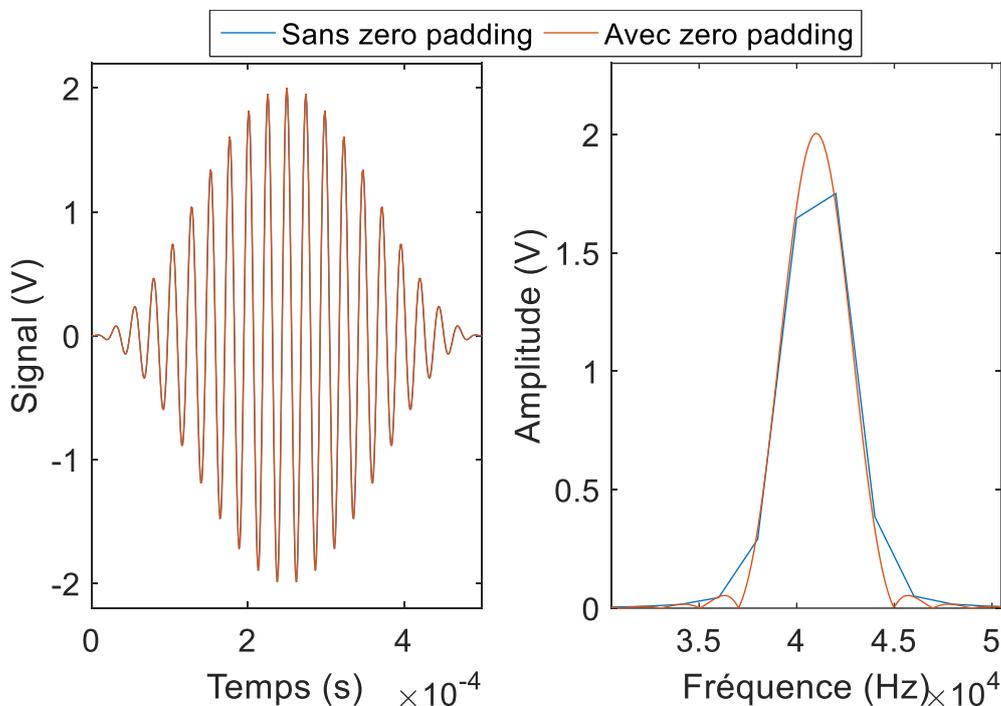


Figure III.19 : Influence du « zero padding », signaux et spectres associés

L'opération de « zero padding » a également un intérêt au niveau des performances du calcul de la TFD. Aujourd'hui, les calculs de la TFD sont effectués numériquement par des algorithmes de transformée de Fourier rapide (ou FFT pour *Fast Fourier Transform*). Il se trouve que ces algorithmes sont sensiblement plus rapides lorsque le nombre de points de calcul du spectre est une puissance de 2. Ainsi, dans la plupart des cas, pour avoir un calcul plus rapide, il vaut mieux accroître le nombre de points de calcul en faisant du « zero padding » jusqu'à atteindre la prochaine puissance de 2. Dans le cadre de ce travail, le « zero padding » accroît le nombre de points de calcul N_{TFD} selon l'expression (III.67), où n désigne l'exposant de la puissance de 2 immédiatement supérieure à N_{sig} (cf. expression (III.68)). De cette manière les pics qui comportaient 4 à 5 points en comportent alors au moins le quadruple et sont donc convenablement décrits par une vingtaine de points, le sommet du pic est donc bien identifiable.

$$N_{TFD} = N_{sig} + N_{zpad} = 2^{n+2} \quad (III.67)$$

$$n \text{ tel que } 2^{n-1} < N_{sig} < 2^n \quad (III.68)$$

ii) Calcul des spectres

Après le prétraitement du signal exposé précédemment, son spectre peut être calculé par transformée de Fourier discrète de la façon suivante.

Soit U la tension en volt échantillonnée par l'oscilloscope à la fréquence F_s et comportant N_{sig} points. Ce signal est d'abord pondéré par une fenêtre de Hanning, puis l'opération de « zero padding » augmente son nombre de points jusqu'à la valeur N_{TFD} . La TFD de U est un vecteur \mathbf{FFT}_U complexe, s'exprimant de la manière suivante.

$$FFT_{U_k} = \sum_{j=1}^{N_{TFD}} U_j \omega_{N_{TFD}}^{-(j-1)(k-1)} \quad (III.69)$$

$$\omega_{N_{TFD}} = e^{-2\pi i/N_{TFD}} \text{ racine } n^{\text{ième}} \text{ de l'unité} \quad (III.70)$$

La partie la plus importante de ces nombres complexes est leur module. C'est lui qui donne l'information sur la composition spectrale. L'argument, dans ce cas appelé phase, pourrait aussi donner des informations intéressantes, notamment pour une comparaison aux simulations qui sont capables de déterminer cette grandeur. Cependant, l'exploitation de cette donnée demande de pouvoir synchroniser le déclenchement de l'acquisition avec la phase du transducteur émettant les ultrasons, ce que le matériel utilisé ne permet pas. Des composantes FFT_{U_k} de \mathbf{FFT}_U ne sera donc conservé que leur module $|\mathbf{FFT}_U|$. Comme évoqué précédemment, le calcul de la TFD est réalisé sous Matlab selon un algorithme de transformée de Fourier rapide (FFT). Pour éliminer un éventuel bruit de fond (pompe, lit fluidisé,...) ou un éventuel bruit électronique, $|\mathbf{FFT}_U|$ est corrigé en lui soustrayant le signal mesuré en condition silencieuse et soumis au même traitement. Enfin, en utilisant la sensibilité de la chaîne de mesure utilisée (Figure III.13 ou Figure III.14), le spectre obtenu est exprimé en unité de pression. Pour simplifier l'écriture, $FFT_p(f)$ désignera désormais le module de la transformée de Fourier de la pression acoustique p exprimé à

la fréquence f et corrigé. Par la suite, seul un domaine borné en fréquences sera considéré : entre 0 et 150 kHz pour l'hydrophone « prototype », fréquence au-delà de laquelle la sensibilité du capteur est inconnue, et entre 0 et 50 kHz pour l'hydrophone commercial.

Spectre d'amplitude

Deux types de spectres peuvent être obtenus par la TFD. Le spectre d'amplitude (SA en Pa) donne l'amplitude des sinus composant le signal de pression acoustique. Il suffit de repérer les pics et d'en extraire le maximum. Avant de faire cela, il est nécessaire de normaliser la TFD selon l'expression suivante :

$$SA(f) = 2 \frac{FFT_p(f)}{N_{sig} \cdot \langle W \rangle} \text{ avec } \langle W \rangle = \frac{1}{T} \int_{t=0}^T W(t) dt \quad (III.71)$$

N_{sig} étant le nombre de points dans le signal avant l'opération de « zero padding » et $\langle W \rangle$ la valeur moyenne de la fenêtre utilisée (égale à 1 dans le cas d'une fenêtre rectangulaire et à 0,5 dans le cas d'une fenêtre de Hanning). Le facteur 2 correspond au dédoublement du spectre en deux parties symétriques lors du calcul de la TFD (ici seule la partie positive a été considérée pour le calcul). Pour présenter les résultats, seule la partie correspondant aux fréquences positives est conservée et pour conserver l'énergie totale du signal elle est donc multipliée par 2.

A ce stade il faut rappeler que chaque mesure expérimentale se compose de 32 acquisitions. Cela implique de réaliser une moyenne sur les valeurs extraites des pics. Cette moyenne ne peut être réalisée directement sur le spectre. En effet la fréquence du transducteur d'émission ultrasonore n'étant pas parfaitement stable (du fait de la régulation de cette grandeur opérée en continu), la position des pics peut donc s'en trouver légèrement modifiée au court des 32 acquisitions. Ceci impliquerait qu'un spectre moyen aurait des pics plus larges et moins élevés. C'est pourquoi la moyenne doit être réalisée *a posteriori* dans ce cas-là, c'est-à-dire après avoir repéré le maximum du pic considéré dans chacun des 32 spectres.

Spectre de puissance

Le spectre de puissance permet de déterminer avec précision sur quelles bandes de fréquence se trouve la majorité de la puissance contenue dans le signal. Comme précédemment, une normalisation de la TFD est nécessaire. Pour représenter cette répartition fréquentielle, on calcule la densité spectrale de puissance exprimée en $Pa^2 Hz^{-1}$ (ou PSD de l'anglais *Power Spectral Density*) selon :

$$PSD_p(f) = 2 \frac{FFT_p(f)^2}{N_{sig} \cdot F_s \cdot \langle W^2 \rangle} \text{ avec } \langle W^2 \rangle = \frac{1}{T} \int_{t=0}^T W(t)^2 dt \quad (III.72)$$

Là encore W désigne la fenêtre utilisée et $\langle W^2 \rangle$, la valeur moyenne de son carré, vaut 0,375 pour une fenêtre de Hanning et 1 pour une fenêtre rectangulaire.

Enfin il est nécessaire de moyenniser cette PSD sur les 32 acquisitions réalisées :

$$\langle PSD_p \rangle(f) = \frac{1}{32} \sum_{i=1}^{32} PSD_{p_i}(f) \quad (III.73)$$

Il est alors possible de détecter, grâce à un algorithme programmé sous Matlab, les différents pics correspondant à la fréquence fondamentale et à ses harmoniques, sous-harmoniques et ultra-harmoniques. En pratique, sont considérés tous les multiples de $\frac{1}{2}f_0$ et f_0 jusqu'à $7f_0$, qui est la dernière harmonique en dessous de la fréquence maximale considérée pour l'analyse du spectre avec l'hydrophone « prototype » ($f_{max} = 150 \text{ kHz}$). Chaque largeur de pic est ensuite prise égale à deux fois la largeur totale à mi-hauteur (Δf_{pic}). La puissance de ces pics (\mathcal{P}_{pic}) est calculée en intégrant la PSD sur leur intervalle de fréquences respectif :

$$\mathcal{P}_{pic} = \int_{f_{pic}-\Delta f_{pic}}^{f_{pic}+\Delta f_{pic}} \langle PSD_p \rangle(f) df \quad (III.74)$$

La puissance totale (\mathcal{P}_{tot}) est obtenue en intégrant la PSD sur la totalité du domaine fréquentiel considéré. Enfin, la puissance contenue dans le bruit (\mathcal{P}_{bruit}) est déduite de la soustraction de la puissance des pics à la puissance totale :

$$\mathcal{P}_{tot} = \int_0^{f_{max}} \langle PSD_p \rangle(f) df \quad (III.75)$$

$$\mathcal{P}_{bruit} = \mathcal{P}_{tot} - \sum \mathcal{P}_{pic} \quad (III.76)$$

Il est ensuite possible de déterminer la contribution à la puissance totale des différents éléments du spectre en calculant les ratios correspondant.

Il est à noter que le terme puissance prend ici un sens plus « mathématique » (selon la théorie du signal) que « physique » et l'unité « Pa^2 » n'est pas courante pour décrire des niveaux d'énergie acoustique. L'utilisation de la valeur RMS ou moyenne quadratique, correspondant à la racine carrée de cette puissance, sera préférée lors de la présentation des différents résultats. Bien que partageant la même unité que l'amplitude du signal (ici Pa), elle ne doit pas être confondue avec cette dernière. Elle correspond à ce qui est appelé « valeur efficace » ; pour une variable sinusoïdale cette grandeur est égale à l'amplitude divisée par $\sqrt{2}$.

iii) Analyse de sensibilité

Une analyse de sensibilité sur la longueur de la fenêtre d'acquisition, ainsi que sur le nombre de spectres à prendre en compte dans la moyenne a été réalisée.

L'effet de la largeur de la fenêtre d'acquisition se retrouve sur la quantification de la puissance du bruit. Comme le montre la Figure III.20A pour la composante fondamentale, plus la fenêtre est étroite, plus les pics correspondant au module de la TFD sont larges et de faible amplitude. Dans le cas extrême où la fenêtre est la plus étroite (acquisition de 2 ms ou moins), l'amplitude des pics est tellement faible qu'il est impossible de les détecter ; en conséquence, le signal apparaît comme étant composé exclusivement de bruit (cf. Figure III.20B). En augmentant légèrement la largeur de fenêtre, les pics

deviennent détectables, mais sont tellement larges qu'ils empiètent de façon significative sur le bruit à large bande, d'où l'observation d'un minimum pour ce dernier. Enfin en augmentant encore la largeur de la fenêtre au-delà de 25 ms, la valeur de la contribution du bruit finit par se stabiliser.

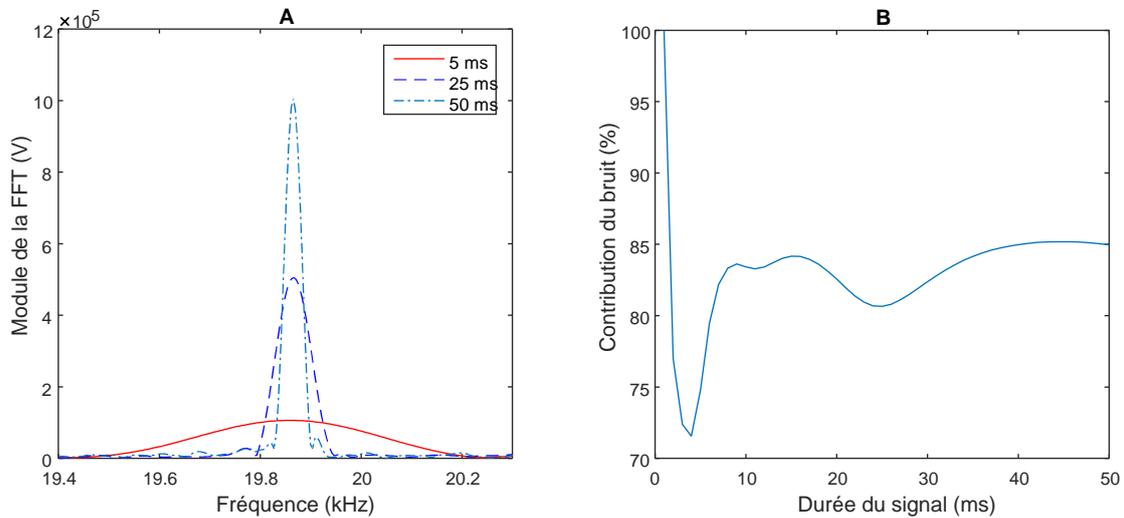


Figure III.20 : Effet de la largeur de la fenêtre d'acquisition sur : (A) le module du pic de la fondamentale, (B) la contribution du bruit à la puissance totale du signal

L'intérêt de multiplier les spectres pour en faire une moyenne est de s'affranchir du caractère aléatoire du signal. Pour évaluer ce critère, la puissance totale contenue dans le spectre de puissance calculé par la méthode présentée précédemment a été déterminée pour différents nombres de spectres comme le montre la Figure III.21. L'objectif est la stabilisation de la valeur. La stabilisation intervient autour du dixième spectre. Entre 10 et 32 l'écart-type représente 0,6% de la valeur moyenne sur cet intervalle, ce qui est acceptable, mais pourrait être amélioré avec un nombre de spectres encore plus grand. Cependant, la mémoire du PicoScope est limitée et 32 spectres représentent le maximum de ce qu'il est possible d'enregistrer étant donné la fréquence d'échantillonnage et la largeur de fenêtre retenues.

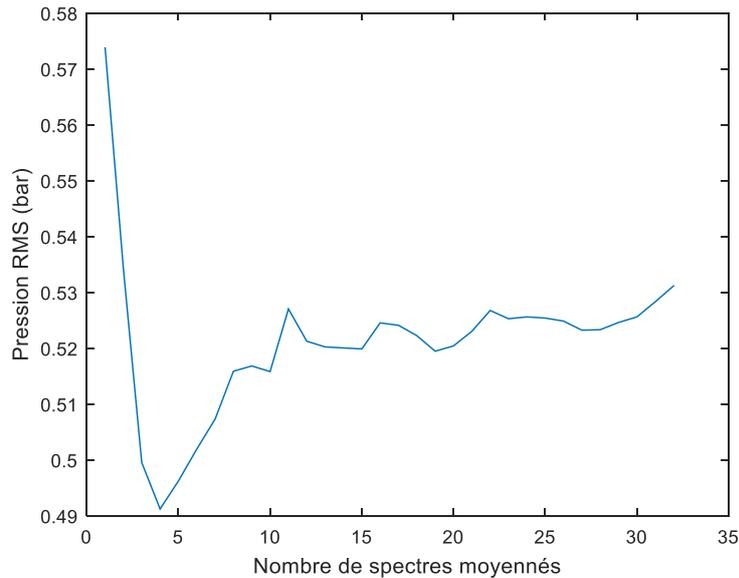


Figure III.21 : Sensibilité de la valeur RMS de la pression (obtenue en intégrant la PSD jusqu'à 150 kHz) au nombre de spectres pris en compte dans la moyenne

Une vérification supplémentaire a été menée concernant le calcul de la puissance totale. Selon l'égalité de Parseval, la puissance totale calculée dans le domaine temporel devrait coïncider avec celle déterminée dans le domaine spectral. Cette dernière ne représente en réalité que 70 % de la première (calcul réalisé dans un cas sans billes ni écoulement et à une puissance émise valant 210 W). Cette différence est due au fait que le spectre est coupé au-delà de 150 kHz.

III. Résultats des cartographies acoustiques

III.1. Comportement général du lit fluidisé soumis aux ultrasons de puissance

Avant de présenter les résultats principaux de cette étude, quelques observations concernant la fluidisation sous ultrasons sont présentées ici. La méthodologie d'étude est identique à celle utilisée pour caractériser la fluidisation en condition silencieuse à ceci près que seules les hauteurs de lit ont été mesurées. La présence de bulles de cavitation coalescées dans la ligne de prise de pression (remplie d'eau) a en effet empêché une mesure fiable des pertes de charges. La Figure III.22 montre que les ultrasons n'ont, dans la configuration considérée, que peu d'impact sur la fluidisation. Le seul effet notable est

un tassement accru du lit fixe à la fin de la défluidisation (d'environ 10% de plus). Cet effet est dû aux vibrations des billes induites par les ultrasons qui leur permettent de s'arranger de façon plus compacte. La partie de la courbe représentant l'état fluidisé est en revanche identique avec ou sans ultrasons dans la majorité des cas. La seule différence notable intervient pour la plus forte puissance d'émission ultrasonore, pour laquelle le streaming acoustique intense déforme la surface du lit et fausse probablement quelque peu de ce fait la lecture de sa hauteur (d'autant plus que le lit est expansé et donc proche de la surface de l'émetteur).

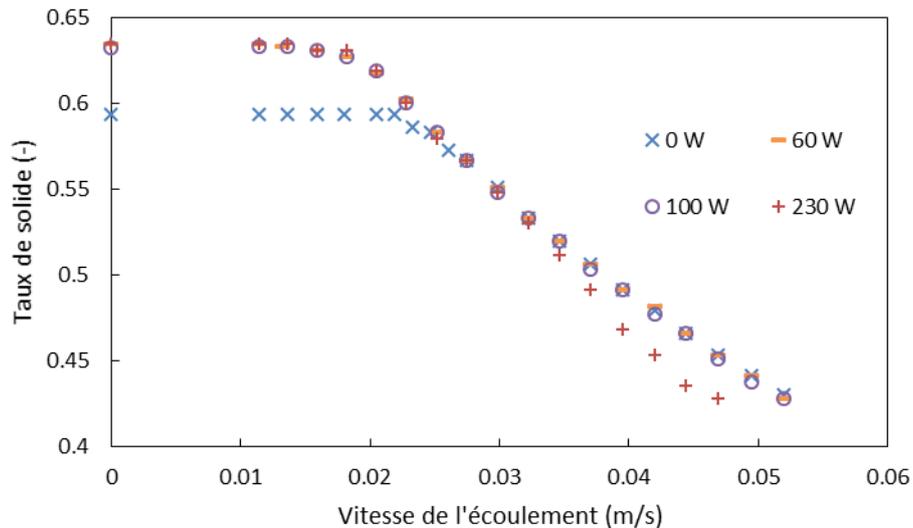


Figure III.22 : Taux de solide mesuré lors de la fluidisation de particules de verre de 2 mm sous ultrasons de puissance (mesures à vitesses décroissantes)

III.2. Etude paramétrique sur la propagation des ultrasons

Chaque cartographie consiste en 24 mesures sur l'axe de la colonne réalisées au moyen d'un hydrophone. Ces mesures sont espacées de 1 cm et démarrent à 2,5 cm de la sonotrode. Pour chacune, la surface du lit fluidisé est maintenue à 1,5 cm sous la sonotrode – en ajustant la masse de billes en conséquence – pour une hauteur totale de lit de 27 cm. Les billes sont soit en verre, soit en polyamide (PA).

Ces cartographies ont été réalisées dans différentes configurations qui peuvent se décliner en quatre catégories principales : sans billes ni écoulement (SBSE), sans billes mais avec écoulement (SBAE), fluidisation de billes de verre de 2 mm (BV2) et fluidisation de billes de plastique de 2 mm (BP2). Pour chacune de ces catégories, il est possible de faire varier la puissance des ultrasons émise ainsi que, le cas échéant, la vitesse de liquide ou le taux de solide. Il est à noter que l'hydrophone n'a pas été déplacé lors de la variation de la puissance acoustique ou du débit de liquide (en l'absence des billes). Le Tableau III.2 liste les différentes cartographies réalisées ainsi que les paramètres expérimentaux correspondants. Les bornes de ces paramètres ont été choisies de manière à couvrir la

gamme la plus large possible tout en restant dans les limites imposées par le système. Le fait de rester en régime fluidisé et ne pas entraîner les billes conditionne la plage de taux de solide. Les vitesses ont été choisies de manière à coïncider avec celles obtenues lors des essais en lit fluidisé de billes de verre. Le régime nominal d'utilisation du matériel générant les ultrasons restreint la plage de puissance utilisable. Il est utile de rappeler que le générateur est asservi en intensité et non pas en puissance. Le plan d'expériences fixe donc l'intensité du générateur (via la consigne en amplitude). Il est intéressant de remarquer que les puissances résultantes sont plus élevées dans le réacteur expérimental que dans l'enceinte utilisée pour les mesures calorimétriques. Ceci est certainement dû au fait que la sonotrode est plus contrainte par son environnement dans le premier cas.

Les points expérimentaux ont ensuite été fixés de manière à pouvoir, si cela s'avérait possible, identifier un modèle polynomial selon une méthode de plan d'expériences. Le plan retenu est un plan en étoile contenant un niveau inférieur, intermédiaire et supérieur pour chacun des deux paramètres expérimentaux étudiés (puissance et vitesse ou puissance et taux de solide selon les cas). La Figure III.23 schématise ce plan d'expériences.

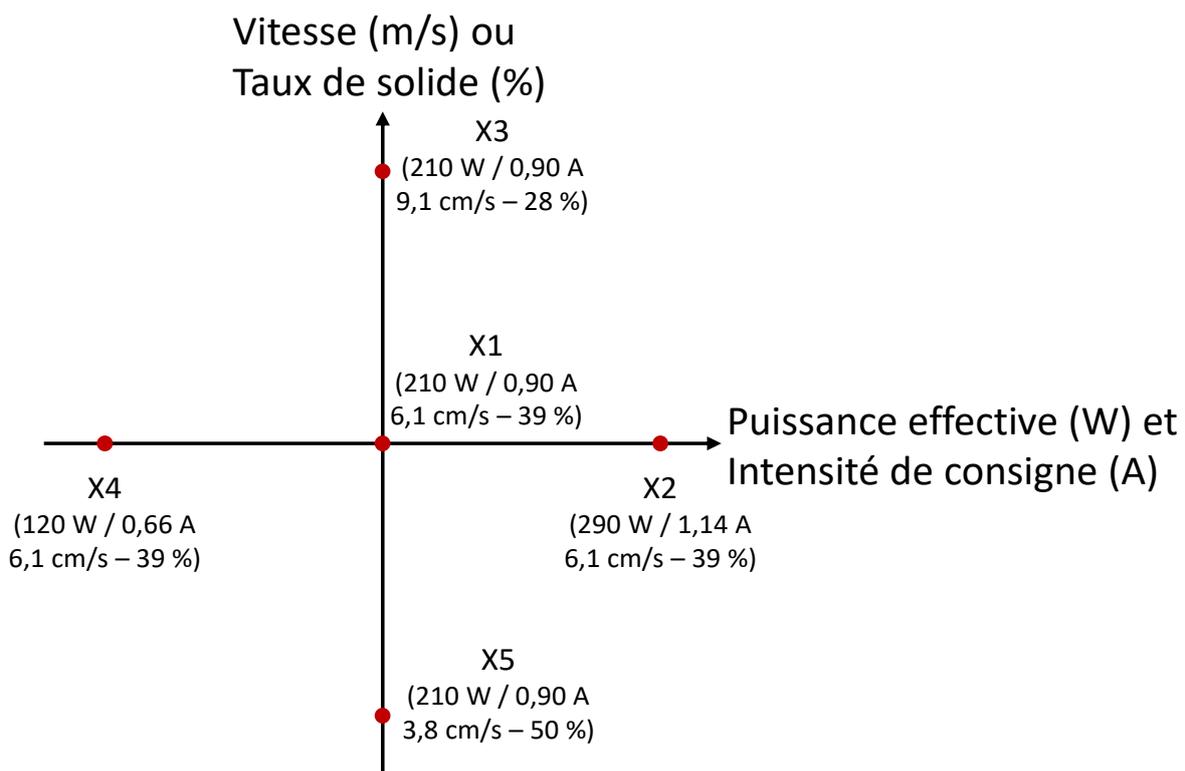


Figure III.23 : Plan d'expériences

(*puissance calorimétrique mesurée dans l'enceinte dédiée)

(**puissance tenant compte du rendement de l'équipement ultrasonore et calculée à partir des données du générateur en conditions réelles)

| Id. manip. | Consigne amplitude (%) | Consigne intensité (A) | Puissance ultrasonore calorimétrique* (W) | Puissance ultrasonore effective** (W) | Vitesse superficielle de liquide (cm.s⁻¹) | Billes | Taux de solide (%) |
|-------------------|-------------------------------|-------------------------------|--|--|---|---------------|---------------------------|
| SBSE.1 | 75 | 0,90 | 150 | 210 | 0 | Aucune | 0 |
| SBSE.1 bis | 75 | 0,90 | 150 | 210 | 0 | Aucune | 0 |
| SBSE.1 ter | 75 | 0,90 | 150 | 210 | 0 | Aucune | 0 |
| SBSE.2 | 95 | 1,14 | 200 | 290 | 0 | Aucune | 0 |
| SBSE.3 | 55 | 0,66 | 75 | 120 | 0 | Aucune | 0 |
| SBSE.4 | 40 | 0,48 | 60 | 60 | 0 | Aucune | 0 |
| SBAE.1 | 75 | 0,90 | 150 | 210 | 6,1 | Aucune | 0 |
| SBAE.1 bis | 75 | 0,90 | 150 | 210 | 6,1 | Aucune | 0 |
| SBAE.1 ter | 75 | 0,90 | 150 | 210 | 6,1 | Aucune | 0 |
| SBAE.2 | 95 | 1,14 | 200 | 290 | 6,1 | Aucune | 0 |
| SBAE.3 | 75 | 0,90 | 150 | 210 | 9,1 | Aucune | 0 |
| SBAE.4 | 55 | 0,66 | 75 | 120 | 6,1 | Aucune | 0 |
| SBAE.5 | 75 | 0,90 | 150 | 210 | 3,8 | Aucune | 0 |
| BV2.1 | 75 | 0,90 | 150 | 210 | 6,1 | Verre 2 mm | 39 |
| BV2.1 bis | 75 | 0,90 | 150 | 210 | 6,1 | Verre 2 mm | 39 |
| BV2.1 ter | 75 | 0,90 | 150 | 210 | 6,1 | Verre 2 mm | 39 |
| BV2.2 | 95 | 1,14 | 200 | 290 | 6,1 | Verre 2 mm | 39 |
| BV2.3 | 75 | 0,90 | 150 | 210 | 9,1 | Verre 2 mm | 28 |
| BV2.4 | 55 | 0,66 | 75 | 120 | 6,1 | Verre 2 mm | 39 |
| BV2.5 | 75 | 0,90 | 150 | 210 | 3,8 | Verre 2 mm | 50 |
| BP2.1 | 75 | 0,90 | 150 | 210 | 1,5 | PA 2 mm | 39 |
| BP2.1 bis | 75 | 0,90 | 150 | 210 | 1,5 | PA 2 mm | 39 |
| BP2.1 ter | 75 | 0,90 | 150 | 210 | 1,5 | PA 2 mm | 39 |
| BP2.2 | 95 | 1,14 | 200 | 290 | 1,5 | PA 2 mm | 39 |
| BP2.3 | 75 | 0,90 | 150 | 210 | 2,3 | PA 2 mm | 28 |
| BP2.4 | 55 | 0,66 | 75 | 120 | 1,5 | PA 2 mm | 39 |
| BP2.5 | 75 | 0,90 | 150 | 210 | 0,8 | PA 2 mm | 50 |

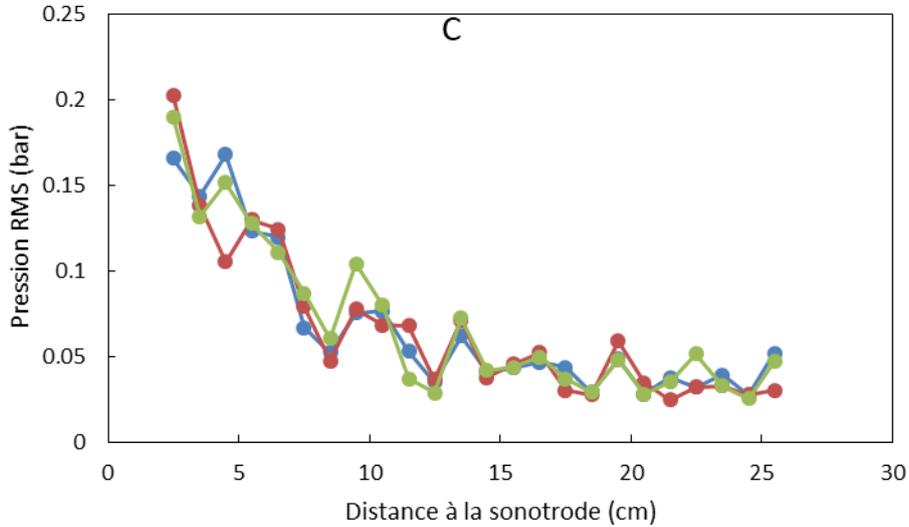
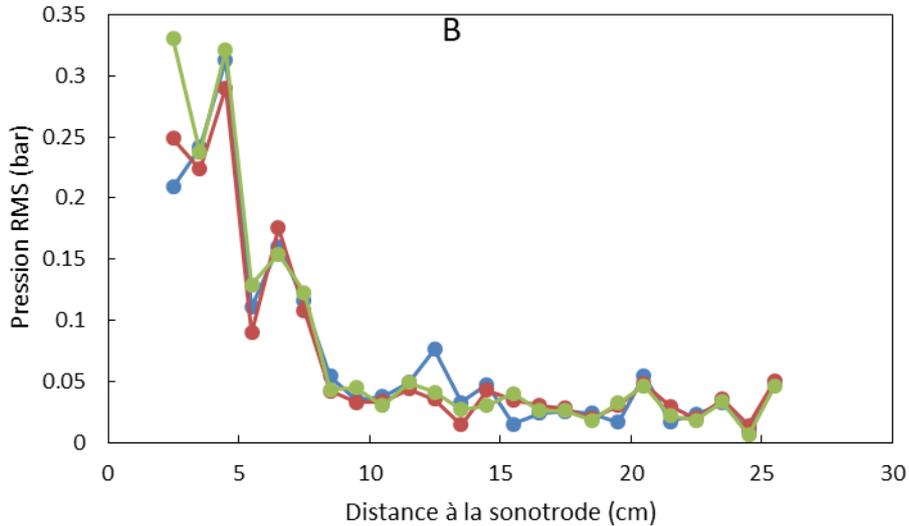
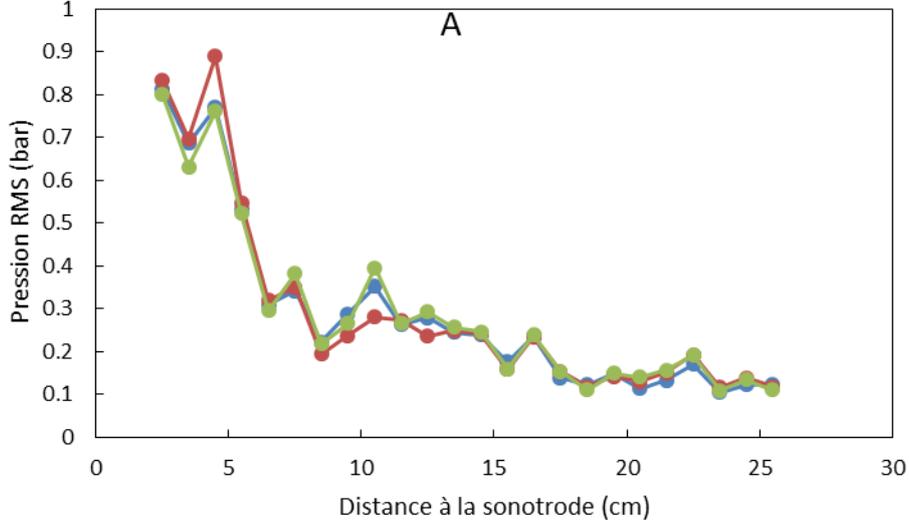
Tableau III.2 : Liste des cartographies acoustiques réalisées

Les mesures présentées dans cette section ont été faites avec l'hydrophone « prototype » présenté plus haut car il permet de quantifier une zone plus large du spectre acoustique. Une comparaison des résultats obtenus avec l'hydrophone commercial est réalisée dans le paragraphe III.3.

i) Répétabilité des mesures

Pour chacune des quatre catégories, la mesure « centrale » a été répétée deux fois. Les courbes correspondantes sont présentées sur la Figure III.24 pour la catégorie SBSE et en annexe 3 pour les trois autres catégories. Ces courbes représentent l'évolution axiale de la pression RMS des différentes composantes du spectre. Quelles que soient la catégorie et la partie du spectre considéré, les profils répétés sont quasiment superposés. Seuls quelques points situés dans les cinq premiers centimètres sont sujet à plus de variabilité. Cette zone concorde par ailleurs avec le cône actif (nuage de bulles) observé, ce qui pourrait expliquer une reproductibilité moindre dans cette zone. En moyenne l'écart-type

autour de la moyenne correspond à 20%, ce qui ne doit pas impacter les tendances observées.



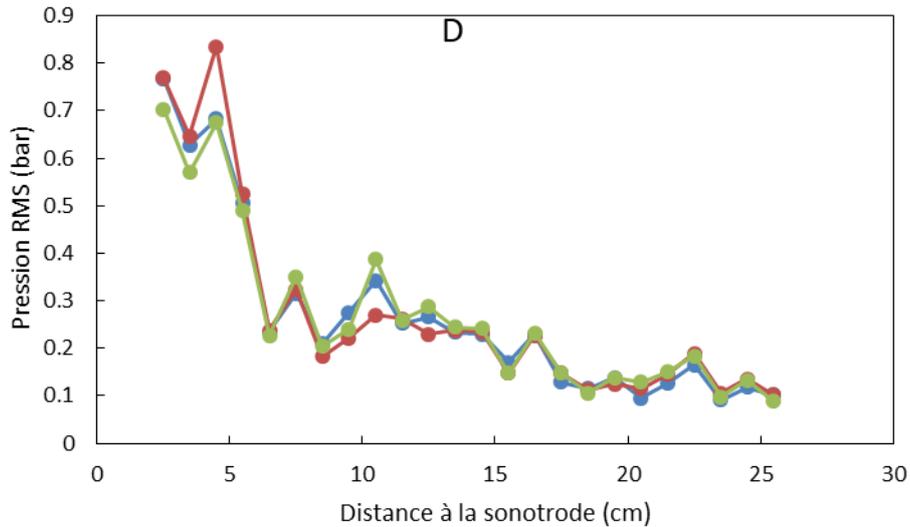


Figure III.24 : Répétabilité des courbes d'évolution de pression RMS sur l'axe en fonction de la distance à la sonotrode (puissance US émise = 210 W, cas sans solide ni écoulement, 3 répétitions) : (A) Spectre total, (B) Fondamentale, (C) (sous/ultra) Harmoniques - (D) Bruit à large bande

La Figure III.24 permet aussi d'évaluer la propagation acoustique dans le système. Tous ces profils témoignent d'une forte atténuation du signal sur les premiers centimètres après la sonotrode. Pour la pression RMS correspondant au spectre total, le signal est divisé par 5 environ sur une distance de 10 cm. Il apparaît aussi que la majeure partie du signal est composée du bruit à large bande.

ii) Influence de la puissance acoustique

Le premier paramètre étudié est la puissance acoustique émise dans le milieu. Comme indiquée dans le Tableau III.2, elle est déterminée en relevant la puissance électrique consommée par le transducteur (donnée par le logiciel pilotant le générateur) et en la multipliant par le rendement du transducteur mesuré préalablement.

Les premiers profils présentés, correspondant à la Figure III.25, sont ceux de l'amplitude de la fondamentale lorsque la colonne ne comporte que du liquide et qu'il n'y a pas d'écoulement.

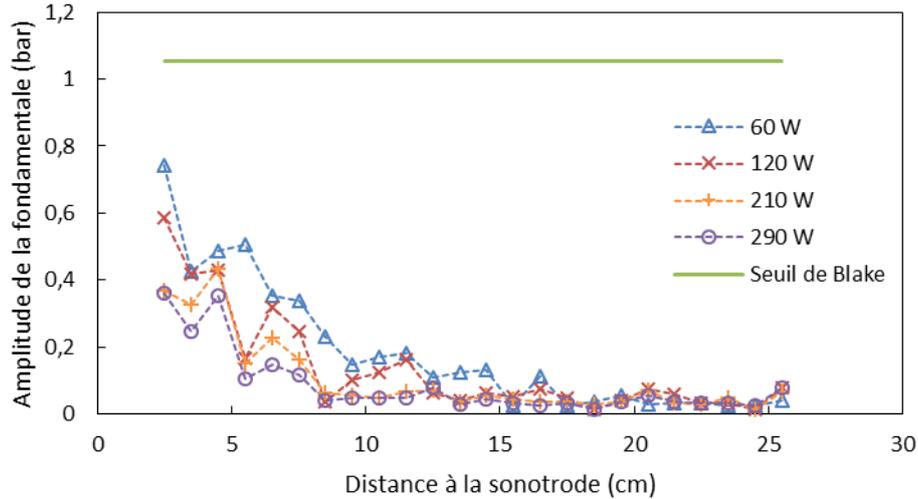


Figure III.25 : Effet de la puissance émise sur l'évolution axiale de l'amplitude de la fondamentale de la pression acoustique - cas sans solide ni écoulement - et comparaison avec la valeur du seuil de Blake calculée pour des bulles de 5 µm de diamètre

La tendance observée peut paraître contre-intuitive du prime abord, car des valeurs de pression significativement plus importantes sont obtenues dans les cas de faibles puissances d'émission. Lors de mesures similaires, Son et al. [2012] ont observé que l'amplitude de la fondamentale n'était pas affectée par la puissance d'émission. Cependant, ils travaillaient à puissance bien plus faible (13 – 40 W) conduisant probablement à un régime de cavitation majoritairement stable, comme suggéré par le très faible bruit à large bande qu'ils ont mesuré.

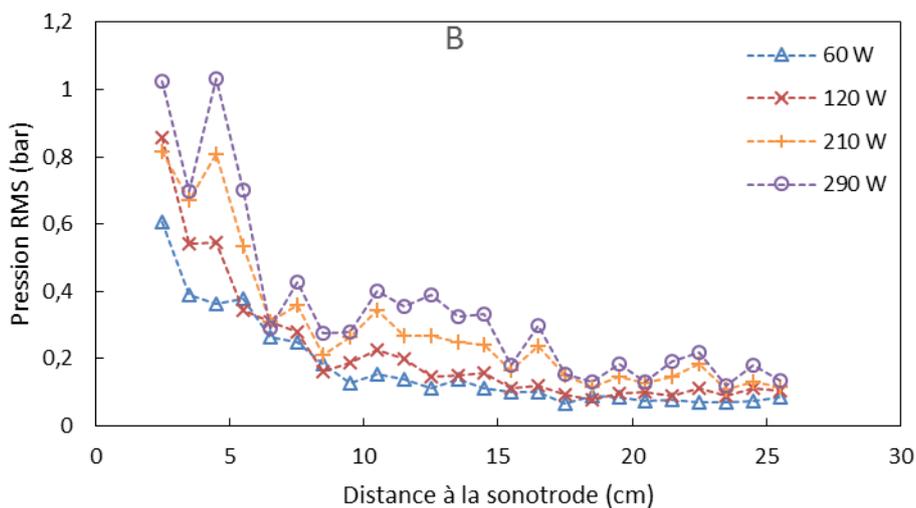
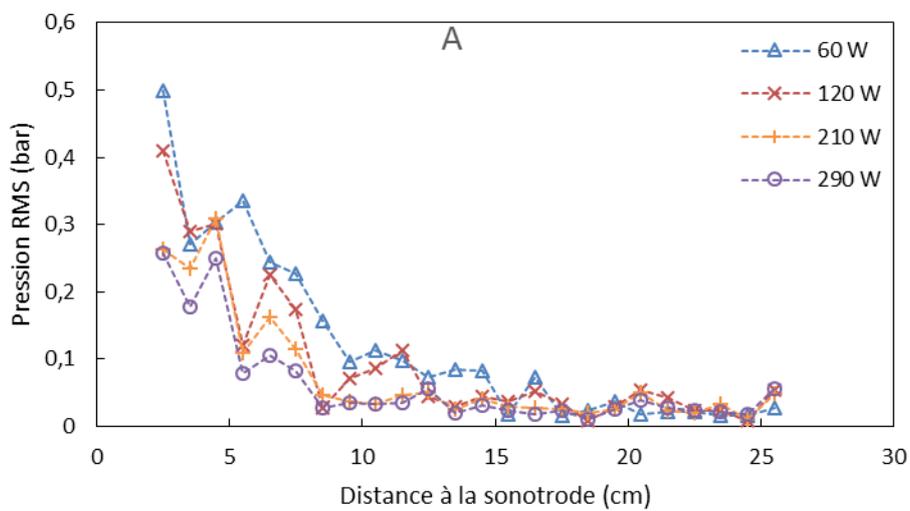
Il est intéressant ici de comparer la puissance de la fondamentale mesurée à la valeur théorique nécessaire à engendrer la cavitation du milieu. Comme expliqué par plusieurs auteurs, (Akhatov et al. [1997]; Hilgenfeldt et al. [1998]; Louisnard [2012a]; Louisnard et Gomez [2003]), le seuil de Blake (p_B ou p_B^* , valeur adimensionalisée par la pression d'équilibre p_0) représente la pression acoustique minimale à appliquer à une bulle pour obtenir les violents collapsus recherchés en sonochimie. Ce seuil est défini par l'équation (III.77) où σ est la tension de surface et R_0 désigne le rayon des bulles à l'équilibre, supposé uniforme (et égal à 5 µm environ à 20 kHz selon les auteurs suivants : Burdin et al. [1999a]; Mettin et al. [1999]).

$$p_B^* = \frac{p_B}{p_0} = 1 + \left(\frac{4}{27} \frac{S^3}{1+S} \right)^{0,5} ; S = \frac{2\sigma}{p_0 R_0} \quad (\text{III.77})$$

Si l'on considère ce seuil, égal à 1,05 bar dans le cas présent, comme la limite définissant la zone de cavitation active, cette dernière se situerait avant le premier point de mesure, dans le voisinage immédiat de la sonotrode. Cependant, il s'agit peut-être ici d'une estimation surestimée car basée sur le comportement d'une bulle isolée. Ainsi, certains auteurs ont mesuré des seuils de cavitation très éloignés du seuil de Blake. Thanh Nguyen et al. [2017] par exemple indiquent un seuil de cavitation autour de 0,2 bar pour des expériences menées à une fréquence de 20 kHz : cela correspondrait globalement ici

à une zone s'étendant jusqu'à 10 cm à la puissance la plus faible et jusqu'à 5 cm au-delà de 200 W.

Pour expliquer l'effet de la puissance acoustique sur ce profil, une exploration du reste des informations contenues dans le spectre est nécessaire. Bien évidemment, la tendance observée pour la puissance associée à la fondamentale est la même que dans le cas de son amplitude (cf. Figure III.26A, où est représentée la pression RMS associée). Cependant, la pression RMS associée à la totalité du spectre (Figure III.26B) montre bien des valeurs plus élevées à puissance acoustique croissante. Il y a donc un transfert d'énergie de la fondamentale vers le bruit à large bande lorsque la puissance acoustique est augmentée, comme le montre la Figure III.26D.



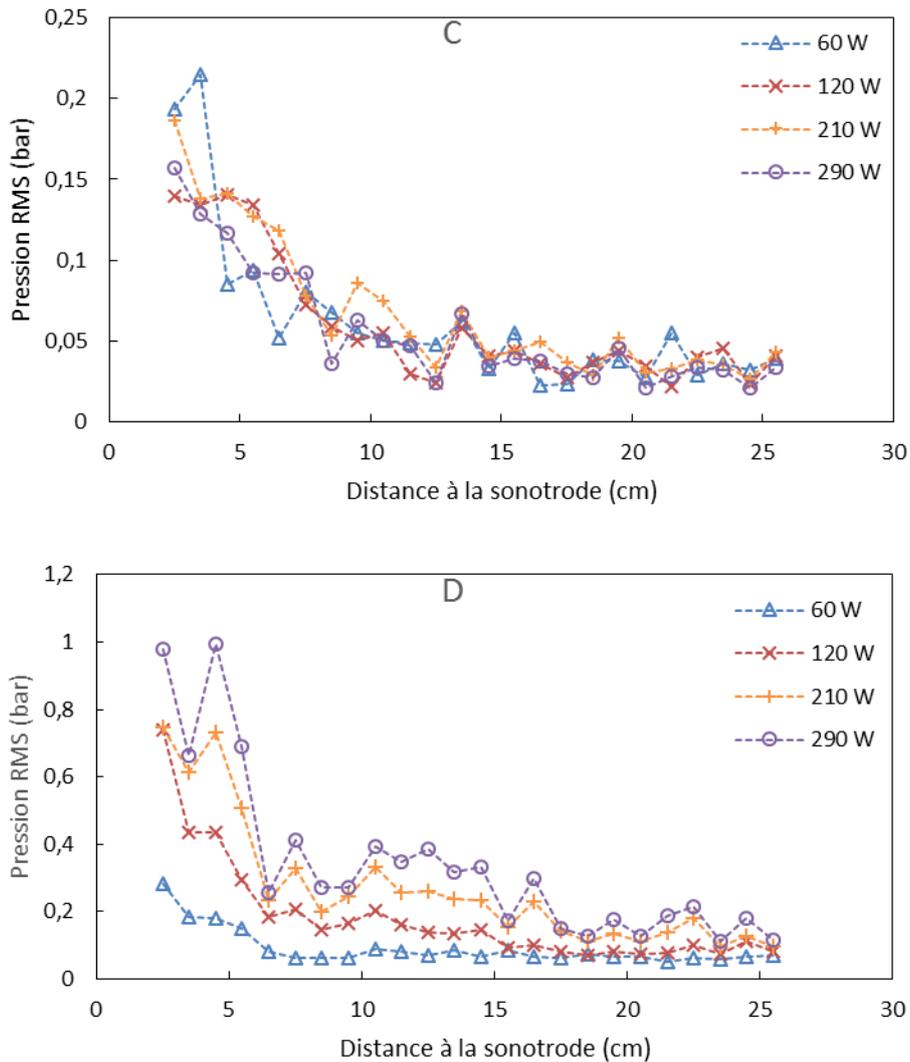


Figure III.26 : Effet de la puissance US émise sur l'évolution axiale de la pression RMS calculée sur différentes parties du spectre – cas sans solide ni écoulement : (A) Fondamentale – (B) Spectre total – (C) (sous/ultra) Harmoniques – (D) Bruit à large bande

Ainsi, la contribution du bruit mesurée sur les dix premiers centimètres augmente de moins de 40% à 60 W à environ 95% à 290 W (Figure III.27), suggérant un niveau de cavitation plus élevé. Les fluctuations de ce profil au-delà de 15 cm pour la puissance de 60 W s'expliquent par la très faible valeur de la puissance totale. Selon Yasui et al. [2010], l'augmentation du bruit à large bande est la conséquence de l'augmentation du nombre de bulles, empêchant ainsi la propagation de l'onde émise par la sonotrode dans le milieu et conduisant à une chute plus rapide de la puissance totale le long de l'axe (phénomène connu sous le nom d'« acoustic shielding » en anglais). La puissance contenue sur la totalité des (sous/ultra) harmoniques (Figure III.26C) ne semble quant à elle pas affectée par la puissance émise. Compte-tenu des fluctuations, la même conclusion ressort si l'on considère le rapport entre l'amplitude de la première harmonique et celle de la fondamentale, qui se situe autour de 0,5 (Figure III.28). La plupart des auteurs cités

précédemment montrent que les harmoniques, et particulièrement celle à $2f_0$, sont les premiers marqueurs de la cavitation. Cependant, Frohly et al. [2000] mentionnent une saturation de la première harmonique, alors même que le bruit de cavitation n'est pas encore visible, ce qui pourrait expliquer ce résultat. Le moyen le plus sûr de confirmer cette hypothèse serait de réaliser des mesures à des puissances suffisamment faibles pour obtenir une cavitation stable sans cavitation transitoire.

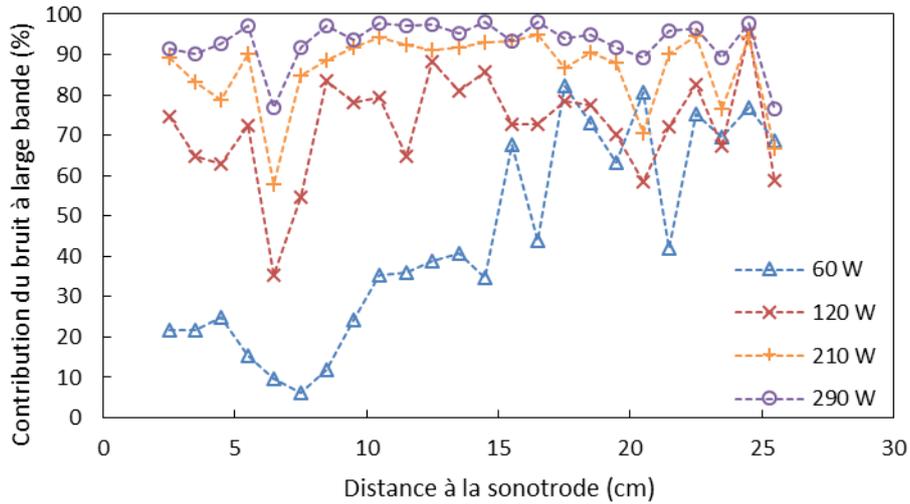


Figure III.27 : Effet de la puissance US émise sur l'évolution axiale de la contribution du bruit à large bande – cas sans solide ni écoulement

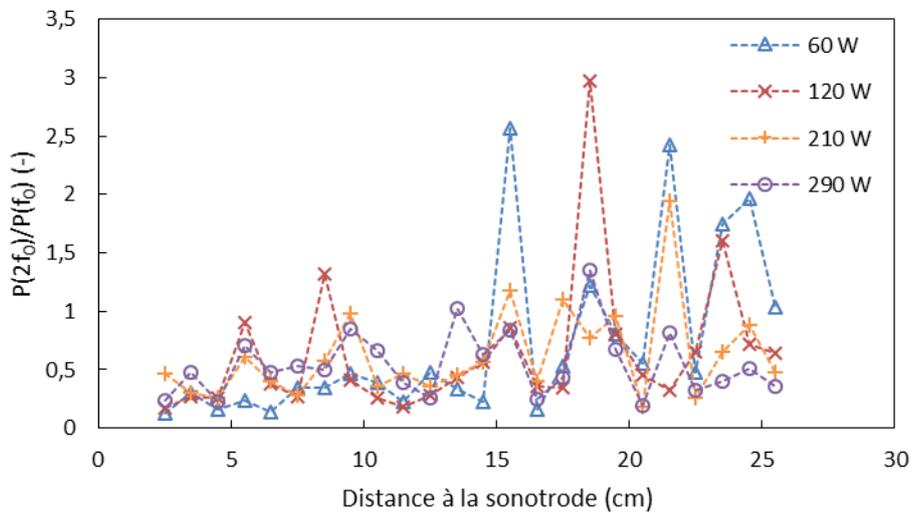


Figure III.28 : Effet de la puissance émise sur l'évolution axiale du rapport entre l'amplitude de la première harmonique et celle de la fondamentale

iii) Influence de l'écoulement

Sur la gamme explorée ($3,8 \text{ cm. s}^{-1} - 9,1 \text{ cm. s}^{-1}$), la vitesse superficielle de liquide n'a pas d'effet significatif sur les profils mesurés (Figure III.29).

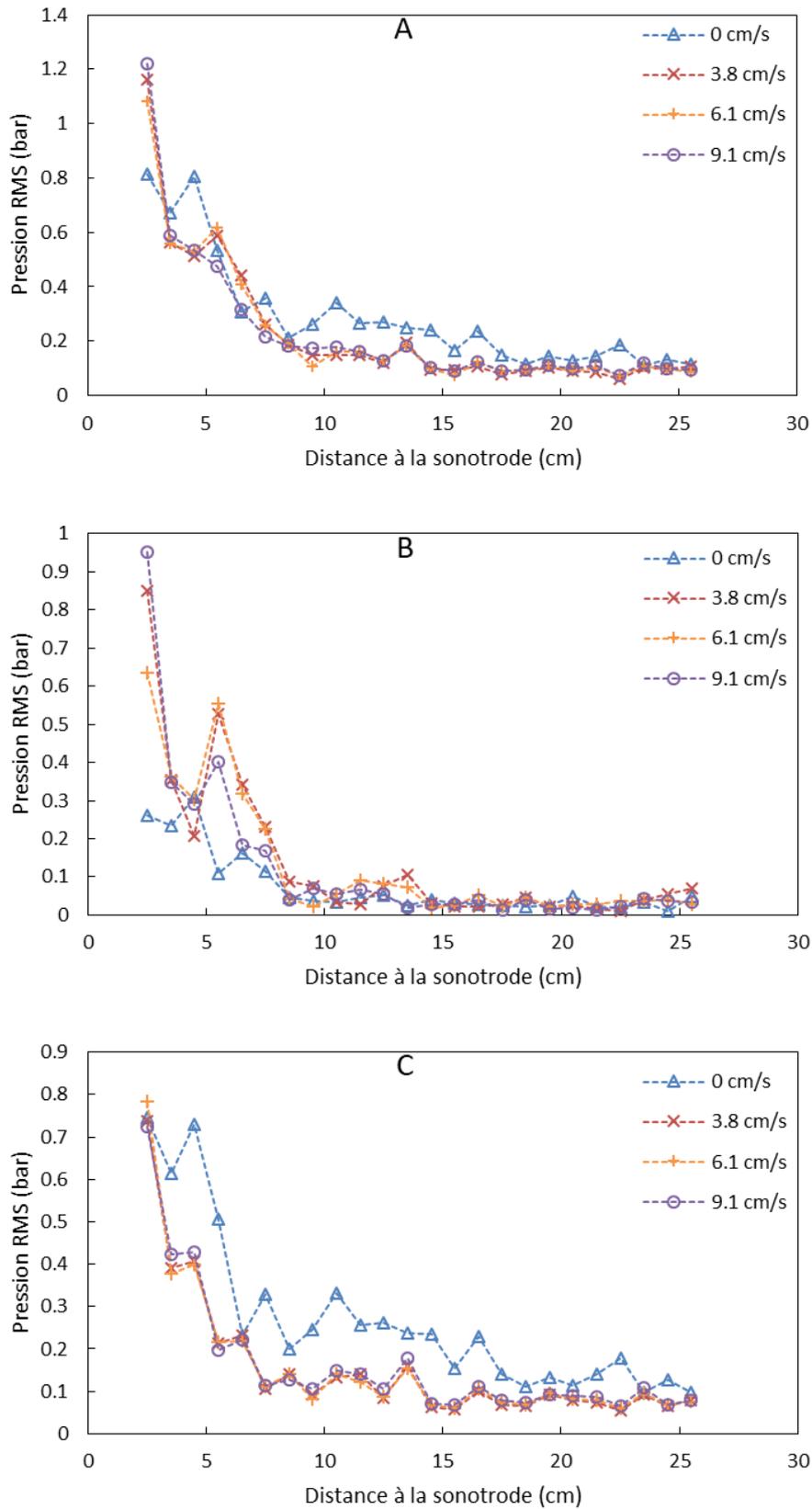


Figure III.29 : Effet de la vitesse superficielle de liquide sur l'évolution axiale de la pression RMS calculée sur différentes parties du spectre – cas sans solide, puissance US émise = 210 W : (A) Spectre total – (B) Fondamentale – (C) Bruit à large bande

Cependant il y a une nette différence entre les cas avec et sans écoulement. Ainsi, les courbes de la Figure III.29B montrent une valeur plus importante de la pression RMS de la fondamentale lorsque le liquide est en écoulement. Une des explications pourrait être que des bulles de cavitation sont chassées hors de la zone située juste sous la sonotrode par l'écoulement ascendant, réduisant donc l'écrantage acoustique. Cette explication semblerait confirmée par la Figure III.29C qui montre un bruit à large bande plus faible en présence d'écoulement, indiquant un niveau de cavitation plus faible dans ce cas-là. Cet effet sur la fondamentale ainsi que sur le bruit entraîne une diminution de la contribution du bruit mesuré sur les dix premiers centimètres, de 85% dans le fluide stagnant à 210 W à moins de 60% lorsqu'un débit ascendant de liquide est imposé (Figure III.30).

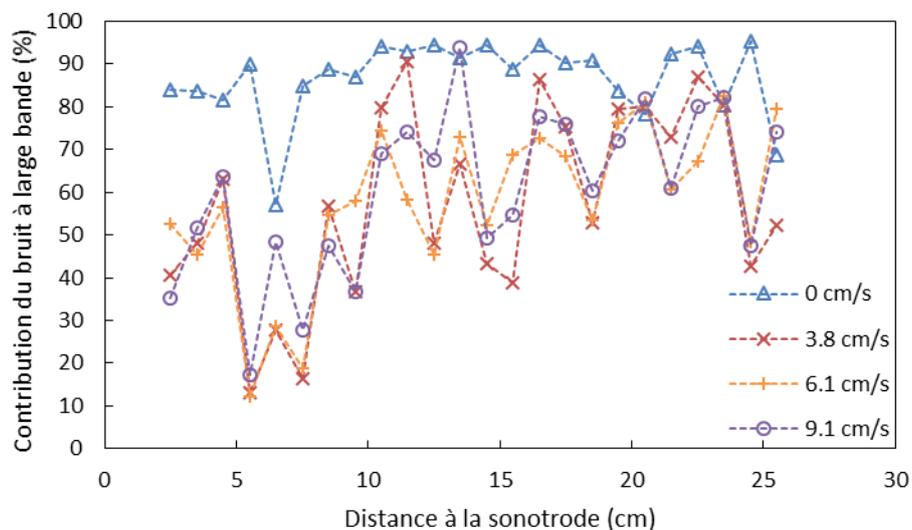


Figure III.30 : Effet de la vitesse superficielle de liquide sur l'évolution axiale de la contribution du bruit à large bande – cas sans solide, puissance US émise = 210 W

L'effet de la puissance d'émission a aussi été exploré en présence d'écoulement. Les tendances observées sont les mêmes que celles dans le cas sans écoulement, mais avec des différences moins marquées. La Figure III.31 présente ces résultats.

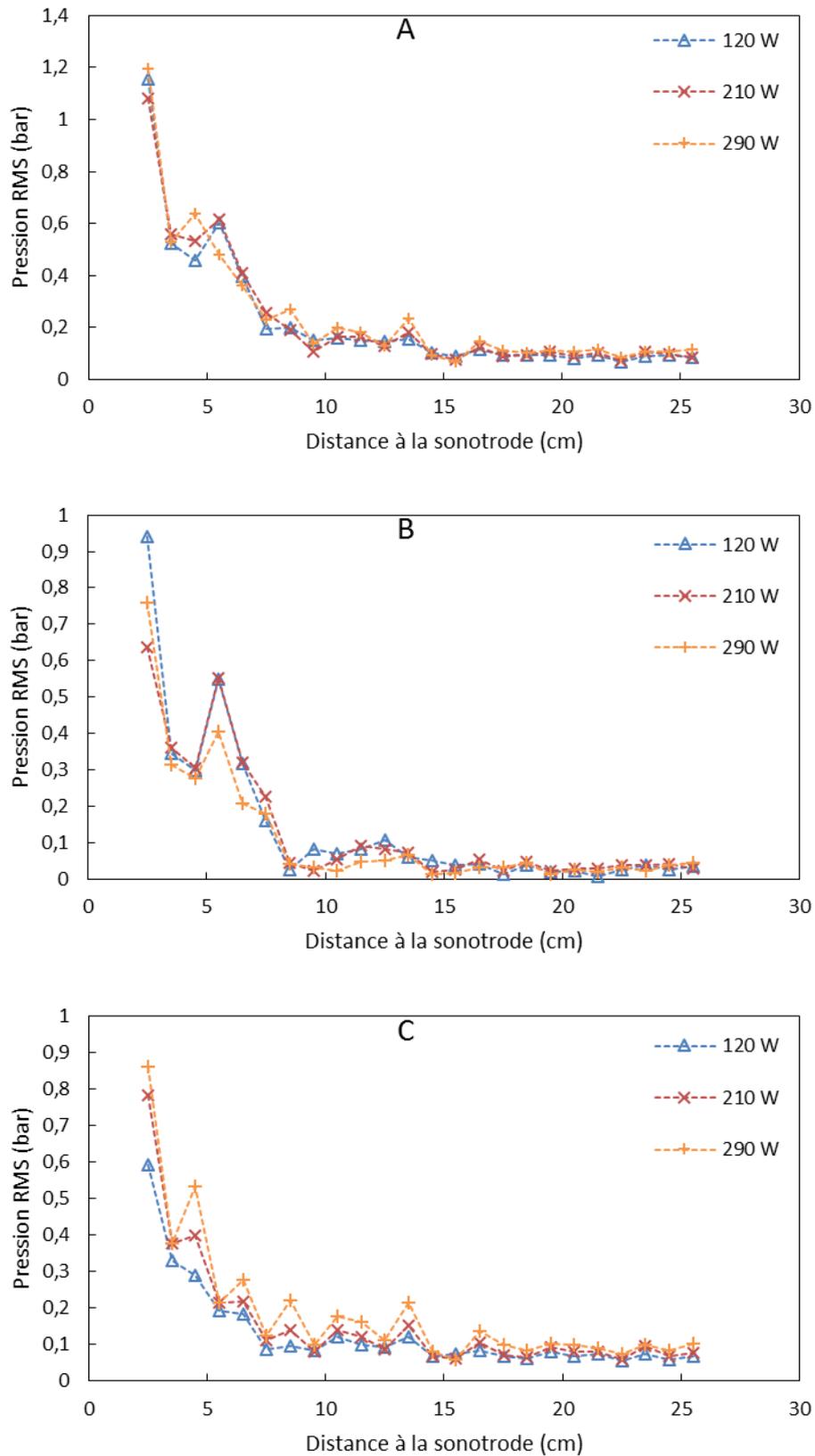


Figure III.31 : Effet de la puissance émise sur l'évolution axiale de la pression RMS calculée sur différentes parties du spectre – cas sans solide, vitesse superficielle = 6,1 cm/s : (A) Spectre total – (B) Fondamentale – (C) Bruit à large bande

L'écrantage accru de la fondamentale est moins net que dans le cas sans écoulement ; en revanche les profils relatifs à la puissance du bruit sont bien ordonnés dans le sens d'une augmentation avec la puissance d'émission. Finalement, les variations des deux profils se compensent et la puissance totale résultante n'affiche pas de sensibilité marquée à la puissance d'émission.

iv) Influence de la présence de solide

Les particules utilisées étant beaucoup plus petites que la longueur d'onde des ultrasons appliqués (2 mm contre 7,5 cm), leur effet sur l'atténuation de l'onde devrait être principalement lié aux pertes visqueuses, résultant des oscillations des particules dans le milieu de propagation, ou bien aux pertes thermiques, engendrées par les gradients de température générés à proximité de la surface des particules lors des phases de compression-expansion non isentropiques. A l'inverse, l'effet dû à la diffusion de l'onde devrait être négligeable (Su et al. [2008]). D'après les travaux de Dukhin et Goetz [1996] sur des matériaux similaires, le contraste de densité élevé des particules de verre devrait entraîner une atténuation plus importante que pour les billes de polyamide. Le Tableau III.3 rassemble ainsi les coefficients d'atténuation majeurs, correspondant aux pertes thermiques (α_{th}) et aux pertes visqueuses (α_{visc}) calculés à l'aide des équations (III.47) et (III.51).

| Matériau | Verre | Polyamide |
|--|----------------------|----------------------|
| α_{th} ($Np \cdot m^{-1}$) Dukhin et al. [1996] | $2,71 \cdot 10^{-4}$ | $3,16 \cdot 10^{-6}$ |
| α_{visc} ($Np \cdot m^{-1}$) He et Ni [2006] | $4,88 \cdot 10^{-2}$ | $2,10 \cdot 10^{-3}$ |

Tableau III.3 : Coefficients d'atténuation pour des billes de 2 mm de diamètre dans une suspension à 50% vol./vol.

On retrouve bien, dans ce tableau, les tendances attendues concernant la nature des matériaux, mais ces valeurs très faibles ne devraient pas conduire à elles seules à une atténuation significative de l'onde (en supposant une décroissance exponentielle, il faudrait plus d'1 m de lit pour que la valeur de pression acoustique soit réduite de 5%).

Un autre effet possible de la présence des billes serait l'apport de sites de nucléation supplémentaires pour les bulles de cavitation dû aux irrégularités de surface de ces particules. Leur caractère plus ou moins hydrophobe pourrait aussi conduire à des interactions avec les bulles déjà existantes. Ces deux mécanismes compliquent l'interprétation des résultats en présence de solide et excluent *a priori* tout effet purement additif des particules et des bulles sur l'atténuation. Il faudrait une fois encore réaliser des mesures en l'absence de cavitation pour pouvoir décorrélérer l'influence directe des particules sur l'atténuation de leur effet indirect via le seuil de cavitation, ce que n'a pas permis le matériel ultrasonore utilisé.

La Figure III.32 montre l'effet des particules de verre sur l'atténuation de la fondamentale, ainsi que sur l'évolution du bruit à large bande. La Figure III.33 est

l'analogie pour le cas des billes de polyamide. Sur ces figures sont rappelés pour comparaison les profils obtenus à puissance identique (210 W), en l'absence de solide et avec une vitesse superficielle de liquide égale à $6,1 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ (valeur nécessaire pour obtenir un taux de solide de 40% lors de la fluidisation des billes de verre). Il faut rappeler que la surface du lit fluidisé se situe à $1,5 \text{ cm}$ de la sonotrode et que, par conséquent, les particules ne devraient affecter directement la propagation qu'au-delà de cette distance (bien qu'une onde réfléchie pourrait avoir été affectée par la présence des particules situées plus loin dans la colonne).

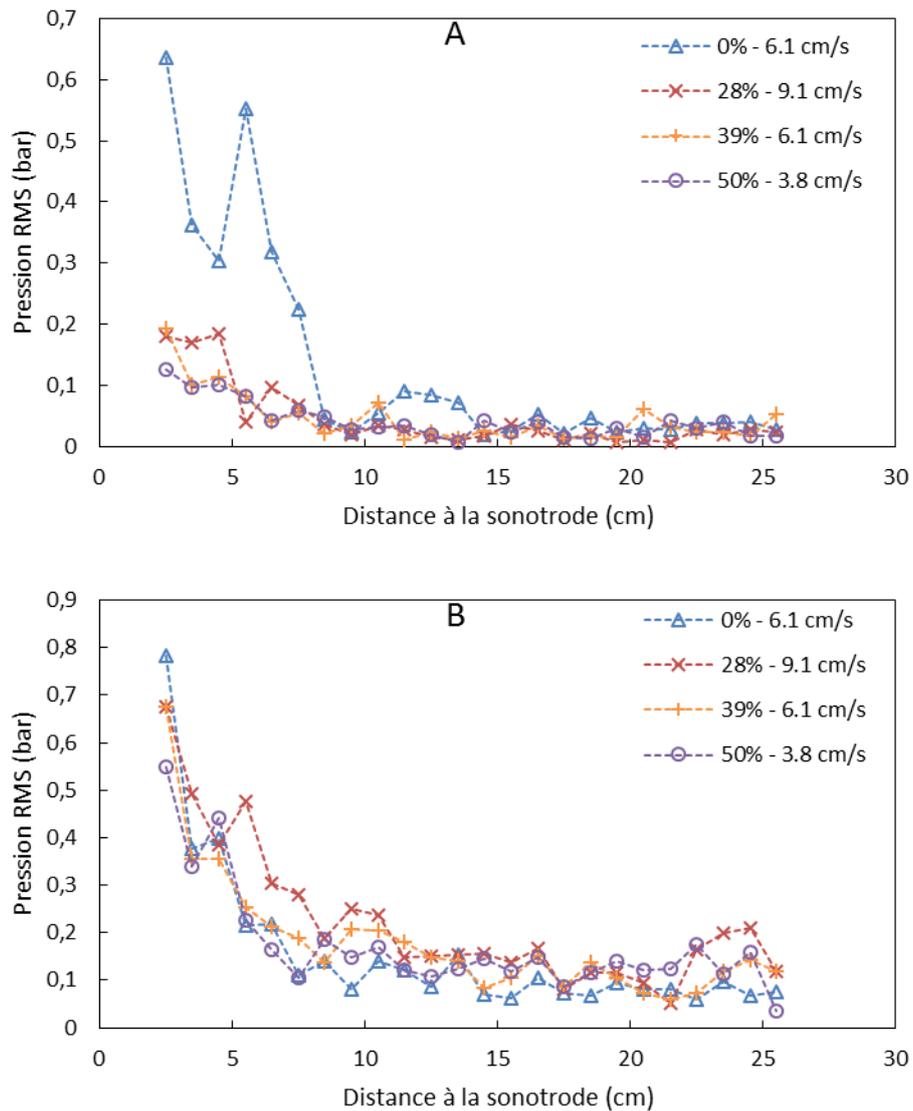


Figure III.32 : Effet du taux de solide sur l'évolution axiale de la pression RMS calculée sur différentes parties du spectre – lit fluidisé de billes de verre de diamètre 2 mm, puissance US émise = 210 W : (A) Fondamentale – (B) Bruit à large bande

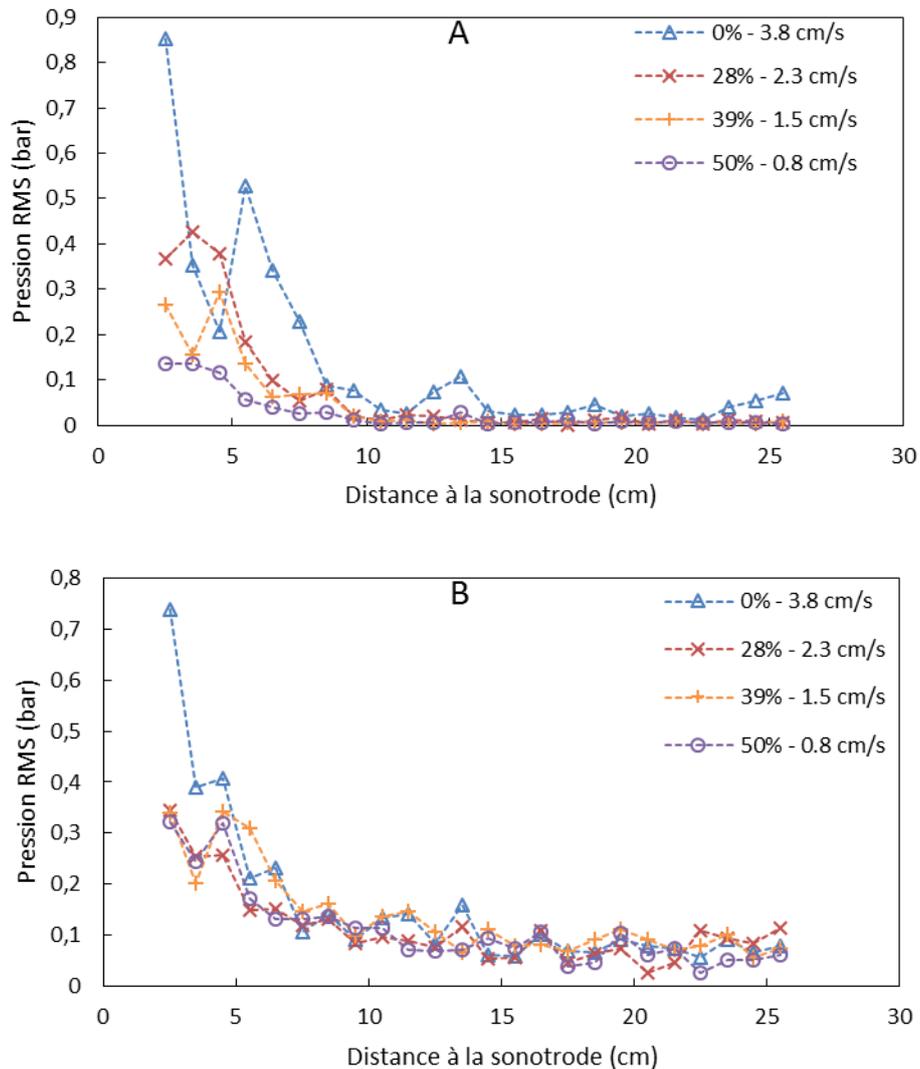


Figure III.33 : Effet du taux de solide sur l'évolution axiale de la pression RMS calculée sur différentes parties du spectre – lit fluidisé de billes de plastique de diamètre 2 mm, puissance US émise = 210 W : (A) Fondamentale – (B) Bruit à large bande

En présence de particules, et en particulier avec celles de verre, une forte atténuation de la fondamentale est observée dès le premier point de mesure (Figure III.32A et Figure III.33A). Cependant, dans la gamme étudiée (28% – 50%), l'influence du taux de solide semble plus faible pour les billes de verre que pour les billes de plastique. Ceci pourrait être expliqué par le comportement non linéaire de l'atténuation vis-à-vis du taux de solide lorsque ce dernier est supérieur à 10%, comme observé par Dukhin et Goetz [1996] dans le cas de particules présentant un contraste de densité élevé avec le liquide. Ce comportement non linéaire s'explique par l'établissement de couches visqueuses autour des particules : si les particules sont trop proches les unes des autres ces couches se chevauchent et l'effet n'est plus strictement additif.

L'effet du solide sur le bruit à large bande (Figure III.32B et Figure III.33B) est assez différent suivant les particules considérées. Dans le cas du verre, les niveaux obtenus sont similaires avec et sans solide, alors que l'amplitude de la fondamentale mesurée se situe

très vite en-deçà des 20 *kPa* mentionnés plus haut pour avoir cavitation (il est possible d'accéder à l'amplitude de la fondamentale en multipliant sa valeur RMS par $\sqrt{2}$). Cela suggérerait un seuil de cavitation moins élevé du fait de l'apport de sites de nucléation supplémentaires par les particules, en accord avec les conclusions de Tuziuti et al. [2005]. Dans le cas du plastique, le bruit est au contraire significativement plus faible, malgré une hydrophobicité et une rugosité plus fortes qui tendraient à favoriser la nucléation hétérogène. Cette rugosité plus élevée des particules de polyamide est bien visible sur les photographies de la Figure III.34, réalisées au Microscopie Electronique à Balayage (MEB).

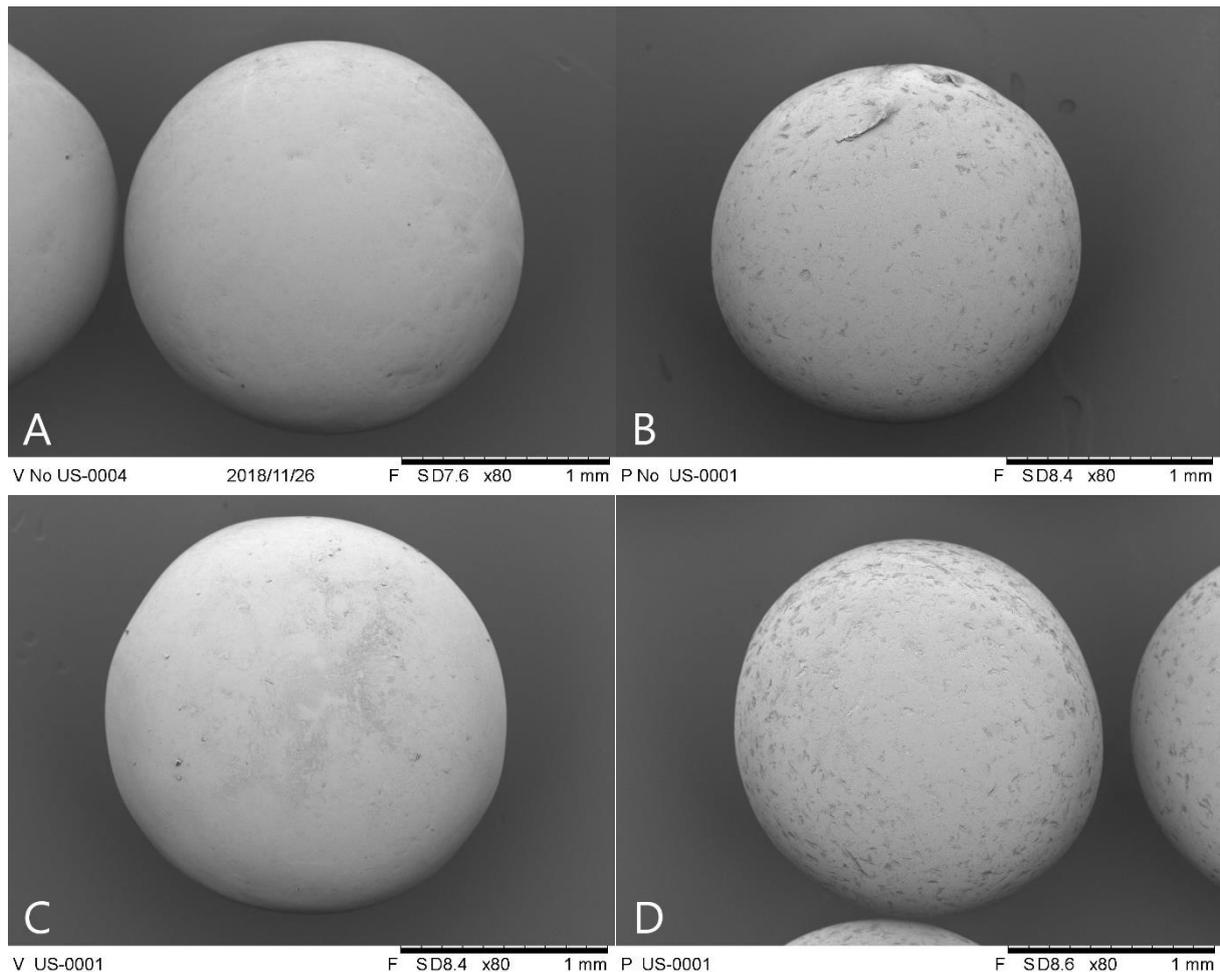
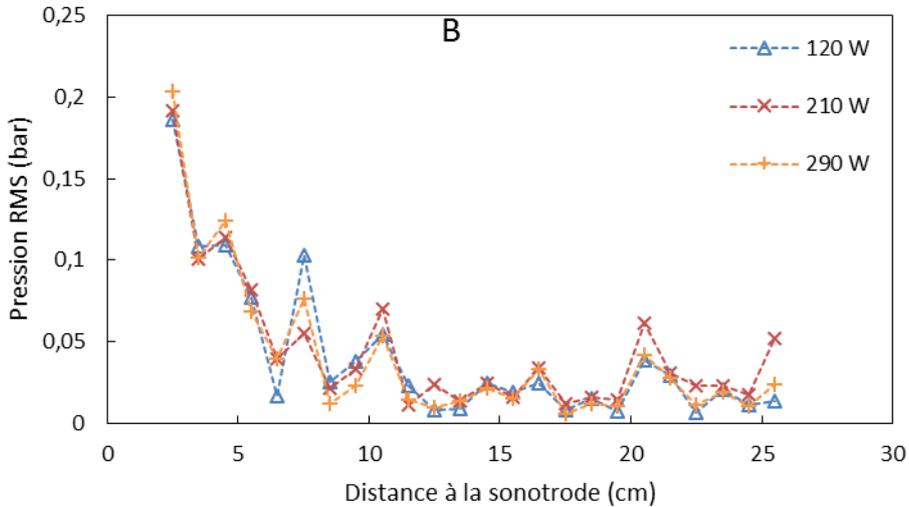
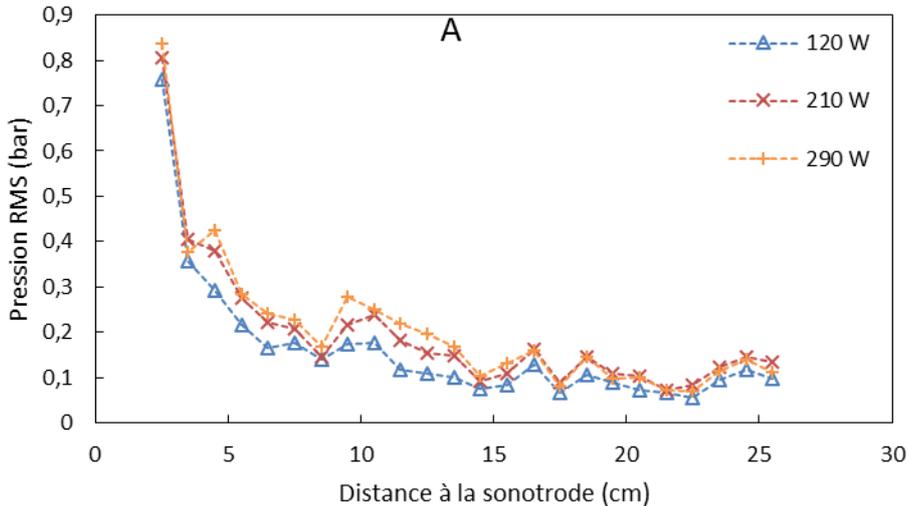


Figure III.34 : Photographies MEB des particules de verre et de polyamide de 2 mm de diamètre avant et après exposition aux ultrasons – (A) Verre avant US – (B) Plastique avant US – (C) Verre après US – (D) Plastique après US

Cependant la surface très érodée de ces particules après exposition aux ultrasons semble indiquer qu'un peu de polymère puisse être passé en solution, bien qu'aucune analyse n'ait été faite pour le corroborer. Or d'après les travaux de Crum et Brosey [1984], une faible quantité de polymère dissous dans l'eau entraînerait une augmentation significative du seuil de cavitation (du fait d'une diminution de la tension de surface). Cela pourrait donc être une explication possible, mais qui demanderait une exploration plus

poussée pour être confirmée (en réalisant notamment des mesures en l'absence de billes avec de faibles concentrations de polymère dissous)

Enfin, dans cette configuration de lit fluidisé, l'effet de la puissance sur les différents profils a aussi été étudié. Là encore les tendances sont similaires au cas sans écoulement. Les résultats concernant les billes de verre et les billes de plastique sont consignés respectivement dans la Figure III.35 et la Figure III.36.



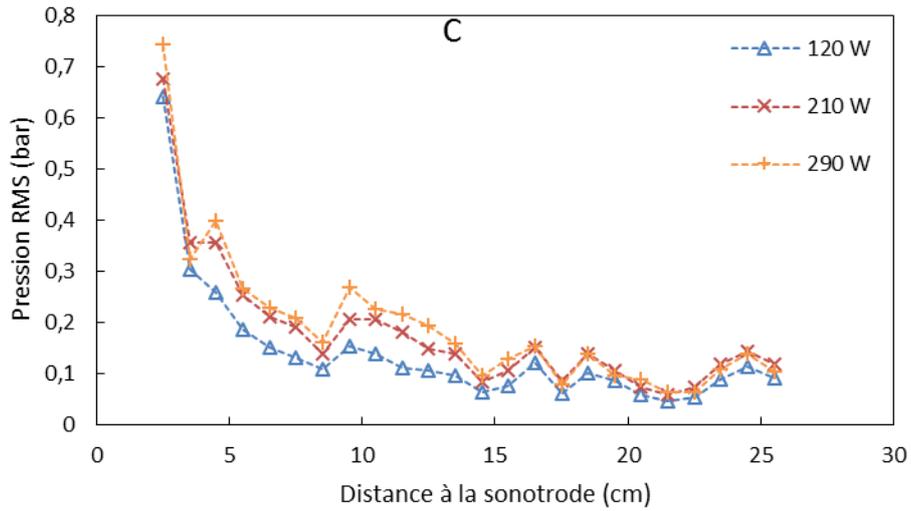
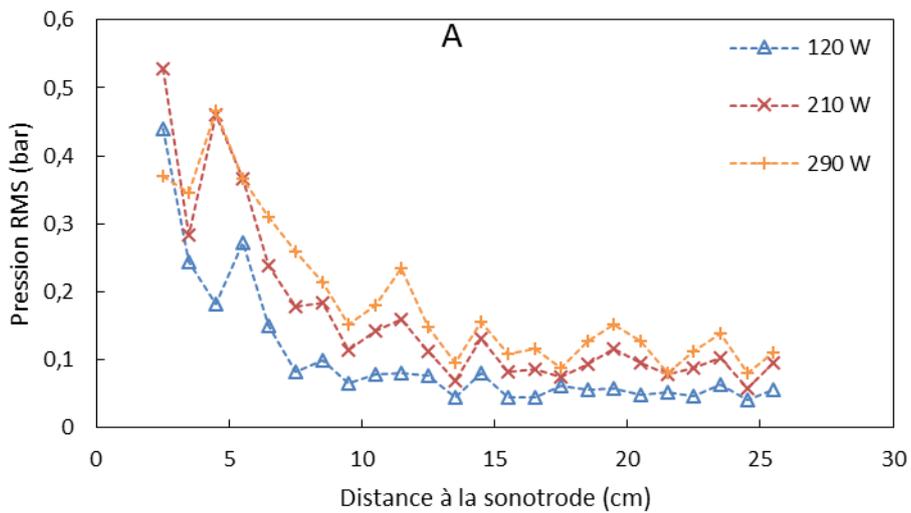


Figure III.35 : Effet de la puissance émise sur l'évolution axiale de la pression RMS calculée sur différentes parties du spectre – lit fluidisé de billes de verre de diamètre 2 mm, taux de solide = 39% : (A) Spectre total – (B) Fondamentale – (C) Bruit à large bande



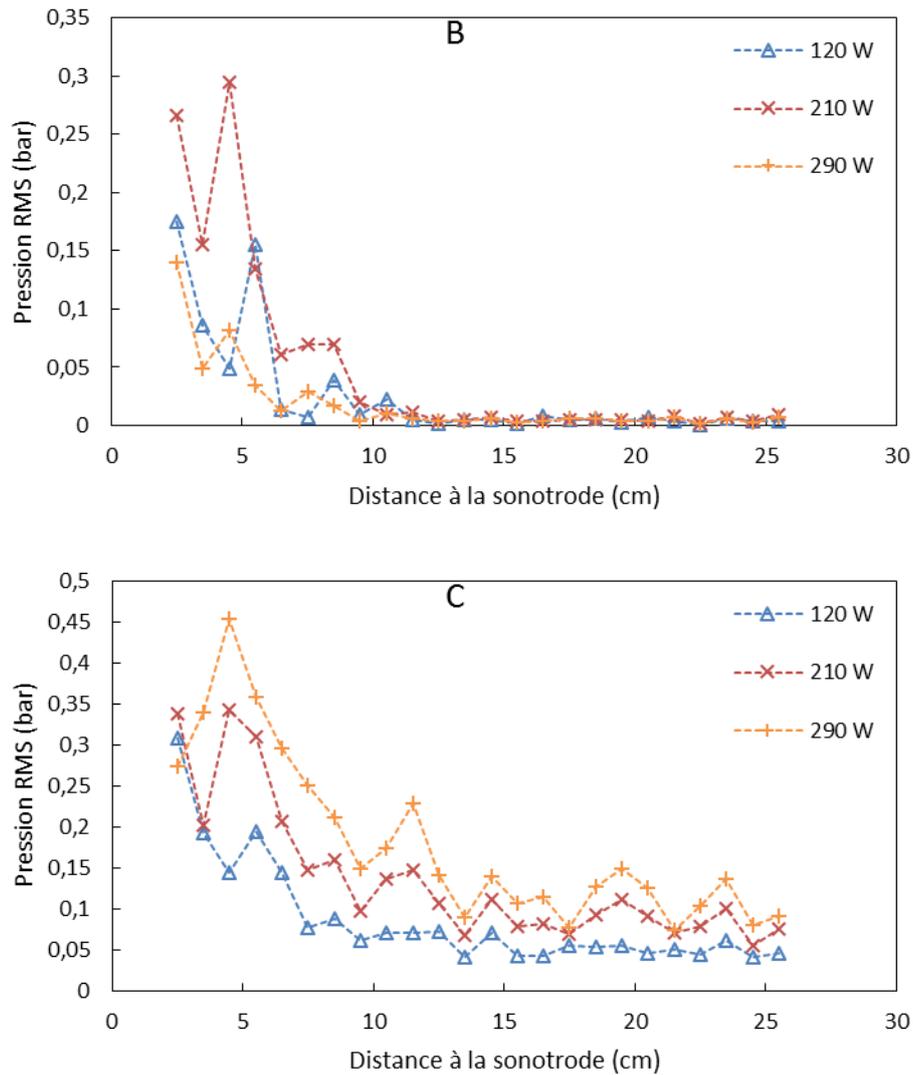


Figure III.36 : Effet de la puissance émise sur l'évolution axiale de la pression RMS calculée sur différentes parties du spectre – lit fluidisé de billes de plastique de diamètre 2 mm, taux de solide = 39% : (A) Spectre total – (B) Fondamentale – (C) Bruit à large bande

L'écrantage accru de la fondamentale n'est pas visible dans le cas des billes de verre, mais est bien présent pour les billes de plastique. En revanche l'accroissement du bruit et de la puissance totale sont bien nets dans les deux cas.

III.3. Comparaison des mesures réalisées avec l'hydrophone commercial à celles du prototype de laboratoire

L'hydrophone commercial (recalibré par Brüel & Kjær) était à l'origine destiné à être utilisé pour l'intégralité de la campagne expérimentale portant sur la cartographie acoustique. Une usure prématurée de la gaine caoutchouc protégeant l'élément sensible l'a rendu définitivement inutilisable et il a fallu changer de matériel au cours de ce travail. Les caractéristiques intrinsèques de l'hydrophone « prototype » s'avérant *a priori* plus adaptées aux mesures en milieu cavitant (du fait notamment de son seuil de coupure en fréquence plus élevé), c'est avec ce prototype qu'elles ont été faites par la suite.

Cependant, quelques mesures ont pu être réalisées avec l'hydrophone commercial dans le cas du liquide stagnant. Ces mesures, reproduites avec le prototype du laboratoire chilien, offrent une base de comparaison entre les deux appareils. Le plan expérimental ayant été modifié entre temps, les puissances d'émission US ne concordent pas parfaitement. Les valeurs de puissance où elles sont les plus proches ont donc été sélectionnées pour la comparaison. La comparaison de résultats obtenus à l'aide de deux hydrophones différents est fondamentale pour de futures études. En effet, l'hydrophone « prototype » n'étant pas disponible pour tout expérimentateur, contrairement à un hydrophone de série, il est important de vérifier s'ils renvoient des résultats similaires.

Les deux hydrophones conduisent bien à des valeurs similaires pour l'amplitude de la fondamentale à une puissance d'émission de 210 - 230 W, Figure III.37.

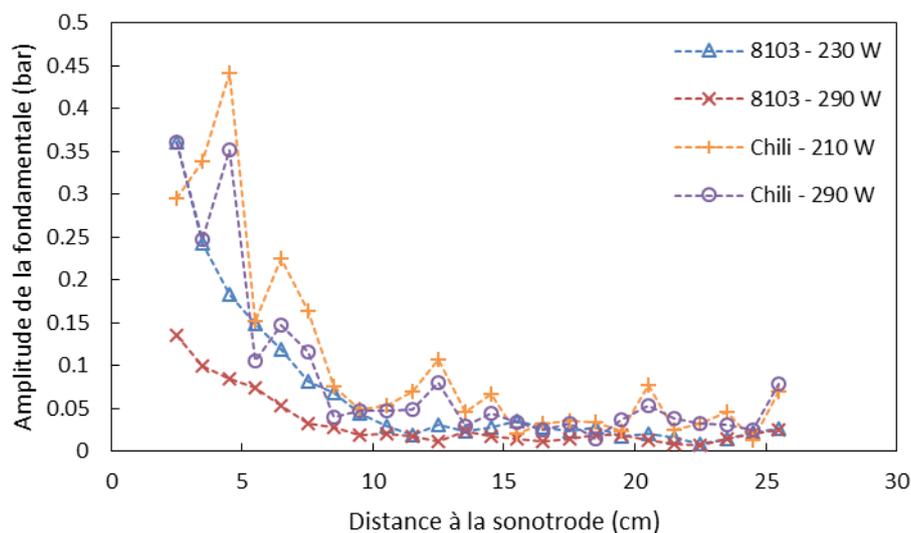


Figure III.37 : Effet de la puissance US émise sur l'évolution axiale de l'amplitude de la fondamentale du spectre acoustique - cas sans solide ni écoulement : Comparaison des mesures obtenues avec les deux hydrophones

Par contre, les valeurs mesurées le long de l'axe conduisent à une évolution plus « lissée » avec l'hydrophone commercial, ce qui peut s'expliquer par une zone de mesure

plus étendue moyennant les fluctuations de pression. Par ailleurs, à 290 W, la pression de la fondamentale apparaît aussi plus faible avec l'hydrophone B & K : ceci suggère un écrantage acoustique au niveau du capteur lui-même, de diamètre plus élevé que celui de l'hydrophone chilien (7 vs. 2 mm).

De plus, en termes de puissance spectrale totale (Figure III.38A), l'hydrophone commercial renvoie des valeurs bien plus faibles que l'autre, conduisant même à un effet apparent de la puissance ultrasonore inversé. Cela s'explique par un bruit de cavitation mesuré à une puissance presque dix fois inférieure avec l'hydrophone B & K (Figure III.38B).

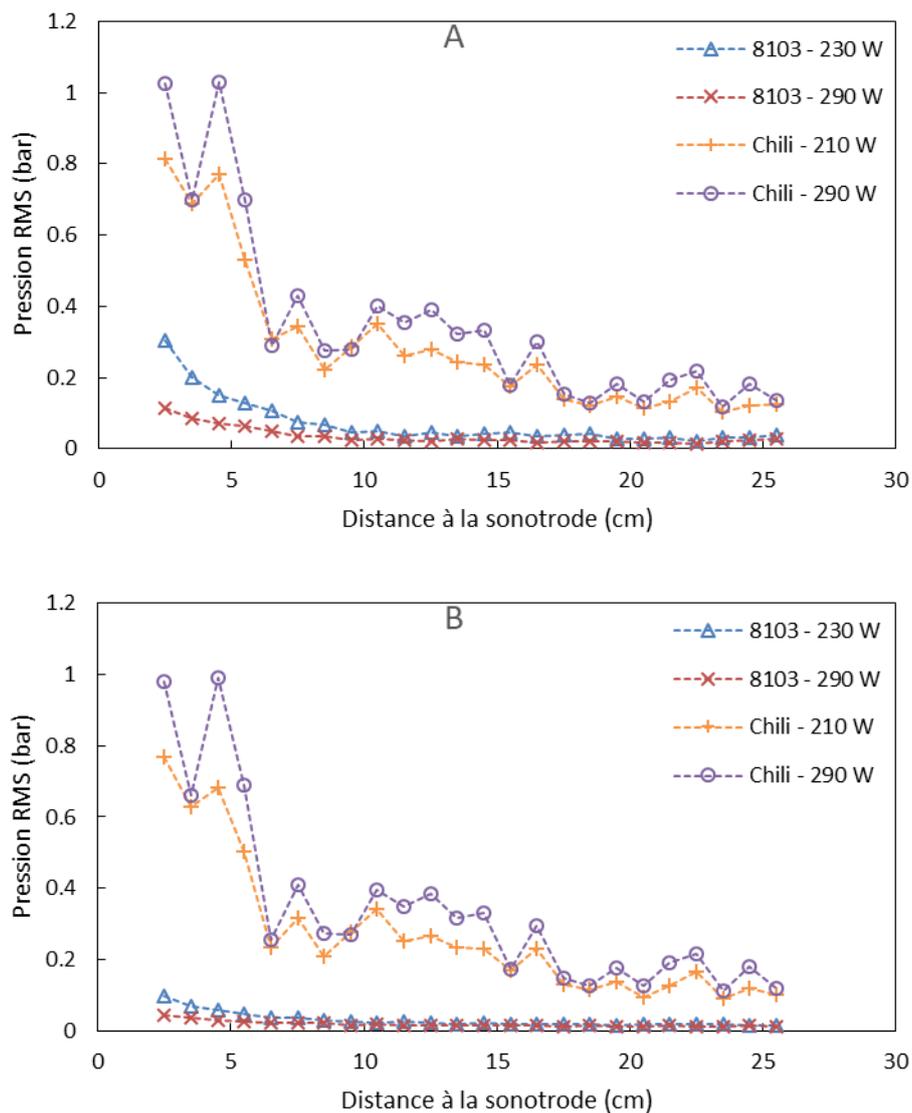


Figure III.38 : Effet de la puissance émise sur l'évolution axiale de la pression RMS calculée sur différentes parties du spectre – cas sans solide ni écoulement – Comparaison des mesures obtenues avec les deux hydrophones : (A) Spectre total – (B) Bruit à large bande

Cela pourrait être dû à son seuil de coupure à 50 kHz qui pourrait masquer la plus grande partie de la contribution du bruit. Ce n'est en réalité pas le cas. En effet, on remarque sur la Figure III.39 qu'une part très importante du bruit (90% en moyenne) est contenue dans la zone avant $f_0/2$. Or le spectre issu de l'hydrophone commercial ne présente pas du tout de signal dans cette bande de fréquence (ni de demie harmonique), ce qui explique la grande différence au niveau des bruits de cavitation mesurés résultant en un signal bien plus riche en bruit dans le cas de l'hydrophone « prototype » (> 80%) que dans le cas de l'hydrophone commercial (autour de 40%) comme le montre la Figure III.40.

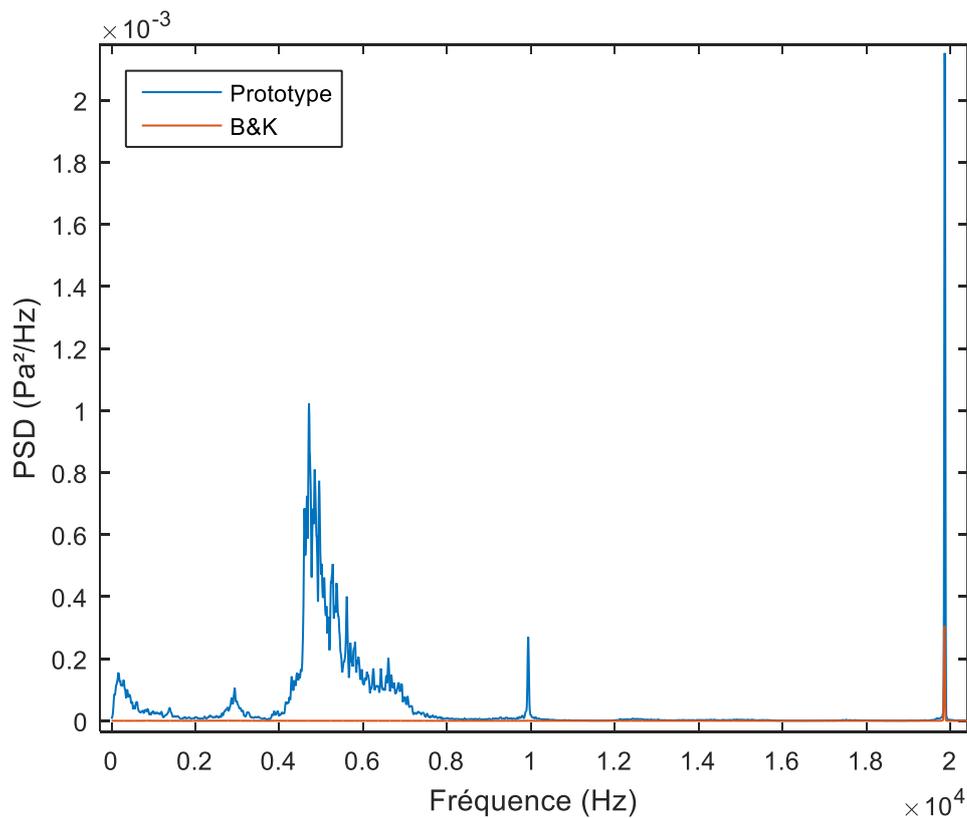


Figure III.39 : Comparaison de la distribution spectrale de puissance obtenue avec deux hydrophones différents – cas sans billes ni écoulement, distance sonotrode / hydrophone = 2,5 cm, puissance émise = 290 W

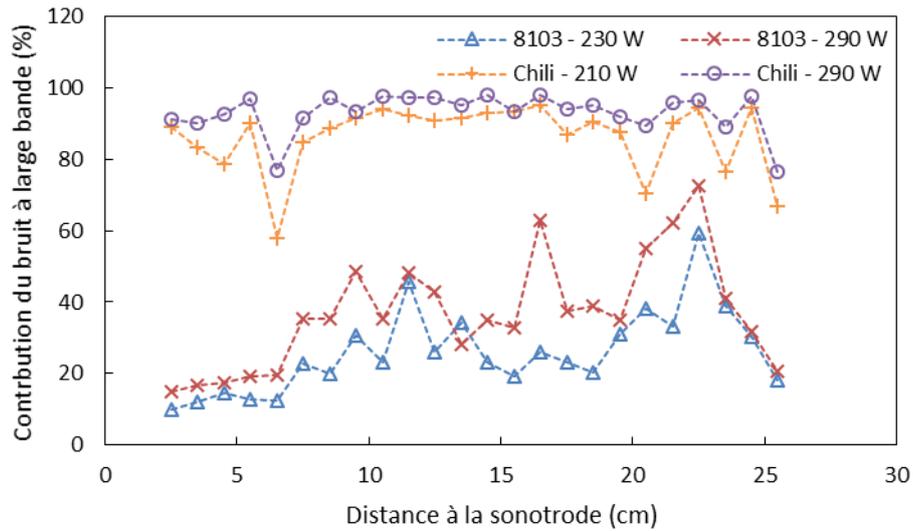


Figure III.40 : Effet de la puissance émise sur l'évolution axiale de la contribution du bruit à large bande – cas sans solide ni écoulement : Comparaison des mesures obtenues avec les deux hydrophones

Le prototype chilien est donc bien plus indiqué pour l'analyse de la puissance acoustique en milieu cavitant. De plus, sa géométrie est bien moins intrusive et permet une mesure plus locale, son matériau semble plus résistant à des conditions de cavitation et son électronique, intégrée et adaptée, permet de s'affranchir du choix d'une chaîne de mesure.

IV. Conclusion

Ce chapitre a présenté une méthodologie permettant de qualifier un réacteur sonochimique du point de vue acoustique. Ainsi, des mesures de pression acoustique ont été réalisées à l'aide d'un hydrophone. Puis les signaux obtenus ont été traités via une analyse spectrale afin de différencier les différentes contributions à l'énergie acoustique totale : la fréquence fondamentale, les (sous-/ultra-)harmoniques correspondant *a priori* à la cavitation stable, et le bruit à large bande associé à la cavitation inertielle.

L'effet de l'augmentation de la puissance émise sur la propagation des ultrasons a été étudié. Les résultats indiquent un transfert d'énergie plus élevé de la fondamentale vers le bruit à large bande, ainsi qu'un effet d'écrantage par les bulles de cavitation conduisant à une diminution rapide de la puissance totale du signal avec la distance à l'émetteur. Ceci met donc en lumière que la puissance ultrasonore émise dans tout procédé sonochimique doit être soigneusement choisie car une puissance plus élevée n'implique pas nécessairement une plus grande efficacité.

L'écoulement du liquide apparaît comme bénéfique, permettant l'obtention d'une valeur plus importante de la pression RMS de la fondamentale. Une explication proposée de cet effet pourrait être que des bulles de cavitation sont chassées hors de la zone située juste sous la sonotrode par l'écoulement ascendant, réduisant donc l'écrantage acoustique.

La suspension solide génère une atténuation supplémentaire, mais il est beaucoup plus difficile de conclure sur les causes des effets observés. En présence de particules, et en particulier avec celles de verre, une forte atténuation de la fondamentale est observée. Quant à l'effet du solide sur le bruit à large bande, il est beaucoup plus marqué dans le cas des billes de plastique, malgré une hydrophobicité et une rugosité plus forte de ces particules qui tendraient à favoriser la nucléation hétérogène.

Ces résultats, intéressants d'un point de vue phénoménologique, présentent aussi plusieurs perspectives d'amélioration. Des mesures menées sous le seuil de cavitation permettraient de mettre en évidence sans équivoque la signature de la cavitation dans le spectre acoustique. Par ailleurs une chaîne de mesure correctement calibrée jusqu'à des valeurs de fréquences supérieures au mégahertz serait un moyen de quantifier une part plus importante du bruit contenu dans le spectre.

Dans le chapitre suivant, ces cartographies acoustiques expérimentales seront comparées à des simulations numériques menées sous COMSOL Multiphysics®. Le modèle utilisé rendra compte de l'écrantage acoustique par un modèle de dissipation de l'énergie par les bulles de cavitation ainsi que de l'influence du corps du réacteur. Les simulations serviront aussi de support à la discussion de l'hypothèse de l'influence de l'écoulement sur l'écrantage acoustique.

Ce travail sera également suivi d'une étude expérimentale du coefficient de transfert de matière local (mesuré par méthode électrochimique) dans les mêmes conditions et

dans le même sonoréacteur, afin de corrélérer son accélération à l'intensité de cavitation et à la répartition de puissance dans le spectre acoustique.

Chapitre IV : Simulations numériques du champ acoustique

Ce chapitre s'intéresse à la modélisation et la simulation sous Comsol Multiphysics du montage expérimental. Dans un premier temps seront décrits les modèles utilisés pour décrire l'acoustique dans le réacteur, les vibrations du corps du réacteur et l'écoulement du liquide modifié par le streaming acoustique. Dans un second temps, l'implémentation du modèle sous Comsol sera détaillée et enfin les différents résultats des simulations seront présentés. Ces résultats sont le fruit de l'étude de différents paramètres, tels que la puissance d'émission, la nature du corps du réacteur ou encore la densité de bulles.

I. Introduction aux modèles acoustiques

Olivier Louisnard ayant fortement participé à l'encadrement de cette partie de la thèse, le choix du modèle pour ces simulations s'est naturellement orienté vers celui qu'il a développé. Ce choix sera cependant justifié au fil de ce chapitre, qui décrira aussi plusieurs des modèles proposés dans la littérature et issus de la revue de Tudela et al. [2014].

I.1. Préliminaires sur l'équation de Helmholtz

Le chapitre précédent a introduit l'équation de propagation des ondes acoustiques dans un milieu homogène et linéaire sans dissipation (IV.1) et avec dissipation (IV.2).

$$\nabla^2 p - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 p}{\partial t^2} = 0 \quad (\text{IV.1})$$

$$\nabla^2 p - \tau \frac{\partial \nabla^2 p}{\partial t} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 p}{\partial t^2} = 0 \quad (\text{IV.2})$$

Ces équations font intervenir le temps et l'espace. En pratique, pour les résoudre à l'aide d'un code de calcul, on peut limiter les solutions p aux variations sinusoïdales dans le temps :

$$p(\mathbf{r}, t) = \text{Re}(P(\mathbf{r}, t)) \text{ avec } P(\mathbf{r}, t) = P_a(\mathbf{r})e^{i\omega t} \quad (\text{IV.3})$$

En injectant (IV.3) dans (IV.1) et (IV.2), on peut mettre ces équations sous la forme :

$$\nabla^2 P_a(\mathbf{r}) + k^2 P_a(\mathbf{r}) = 0 \quad (\text{IV.4})$$

Le nombre d'onde k est celui défini dans le chapitre précédent dans le cas sans atténuation. Avec atténuation, k est un nombre complexe. Cette équation, appelée équation de Helmholtz, ne fait intervenir que des variables spatiales. Sa résolution sur un domaine donne l'amplitude et la phase de la pression acoustique en tout point du domaine, et ne nécessite pas de résolution en régime transitoire. L'équation linéaire (lorsque k est une constante) est tout à fait adaptée pour simuler un champ acoustique sans bulles et de faible intensité. Par exemple, Wei et Weavers [2016] simulent un sonoréacteur et son transducteur piézoélectrique avec cette approche. Conscients des limitations inhérentes à ce modèle, ils remarquent tout de même qu'une telle simulation apporte déjà de précieuses informations quant aux zones de forte intensité acoustique.

I.2. Dissipation de l'énergie par les bulles de cavitation

Comme démontré dans le chapitre précédent, les bulles de cavitation ont un effet majeur sur la propagation des ultrasons, dont il faut tenir compte dans la simulation pour obtenir des résultats réalistes. La propagation des ultrasons au sein d'un liquide contenant des bulles peut être décrite par le système d'équations de Caflisch, qui fait l'hypothèse d'un liquide dilué en bulles et sans écoulement (équations (IV.5)-(IV.7))(Caflisch et al. [1985]).

$$\frac{1}{\rho_{l,0}c_l^2} \frac{\partial p}{\partial t} + \text{div } \mathbf{v} = \frac{\partial \beta}{\partial t} \quad (\text{IV.5})$$

$$\rho_{l,0} \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \mathbf{grad } p = 0 \quad (\text{IV.6})$$

$$\beta(\mathbf{r}, t) = N(\mathbf{r}) \frac{4}{3} \pi R(\mathbf{r}, t)^3 \quad (\text{IV.7})$$

Les équations (IV.5) et (IV.6) représentent respectivement l'équation de continuité et l'équation de conservation de quantité de mouvement. Le terme β représente la fraction volumique occupée par les bulles. Si on considère une distribution mono-disperse du rayon des bulles (oscillations autour d'une valeur unique), son expression est donnée par l'équation (IV.7). Elle dépend de la densité de bulles N , qui est supposée constante dans le temps, et de leur rayon R . Les variations de ce rayon nécessitent la résolution de la dynamique de la bulle décrite par l'équation de Rayleigh-Plesset modifiée, équation (IV.8) où σ est la tension de surface et p_i désigne la pression à l'intérieur des bulles supposée uniforme (le gaz contenu obéissant classiquement à un comportement polytropique). Cette dynamique suppose un liquide incompressible (faible nombre de Mach) et néglige l'amortissement dû à la radiation acoustique. Par contre, l'équation prend ici en compte la dissipation visqueuse par le mouvement radial autour de la bulle, ainsi que la tension de surface qui influe beaucoup sur la cavitation inertielle (Neppiras et Noltingk [1951]; Noltingk et Neppiras [1950]; Poritsky [1952]).

$$\rho_{l,0} \left(R\ddot{R} + \frac{3}{2} \dot{R}^2 \right) = p_i - \frac{2\sigma}{R} - 4\mu_l \frac{\dot{R}}{R} - p \quad (\text{IV.8})$$

Le modèle de Caflisch n'est cependant pas directement utilisable dans un code de simulation. Une linéarisation du problème est nécessaire pour obtenir une équation de propagation plus classique, puis une équation de Helmholtz plus simple à résoudre. Commander et Prosperetti [1989] ont travaillé sur la linéarisation de ces équations en considérant des oscillations de bulles de faible amplitude, mais de fait l'atténuation prédite par leur modèle est valable seulement pour de faibles amplitudes de pression acoustique.

Pour des pressions acoustiques de grande amplitude (ce qui est le propre des ultrasons de puissance), il est nécessaire de raffiner ce modèle. Louisnard [2010], [2012a] a proposé un nouveau modèle non linéaire et il a démontré que pour de grandes amplitudes

l'atténuation ne peut être décrite par le modèle linéaire précédent (Figure IV.1). Cette figure compare ainsi la puissance (adimensionnelle) dissipée par une bulle, calculée selon les deux modèles (linéaire et non linéaire). La puissance dissipée l'est par échange thermique entre la bulle et le liquide environnant (Π_{th}) et par dissipation visqueuse due au mouvement du fluide entourant la bulle (Π_v). Il est remarquable que, passé un certain seuil de pression acoustique, l'écart entre les deux modèles est de plusieurs ordres de grandeur. Ce seuil, dont l'expression est détaillée plus bas, correspond au seuil de Blake.

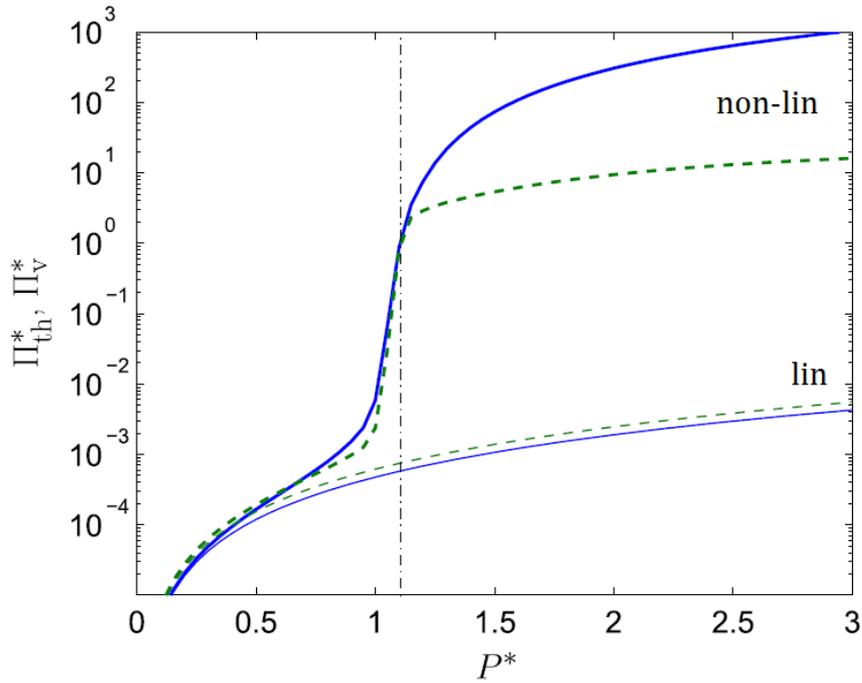


Figure IV.1 : Puissance adimensionnelle dissipée par une bulle d'argon de rayon 3 μm dans de l'eau, en fonction de l'amplitude de la pression acoustique adimensionnelle (à 20 kHz) pour le modèle linéaire et le modèle non linéaire - en pointillés dissipation thermique, en trait plein dissipation visqueuse - Louisnard [2012a]

La construction du modèle de Louisnard repose en partie sur la linéarisation des équations de Caflisch, qui donne l'équation de propagation suivante :

$$\nabla^2 p - \frac{1}{c_l^2} \frac{\partial^2 p}{\partial t^2} = -\rho_{l,0} \frac{\partial^2 \beta}{\partial t^2} \quad (\text{IV.9})$$

Ensuite, l'hypothèse de variation sinusoïdale permet d'écrire l'équation de Helmholtz (IV.4). Le nombre d'onde intervenant dans cette équation est un nombre complexe et a pour expression :

$$k^2 = \frac{\omega^2}{c_l^2} + \frac{4\pi R_0 \omega^2 N}{\omega_0^2 - \omega^2 + 2ib\omega} \quad (\text{IV.10})$$

R_0 représente le rayon des bulles à l'équilibre, ω_0 leur fréquence de résonance et b est un coefficient relatif à leur effet dissipatif. Pour son modèle, Louisnard fait le choix de reprendre l'équation de Helmholtz (facilement intégrable dans un code de calcul), tout en

calculant un nombre d'onde correspondant à une dissipation par les bulles sans hypothèse de linéarité.

Le modèle distingue selon l'amplitude de la pression acoustique deux types de zones : celles où la cavitation est inertielle et celles où elle ne l'est pas. Si la pression acoustique dépasse le seuil de Blake, mentionné précédemment à propos de la Figure IV.1, alors la cavitation est inertielle. Ce seuil (p_B ou p_B^* sous forme adimensionnelle) est défini par l'équation (IV.11) où R_0 désigne le rayon des bulles à l'équilibre, supposé uniforme (autour de 5 μm à 20 kHz).

$$p_B^* = \frac{p_B}{p_0} = 1 + \left(\frac{4}{27} \frac{S^3}{1+S} \right)^{0,5} ; S = \frac{2\sigma}{p_0 R_0} \quad (\text{IV.11})$$

Le modèle applique alors l'une ou l'autre des deux équations suivantes :

$$\nabla^2 P_a + k_l^2 P_a = 0 \text{ si } |P_a| < p_B \quad (\text{IV.12})$$

$$\nabla^2 P_a + k_{NL}^2 P_a = 0 \text{ si } |P_a| \geq p_B \quad (\text{IV.13})$$

La différence entre les deux équations vient de l'expression du nombre d'onde. En l'absence de cavitation transitoire, le nombre d'onde correspond à la propagation en fluide homogène et son expression est :

$$k_l = \frac{\omega}{c} \quad (\text{IV.14})$$

Dans l'autre cas, le nombre d'onde a une expression complexe. La partie réelle est tirée du nombre d'onde de l'équation (IV.10). La partie imaginaire est construite à partir de l'énergie dissipée par une bulle unique et comporte deux termes (équation (IV.16)) : le premier lié à la diffusion thermique (Π_{th}) et le second aux frottements visqueux (Π_v). Cette partie imaginaire dépend fortement de l'amplitude de la pression acoustique.

$$\text{Re}(k_{NL}^2) = \frac{\omega^2}{c_l^2} + \frac{4\pi N R_0 \omega^2}{\omega_0^2 - \omega^2} \quad (\text{IV.15})$$

$$\text{Im}(k_{NL}^2) = -2N\rho_{l,0}\omega \frac{\Pi_{th}(|P_a|) + \Pi_v(|P_a|)}{|P_a|^2} \quad (\text{IV.16})$$

Les deux termes Π_{th} et Π_v sont obtenus par résolution de la dynamique de bulle pour des conditions données (fréquence d'émission et rayon de bulle) et peuvent être régressés pour être introduits sous forme d'expressions analytiques dans le modèle.

Ce modèle a été repris *a posteriori* par d'autres auteurs (Dogan et Popov [2016]; Jamshidi et Brenner [2013]) qui préconisent d'ajouter un terme de dissipation supplémentaire Π_{rad} qui tient compte de l'énergie acoustique réémise par les bulles. Ce terme, comme les deux précédents, dépend de la dynamique de la bulle. Cependant, l'équation de Rayleigh-Plesset ne tenant pas compte de la compressibilité du liquide environnant la bulle, elle ne peut décrire l'émission d'énergie acoustique de la bulle. Les auteurs utilisent donc l'équation de Keller-Miksis, plus adaptée à leur problématique, pour décrire la dynamique de bulle. Cette équation permet le calcul du terme radiatif, mais affecte également les termes visqueux et thermiques. Jamshidi et Brenner [2013] remarquent que Π_v est peu affecté alors que Π_{th} est environ trois fois supérieur. Ces

termes sont pris en compte, de la même manière que précédemment, en écrivant la partie imaginaire du nombre d'onde au carré de la façon suivante :

$$\text{Im}(k_{NL}^2) = -2N\rho_{l,0}\omega \frac{\Pi_{th}(|P_a|) + \Pi_v(|P_a|) + \Pi_{rad}(|P_a|)}{|P_a|^2} \quad (\text{IV.17})$$

I.3. Streaming acoustique

La prédiction du streaming acoustique implique la résolution de l'équation de Navier-Stokes dans le domaine fluide. L'étude étant réalisée en régime stationnaire avec un écoulement turbulent, elle fait appel aux équations RANS (Reynolds-Averaged Navier-Stokes) avec un modèle « $k - \varepsilon$ » pour décrire la turbulence.

Dans l'hypothèse de fluide incompressible, ces équations, qui expriment le champ moyen (\mathbf{u}_m, p_m) et font abstraction des plus petites fluctuations de l'écoulement, sont alors les suivantes (\otimes représentant le produit dyadique) :

$$\text{div}(\mathbf{u}_m) = 0 \quad (\text{IV.18})$$

$$\rho_{l,0}\mathbf{div}(\mathbf{u}_m \otimes \mathbf{u}_m) = -\mathbf{grad}(p_m) + (\mu + \mu_T)\nabla^2(\mathbf{u}_m) + \mathbf{F} \quad (\text{IV.19})$$

Pour fermer le problème, à ces deux équations s'ajoutent également deux équations de transport : pour l'énergie cinétique (par unité de masse) de la turbulence k , et le taux de dissipation de l'énergie turbulente ε (puissance massique convertie sous forme de chaleur par les plus petits tourbillons) :

$$\rho_{l,0}\text{div}(k\mathbf{u}_m) = \text{div}\left[\frac{\mu_T}{\sigma_k}\mathbf{grad}(k)\right] + \mu_T S^2 - \rho_{l,0}\varepsilon \quad (\text{IV.20})$$

$$\rho_{l,0}\text{div}(\varepsilon\mathbf{u}_m) = \text{div}\left[\frac{\mu_T}{\sigma_\varepsilon}\mathbf{grad}(\varepsilon)\right] + C_{1\varepsilon}\frac{\varepsilon}{k}\mu_T S^2 - C_{2\varepsilon}\rho_{l,0}\frac{\varepsilon^2}{k} \quad (\text{IV.21})$$

Les termes affichant S^2 sont des termes sources et S représente le module du tenseur des contraintes. μ_T est la viscosité turbulente (qui relie le tenseur de dissipation turbulente ou tenseur de Reynolds au champ de vitesses moyennes) et peut s'exprimer (par analyse dimensionnelle) en fonction de k et ε , selon :

$$\mu_T = \rho_{l,0}C_\mu \frac{k^2}{\varepsilon}$$

où C_μ est une constante adimensionnelle.

Le streaming acoustique est dû à une densité volumique de force représentée par le terme \mathbf{F} dans l'équation (IV.19). Cette densité de force s'exprime en fonction du champ de vitesse acoustique \mathbf{u}_a dans le fluide selon l'expression suivante (Louisnard [2017]) ($\langle \rangle$ représente une moyenne sur un cycle acoustique) :

$$\mathbf{F} = -\rho_{l,0}\mathbf{div}(\langle \mathbf{u}_a \otimes \mathbf{u}_a \rangle) \quad (\text{IV.22})$$

Dans l'hypothèse de solutions mono-harmoniques pour l'acoustique ($\mathbf{u}_a = \frac{1}{2}(\mathbf{U}e^{i\omega t} + \bar{\mathbf{U}}e^{-i\omega t})$) et $p = \frac{1}{2}(P_a e^{i\omega t} + \bar{P}_a e^{-i\omega t})$, les composantes de \mathbf{F} s'écrivent de la manière suivante :

$$F_i = \sum_j \frac{\partial W_{ij}}{\partial x_j} \quad (IV.23)$$

$$\text{avec } W_{ij} = -\frac{1}{2} \rho_{l,0} \text{Re}[U_i \bar{U}_j] \quad (IV.24)$$

$$\text{En notant que : } \rho_{l,0} \frac{\partial \mathbf{u}_a}{\partial t} = -\mathbf{grad}(p) \quad (IV.25)$$

on peut enfin relier les composantes de \mathbf{U} à celles de $\mathbf{grad}(P_a)$.

I.4. Vibrations dans un solide

Si l'on considère des vibrations mono-harmoniques et que l'on néglige les forces volumiques, on peut montrer que le déplacement d'un solide \mathbf{U}_s est soumis aux équations suivantes :

$$-\rho_s \omega^2 \mathbf{U}_s = \text{div} \left(\bar{\bar{\Sigma}} \right) \quad (IV.26)$$

$$\bar{\bar{\Sigma}} = \frac{E\nu}{(1-2\nu)(1+\nu)} \text{Tr} \left(\bar{\bar{\mathcal{E}}} \right) \bar{\bar{\mathbf{I}}} + \frac{E}{1+\nu} \bar{\bar{\mathcal{E}}} \quad (IV.27)$$

$$\bar{\bar{\mathcal{E}}} = \frac{1}{2} \left[\bar{\bar{\nabla}} \mathbf{U}_s + {}^T \bar{\bar{\nabla}} \mathbf{U}_s \right] \quad (IV.28)$$

Ces équations font intervenir divers tenseurs. $\bar{\bar{\Sigma}}$ est le tenseur des contraintes élastiques, $\bar{\bar{\mathcal{E}}}$ est le tenseur des déformations, $\bar{\bar{\mathbf{I}}}$ est le tenseur identité, E est le module de Young, ν est le coefficient de Poisson et Tr est l'opérateur trace.

Ces développements classiques sont présentés par Louisnard et al. [2009] et Tudela et al. [2011], dont les travaux s'intéressent au couplage entre l'acoustique dans un sonoréacteur et la vibration des parois solides constituant ce réacteur. En revanche, le modèle acoustique utilisé par ces derniers est linéaire et ne prend pas en compte l'atténuation par les bulles. Ils en concluent néanmoins que la bonne représentation du solide constituant le réacteur est capitale pour l'obtention d'un champ acoustique réaliste. Yasui et al. [2007] mènent des simulations similaires et les comparent avec des expériences de sonochimiluminescence. Ils parviennent ainsi à reproduire qualitativement les motifs d'onde stationnaire rencontrés dans leurs expérimentations (Figure IV.2).

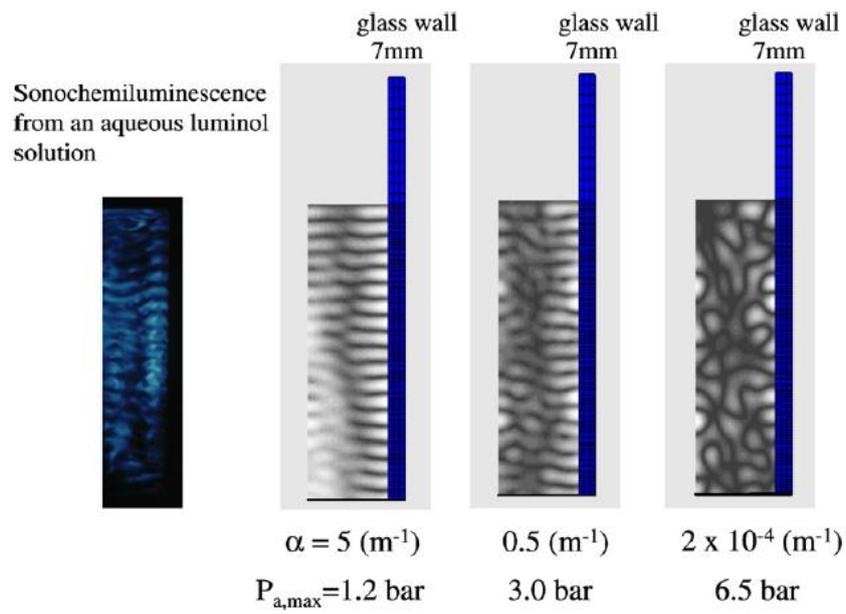


Figure IV.2 : Champ acoustique calculé pour différents coefficients d'atténuation dans le liquide (à droite) et comparaison à une observation expérimentale de sonochemiluminescence (à gauche) - Yasui et al. [2007]

II. Construction du modèle sous COMSOL Multiphysics

II.1. Géométries d'étude

i) Géométrie 2D axisymétrique

La géométrie utilisée pour cette simulation représente une version simplifiée du réacteur. En effet, afin de réduire les temps de calculs, les piquages présents autour de la colonne ont été supprimés du modèle. Cette simplification fait émerger une symétrie de révolution autour de l'axe de la colonne. Il devient donc possible de réduire la géométrie à une demi-section de la colonne selon son axe vertical. Le modèle Comsol comporte donc un composant 2D axisymétrique dont la géométrie est visible sur la Figure IV.3 (l'axe vertical de symétrie étant ici représenté horizontalement par souci de compacité).

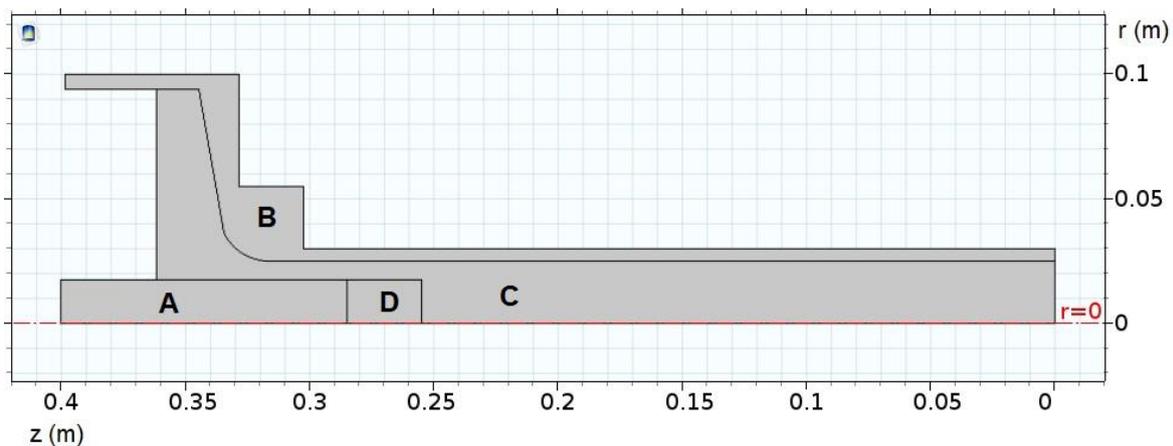


Figure IV.3 : Géométrie 2D axisymétrique, A : sonotrode, B : paroi du réacteur, C et D : domaine liquide

Cette géométrie comporte 4 domaines différents. Le domaine A correspond à la sonotrode, B à la paroi du réacteur, C et D au liquide contenu dans le réacteur. L'ajout du sous-domaine liquide D permet d'imposer un maillage plus raffiné dans cette zone où seront potentiellement rencontrés de plus forts gradients de pression. La géométrie a été construite en décrivant rigoureusement les dimensions réelles du système. Seule la sonotrode n'est pas représentée à l'identique : son diamètre est respecté, mais sa longueur correspond à une demi-longueur d'onde dans le milieu (titane) afin qu'une vibration imposée sur la face supérieure soit intégralement transmise à la face inférieure. Pour rappel, la longueur d'onde λ dans un solide est donnée par :

$$\lambda = \frac{\sqrt{E/\rho}}{f} \quad (\text{IV.29})$$

où E est le module de Young en Pa , ρ la masse volumique en $kg \cdot m^{-3}$ et f la fréquence d'émission en Hz . Pour le titane où $E = 105 \text{ GPa}$ et $\rho = 4940 \text{ kg} \cdot m^{-3}$, la demi-longueur d'onde vaut $\lambda/2 = 11,5 \text{ cm}$ pour une émission à $f = 20 \text{ kHz}$.

ii) Géométries 3D

Pour étudier l'influence de la géométrie (en particulier l'effet des parois du réacteur) sur le champ acoustique simulé, deux géométries 3D ont été comparées dans ces travaux. La première, présentée Figure IV.4A, consiste simplement en une révolution de la géométrie 2D axisymétrique. Elle est équivalente à la colonne à laquelle on aurait retiré la série de piquages. La seconde géométrie 3D (Figure IV.4B) est celle décrivant le système réel avec le plus de fidélité. Elle ajoute à la géométrie précédente la série de 24 piquages disposés autour de la colonne.

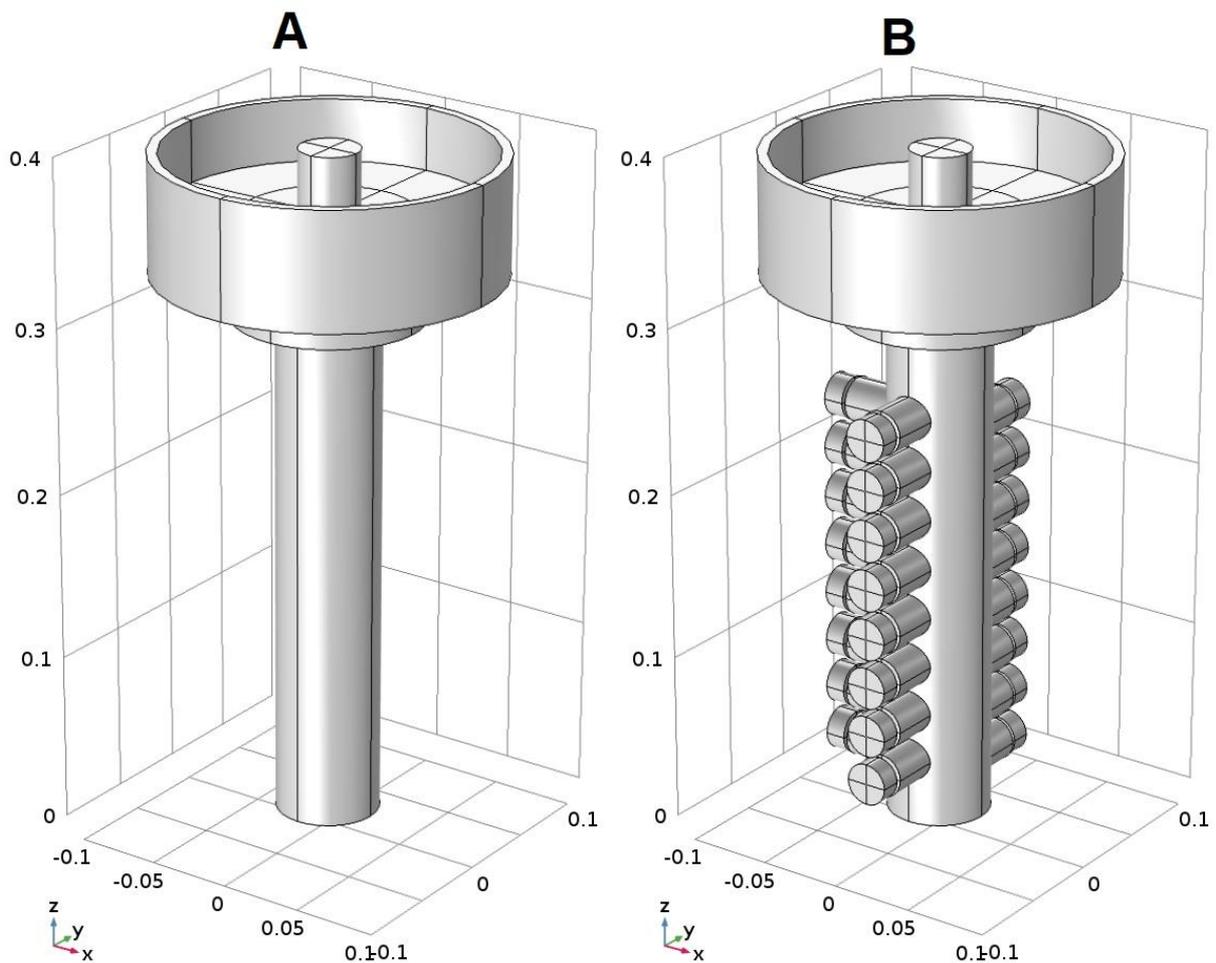


Figure IV.4 : Géométrie 3D – A : sans bouchons – B : avec bouchons – côtes en mètre

II.2. Choix du maillage

i) Cas 2D axisymétrique

Pour rappel, la géométrie construite précédemment est constituée de quatre domaines (corps du réacteur, sonotrode, 2 zones liquides - juste sous la sonotrode et dans le reste de la colonne). Ces quatre domaines sont maillés par des triangles libres soumis à une taille maximale. Le maillage doit être assez raffiné pour qu'une longueur d'onde soit décrite par un nombre suffisant d'éléments (au moins une dizaine selon les recommandations du logiciel Comsol), mais aussi pour pouvoir représenter les forts gradients de pression acoustique au voisinage de la sonotrode dus à l'atténuation par les bulles de cavitation concentrées dans cette zone. Le maillage est soumis à cinq conditions de taille maximale : une pour chacun des quatre domaines et une appliquée à la surface latérale de la sonotrode (c'est-à-dire que la taille des éléments contre cette surface ne peut excéder une certaine valeur). Ces conditions sont reportées dans le Tableau IV.1.

| Domaine / Interface | Taille max (m) |
|----------------------------|----------------|
| Corps du réacteur | 0,005/4 |
| Sonotrode | 0,035/5 |
| Liquide | 0,07/20 |
| Liquide sous sonotrode | 0,035/20 |
| Surface latérale sonotrode | 0,035/20 |

Tableau IV.1 : Conditions initiales sur la taille maximale des éléments du maillage

Dans les solides ces conditions ont été choisies de manière à obtenir un nombre de mailles suffisant dans la largeur de certaines pièces : 5 mm représente l'épaisseur de la colonne en PMMA et 35 mm est le diamètre de la sonotrode.

En pratique, en vue d'une étude de convergence au maillage, ces conditions de taille sont toute divisées par un paramètre de raffinement ψ destiné à varier lors de cette étude. Pour réaliser une telle étude, il est nécessaire de définir un critère de convergence dont la stabilisation atteste de la résolution suffisante du maillage. Le critère retenu est issu d'un bilan d'énergie sur le système s'écrivant de la façon suivante :

$$\Pi_{sono} = \Pi_{diss} + \Pi_{out} \quad (IV.30)$$

Π_{sono} est la puissance émise par la sonotrode, Π_{diss} est la puissance dissipée dans le liquide du fait de la cavitation et Π_{out} est la puissance sortant éventuellement du système par le fond de la colonne. Sa valeur peut être nulle ou non suivant la condition limite appliquée au fond du réacteur, c'est un point développé dans la partie suivante. La puissance dissipée dans le liquide (Π_{diss}) dépend de la puissance dissipée par une bulle de cavitation (Π_v) et de la densité volumique locale du nombre de bulles (N) qui est nulle en dessous du seuil de Blake. Les deux autres puissances sont calculées à partir des puissances surfaciques (I), renvoyées par Comsol une fois la solution calculée. Ces termes s'expriment de la façon suivante :

$$\Pi_{diss} = \iiint \Pi_v N dV \quad (IV.31)$$

$$\Pi_{sono} = \iint \mathbf{I} \cdot d\mathbf{S} \quad (IV.32)$$

$$\Pi_{out} = \iint \mathbf{I} \cdot d\mathbf{S} \quad (IV.33)$$

Dans un cas idéal, le bilan donné par l'équation (IV.30) devrait être vérifié. En pratique la solution numérique obtenue sera toujours entachée d'imprécisions et les deux termes de cette égalité sont susceptibles de ne pas coïncider à une erreur numérique ε_p près. C'est cette grandeur qui est retenue comme critère de convergence du maillage. La minimisation de ce critère implique la bonne description des zones de cavitation et indique donc que le maillage soit suffisamment raffiné. Pour cette étude, le paramètre de raffinement ψ varie entre 0,25 et 6. Pour chacune des valeurs, la simulation est exécutée jusqu'à convergence et l'erreur sur le bilan de puissance est calculée. La Figure IV.5 montre que celle-ci tend vers zéro. L'erreur est suffisamment faible pour $\psi = 2$, c'est donc ce qui est retenu pour le maillage des études ultérieures. Un zoom en est montré Figure IV.6. Ce maillage est composé de 39291 éléments et le temps de calcul du cas de référence (décrit plus loin) est d'une dizaine de minutes sur un processeur de fréquence d'horloge égale à 3,6 GHz.

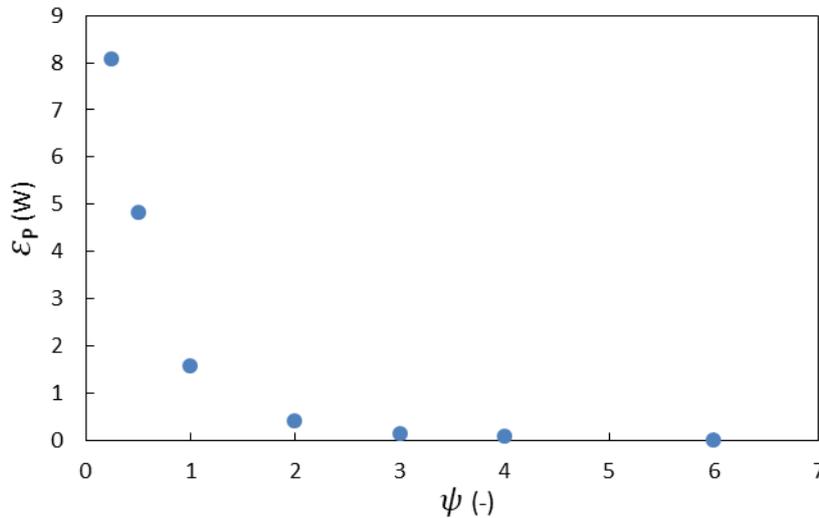


Figure IV.5 : Evolution de l'erreur sur la puissance dissipée dans le liquide selon le raffinement du maillage – Amplitude vibratoire de la sonotrode de 5 μm

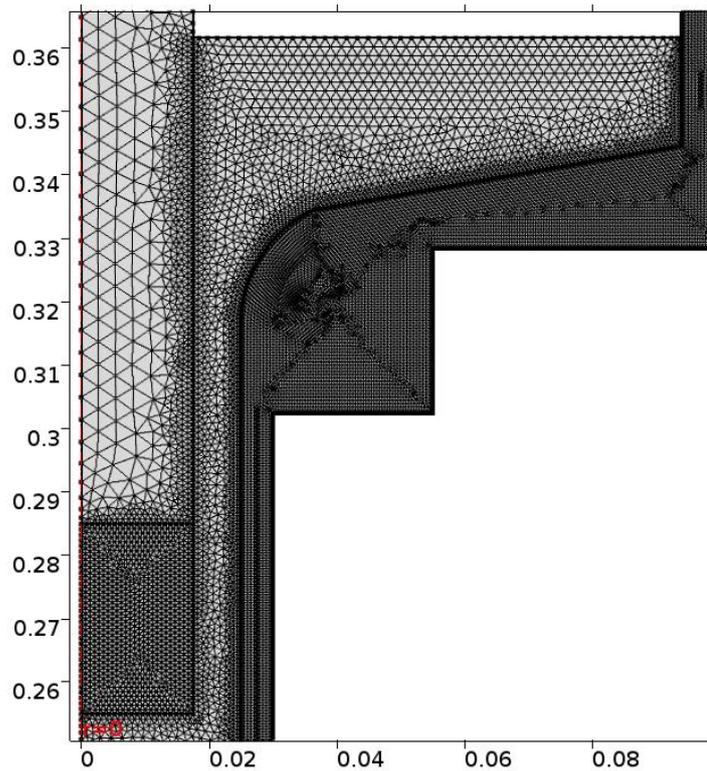


Figure IV.6 : Zoom sur le maillage 2D axisymétrique retenu – côtes en mètre

ii) Cas 3D

Les deux géométries 3D mentionnées précédemment ont été maillées par des tétraèdres libres, soumis à une taille maximale. Initialement ces tailles maximales ont été prises identiques à celles du maillage 2D. Cependant, le nombre de mailles résultant était trop important pour la mémoire vive de l'ordinateur (16 Go). Le maillage a donc dû être relâché pour permettre les calculs, conduisant à une taille maximale des éléments six fois plus élevée en 3D qu'en 2D. De plus, la condition de taille maximale des éléments du corps du réacteur n'est plus appliquée sur l'intégralité du domaine (volume), mais uniquement sur la paroi intérieure (surface) afin de permettre aux mailles situées plus loin dans la masse du réacteur et au niveau des bouchons de croître en taille et donc d'en réduire le nombre. Les maillages résultants sont présentés Figure IV.7. Le maillage sans bouchons est constitué de 156464 éléments et celui avec bouchons de 185948 éléments. Les simulations sur ces deux géométries demandent plus de 4 heures de calcul.

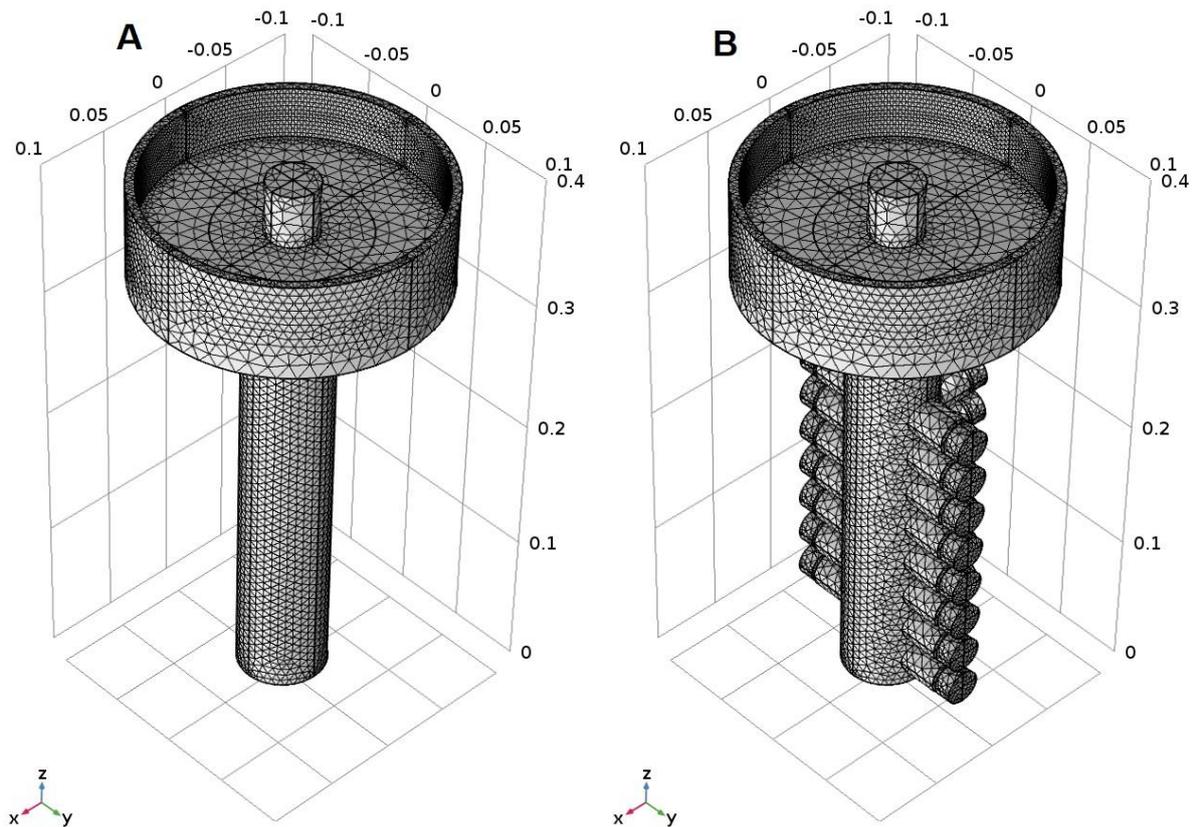


Figure IV.7 : Maillages 3D – A : sans bouchons – B : avec bouchons – côtes en mètre

II.3. Physiques résolues

Pour la résolution d'un problème, Comsol Multiphysics propose à l'utilisateur d'inclure à son modèle différentes « physiques ». Ce terme désigne un ensemble d'équations décrivant un domaine restreint de la physique (acoustique, mécanique des fluides, mécanique du solide, optique, électromagnétisme, etc.) et pré-définies dans le noyau du logiciel ou des modules dédiés. Ces équations sont associées à une interface utilisateur permettant de sélectionner les différents paramètres les décrivant. Chacune des physiques doit être associée à un ou plusieurs domaines de la géométrie et à des conditions aux limites aux frontières. Ces différentes physiques peuvent éventuellement influencer les unes sur les autres (selon un couplage fort - bidirectionnel - ou faible - unidirectionnel). Dans le présent travail, trois « physiques » présentes dans le logiciel sont utilisées : « Pression acoustique, domaine fréquentiel » (module acoustique), « Mécanique du solide » (noyau Comsol Multiphysics) et « Ecoulement turbulent, $k-\varepsilon$ » (module CFD).

« Pression acoustique, domaine fréquentiel » résout l'équation de Helmholtz pour calculer la pression acoustique au sein du réacteur. Elle est associée à tout le domaine liquide.

« Mécanique du solide » applique les lois de Newton et de Hooke pour calculer le champ de déplacement des solides. Elle est associée à la sonotrode qui vibre pour émettre l'onde

et au corps de réacteur qui vibre par transmission de l'onde au sein du liquide vers le réacteur.

Ces deux physiques doivent être résolues de concert car l'une influe sur l'autre (couplage fort). Elles sont associées au travers du nœud multiphysique de Comsol qui réalise leur couplage aux interfaces fluide-solide.

Enfin « Ecoulement turbulent, $k-\varepsilon$ » résout l'équation RANS avec le modèle de turbulence introduit précédemment pour décrire l'écoulement induit par le streaming acoustique. Cette physique est appliquée au domaine liquide. L'écoulement dépend du champ acoustique via les forces produisant ce streaming, mais n'influe pas (du moins pas dans le modèle retenu) sur l'acoustique ou la mécanique du solide. Il peut donc être résolu *a posteriori* (couplage faible).

i) Pression acoustique

La physique acoustique résout donc une équation de Helmholtz (équation (IV.4)) et nécessite la donnée de la masse volumique du milieu $\rho_{l,0}$, ainsi que de la célérité de l'onde acoustique dans ce milieu. La masse volumique du milieu est simplement celle de l'eau et la célérité est construite à partir du nombre d'onde complexe défini par les équations (IV.15) et (IV.16). L'équation (IV.16) peut être simplifiée en négligeant Π_{th} qui est inférieur à Π_v de deux ordres de grandeur (voir Figure IV.1). Π_v peut aussi être exprimé sous forme adimensionnelle Π_v^* , fonction d'une pression acoustique adimensionnelle P^* . Dans ces conditions, l'équation (IV.16) se réécrit sous la forme suivante :

$$\text{Im} \left(\underline{k}_{NL}^2 \right) = - \frac{2N\rho_{l,0}\omega^2 V_0}{p_0} \frac{\Pi_v^*(P^*)}{|P^*|^2} \quad (\text{IV.34})$$

$$\Pi_v^*(|P^*|) = \frac{\Pi_v(|P_a|)}{p_0 V_0 \omega} \quad (\text{IV.35})$$

$$P^* = \frac{P_a}{p_0} \quad (\text{IV.36})$$

où V_0 désigne le volume des bulles à l'équilibre, ω la pulsation de l'onde et p_0 la pression ambiante à l'équilibre. La densité du nombre de bulles N est fixée à 50 mm^{-3} , valeur cohérente avec les mesures de taille de bulles et de taux de vide réalisées par techniques laser par Burdin et al. [1999b].

Les valeurs de la fonction $\frac{\Pi_v^*(|P^*|)}{|P^*|^2}$ sont calculées par un code résolvant la dynamique de bulle. Cette fonction peut ensuite être décrite par une fonction d'interpolation de la forme suivante :

$$\frac{\Pi_v^*(|P^*|)}{|P^*|^2} = \exp \left(K_1 + \frac{2}{\pi} K_2 \tan^{-1}(K_3(|P^*| - K_4)) \right) \quad (\text{IV.37})$$

Dans son mémoire présenté pour l'obtention de l'habilitation à diriger des recherches, Louisnard [2018] indique les valeurs numériques des coefficients K_i , calculées pour une bulle d'air de rayon $5 \mu\text{m}$ dans de l'eau à $20 \text{ }^\circ\text{C}$ sous une irradiation ultrasonore à 20 kHz .

$$K_1 = -2,2073 \quad K_2 = 5,3365 \quad K_3 = 4,4988 \quad K_4 = 0,96279 \quad (\text{IV.38})$$

C'est cette fonction et ces paramètres qui sont utilisés sous Comsol pour calculer le carré du nombre d'onde non linéaire et complexe k_{NL}^2 . Pour rappel, en deçà du seuil de Blake, le nombre d'onde est celui du liquide homogène sans bulles. Pour assurer un raccordement continu entre les deux formes, on utilise l'expression suivante pour le carré du nombre d'onde :

$$k^2 = (1 - H(|P_a|))k_l^2 + H(|P_a|)k_{NL}^2 \quad (IV.39)$$

Où $H(|P_a|)$ est une fonction de Heaviside ou fonction échelon unité (comprise entre 0 et 1), centrée sur le seuil de Blake p_B et suffisamment peu raide pour éviter les problèmes de convergence.

ii) Mécanique du solide

La physique représentant le champ de pression acoustique est couplée aux équations de mécanique du solide qui décrivent le champ de déplacement de chaque point du solide. Les équations sont celles d'un matériau élastique linéaire et ont été mentionnées précédemment (équations (IV.26)-(IV.28)). Cette physique nécessite de connaître les propriétés élastique du (ou des) matériau(x), à savoir le module de Young E , le coefficient de Poisson ν et la masse volumique du milieu. Les deux matériaux utilisés sont le PMMA (corps de réacteur) et le titane (sonotrode). Leurs propriétés sont renseignées dans le Tableau IV.2.

| Matériau | PMMA | Titane |
|------------------------------|------|--------|
| E (GPa) | 3,2 | 105 |
| ν (-) | 0,35 | 0,33 |
| ρ (kg m ⁻³) | 1190 | 4940 |

Tableau IV.2 : Propriétés élastiques des matériaux

iii) Conditions aux limites

Le modèle doit être complété par des conditions aux limites associées à chacune des frontières des domaines.

Côté acoustique, la surface libre du liquide est définie comme une frontière acoustique libre, imposant une pression acoustique nulle. L'axe du réacteur est une condition de symétrie axiale, imposant un gradient de pression acoustique nul selon la normale à l'axe. Sur le fond du réacteur, au-delà duquel se trouve le distributeur de liquide (constitué de toile métallique, mousse, plaque métallique perforée et lit de billes de verre), la condition limite est difficile à définir. Une définition rigoureuse demanderait une étude poussée du comportement acoustique du distributeur. Une telle étude n'étant pas envisageable par manque de temps, de matériel et de connaissances théoriques sur le sujet, il a été choisi d'appliquer une impédance fixée Z_i à cette frontière, ce qui implique la condition suivante pour le gradient de pression acoustique :

$$\mathbf{n} \cdot \mathbf{grad}(P_a) = -\frac{\rho_{l,0} P_a i \omega}{Z_i} \quad (IV.40)$$

L'impédance imposée est celle de l'eau afin que l'onde incidente soit réfléchie au minimum par cette frontière.

Pour la mécanique du solide, l'axe de la sonotrode est une symétrie axiale, ce qui impose une composante nulle du vecteur de déplacement selon la normale à l'axe. La face supérieure de la sonotrode est soumise à un déplacement imposé selon l'axe z. La base du corps du réacteur est une condition d'encastrement (cf. Figure IV.8), le déplacement sur cette frontière est imposé nul. Le reste des frontières qui ne sont pas en contact avec le liquide sont libres de contraintes.

Il reste désormais à définir toutes les frontières entre le liquide et le solide. Comsol propose une condition aux limites conçue spécifiquement pour coupler un domaine acoustique et la structure mécanique qui l'entoure. Cette « frontière acoustique-structure » est appliquée sur toute frontière entre le liquide et le solide.

Pour l'acoustique, elle implique la condition suivante sur le gradient de pression acoustique :

$$\mathbf{n} \cdot \text{grad}(P_a) = -\rho_{l,0} \mathbf{n} \cdot \mathbf{a} \quad (\text{IV.41})$$

où \mathbf{a} est la dérivée seconde du déplacement du solide, c'est-à-dire son accélération.

Pour la mécanique du solide, ces frontières appliquent sur le solide une force surfacique normale à la surface et égale à la pression acoustique.

Les conditions aux limites appliquées au système sont résumées sur la Figure IV.8.

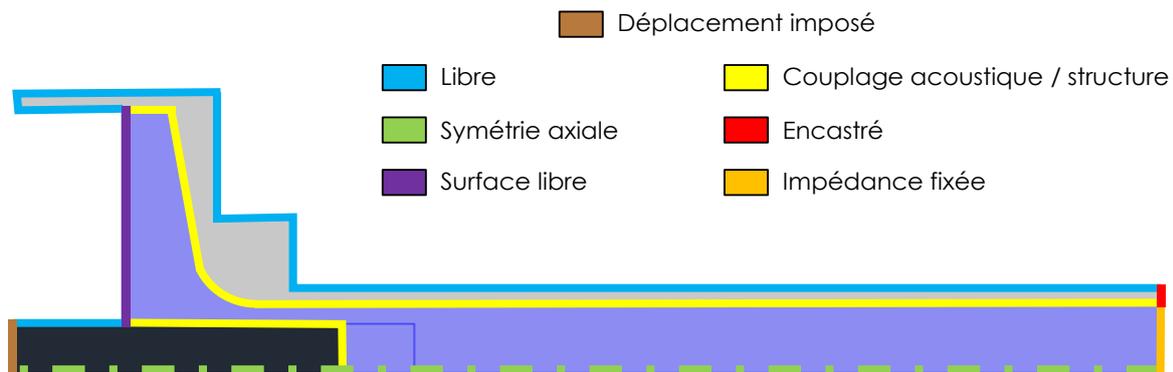


Figure IV.8 : Récapitulatif des conditions aux limites imposées

iv) Streaming acoustique

L'écoulement de liquide dû au streaming acoustique doit être calculé après le champ acoustique. Il est résolu en régime stationnaire au travers de la physique « écoulement turbulent, $k - \varepsilon$ » proposée par Comsol. Les équations ont été présentées précédemment ((IV.18) à (IV.21)).

La résolution des équations aux dérivées partielles par la méthode des éléments finis, utilisée par Comsol, passe par la transformation de ces équations en « formulation faible » (Zienkiewicz et al. [2005]). En raison des très forts gradients, la densité de force produisant le streaming acoustique doit être ajoutée directement sous forme faible dans le modèle. Ainsi l'ensemble du domaine liquide se voit attribuer une contribution faible

F_{dom}^{weak} et toute frontière en contact avec une paroi solide vibrante est associée avec une contribution faible F_{bnd}^{weak} (ces deux contributions résultent de l'intégration par parties de la forme intégrale correspondant à la formulation faible).

En coordonnées cylindriques, ces grandeurs s'écrivent de la manière suivante :

$$F_{dom}^{weak} = -(W_{rr} \frac{\partial \widetilde{u}_m}{\partial r} + W_{rz} \frac{\partial \widetilde{u}_m}{\partial z} + W_{rz} \frac{\partial \widetilde{w}_m}{\partial r} + W_{zz} \frac{\partial \widetilde{w}_m}{\partial z}) \quad (IV.42)$$

$$F_{bnd}^{weak} = W_{rr} \widetilde{u}_m n_r + W_{rz} \widetilde{u}_m n_z + W_{rz} \widetilde{w}_m n_r + W_{zz} \widetilde{w}_m n_z \quad (IV.43)$$

Où \widetilde{u}_m est la fonction-test associée à l'inconnue u_m (composante radiale du vecteur de vitesse moyenne) et W_{ij} est défini par l'équation (IV.24).

Les conditions aux limites appliquées au système sont les suivantes. Une condition de symétrie est appliquée à l'axe de la colonne, impliquant une composante de l'écoulement nulle selon la normale à l'axe. Une loi de paroi est appliquée à toute frontière en contact avec le solide. Dans le cas où il n'y a pas de circulation forcée à travers la colonne, la base et la surface libre sont aussi définies comme symétries et une contrainte de pression nulle est appliquée à un point de la surface libre. Dans le cas où il y a une circulation forcée, la base de la colonne est une entrée de fluide avec une vitesse normale en accord avec le débit imposé et la surface libre est une sortie (avec condition de pression nulle).

III. Résultats

Cette partie présente les résultats issus des simulations du modèle présenté précédemment. Les études réalisées sont toutes des variations autour d'un cas de référence présenté ci-après. Ces variations consistent en l'exploration de différentes configurations de réacteur (matériau, géométrie) ou de différents paramètres tels que l'amplitude vibratoire de la sonotrode ou la densité du nombre de bulles. Cette partie se conclut par une comparaison des forces appliquées aux bulles (traînée de l'écoulement et force de Bjerknes) pour évaluer l'effet que l'écoulement de liquide pourrait avoir sur le champ acoustique (même s'il n'est pas explicitement pris en compte dans le calcul).

Tout au long de cette partie les résultats numériques sont comparés aux résultats expérimentaux lorsque cela se révèle pertinent.

III.1. Cas de référence

Le cas de référence est construit sur la base de l'essai expérimental sans billes, sans écoulement pour une émission de 210 W. Il correspond à la simulation 2D axisymétrique présentée dans la partie précédente. Pour rappel, cela correspond entre autres à un réacteur en PMMA dont le champ de déplacement est couplé à l'acoustique au sein du liquide, une amplitude vibratoire de la sonotrode fixée à 9 μm de manière à délivrer la puissance adéquate au système, une densité du nombre de bulles de 50 mm^{-3} et un rayon de bulles de 5 μm . Il faut néanmoins noter qu'en raison d'une correction concernant la détermination des puissances expérimentales postérieure aux simulations, le cas de référence a été simulé pour une puissance d'émission de 200 W.

i) Champ acoustique

Le champ acoustique calculé par Comsol à l'issue d'une simulation correspond à $P_a(\mathbf{r})$, l'amplitude complexe de la pression acoustique comme définie par l'équation (IV.3). Cette amplitude complexe se compose de la manière suivante :

$$P_a(\mathbf{r}) = p_a(\mathbf{r})e^{i\varphi(\mathbf{r})} \quad (\text{IV.44})$$

L'amplitude réelle p_a correspond à l'amplitude des oscillations de pression autour de sa valeur d'équilibre et φ représente le déphasage de l'onde. D'après l'équation (IV.3) il est possible d'accéder à la valeur instantanée de la pression acoustique en calculant $\text{Re}(P_a e^{i\omega t})$ pour la valeur de phase de référence ωt désirée. Cela implique qu'il est possible de produire une animation du champ acoustique sur un cycle en agissant sur la phase de référence. Comsol propose la construction de telles animations par extension de variables dynamiques lors du post-traitement des résultats. Ces remarques sont applicables à n'importe quelle variable dynamique résolue dans le domaine fréquentiel, comme par exemple le champ de déplacement du solide. Ce manuscrit ne pouvant

évidemment pas présenter d'animations, seuls les champs de p_a seront présentés dans la plupart des cas.

La Figure IV.9 présente le champ de pression acoustique (p_a) pour le cas de référence. Elle fait également apparaître la déformation du solide (sonotrode et réacteur) à la phase de référence nulle. Les zones striées de blanc correspondent aux zones dont l'amplitude de pression acoustique dépasse le seuil de Blake, 1,07 bar dans ces conditions, et sont donc les zones de cavitation.

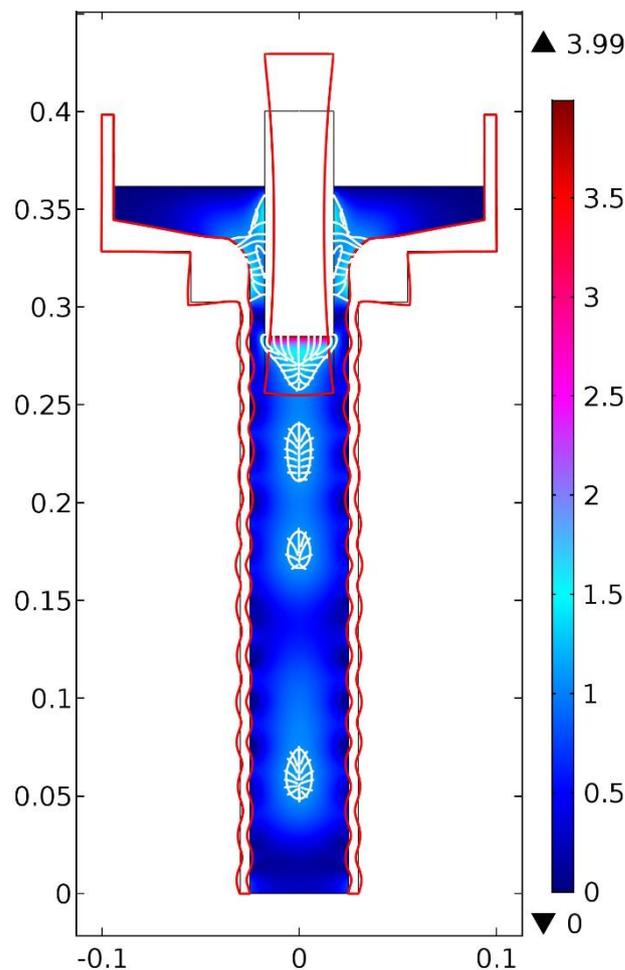


Figure IV.9 : Champ d'amplitude de la pression acoustique (en bar) et déformation du solide (magnifiée) - cas de référence - en blanc : zones de cavitation

On remarque, comme attendu, un très fort gradient de pression acoustique juste sous la face inférieure de la sonotrode. Le modèle prédit une pression maximale de 4 bar au contact de la sonotrode. Pour comparaison, deux autres simulations réalisées dans les mêmes conditions avec un nombre d'onde issu de la théorie linéaire (équation (IV.10)) et un nombre d'onde de liquide homogène sans bulles donnent respectivement des pressions maximales de 23 bar et de 131 bar. Ces valeurs, largement fantaisistes, montrent qu'un modèle de dissipation non linéaire est bien nécessaire pour ce type de simulations.

Le modèle prédit cinq zones de cavitation distinctes. La plus prévisible est celle située juste sous la sonotrode, avec sa forme en cône classique. Trois autres sont localisées au milieu du fluide dans la colonne. Expérimentalement ces zones de cavitation ne sont pas observées. En revanche la zone de cavitation localisée contre la surface latérale de la sonotrode est visible expérimentalement. Elle est due à la vibration radiale de la sonotrode qui accompagne la vibration longitudinale. Cette zone de cavitation a même un effet visible à long terme puisqu'une légère érosion du PMMA est observée dans cette zone.

ii) Profil axial

La manière la plus parlante de comparer simulations et résultats expérimentaux reste de tracer les profils axiaux de l'amplitude de la fondamentale de la pression acoustique comme montré sur la Figure IV.10. La simulation apparaît très éloignée de ce qui est mesuré expérimentalement. Le tracé du seuil de Blake met bien en évidence les quatre zones de cavitation existant sur l'axe pour la simulation alors que, comme vu précédemment, la courbe expérimentale ne l'excède à aucun moment. Il est à noter que la première zone de cavitation s'achève à une distance de la sonotrode correspondant au premier point de mesure. Il est fortement probable que des mesures réalisées en deçà de cette distance renvoient des valeurs d'amplitude bien plus élevées.

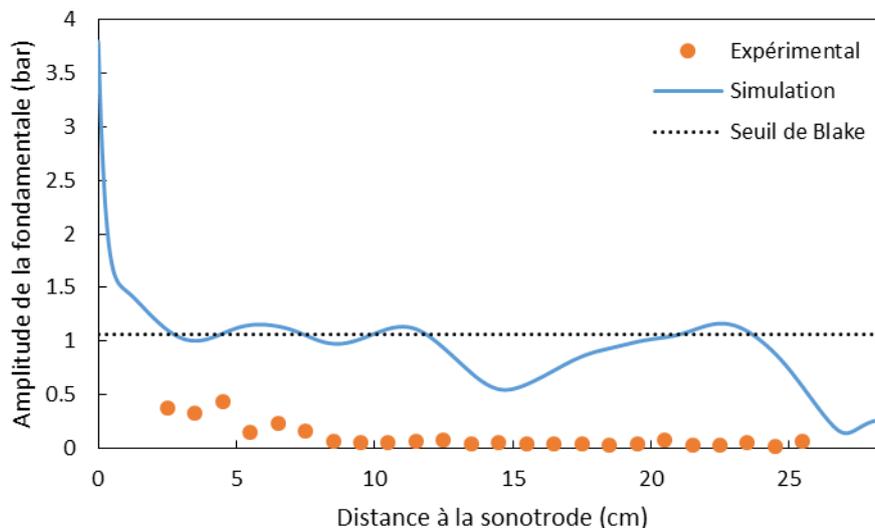


Figure IV.10 : Comparaison des profils axiaux de l'amplitude de la fondamentale issus de la simulation et de l'expérience – Cas de référence

Cependant, un raisonnement fondé sur des concepts de puissance peut constituer une piste intéressante. En effet, expérimentalement la puissance acoustique est répartie sur un large spectre de puissance et les mesures ont mis en évidence un transfert de la puissance du signal porté par la fondamentale vers le reste du spectre. Le modèle numérique ne dispose que d'un seul support à cette puissance : la fondamentale. De fait il est peut-être plus juste de comparer les résultats de simulations non pas avec l'amplitude

expérimentale de la fondamentale mais avec la pression totale RMS. Pour être comparable, l'amplitude de la fondamentale simulée doit être convertie en valeur RMS, ce qui revient simplement à la diviser par $\sqrt{2}$ (variation temporelle mono-harmonique). La Figure IV.11 montre la comparaison de ces deux profils.

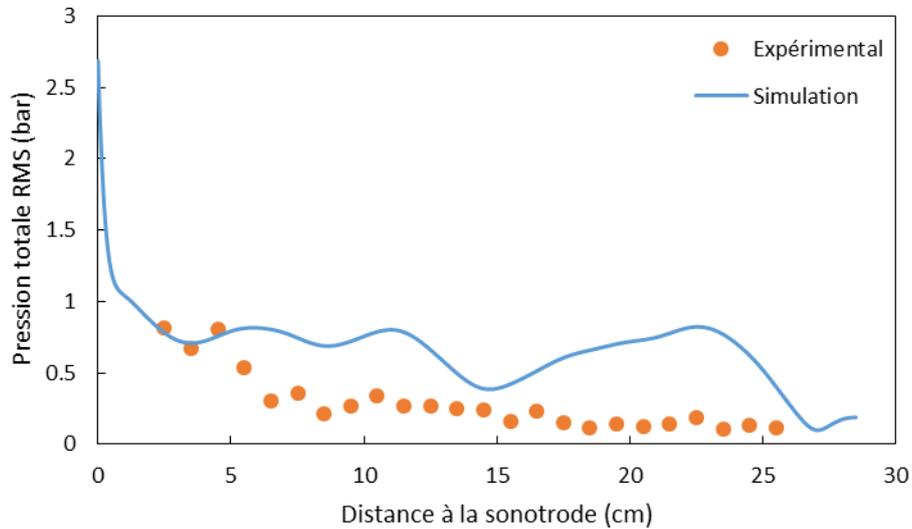


Figure IV.11 : Comparaison des profils axiaux de pression totale RMS issus de la simulation et de l'expérience – Cas de référence

Dans l'ensemble l'accord entre le modèle et les mesures est sensiblement meilleur et sur les cinq premiers centimètres les deux concordent bien. Sur le reste du profil le modèle affiche un facteur au moins égal à 2 par rapport aux mesures. À ce stade, il n'est pas possible d'affirmer avec certitude la cause de ce fort écart. La comparaison des mesures par les 2 hydrophones (cf. § III.3, chapitre III) tend à écarter un problème de calibration éventuelle de l'hydrophone chilien, et ces différences seraient alors plutôt à rechercher dans les hypothèses du modèle, notamment la simplification de la géométrie.

iii) Bilan d'énergie

En intégrant l'intensité acoustique sur les frontières du domaine et la dissipation volumique de puissance sur le domaine liquide, il est possible de réaliser un bilan d'énergie du système (équations (IV.30)-(IV.33)). Les différentes puissances sont consignées dans le Tableau IV.3.

| Π_{diss} | Π_{in} | Π_{out} |
|--------------|------------|-------------|
| 199,73 W | 199,77 W | 1,42 W |

Tableau IV.3 : Bilan de puissance – Cas de référence

En raison des erreurs inhérentes à toute résolution numérique, le bilan ne boucle pas à 1,38 W près, ce qui représente seulement 0,6% de la puissance injectée dans le système. Cette dernière est par ailleurs quasiment intégralement dissipée par les bulles. Seule une infime partie s'échappe par le fond du réacteur.

Il est également intéressant de noter que, puisque le corps du réacteur n'est pas dissipatif et qu'il n'a aucun moyen de transférer de l'énergie en dehors du système, la puissance totale échangée à travers l'interface liquide / corps du réacteur devrait être nulle. En effet une évaluation de cette grandeur par Comsol renvoie une valeur de 0,07 W, bien en deçà de l'erreur existante sur le bilan total. Cependant cela n'interdit pas à la puissance surfacique échangée d'être localement très élevée comme le montre la Figure IV.12. Autrement dit, il y a localement des échanges de puissance entre le liquide et le solide, mais la moyenne sur l'interface est nulle.

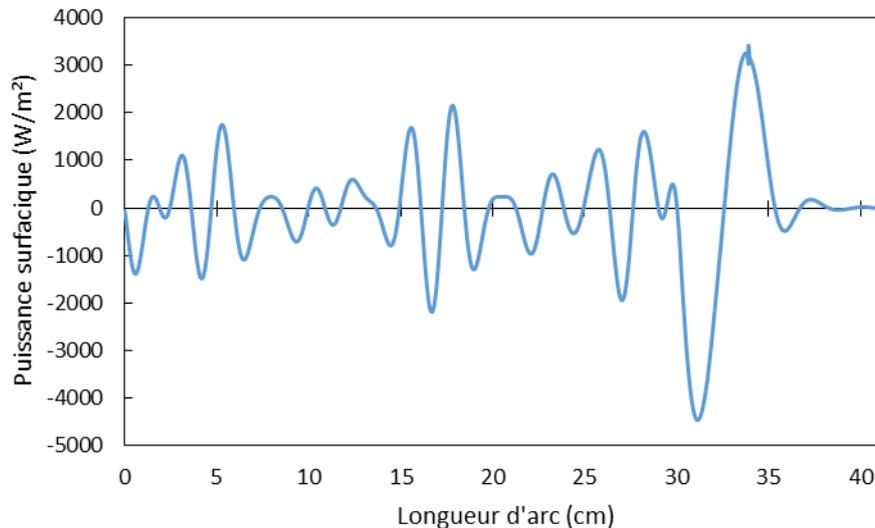


Figure IV.12 : Puissance surfacique échangée le long de l'interface liquide / réacteur (fond du réacteur à l'origine)

III.2. Influence de l'amplitude vibratoire

Comme mentionné précédemment, l'amplitude vibratoire de la sonotrode a été fixée de manière à ce que la puissance qu'elle délivre soit égale à celle du cas de référence expérimental. Pour ce faire, une étude paramétrique sur l'amplitude vibratoire a été menée. Cette amplitude a été variée de 0 jusqu'à 12 μm par pas de 0,25 μm . La Figure IV.13 représente la puissance délivrée par la sonotrode correspondant à chacune de ces simulations. Un polynôme de degré 2 représente de façon très précise ces résultats. Ce polynôme peut être utilisé pour fixer l'amplitude de la sonotrode de manière à obtenir la puissance souhaitée.

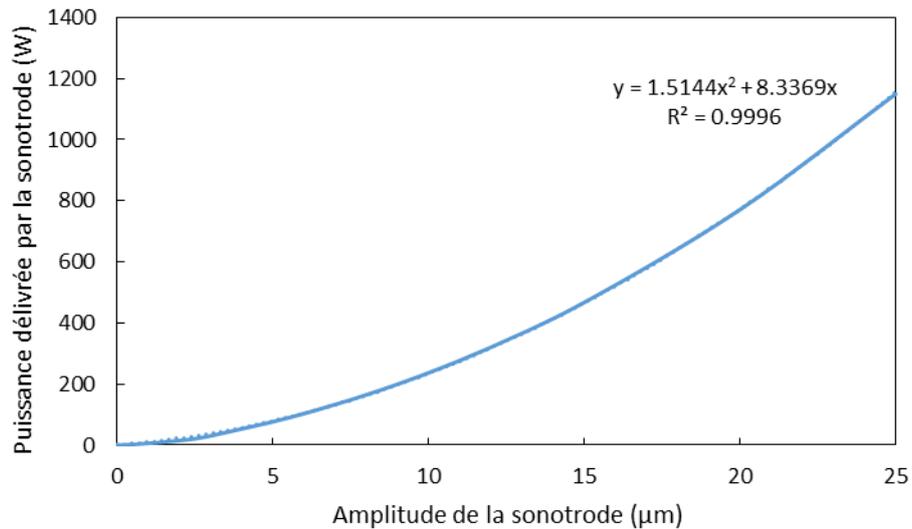


Figure IV.13 : Puissance délivrée par la sonotrode en fonction de son amplitude vibratoire

Cette étude paramétrique avait également pour but d'étudier l'influence de la puissance d'émission sur le système afin de déterminer si le comportement prédit concorde avec les observations expérimentales. La Figure IV.14 répond par la négative à cette question si l'on considère l'amplitude de la fondamentale ou la pression totale RMS. En effet, excepté sur les premiers millimètres après la sonotrode, les profils d'amplitude (ou de pression totale RMS) n'apparaissent pas influencés par la puissance émise contrairement à l'expérience qui présentait des profils moins intenses pour la fondamentale et plus intenses pour la pression totale RMS à forte puissance d'émission. Par ailleurs, le zoom présenté sur la Figure IV.14B montre une amplitude acoustique contre la sonotrode plus élevée à forte puissance.

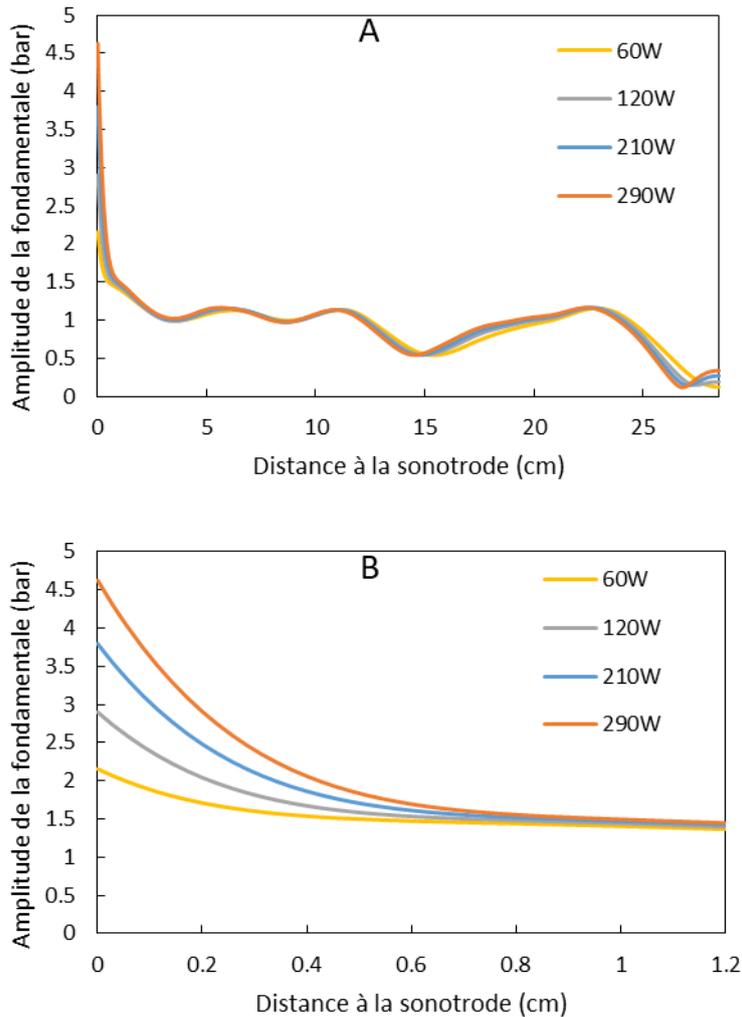


Figure IV.14 : Influence de la puissance d'émission sur le profil axial d'amplitude de pression acoustique : (A) Profil complet, (B) Zoom sur la zone proche de la sonotrode

Ce comportement est inhérent au modèle. A forte puissance, la pression acoustique au contact de la sonotrode est plus élevée et donc la puissance dissipée est plus grande (Figure IV.1). La pression acoustique va ainsi revenir plus rapidement vers un niveau équivalent à celui de puissances plus faibles : le système, fortement amorti, s'autorégule et il en résulte des profils quasiment identiques hors de la zone de très forte atténuation.

Bien que cette zone n'ait pas été explorée expérimentalement, il est intéressant d'étudier le système à la limite de la cavitation en diminuant l'amplitude de vibration de la sonotrode. La Figure IV.15 permet de mettre en évidence le seuil d'amplitude vibratoire au-dessus duquel des zones de cavitation existent dans le réacteur. Pour le système étudié la première zone de cavitation apparaît pour une amplitude vibratoire de $0,15 \mu m$. La Figure IV.15A fait également apparaître une rupture de pente de la courbe entre 0 et $5 \mu m$. Il se trouve que la zone de cavitation située sur le côté de la sonotrode apparaît pour une amplitude de $2,25 \mu m$, l'apparition de cette nouvelle zone de cavitation explique cet accroissement plus rapide du volume cavitant.

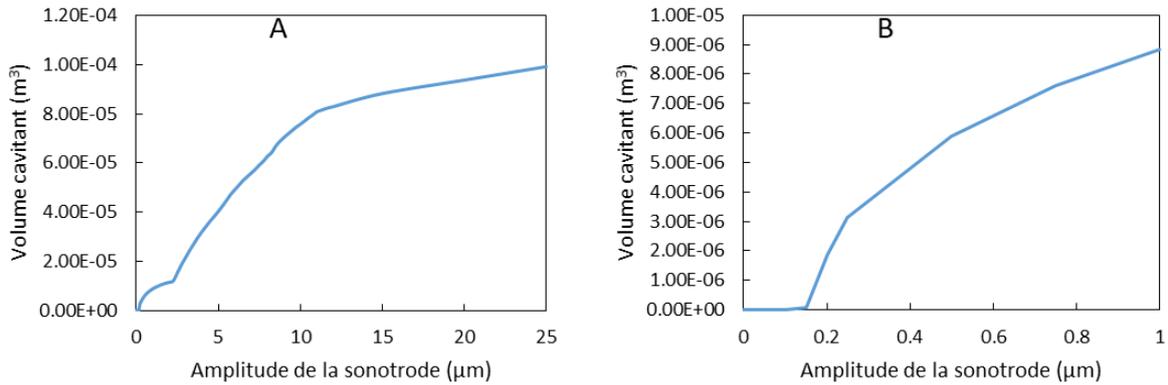


Figure IV.15 : Influence de l'amplitude de la sonotrode sur le volume cavitant : (A) Gamme d'amplitude complète, (B) Zoom sur les faibles amplitudes

L'étude de la puissance dissipée par les bulles ramenée à la puissance fournie par la sonotrode (Figure IV.16) apporte des éléments supplémentaires pour la compréhension du système. À très faible amplitude vibratoire il n'y a pas de cavitation dans le réacteur et donc pas de puissance dissipée, toute la puissance envoyée dans le liquide sort par le fond du réacteur. Dès que des zones de cavitation apparaissent ce comportement s'inverse. Il est intéressant de remarquer la raideur de cette courbe, la dissipation est extrêmement intense et rapidement la part de puissance s'échappant par le fond du réacteur est tout à fait marginale, toute la puissance fournie par la sonotrode est dissipée par le milieu.

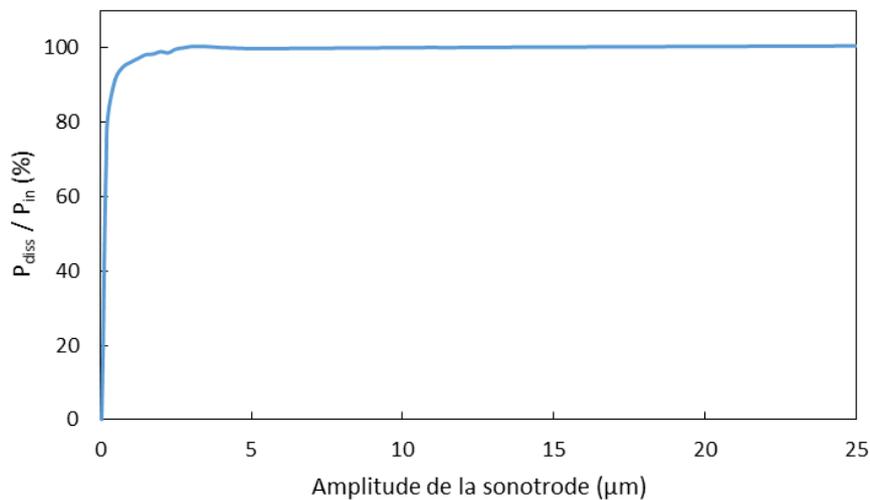


Figure IV.16 : Influence de l'amplitude de la sonotrode sur la puissance dissipée par les bulles ramenée à la puissance fournie par la sonotrode

Enfin, si l'amplitude est assez faible pour qu'il n'y ait pas de cavitation, le modèle est construit de telle sorte que le fluide se comporte acoustiquement comme un fluide homogène et linéaire. C'est bien ce qui est observé sur la Figure IV.17, les deux champs ont strictement la même allure, seule la valeur de la pression diffère car les amplitudes vibratoires ne sont pas les mêmes.

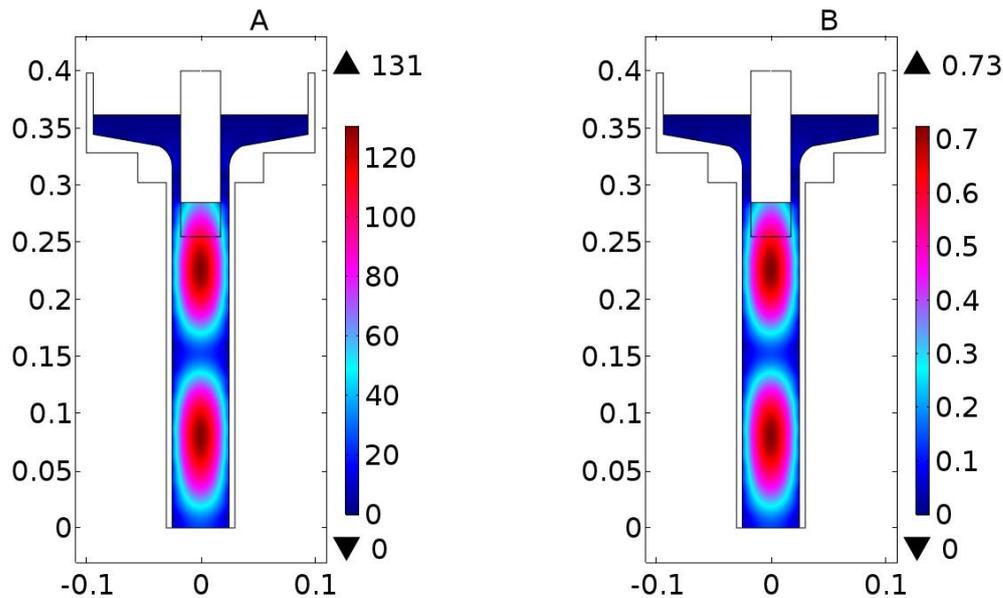


Figure IV.17 : Comparaison des champs d'amplitude de la pression acoustique : (A) Fluide homogène (vibration de 9 μm), (B) Modèle de Louisnard (vibration de 0,15 μm)

III.3. Influence du corps du réacteur

Comme il a été évoqué précédemment, cette partie vise à mettre en évidence l'influence de la nature du corps du réacteur (paroi et fond) sur le champ acoustique du liquide qu'il contient.

i) Matériau de paroi du réacteur

Cette étude compare le cas de référence du réacteur en PMMA avec celui d'un réacteur en acier et des deux cas limites de réacteur infiniment rigide ou souple. Ces paramètres ont déjà révélé leur importance dans les travaux de différents auteurs (Louisnard et al. [2009]; Yasui et al. [2007]). Dans le cas du réacteur en acier seules changent les propriétés mécaniques du solide (voir Tableau IV.4).

| Matériau | PMMA | Acier |
|-------------------------------|------|-------|
| E (GPa) | 3,2 | 200 |
| ν (-) | 0,35 | 0,30 |
| ρ (kg m^{-3}) | 1190 | 7850 |

Tableau IV.4 : Propriétés mécaniques des matériaux des réacteurs simulés

Dans les deux autres cas, le couplage acoustique / mécanique du solide du réacteur est supprimé et les conditions aux limites à l'interface liquide / réacteur sont remplacées respectivement par une frontière acoustique rigide (gradient de la pression acoustique normal à l'interface) ou une frontière acoustique libre (pression acoustique à l'interface imposée nulle). Les différents champs de pression acoustique correspondants sont présentés sur la Figure IV.18.

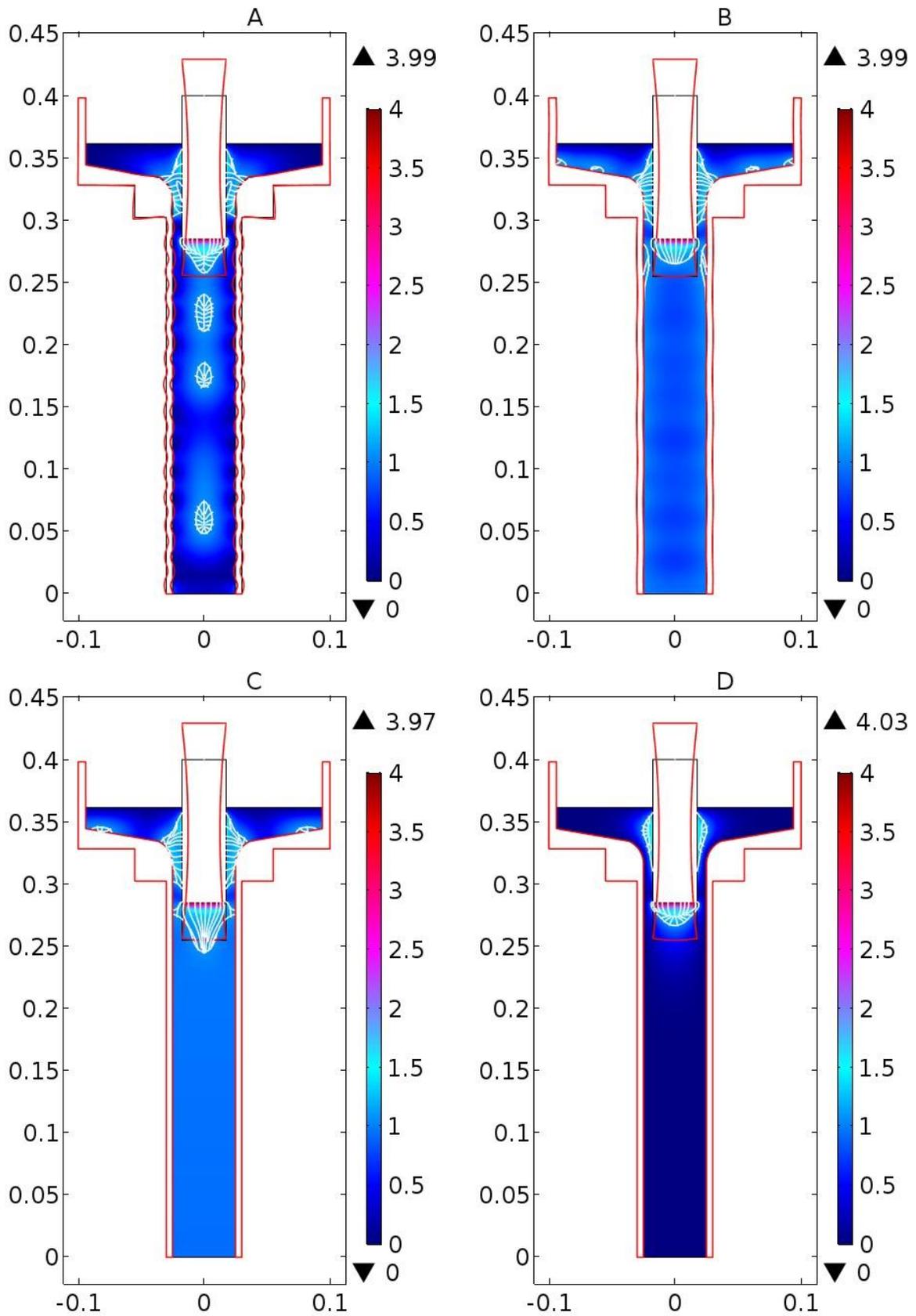


Figure IV.18 : Champs de pression acoustique (en bar), (A) Réacteur en PMMA (cas de référence), (B) Réacteur en acier, (C) Frontières rigides, (D) Frontières libres

Il apparaît de très nettes différences entre le cas de référence et celui du réacteur en acier. Il y a ainsi disparition des zones de cavitation au milieu du liquide et le champ de pression dans la colonne est beaucoup plus homogène. Le corps du réacteur en acier fait office de guide d'onde et il s'y développe très rapidement une onde plane progressive. Ce phénomène est remarquablement clair sur les animations, mais le lecteur pourra pour s'en convaincre examiner la Figure IV.19. Cette figure représente, sur l'axe du réacteur, la pression acoustique instantanée ainsi que son enveloppe (qui n'est autre que son amplitude en tout point). Lorsque cette figure est animée, la pression acoustique instantanée translate vers la droite.

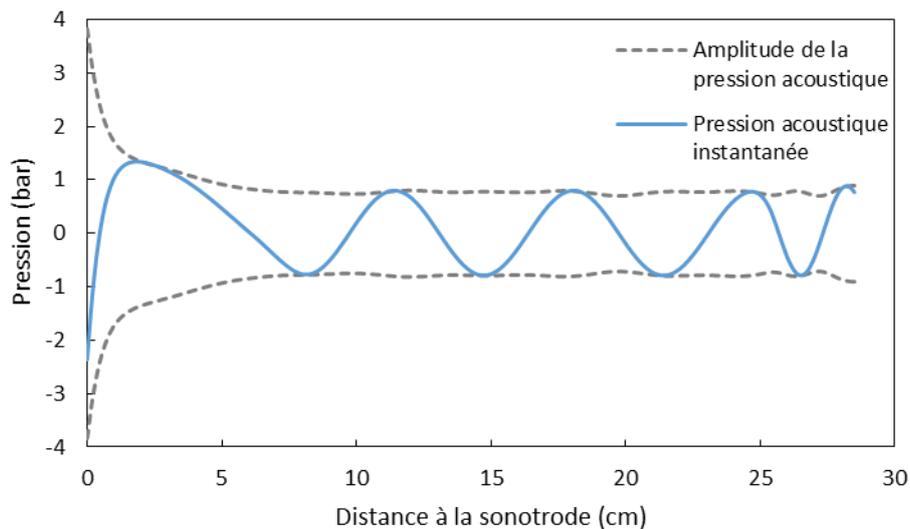


Figure IV.19 : Profil axial de pression acoustique (amplitude et instantanée) pour un réacteur en acier

Le réacteur en acier et la condition de frontière rigide donnent des résultats très similaires, ce qui est logique puisque cette condition modélise une frontière avec un milieu infiniment rigide, hypothèse applicable à l'acier en première approximation. Enfin, la condition de frontière libre entraîne un confinement extrême de l'onde au voisinage de la sonotrode. En effet, une pression acoustique nulle est imposée en paroi et l'onde ne peut se propager dans un espace aussi étroit, ainsi contraint. La Figure IV.20 permet de mieux apprécier quantitativement les différences de pression acoustique suivant le choix de modélisation du corps de réacteur.

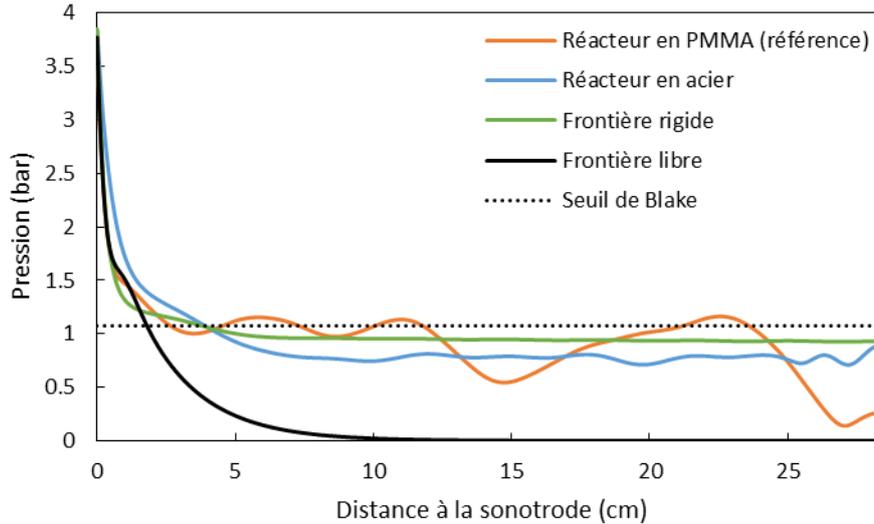


Figure IV.20 : Profils d'amplitude de la pression acoustique (sur l'axe) pour différents modèles appliqués au corps du réacteur

ii) Condition limite au fond du réacteur

Le comportement acoustique du fond du réacteur est largement inconnu. La condition limite associée a donc été variée pour déterminer à quel point elle était susceptible d'affecter le champ de pression. Pour rappel, le cas de référence impose l'impédance de l'eau. Les autres conditions testées sont la frontière rigide ou libre, déjà utilisées précédemment, et une condition limite spécifique à Comsol imposant un rayonnement d'onde plane, sensé simuler une frontière non réfléchissante en vue d'approcher un réacteur semi-infini.

La Figure IV.21 montre que la nature de cette condition limite (tout du moins parmi celles explorées) n'a pas une grande influence sur le champ de pression acoustique avant 25 cm. Les cas « impédance de l'eau » et « rayonnement d'onde plane » sont logiquement proches, car ils modélisent tous deux une onde susceptible de traverser la frontière sans discontinuité de milieu. La frontière rigide fait apparaître une nouvelle zone de cavitation contre le fond du réacteur et la pression y apparaît comme localement maximale du fait de la condition de gradient nul. La comparaison avec les profils expérimentaux ne peut pas permettre d'arrêter un choix pour deux raisons : cette conditions limite n'agit qu'à partir de 25 cm sur le profil et les mesures expérimentales s'achèvent à 25,5 cm ; de plus, l'accord entre le modèle et l'expérience n'est pas encore assez bon pour statuer sur un effet aussi fin.

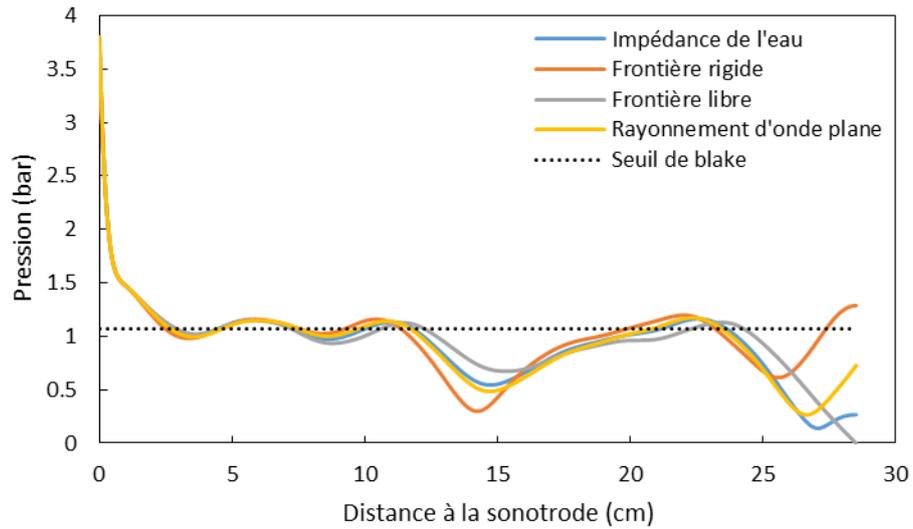


Figure IV.21 : Profils d'amplitude de la pression acoustique (sur l'axe) pour différentes conditions aux limites appliquées au fond du réacteur de référence

Cette exploration de l'influence des conditions aux limites a aussi été réalisée pour un réacteur aux parois parfaitement rigides afin de mettre en évidence les motifs d'ondes stationnaires rencontrés par de nombreux expérimentateurs. Ces ondes stationnaires se manifestent lorsque la paroi inférieure du réacteur réfléchit totalement l'onde acoustique (frontière rigide ou libre). La Figure IV.22 fait bien apparaître les franges caractéristiques de telles ondes.

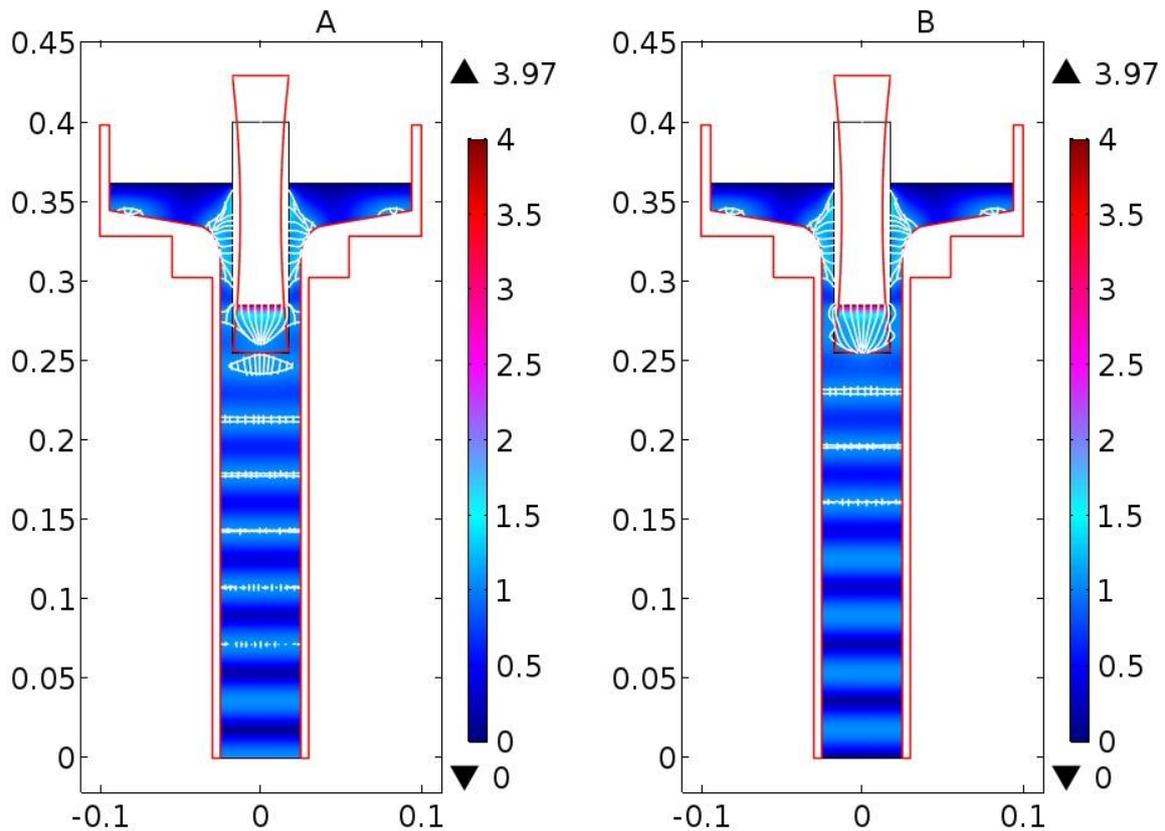


Figure IV.22 : Champs de pression acoustique (en bar) pour un réacteur aux parois parfaitement rigides, (A) Interface au fond rigide, (B) Interface au fond libre

Dans les deux cas sont visibles des ventres et nœuds de pression successifs, espacés d'une distance régulière. Les ventres les plus proches de la sonotrode comportent des zones de cavitation. Ces zones sont de plus en plus fines et finissent par s'estomper vers le fond du réacteur. La Figure IV.23 présente les mêmes résultats sous forme de profils d'amplitude sur l'axe du réacteur. Ils mettent en évidence une suppression du motif d'onde stationnaire à l'approche de la sonotrode. Ceci est dû à l'atténuation marquée de l'onde qui implique que l'onde réfléchi est d'amplitude moindre que l'onde incidente ; par conséquent, ces deux ondes ne peuvent plus s'annuler aux ventres d'amplitude opposée. Enfin, la distance séparant deux ventres d'amplitude devrait être égale à $\lambda/2$, soit $3,75 \text{ cm}$ pour une onde à 20 kHz se propageant dans de l'eau. Il se trouve que la mesure de la distance séparant les deux ventres d'amplitude les plus au fond du réacteur renvoie $3,56 \text{ cm}$. La résolution spatiale est suffisamment fine pour écarter les erreurs numériques comme explication de cet écart. Cela s'explique par le fait que la vitesse de propagation n'est pas celle du fluide homogène lorsqu'il y a cavitation. Par ailleurs, le fait que les ventres (ou les nœuds) ne coïncident pas s'explique par la nature même de la condition appliquée au fond de la colonne. Une surface rigide impose un ventre d'amplitude alors qu'une surface libre impose un nœud.

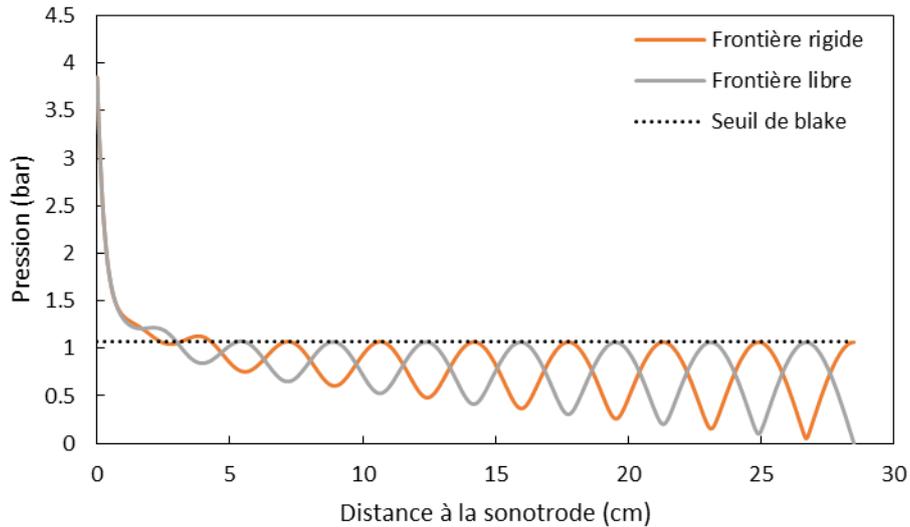


Figure IV.23 : Profils d'amplitude de la pression acoustique (sur l'axe) pour différentes conditions aux limites appliquées au fond du réacteur aux parois parfaitement rigides

III.4. Résolution 3D

Le paragraphe précédent a montré l'effet notable que peut avoir la nature du corps du réacteur sur le champ acoustique. Cependant, jusqu'alors, par soucis de temps de calcul, le système avait été modélisé en utilisant une géométrie 2D axisymétrique, donc en éliminant les bouchons. Il apparaît nécessaire de vérifier quel est leur impact. Ces bouchons brisant le caractère axisymétrique du système, il est nécessaire d'utiliser une géométrie 3D. Comme mentionné précédemment, la simulation de cette géométrie nécessite un relâchement important du maillage, ce qui peut dégrader la précision des calculs. Afin d'évaluer les artefacts éventuels qui en résultent, une première géométrie 3D sans bouchons est simulée et comparée au cas 2D axisymétrique. Le champ acoustique correspondant est présenté sur la Figure IV.24.

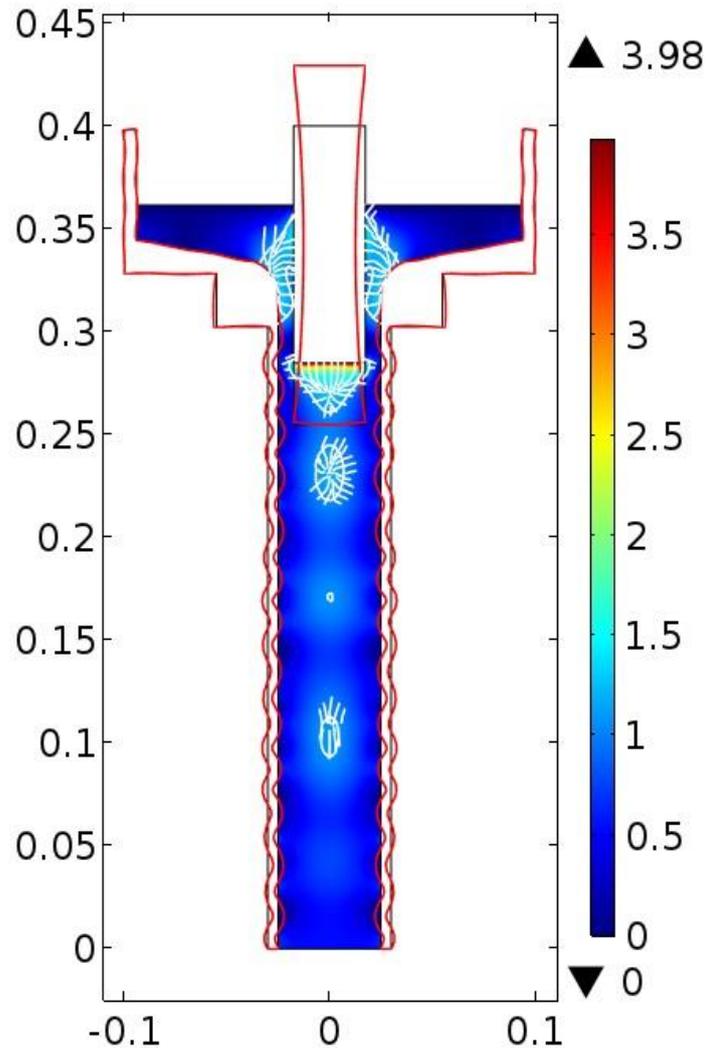


Figure IV.24 : Champ d'amplitude de la pression acoustique (en bar) et déformation du solide – géométrie 3D sans bouchons (correspondant au cas de référence), coupe dans le plan YZ – en blanc : zones de cavitation

Ce champ présente des valeurs légèrement différentes de celles obtenues avec l'équivalent 2D axisymétrique (cf. Figure IV.9). Cependant, dans les deux cas, on retrouve bien les zones de cavitation mises en évidence précédemment, avec en particulier la plus intense sous la sonotrode, puis trois îlots au sein du liquide (bien que le second soit ici quasiment inexistant) et enfin une zone située sur le côté de la sonotrode. Par ailleurs, les différences sont faibles en regard de celles obtenues lorsque les bouchons sont ajoutés, comme le montre la Figure IV.25.

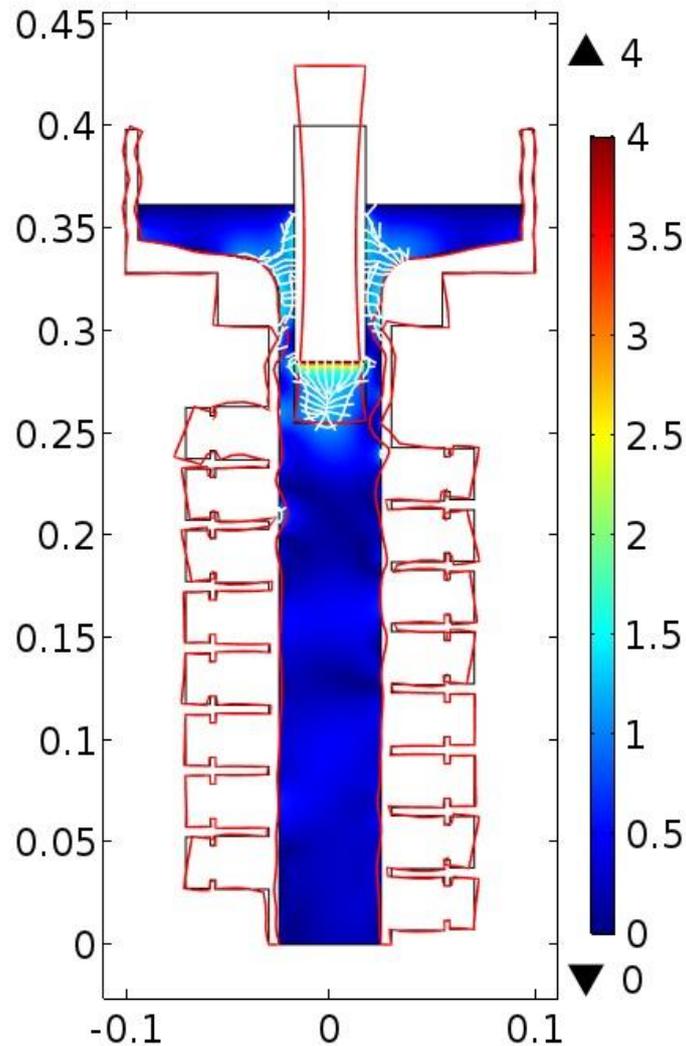


Figure IV.25 : Champ d'amplitude de la pression acoustique (en bar) et déformation du solide (magnifiée) – géométrie 3D avec bouchons (conditions du cas de référence), coupe dans le plan YZ – en blanc : zones de cavitation

Les zones de cavitation au milieu du liquide ont disparu. L'amplitude de la pression acoustique est aussi sensiblement plus faible comme le montre la Figure IV.26. Il est important de noter que dans le modèle le solide ne dissipe pas d'énergie, ces phénomènes sont le résultat d'une répartition différente de l'énergie par le réacteur. Cette partie de la géométrie a un réel impact sur le champ acoustique. Une représentation rigoureuse du système réel ne peut se passer de sa modélisation.

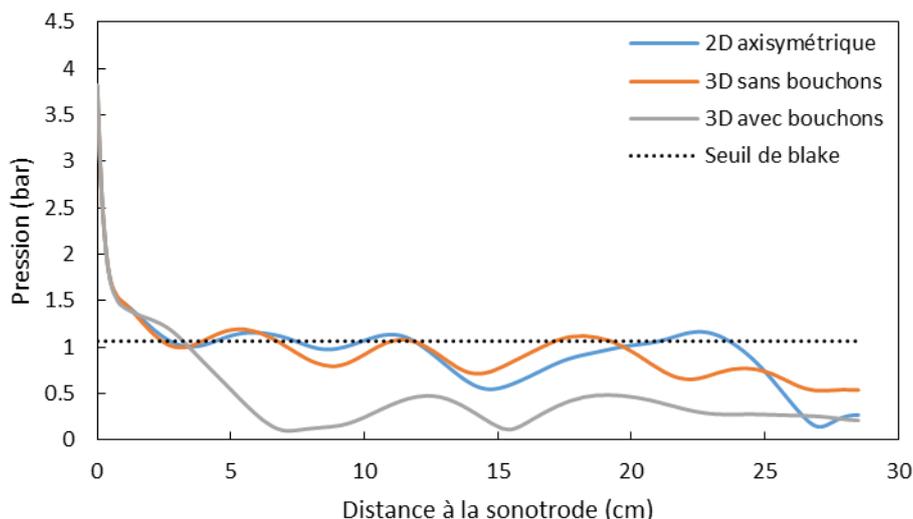


Figure IV.26 : Profils d'amplitude de la pression acoustique (sur l'axe) pour différentes géométries

Par ailleurs cette géométrie avec bouchons présente des ordres de grandeur de pression totale RMS très similaires avec les mesures expérimentales (Figure IV.27). Ceci est extrêmement encourageant vis-à-vis de la modélisation des réacteurs sonochimiques, puisqu'un tel accord entre mesure et simulation n'a jamais été observé (dans la littérature explorée). Cela confirme également l'hypothèse que les écarts obtenus précédemment étaient dus à la mauvaise description de la géométrie.

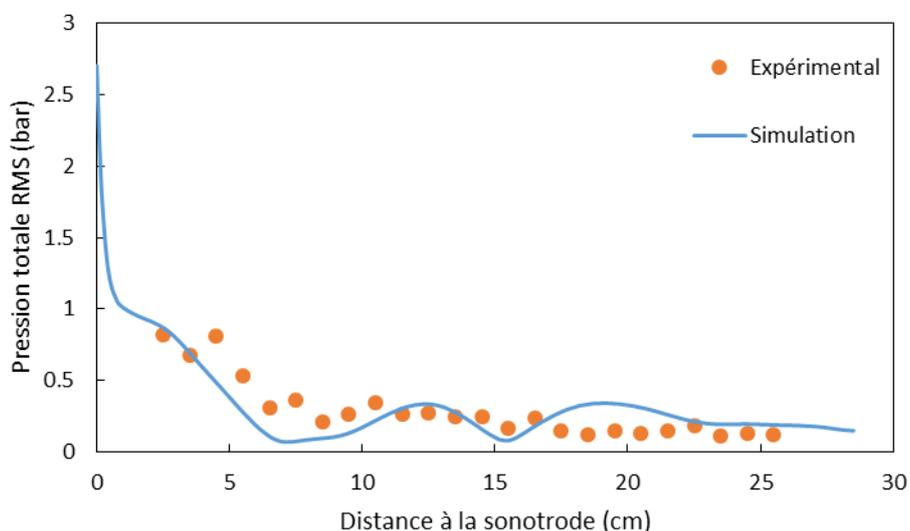


Figure IV.27 : Comparaison des profils axiaux de pression totale RMS issus de la simulation et de l'expérience – Cas de référence 3D avec bouchons

Malgré l'avantage manifeste de la résolution en 3D, la suite de ce travail ne s'intéressera qu'à la géométrie 2D axisymétrique en raison des temps de calculs trop longs pour la première.

III.5. Densité de bulles

La densité du nombre de bulles est un paramètre important du modèle puisqu'il intervient dans le carré du nombre d'onde pour les zones de pression au-dessus du seuil de Blake. Cette partie vise à mieux appréhender l'influence de ce paramètre, dont la valeur a été ici variée entre 10 et 300 mm⁻³ (contre 50 mm⁻³ pour le cas de référence).

L'examen des champs acoustiques (Figure IV.28) révèle que la densité de bulles n'a en fait pas d'effet majeur sur la forme du champ (les différences de couleurs sont ici essentiellement dues à la variation de la valeur maximale de la pression modifiant l'étendue d'échelle).

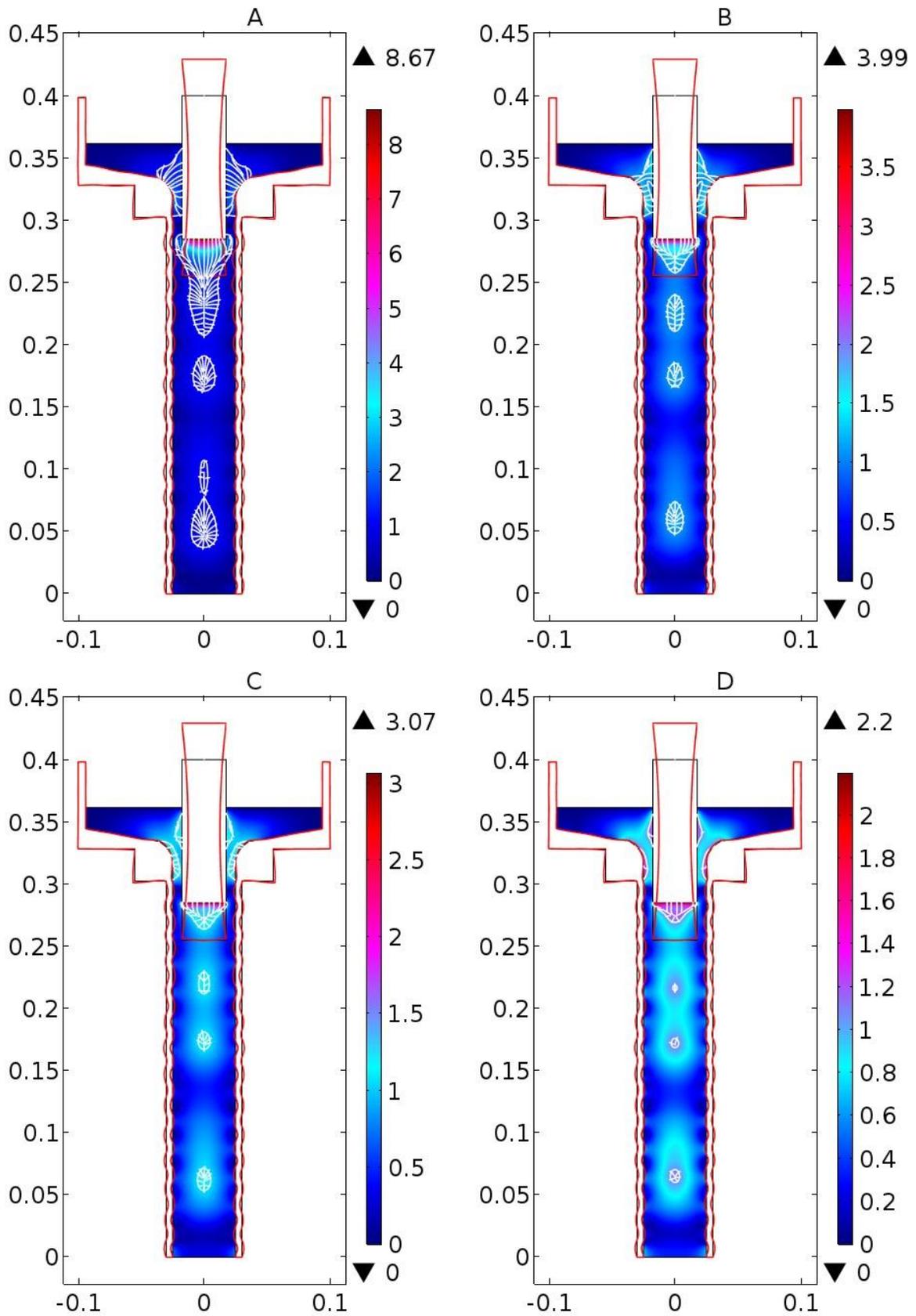


Figure IV.28 : Champs de pression acoustique (en bar), influence de la densité du nombre de bulles, (A) 10 mm⁻³, (B) 50 mm⁻³ (cas de référence), (C) 100 mm⁻³, (D) 300 mm⁻³ – Amplitude vibratoire de la sonotrode = 9 μm

Cette densité de bulles semble agir essentiellement sur le volume des zones de cavitation, qui diminue lorsque le nombre de bulles augmente. En effet, plus les bulles se densifient, plus l'atténuation est importante ; ainsi la pression acoustique décline plus rapidement, réduisant l'étendue de la zone où elle est supérieure au seuil de Blake.

La Figure IV.29 montre ainsi des profils axiaux d'amplitude de pression très voisins pour les différentes valeurs de densité de bulles, excepté au voisinage proche de la sonotrode. Pour les mêmes raisons que précédemment, un plus grand nombre de bulles implique une pression plus faible au niveau de la sonde.

Ces deux effets - sur le volume cavitant et la valeur de pression maximale - sont résumés sur la Figure IV.30, qui met aussi en évidence leur réduction à mesure que la densité de bulles augmente.

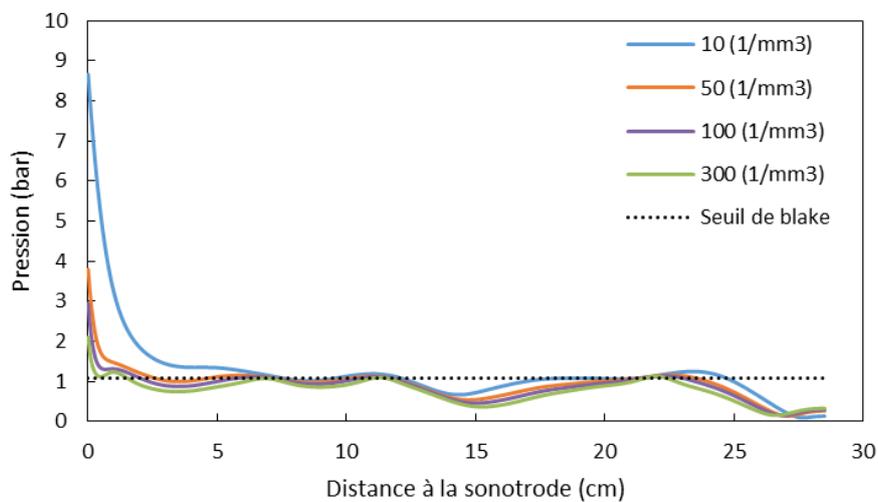


Figure IV.29 : Profils d'amplitude de la pression acoustique (sur l'axe) pour différentes densités de bulles

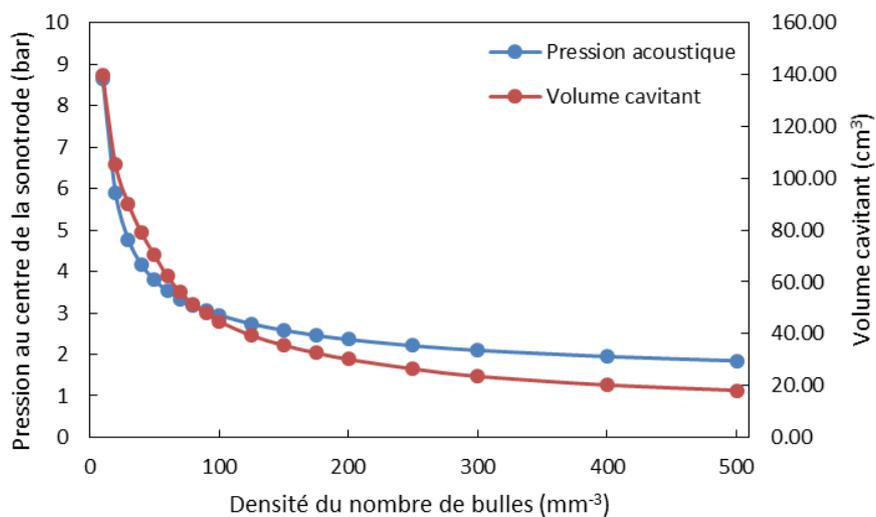


Figure IV.30 : Influence de la densité du nombre de bulles sur la pression acoustique au centre de la face inférieure de la sonotrode et sur le volume cavitant

III.6. Streaming

La résolution de l'écoulement de liquide dans le réacteur peut apporter des éléments de réponse supplémentaires pour interpréter les résultats obtenus expérimentalement en présence d'écoulement forcé. À ce stade, il faut garder à l'esprit qu'il n'existe pas dans le modèle utilisé d'effet de l'écoulement sur l'acoustique. Cela implique que les champs acoustiques calculés avec et sans écoulement forcé sont strictement les mêmes. Cependant en comparant les champs de vitesse du fluide avec et sans écoulement forcé et en réalisant un bilan de forces sur une bulle, il est possible de prédire si la circulation ascendante de liquide est susceptible d'avoir un effet significatif sur la répartition des bulles dans le réacteur.

La Figure IV.31 présente les écoulements obtenus avec prise en compte du streaming acoustique pour les quatre vitesses de fluide imposées en entrée lors des essais expérimentaux.

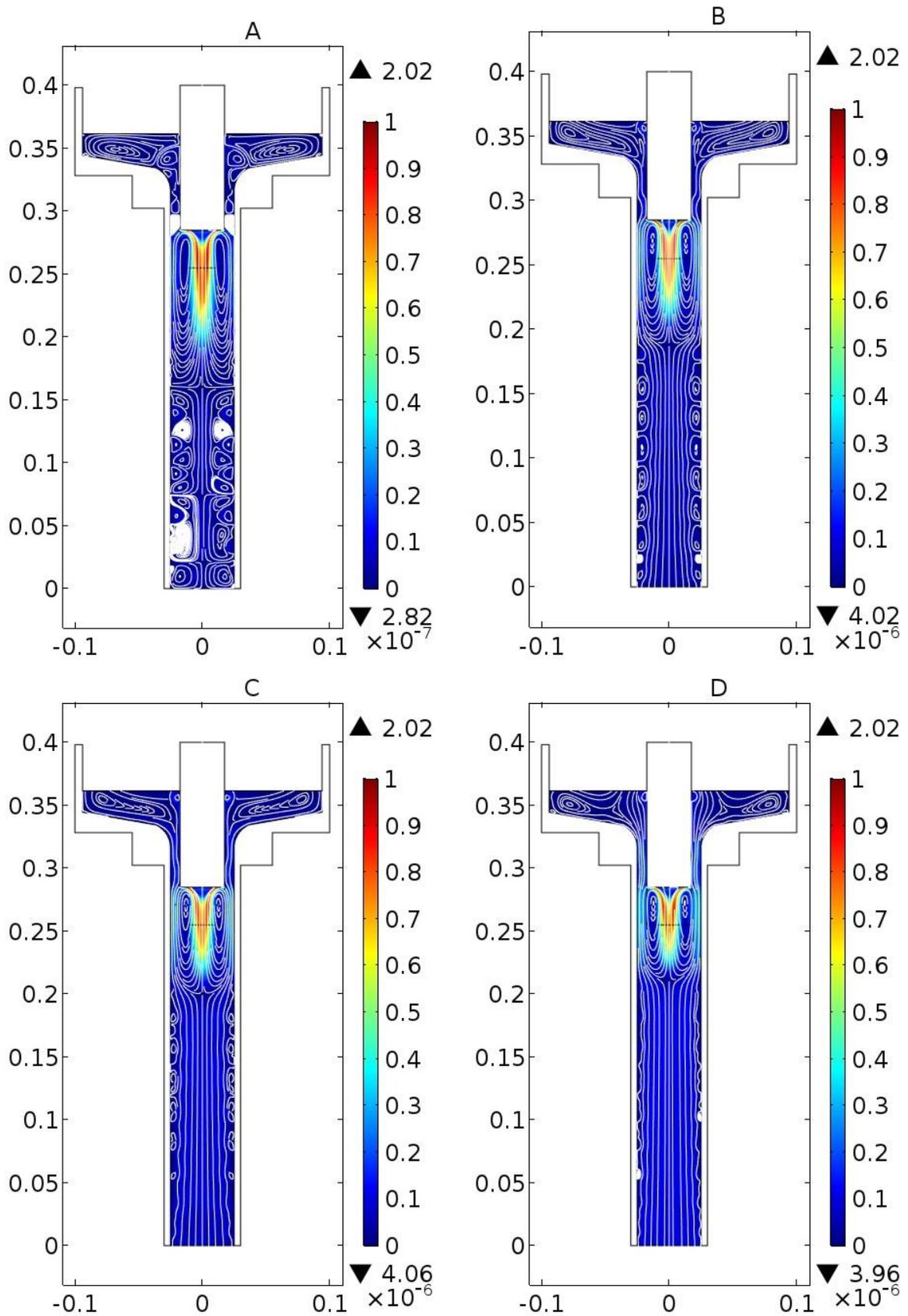


Figure IV.31 : Champs de vitesse du liquide (m/s) et lignes de courant associées pour différentes vitesses en entrée appliquées au cas de référence, (A) sans écoulement forcé, (B) 3,8 cm/s, (C) 6,1 cm/s, (D) 9,1 cm/s

Le premier point à remarquer est l'écart énorme existant entre les vitesses imposées (jusqu'à une dizaine de $cm.s^{-1}$) et les vitesses au sein de la structure formée par le streaming acoustique (de l'ordre du $m.s^{-1}$). Il est difficilement imaginable qu'un écoulement forcé si faible puisse influencer significativement de telles structures. L'effet le plus visible de l'imposition d'un écoulement en entrée est la suppression naturelle des cellules de convections présentes dans le cas sans écoulement forcé. L'examen approfondi des champs de vitesse révèle que la forme en flamme produite par le streaming acoustique est peu affectée par l'écoulement ascendant, elle est seulement raccourcie. La Figure IV.32 vient confirmer ces observations.

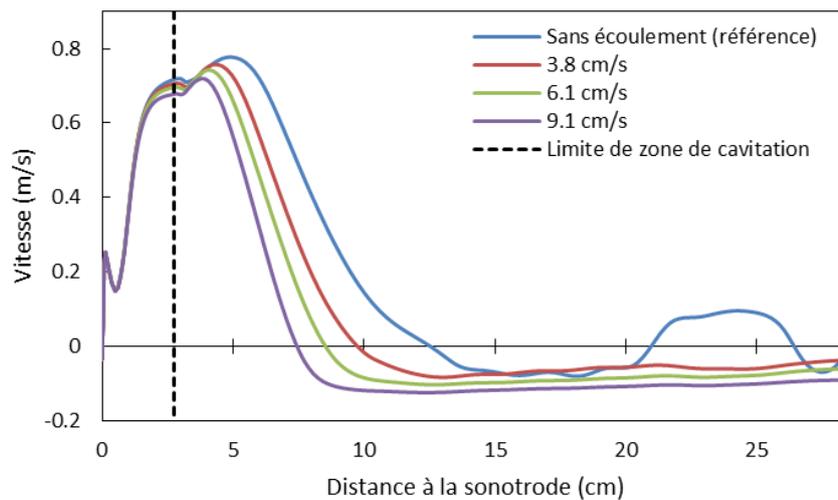


Figure IV.32 : Profils de vitesse de l'écoulement (sur l'axe et orientée vers le fond du réacteur) en fonction du forçage de l'écoulement

Le recul du point d'arrêt vient avec le forçage de l'écoulement vient confirmer le raccourcissement de la structure de streaming. Cependant la zone correspondant à la cavitation sous la sonotrode est très peu affectée par la présence de cet écoulement forcé.

La zone la plus intense de cavitation coïncidant en partie avec la zone de streaming, la question se pose de savoir si l'écoulement forcé est susceptible de chasser les bulles comme supposé dans le chapitre précédent pour expliquer la réduction de l'écrantage acoustique (amplitudes de la fondamentale plus élevées) et du bruit à large bande en présence d'écoulement.

A l'aide de la simulation, il est possible de tester quantitativement cette hypothèse en écrivant un bilan de forces sur les bulles de cavitation afin de déterminer leurs trajectoires.

Ce bilan, négligeant l'inertie de la bulle et moyenné sur un cycle acoustique, a la forme suivante (Louisnard [2018]) :

$$12\pi\langle R \rangle \mu_l (\mathbf{v}_\infty - \mathbf{u}_m) = \langle -V \mathbf{grad} p \rangle \quad (IV.45)$$

Cette égalité fait intervenir à gauche le terme correspondant à la traînée de la bulle (de rayon $R(t)$ et volume $V(t)$) se déplaçant à une vitesse \mathbf{v}_∞ dans un écoulement à \mathbf{u}_m , et à droite un terme de force moyennée dépendant du gradient de la pression acoustique

instantanée, considéré comme homogène à l'échelle de la bulle (de taille très inférieure à la longueur d'onde). Cette force, appelée force de Bjerknes, correspond donc à une force d'Archimède généralisée et Louisnard [2012b] détaille son calcul dans son travail. Elle entraîne les bulles vers les nœuds ou les ventres de pression selon que leur rayon est supérieur ou inférieur au rayon de résonance à la fréquence imposée.

A partir des champs de pression acoustique et de vitesse de fluide, il est ainsi possible de calculer la vitesse des bulles de cavitation dans chacune des zones où elles sont susceptibles d'exister.

La Figure IV.33 présente leurs trajectoires dans la zone proche de la sonotrode pour le cas de référence. Il est clair que l'écoulement imposé, du moins dans la gamme de vitesses étudiée expérimentalement, ne montre aucun impact sur la trajectoire des bulles à cet endroit. La précédente hypothèse selon laquelle les bulles de cavitation pourraient être chassées par l'écoulement ascendant n'est donc pas validée par le calcul.

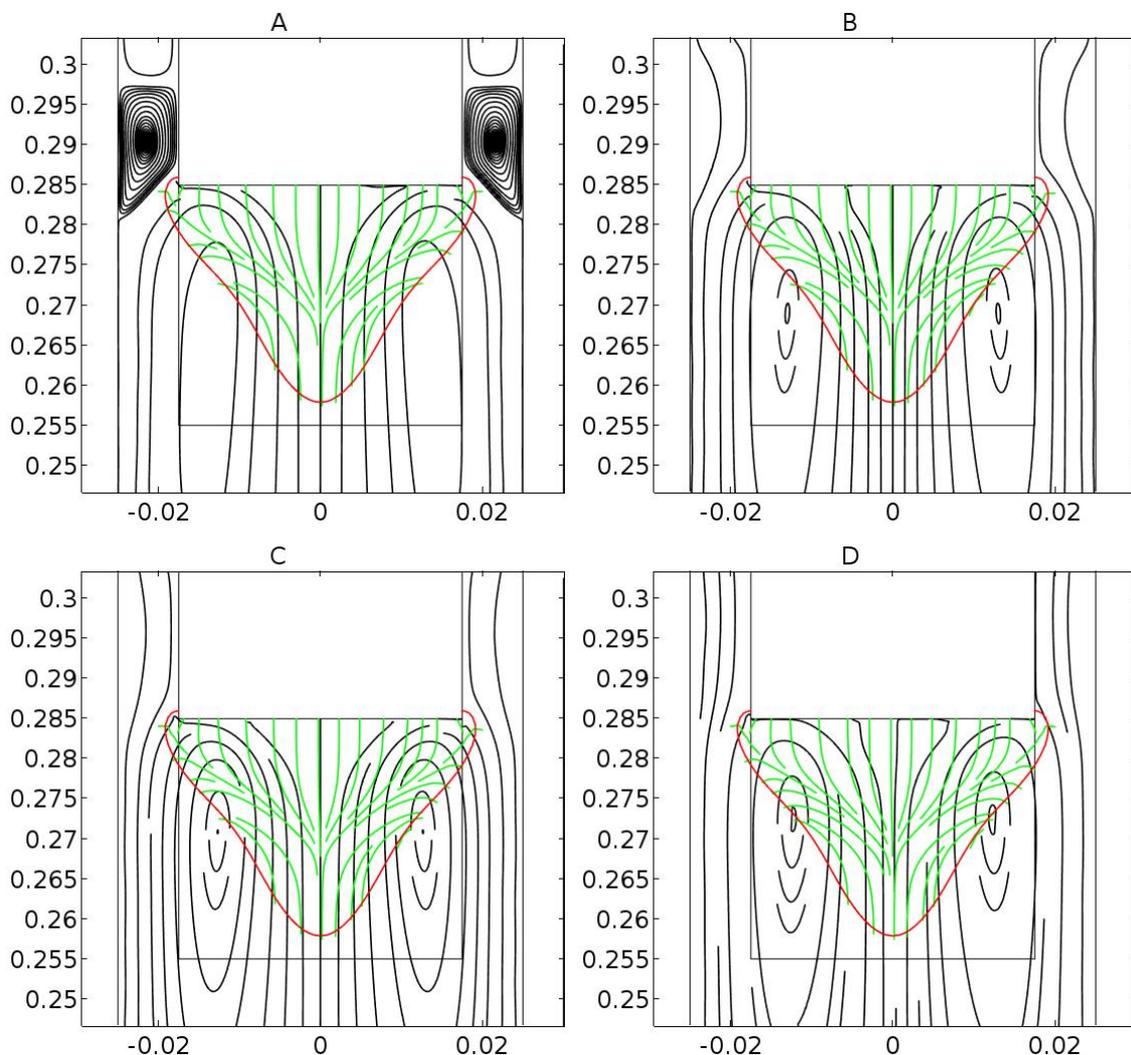


Figure IV.33 : Trajectoire des bulles de cavitation pour différentes vitesses en entrée appliquées au cas de référence – vert : trajectoire des bulles – rouge : limite du seuil de Blake – noir : lignes de courant de l'écoulement, (A) sans écoulement forcé, (B) 3,8 cm/s, (C) 6,1 cm/s, (D) 9,1 cm/s

IV. Conclusion

Dans ce chapitre ont été présentées et analysées les simulations du réacteur ultrasonore d'étude par un modèle décrivant la dissipation de l'énergie acoustique par les bulles de cavitation, et le couplage entre le champ acoustique et les déformations des éléments solides en contact avec le fluide (sonotrode et parois du réacteur). Ce modèle a ainsi permis de prédire le champ de pression et les zones de cavitation pour différentes configurations.

Les résultats de simulation mettent en évidence l'intense dissipation d'énergie ayant lieu dans les zones cavitantes. Ils rendent compte des ordres de grandeurs obtenus par l'expérience à condition de modéliser la géométrie complète et de considérer la valeur RMS de l'ensemble du signal acoustique. Ce point constitue une avancée importante dans la simulation des réacteurs sonochimiques.

Différents paramètres du modèle ont été interrogés - géométrie de colonne, représentation acoustique du distributeur de fond et densité du nombre de bulles dans les zones cavitantes. Ces calculs ont montré un effet particulièrement significatif de la présence des bouchons répartis le long de la colonne qui conduit à une atténuation plus marquée de l'onde. La comparaison au cas d'un réacteur en acier montre par ailleurs que le profil de pression du cas 3D le plus complet ne résulte pas d'une simple rigidification des parois du réacteur. La densité de bulles n'a par contre pas d'influence majeure dans la zone explorée par les mesures (à partir de 2,5 cm sous la sonotrode). Son effet à proximité de la sonde tend à s'estomper pour des valeurs supérieures, en ramenant rapidement la pression acoustique à des niveaux où l'atténuation est bien moindre. L'influence des conditions limites au fond du réacteur reste aussi assez mineure pour le cas du réacteur en PMMA. Il est d'ailleurs intéressant de noter la diversité d'allures que revêt le champ acoustique prédit selon la nature du solide en paroi et en fond de réacteur : onde stationnaire ou onde plane progressive suivant le caractère réfléchissant ou non de la condition limite au fond du réacteur lorsque ses parois sont en acier, ou encore absence de motif particulier pour le réacteur en PMMA. Ainsi, une préconisation pour de futurs travaux expérimentaux destinés à être comparés avec le modèle acoustique serait d'abord de réduire au maximum la complexité de la géométrie d'étude pour pouvoir découpler les phénomènes.

Un autre paramètre qui resterait à étudier est l'effet de la taille de bulles, voire de sa distribution, qui affecte les termes de dissipation acoustique. Ceci constitue une première perspective à ce travail de simulation, sachant qu'une représentation plus réaliste nécessiterait peut-être de prendre en compte les phénomènes de fragmentation, dissolution et coalescence dans les zones les plus denses (la description de leur nucléation restant encore probablement hors de portée). Ceci permettrait peut-être de corriger la réponse du modèle à une puissance d'émission plus élevée afin de retrouver le comportement observé expérimentalement. Il pourrait être aussi intéressant de tenir

compte de l'effet de la présence éventuelle de bulles hors des zones de cavitation inertielle en utilisant un modèle de dissipation linéaire.

Enfin le bilan de forces appliquées aux bulles questionne fortement l'hypothèse selon laquelle l'écoulement ascendant imposé pourrait les entraîner hors du réacteur (ou de la zone de mesure). Son effet observé sur l'amplitude de la fondamentale et le bruit à large bande (signature de la cavitation inertielle) reste alors encore à élucider.

On pourra remarquer que ce chapitre n'a pas traité de l'effet des billes en suspension. En effet les modèles à disposition, décrits dans le chapitre précédent, prédisent des coefficients d'atténuation de l'ordre de $10^{-3} - 10^{-2} m^{-1}$ pour les rétentions solides étudiées. En comparaison, le calcul de la partie imaginaire du nombre d'onde du modèle utilisé dans ce chapitre donne un coefficient d'atténuation de l'ordre de $100 m^{-1}$ dans les zones de cavitation. La prise en compte du solide par les modèles classiques aurait donc un effet négligeable en comparaison. Une bonne description de son effet demanderait de développer des modèles spécifiques traduisant probablement l'interaction des particules avec les bulles.

Après avoir comparé les cartographies acoustiques expérimentales aux simulations numériques menées sous COMSOL Multiphysics®, le chapitre suivant vise à corréler l'intensification du transfert de matière local (mesuré par méthode électrochimique) à la puissance des composantes du spectre acoustique, notamment à l'intensité de cavitation.

Chapitre V : Cartographie du coefficient de transfert de matière par méthode électrochimique

(1)

Le transfert liquide-solide est une étape clé de nombreux procédés mettant en œuvre ces deux phases (adsorption, lixiviation, réactions catalytiques...) et son intensification revêt donc un intérêt tout particulier. Ce chapitre s'intéresse ainsi à mettre en évidence l'effet des ultrasons de puissance sur ce phénomène.

La méthodologie proposée est de caractériser localement le coefficient de transfert dans des conditions identiques et de manière similaire à ce qui a été fait pour la pression acoustique dans le chapitre III. L'objectif final est donc de croiser les deux cartographies obtenues afin de dégager des corrélations possibles entre elles.

I. Préliminaires bibliographiques

Avant de rentrer dans le cœur de l'étude, une synthèse bibliographique est proposée qui vise d'abord à faire un rapide tour d'horizon des méthodes existantes pour la mesure du coefficient de transfert liquide-solide. Puis, parmi les méthodes décrites, celle sélectionnée est présentée plus en détail. Enfin, un état de l'art sur le transfert de matière sous ultrasons est réalisé.

I.1. Méthodes de mesure du transfert de matière liquide-solide

Cette sous-partie est inspirée de l'ouvrage de Doraiswamy et Sharma [1984].

i) Méthodes globales

Dissolution de solide

Une technique très répandue consiste à suivre la dissolution d'une espèce solide dans une solution (Barker et Treybal [1960]; Lemay et al. [1975]; Zanwar et Pangarkar [1988]). Cette technique compare la concentration de l'espèce dissoute à la sortie du réacteur en régime permanent à la concentration à saturation. Pour obtenir le coefficient de transfert, il est nécessaire de disposer d'un modèle décrivant bien la distribution des temps de séjour dans le réacteur (réacteur parfaitement agité, écoulement piston, écoulement piston-dispersion...). Il est également recommandé d'utiliser un solide suffisamment peu soluble de manière à ce que la taille des particules ne varie pas sensiblement durant la mesure. Cela permet de considérer l'aire spécifique comme constante. La plupart des auteurs utilisent des particules d'acide benzoïque à cet effet. La mesure de concentration repose le plus souvent sur des méthodes optiques (spectrophotométrie), ce qui autorise une analyse en ligne si besoin.

L'avantage de cette technique réside dans sa relative facilité de mise en œuvre : n'importe quel réacteur destiné à être le siège d'une réaction entre un liquide et un solide peut être caractérisé de cette manière. Pour peu que les particules solubles aient la même taille et forme que le solide final et que le réacteur fonctionne sous les mêmes conditions opératoires, la caractérisation réalisée par cette technique permettra d'évaluer les performances de transfert du réacteur.

En revanche cette mesure n'est pas locale, elle donne un coefficient de transfert relatif au solide dans son ensemble. De plus, sous ultrasons les particules sont susceptibles de se

fragmenter, augmentant la surface d'échange et rendant donc l'interprétation des mesures plus complexe.

Echange d'ions

Une technique de mesure très analogue à la précédente repose sur des résines échangeuses d'ions (Selke et al. [1956]). Le solide soluble est remplacé par ces résines qui, plongées dans une solution électrolytique, vont échanger une partie de leurs ions (anions ou cations) avec ceux de même charge présents dans la solution. Le suivi de concentration peut s'effectuer sur l'espèce relâchée par la résine, mais aussi sur l'espèce captée en considérant la différence entre l'entrée et la sortie. La technique peut présenter des difficultés théoriques supplémentaires si les ions échangés présentent des coefficients de diffusion très différents. En effet, dans ce cas-là un champ électrique se développe, qui doit être pris en compte dans la description du transfert de ces espèces.

Cette mesure présente en outre les mêmes limitations que la dissolution : mesure globale et éventuel problème de tenue mécanique du solide aux ultrasons.

Réaction chimique

Enfin, il est possible de mesurer les performances globales de transfert de matière en introduisant un solide réagissant avec le liquide et en dosant un des produits ou un des réactifs. Par exemple, Sykes et Gomezplata [1967] proposent d'étudier la réaction de particules de cuivre plaquées de cadmium avec une solution d'iode, et Hirose et al. [1974] utilisent des billes de cuivre et une solution aqueuse de dichromate de potassium et d'acide sulfurique afin de suivre la réaction entre le dichromate et le cuivre issu de la dissolution acide des billes.

Encore une fois, cette méthode ne renvoie qu'une valeur moyenne et nécessite de plus de se placer dans des conditions hydrodynamiques où le système réactionnel est limité par le transfert de matière et non par la cinétique intrinsèque de la réaction.

ii) Méthodes locales

La méthode de mesure locale la plus connue est la méthode électrochimique qui consiste à placer dans le réacteur une électrode le plus souvent représentative (taille, forme) des particules solides qu'il renferme, en se mettant comme précédemment dans des conditions où la réaction électrochimique est très rapide devant le transfert.

Au vu de l'objectif de la thèse, c'est cette méthode qui a donc été sélectionnée et dont le principe est détaillé ci-après.

I.2. Méthode électrochimique pour la mesure du transfert de matière liquide-solide

Dans un liquide, le transfert de matière peut résulter d'une combinaison de plusieurs phénomènes physiques : convection, diffusion moléculaire et, si l'espèce considérée est chargée électriquement, migration sous l'effet d'un champ électrique. Lors d'une réaction électrochimique à la surface d'une électrode il y a échange d'électrons entre les espèces électro-actives contenues dans la solution et le métal conducteur. Le nombre d'électrons échangés, obtenu par mesure de l'intensité électrique, est directement lié, via l'équation de la réaction, au nombre de molécules réagissant à la surface de l'électrode (voir équation (V.1) dans le cas d'une réduction). Ceci fait de cette méthode un bon candidat pour l'étude du transfert de matière liquide-solide, car elle permet de quantifier les molécules transférées jusqu'à la surface de l'électrode.



Une réaction électrochimique nécessite deux étapes : le transfert de l'espèce réactive jusqu'à l'électrode, et l'échange d'électrons à la surface, dicté par le potentiel de l'électrode. La vitesse de ce système sera imposée par la plus lente de ces deux étapes. L'objectif étant de quantifier le transfert de matière, il est important de fixer des conditions dans lesquelles l'échange à l'interface liquide/électrode est rapide devant le transfert de matière vers l'électrode. Ainsi, la grandeur mesurable, l'intensité électrique, ne dépendra alors que de la vitesse de transfert. Un tel cas est qualifié de régime de diffusion. Ce régime est atteint lorsque la courbe intensité-potentiel du système présente un palier. En effet, si une modification du potentiel d'électrode (et donc de la vitesse d'échange des électrons à la surface) n'entraîne pas d'effet sur l'intensité électrique, cela signifie que la vitesse de la réaction est limitée par l'étape de transfert.

Dans ces conditions, la concentration du réactif à la surface de l'électrode est nulle. La concentration étant homogène loin de l'électrode, le gradient résultant va donc être le moteur du transfert du réactif vers l'électrode. Après la fermeture du circuit électrique, un gradient très raide de concentration s'établit ainsi immédiatement au voisinage de l'électrode. Le flux de transfert résultant va peu à peu appauvrir en réactif la zone environnant l'électrode conduisant à un équilibre dépendant des conditions hydrodynamiques du système, le fluide environnant étant renouvelé en réactif par l'écoulement. Ce profil de concentration à l'équilibre est associé à un courant limite qui, mesuré, donnera des informations sur les conditions hydrodynamiques et la vitesse de transfert. Une représentation de l'évolution temporelle du profil de concentration autour de l'électrode, ainsi que du courant la traversant (appelée chrono-ampérométrie) est donnée Figure V.1.

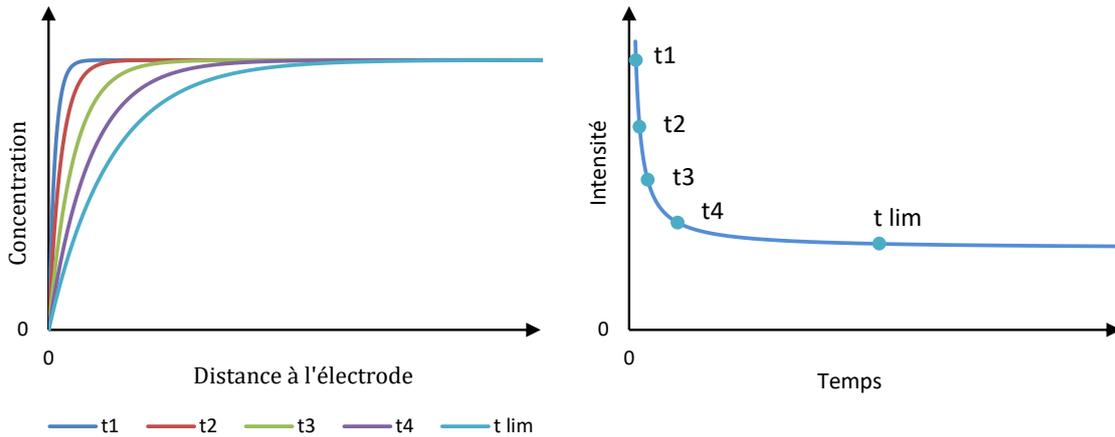


Figure V.1 : Evolution schématique du profil de concentration en réactif au cours du temps et chrono-ampérométrie associée

La Figure V.2 schématise le profil de concentration limite en faisant apparaître une zone d'évolution linéaire de la concentration d'épaisseur δ . Dans cette zone, appelée couche de diffusion ou couche de Nernst, le transfert ne s'effectue que par diffusion et, éventuellement par migration. Dans le cas présent, l'objectif étant de quantifier le transfert de matière par diffusion, il est donc nécessaire de limiter la migration du réactif due à la distribution de potentiel électrostatique existant dans la solution. Pour limiter cet effet qui induirait une contribution supplémentaire au transfert de matière, l'utilisation d'un électrolyte support - en concentration bien plus élevée que celle du réactif - est nécessaire. Son rôle est d'assurer la majeure partie de la migration des espèces chargées.

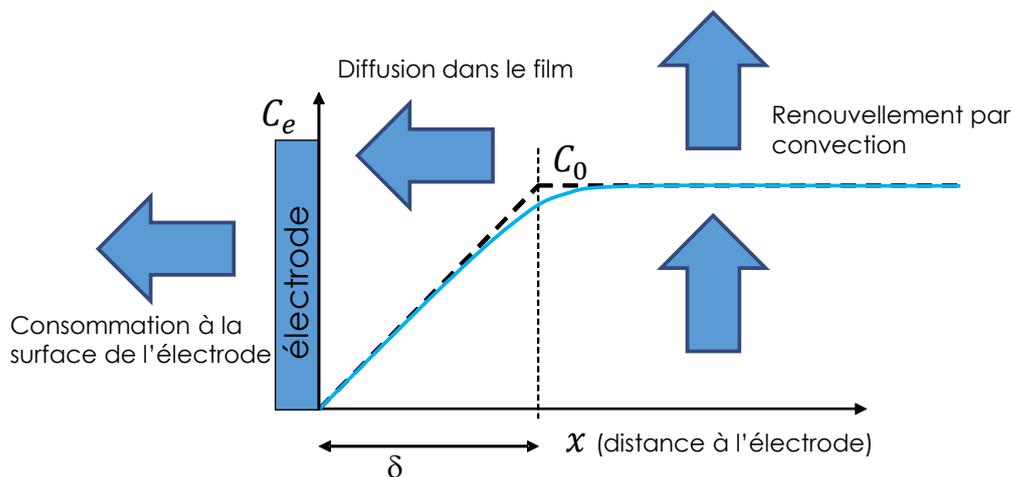


Figure V.2 : Schématisation du profil limite et de la couche limite associée, modèle de Nernst en pointillés

Considérons l'équation électrochimique suivante (équation (V.2)) :



n représente le nombre d'électrons mis en jeu lors de la réaction. Il est positif dans le cas d'une réduction et négatif lors d'une oxydation. Le flux de l'espèce A (N_A) dans la couche limite δ se faisant par diffusion uniquement, sa concentration obéit à un profil linéaire à l'état stationnaire. Ce flux exprimé par la loi de Fick s'écrit alors selon l'équation suivante :

$$\|N_A\| = \|-D_A \mathbf{grad}(C_A)\| = \left\| -D_A \frac{C_0 - C_e}{\delta} \right\| = D_A \frac{C_0}{\delta} \quad (\text{V.3})$$

où D_A , C_0 et C_e désignent respectivement le coefficient de diffusion de l'espèce A dans le milieu ($m^2 \cdot s^{-1}$), sa concentration dans la solution et sa concentration à la surface de l'électrode ($mol \cdot m^{-3}$) qui est donc nulle, comme indiqué précédemment. Par ailleurs, l'intensité électrique limite traversant la surface de l'électrode peut s'écrire selon l'équation ci-dessous :

$$I_{lim} = nFS_e \|N_A\| \quad (\text{V.4})$$

F étant la constante de Faraday ($C \cdot mol^{-1}$) et S_e la surface de l'électrode (m^{-2}). La combinaison des équations (V.3) et (V.4), ainsi que de la définition du coefficient de transfert k_d ($m \cdot s^{-1}$) par l'équation (V.5) conduisent à l'équation (V.6), qui exprime ce dernier en fonction de paramètres connus ou mesurables.

$$k_d = \frac{D_A}{\delta} \quad (\text{V.5})$$

$$k_d = \frac{I_{lim}}{nFC_0S_e} \quad (\text{V.6})$$

Cette méthode d'analyse classique a déjà été mise en œuvre au Laboratoire de Génie Chimique et notamment lors de deux thèses en rapport avec la sonochimie (Contamine [1993]; Faïd [1994]), dont les résultats sont décrits ci-après. Les inconvénients de cette méthode dans le contexte d'un milieu soniqué sont donc bien connus : les ultrasons peuvent influencer sur la qualité de la mesure en dégradant la solution (par effet sonochimique) ou en modifiant (voire endommageant) la surface de l'électrode de travail sous l'effet de la cavitation acoustique. Il est donc nécessaire d'effectuer un suivi de la concentration des espèces actives en solution et de l'état de surface de l'électrode.

I.3. Transfert de matière liquide–solide sous ultrasons

i) Etudes expérimentales

Les ultrasons de puissance, via leur effet sur l'hydrodynamique du système où ils sont émis, sont susceptibles d'améliorer le transfert de matière, selon plusieurs mécanismes. L'écoulement acoustique est source de macro-mélange, cet effet convectif réduisant l'épaisseur de la couche de gradient massique. La cavitation acoustique est elle aussi source de mélange, mais à échelle microscopique. Au voisinage d'une paroi solide les bulles de cavitation s'effondrent de manière asymétrique, forçant un micro-jet de fluide

vers la paroi ce qui, très localement, accroît de façon considérable le transfert de matière. Ce phénomène a une influence mesurable à l'échelle macroscopique par effet intégral. Il conduit aussi à une réactivation continue de l'électrode (dépassivation).

La littérature concernant l'amélioration du transfert de matière liquide-solide par les ultrasons est assez abondante.

On peut citer tout d'abord des études quantifiant de manière globale ce transfert. Les travaux de Zanwar et Pangarkar [1988] étudient un lit fixe liquide-solide soniqué. Le coefficient de transfert k_d est mesuré par la dissolution de billes d'acide benzoïque qui constituent le lit en supposant un écoulement piston. Les auteurs montrent que sous une émission ultrasonore de 18 kHz un accroissement de la puissance émise améliore le coefficient de transfert global. Ils notent également un effet positif de l'augmentation de la taille des billes (entre 3 et 6 mm), au contraire de ce qui est classiquement observé en condition silencieuse. Ce phénomène est attribué à une dissipation des ultrasons plus importante dans le cas de petites particules. Par ailleurs, les auteurs remarquent une chute du coefficient de transfert en augmentant la hauteur du lit, ce qui laisse à penser que la zone d'efficacité des ultrasons se situe dans les premiers centimètres au voisinage de l'émetteur. Ce constat met en évidence l'intérêt d'une mesure plus locale du transfert, pour évaluer plus précisément l'effet de l'atténuation des ultrasons. Par la suite, Krishna Sandilya et al. (Krishna Sandilya [2011]; Krishna Sandilya et Kannan [2012]) ont réalisé le même type de mesure en s'intéressant plus particulièrement à la fragmentation des particules par la cavitation. Ils réalisent un suivi de la surface spécifique du lit au cours du temps en conditions de transfert et en l'absence de transfert (solution pré-saturée). Cela permet de découpler les effets de l'accroissement de la surface spécifique et de la vitesse intrinsèque de transfert (donnée par k_d) sur le transfert volumétrique global. Ainsi ils prouvent que l'accroissement du transfert global par les ultrasons n'est pas seulement dû à la fragmentation des particules, mais aussi à l'augmentation de k_d .

Un travail important a aussi été réalisé sur la base de mesures locales, utilisant la voie électrochimique retenue dans ce travail. Le Tableau V.1 fait la synthèse des conditions expérimentales de ces travaux.

*Se référer à la Figure V.3 pour les configurations « faced-on » et « side-on »

| <i>Auteurs</i> | <i>Electrode</i> | <i>Diamètre d'électrode (mm)</i> | <i>Configuration*</i> | <i>Fréquence (kHz)</i> | <i>Intensité ($W\ cm^{-2}$)</i> | <i>Distance sonotrode-électrode (cm)</i> |
|--|--------------------------------------|----------------------------------|---|------------------------|--|--|
| <i>Contamine et al. [1994]</i> | Sphère en or | 3 | Cup-horn et sonotrode | 20 | 0,8 – 165 | 0 – 20 |
| <i>Faïd et al. [1998]</i> | Sphère en or | 3 | Cup-horn, sonotrode et sonitube | 20 | 0 – 135 | 0 – 20 |
| <i>Banks et al. [2004]</i> | Disque de carbone vitreux | 3 | Sonotrode faced-on | 25 | 12 – 61 | 2 – 8 |
| <i>Pollet et al. [2007]</i> | Disque de platine | 1,32 et 8 | Sonotrode faced-on | 20 et 40 | 20 – 120 | 0,2 – 3 |
| <i>Hihn et al. [2011]</i> | Disque de platine | 1 | Sonotrode faced-on | 20 et 40 | 4 – 100 | 0 – 10 |
| <i>Maisonhaute et al. [2001]</i> | Disque de platine | 0,025 – 0,4 | Sonotrode faced-on | 20 | 8,9 | 0,15 et 1 |
| <i>Barthès et al. [2015]</i> | Disque de platine | 1 | Sonotrode faced-on avec écoulement pariétal | 20 | 10 | 4 |
| <i>Mazue et al. [2015]</i> | Disque de platine | 1 | Sonotrode faced-on avec écoulement pariétal | 20 | 10 | 0,5 – 4 |
| <i>Birkin et Silva-Martinez [1996]</i> | Disques de platine, or ou carbone | 0,006 – 0,025 | Sonotrode faced-on | 23 | 11,7 | 0,2 - 2 |
| <i>Birkin et al. [1998]</i> | Disque de platine | 0,01 | Cup-horn faced on | 20- 100 | N.C. | 0 – 2,5 |
| <i>Birkin et al. [2004]</i> | Paire de disques de plomb et platine | 0,125 et 0,05 | Sonotrode faced-on | 22,83 | 56 | 0,1 – 0,15 |
| <i>Cooper et Coury [1998]</i> | Disque de platine | 1,6 | Sonotrode faced-on | 20 | N.C. | 0 – 2,5 |
| <i>Marken et al. [1996]</i> | Disque de platine | 1 et 0,012 | Sonotrode faced-on ou side-on | 20 | 5 - 80 | 0 - 4 |

N.C. : non communiqué

Tableau V.1 : Travaux antérieurs sur la mesure du transfert de matière liquide-solide sous ultrasons par voie électrochimique

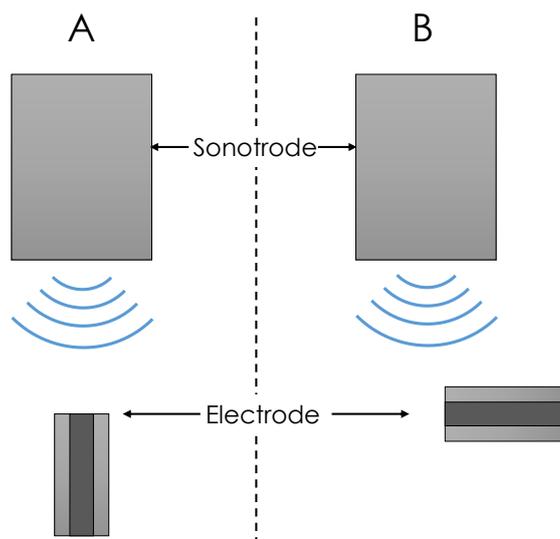


Figure V.3 : Schématisation des configurations « faced-on » (A) et « side-on » (B)

Les travaux pionniers de Contamine au LGC (Contamine [1993]) font état de coefficients de transfert dix à cent fois supérieurs en milieu soniqué. Une grande partie de la thèse, ainsi qu'un article issu de ces travaux (Contamine et al. [1994]), traitent de la cartographie du coefficient de transfert mesuré par méthode électrochimique dans un réacteur de type « cup-horn » avec un émetteur de diamètre 40 mm et fonctionnant à 20 kHz. La réaction utilisée est la réduction du ferricyanure en ferrocyanure ($5.10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$). L'électrolyte support est une solution d'hydroxyde de sodium ($0,5 \text{ mol. L}^{-1}$). L'électrode de travail utilisée est une sphère en or de 3 mm de diamètre. Les auteurs réalisent des cartographies axiales et radiales du coefficient de transfert dans cette configuration et en utilisant une sonde plongeante. Sous certaines conditions, ils mettent en évidence une variation spatiale du coefficient de transfert, en accord avec la formation d'ondes stationnaires due aux réflexions dans l'enceinte. En effet, plusieurs profils mesurés sont constitués de maxima et minima successifs, espacés d'une distance équivalente à un quart de la longueur d'onde des ultrasons dans le milieu. Globalement, le coefficient de transfert diminue le long de l'axe (voir Figure V.4). Une augmentation de la puissance des ultrasons entraîne une amélioration du transfert : en passant de 20 W à 140 W, le coefficient de transfert est multiplié par cinq. Cependant, il diminue au-delà de cette valeur, ce que les auteurs attribuent à l'écrantage acoustique. Les profils axiaux mesurés pour la sonotrode font aussi apparaître une onde stationnaire à faible puissance. A forte puissance cependant, ces motifs sont gommés, ce qui n'est pas observé pour le réacteur cup-horn. Faïd et al. [1998] enrichissent ce travail par l'étude d'une configuration de sonoréacteur supplémentaire : un sonitube. Dans ce cas, les profils axiaux du coefficient de transfert font apparaître des lobes dus à la vibration du tube résonnant.

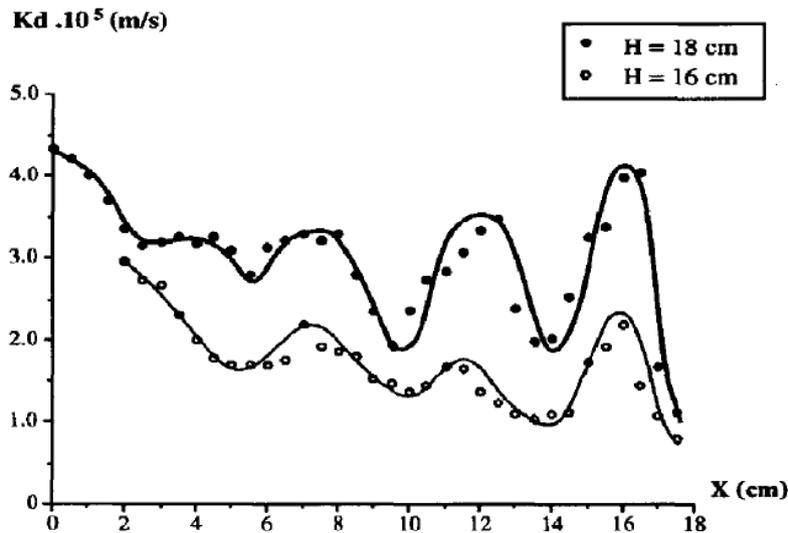


Figure V.4 : Evolution du coefficient de transfert sur l'axe du cup-horn pour deux hauteurs de liquide H , puissance d'émission de 100 W (Contamine et al. [1994])

De nombreuses études ont été réalisées avec des sonotrodes plongeantes placées face à des électrodes discoïdales de divers diamètres, souvent micrométriques. Cette configuration est désignée par le terme « faced-on » (voir Figure V.3). Banks et al. [2004] observent eux aussi une diminution du courant limite en éloignant l'électrode de la source (entre 20 mm et 80 mm). L'effet de la puissance ultrasonore reste positif sans effet d'écrantage, le courant limite variant comme la racine carrée de la puissance. Pollet et al. [2007] tirent des conclusions similaires de leurs travaux. Leur apport réside dans la détermination d'une vitesse d'écoulement équivalente, définie comme la vitesse de l'écoulement nécessaire pour atteindre un transfert équivalent en condition silencieuse. Cette notion sera développée dans le paragraphe suivant traitant des corrélations de transfert. Hihn et al. [2011] déduisent de la détermination de cette vitesse équivalente et d'une mesure indépendante de l'écoulement acoustique, réalisée par vélocimétrie laser (PIV), que l'amélioration du transfert est à 90% due aux évènements de cavitation, le reste étant lié à l'effet convectif de l'écoulement acoustique. Maisonhaute et al. [2001] confirment la contribution dominante de la cavitation à partir de mesures utilisant des microélectrodes ($25 \mu\text{m} - 0,5 \text{ mm}$) et un potentiostat de résolution temporelle extrêmement élevée ($< 1 \mu\text{s}$). Ce faisant, ils sont capables d'observer des pics réguliers de très courte durée au niveau du signal de courant en présence d'ultrasons à 20 kHz, qu'ils attribuent à la présence et/ou l'implosion des bulles de cavitation au voisinage de la surface de l'électrode. Entre les pics, le courant a une valeur assez stable, mais bien plus élevée que le courant limite en condition silencieuse du fait de l'écoulement acoustique. Ce courant stable correspond à une couche de diffusion de l'ordre de la dizaine de μm . Dans un second article (Maisonhaute et al. [2002]), les auteurs s'intéressent à la distance séparant les bulles de la surface de l'électrode qu'ils estiment entre 20 et 60 nm. Barthès et al. [2015] et Mazue et al. [2015] ont également étudié une configuration faced-on, mais en présence d'un écoulement pariétal. Ils montrent, par mesures PIV, que cet écoulement

peut déplacer la zone d'influence de l'écoulement acoustique loin de l'électrode, mais ils observent, même dans ce cas, que la présence d'ultrasons améliore le transfert.

ii) Corrélations de coefficient de transfert

Deux types de corrélations ont été proposés pour évaluer l'effet des ultrasons sur le transfert liquide-solide. Les premières expriment le coefficient de transfert (ou le courant limite) en fonction des paramètres ultrasonores mesurables et les secondes passent par la définition de nombres adimensionnels décrivant le système.

Banks et al. [2004] proposent une relation liant le courant limite moyen à la puissance US émise à une fréquence de 25 kHz sous la forme suivante :

$$I_{lim} = C(h, \nu) D^{2/3} C_0 P_{US}^{1/2} \quad (V.7)$$

Cette équation, établie en configuration faced-on, fait intervenir le coefficient de diffusion D de l'espèce électro-active, sa concentration C_0 , la puissance des ultrasons mesurée par calorimétrie P_{US} , ainsi qu'une fonction $C(h, \nu)$ de la distance entre l'électrode et la source des ultrasons (h) et de la viscosité cinématique du fluide (ν). Cette fonction décroît fortement quand h augmente. Pollet et al. [2007] poursuivent ce travail en proposant l'expression suivante pour la fonction $C(h, \nu)$:

$$C(h, \nu) = K h^{-0,5} \quad (V.8)$$

K dépend de ν et de la fréquence ultrasonore, et est régressé à partir des valeurs expérimentales. Les auteurs observent un accord satisfaisant entre la corrélation et leurs mesures.

Par analogie avec les corrélations adimensionnelles rencontrées en condition silencieuse, des relations de la forme suivante ont été aussi proposées :

$$Sh = cte Re^\alpha Sc^\beta \quad (V.9)$$

Le nombre de Sherwood évalue l'importance des effets convectifs sur le transfert :

$$Sh = \frac{k_d d_e}{D} \quad (V.10)$$

d_e étant le diamètre de l'électrode de travail.

Le nombre de Schmidt ne dépend que des caractéristiques physiques du fluide :

$$Sc = \frac{\nu}{D} \quad (V.11)$$

Enfin, le nombre de Reynolds rend compte de l'état de turbulence autour de l'objet considéré. Dans un cas sans ultrasons, il est défini de la façon suivante.

$$Re = \frac{U d_e}{\nu} \quad (V.12)$$

où U est la vitesse de l'écoulement porteur.

En présence d'ultrasons, Pollet et al. [2007] introduisent la notion de « vitesse d'écoulement équivalente » : elle correspond à la vitesse de l'écoulement face à l'électrode qui serait nécessaire pour obtenir, en condition silencieuse, le même courant limite que

sous ultrasons. Un développement des équations de Navier-Stokes en régime laminaire et stationnaire conduit à une expression de cette vitesse U_{eq} qui est fonction du courant limite mesuré.

$$U_{eq} = \frac{1}{(0,45nFC_0)^2} D^{-4/3} \nu^{1/3} \frac{d_e I_{lim}^2}{2 S_e^2} \quad (V.13)$$

Cette vitesse est ensuite utilisée pour construire un nombre de Reynolds équivalent prenant en compte l'effet des ultrasons (équation (V.14)). Il est à noter que cette définition fait ici intervenir non pas le diamètre de l'électrode, mais son rayon r_e .

$$Re_{eq} = \frac{U_{eq} r_e}{\nu} \quad (V.14)$$

Le nombre de Sherwood est ensuite corrélé à ce nombre de Reynolds et au nombre de Schmidt selon l'équation (V.15), conduisant à une forme classique.

$$Sh = 0,45 Re_{eq}^{0,5} Sc^{1/3} \quad (V.15)$$

A partir de mesures axiales du courant limite, Mandroyan et al. [2010] proposent un modèle mathématique pour représenter l'évolution de la vitesse équivalente. Il traduit la décroissance (*a priori* exponentielle) observée, incluant la présence de pics (voir Figure V.5). Le modèle retenu fait donc intervenir une exponentielle décroissante et une sinusoïde amortie selon l'équation suivante :

$$U = A \exp(-\alpha_m d) + B \exp\left(-\frac{d^2}{\beta_m}\right) \sin^2(m d - \varphi_m) \quad (V.16)$$

Le seul paramètre expérimental du modèle est la distance sonotrode/électrode d (en m). Les autres paramètres ($A, \alpha_m, B, \beta_m, m$ et φ_m) sont régressés. Le modèle résultant reproduit bien les résultats expérimentaux (Figure V.5), mais apparaît peu extrapolable.

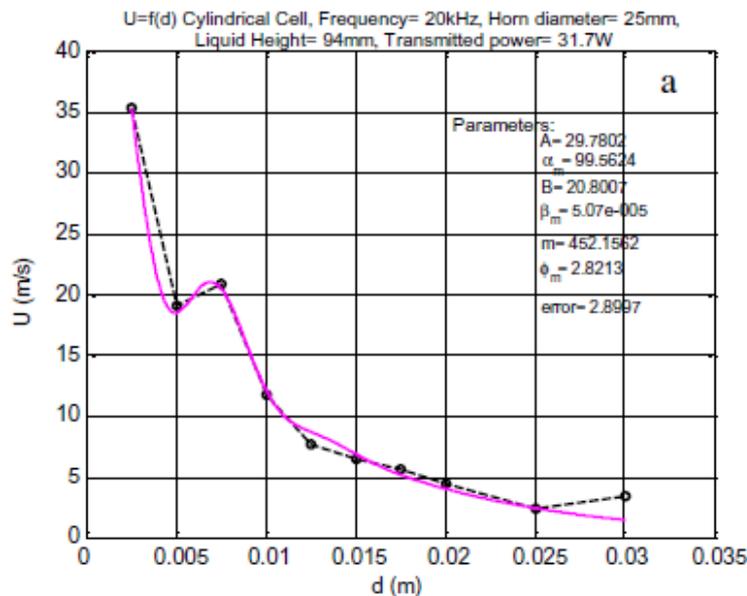


Figure V.5 : Évolution de la vitesse équivalente avec la distance sonotrode/électrode et modélisation associée (Mandroyan et al. [2010])

Barthès et al. [2015] ainsi que Mazue et al. [2015] font également référence à cette notion de vitesse équivalente (sans toutefois l'utiliser pour produire une corrélation de transfert). Cependant, comme leur montage expérimental impose un écoulement tangentiel à l'électrode, ils définissent une vitesse équivalente pariétale qui prend la forme suivante :

$$U'_{eq} = \frac{1}{(0,6nFC_0)^2} D^{-4/3} \nu^{1/3} \frac{I_{lim}^2}{S_e^2} d_e^{2/3} x^{1/3} \quad (V.17)$$

Cette équation fait intervenir une grandeur supplémentaire x qui représente la distance entre l'électrode et le bord d'attaque responsable de l'établissement de la couche limite hydrodynamique autour de l'électrode. Etant donné que les jonctions au niveau de l'électrode (ou de l'élément actif) sont susceptibles de constituer un obstacle à l'écoulement, Mazue [2012] propose d'effectuer une calibration pour identifier le bord d'attaque à considérer et donc la valeur de x .

Cette notion de vitesse équivalente renseigne surtout sur l'effet des ultrasons sur le transfert par comparaison à la vitesse réelle de l'écoulement. Cependant son utilisation en vue de définir un nombre de Reynolds à intégrer dans une corrélation de type $Sh = f(Re, Sc)$ présente un intérêt limité d'un point de vue prédictif. En effet, le nombre de Reynolds en question ne peut être connu sans mesure de cette vitesse équivalente (définie elle-même à partir du courant limite).

Plusieurs auteurs (Krishna Sandilya [2011]; Krishna Sandilya et Kannan [2012]; Zanwar et Pangarkar [1988]) proposent d'utiliser l'approche de Kolmogorov pour définir des nombres de Reynolds utilisables dans des corrélations. De même que le nombre de Reynolds Re_f relatif à un écoulement peut être défini en référence à la puissance dissipée par les forces visqueuses, les auteurs ajoutent la contribution des ultrasons sous la forme d'un autre nombre de Reynolds (Re_u) construit à partir de l'énergie ultrasonore dissipée. Ces deux nombres sont définis par les équations (V.18) et (V.19). Ils font donc intervenir l'énergie dissipée par l'écoulement à la traversée du réacteur (ici un lit fixe) par unité de masse ε_f , l'énergie acoustique apportée par unité de masse ε_u , le diamètre des particules d_p , ainsi que la viscosité cinématique du fluide ν .

$$Re_f = \frac{\varepsilon_f^{1/3} d_p^{4/3}}{\nu} \quad (V.18)$$

$$Re_u = \frac{\varepsilon_u^{1/3} d_p^{4/3}}{\nu} \quad (V.19)$$

Zanwar et Pangarkar [1988] proposent ainsi la corrélation suivante :

$$Sh = 2 + 1,62(Re_u + Re_f)^{0,217} Sc^{0,3} \quad (V.20)$$

L'exposant des nombres de Reynolds est plus faible que ceux rencontrés en lit fixe en condition silencieuse (entre 0,5 et 0,8 le plus souvent). Les auteurs attribuent cet effet à une trop faible puissance des ultrasons utilisée. Krishna Sandilya et Kannan [2012]

proposent une corrélation ne faisant intervenir que Re_u , associé à un exposant plus classique :

$$Sh = 0,6732Re_u^{0,4360}Sc^{0,3366} \quad (V.21)$$

Il est à noter que ces deux corrélations ne traduisent ici que l'influence de la puissance ultrasonore émise sur le coefficient global de transfert. Cependant, une telle relation pourrait être *a priori* envisagée pour rendre compte de l'effet des ultrasons sur le transfert de matière local, à partir de cartographies de la puissance acoustique et du coefficient de transfert.

II. Matériel et méthodes

II.1. Equipement

La méthode électrochimique de mesure du coefficient de transfert liquide-solide repose sur un montage classique à trois électrodes. Le coefficient de transfert est mesuré à l'électrode de travail. Le potentiel de l'électrode de travail est déterminé relativement à l'électrode de référence et la contre électrode ferme le circuit électrique. Un potentiostat (PGZ 301 de VoltaLab) ajuste la différence de potentiel entre l'électrode de travail et celle de référence et mesure le courant traversant le système. Sa fréquence d'acquisition est de 100 Hz.

Les électrodes utilisées ont été fabriquées au laboratoire. La contre électrode est un disque de carbone vitreux de 7 mm de diamètre monté sur un bouchon adapté aux piquages du réacteur. Le contact avec le fil électrique est réalisé à l'aide d'une soudure à la pâte d'argent, scellée dans de la résine époxy. Le résultat est visible sur la droite de la photographie, Figure V.6. A gauche est montrée la double électrode faisant office d'électrode de travail et d'électrode de référence. Il s'agit de deux micro-fils de 125 μm de diamètre piégés dans une baguette en alumine de diamètre 2,5 mm disposant de deux capillaires. Les fils sont en platine pour l'électrode de travail et en argent pour l'électrode de référence. Ils sont scellés dans leur capillaire respectif par de la résine époxy.



Figure V.6 : Photographie des électrodes fabriquées au laboratoire – double électrode travail/référence à gauche – contre électrode à droite

Pour assurer un bon maintien, la résine époxy a été aspirée à l'intérieur des capillaires par une pompe branchée à l'autre extrémité de la baguette d'alumine. Les micro-fils sont ensuite raccordés à des fils électriques par une soudure à l'étain. Le fil d'argent étant

gainé, il est nécessaire de le passer à la flamme sur un centimètre avant la soudure pour ôter la gaine. Les soudures sont ensuite emprisonnées dans une gaine thermo-rétractable pour les protéger et accroître la tenue mécanique du capteur. La dernière étape consiste à ébarber le surplus de résine situé à l'extrémité de la baguette (au ras de la surface) et à polir cette dernière afin de mettre à nu les deux disques correspondant à la section des deux micro-fils. La surface résultante est montrée sur la Figure V.7.

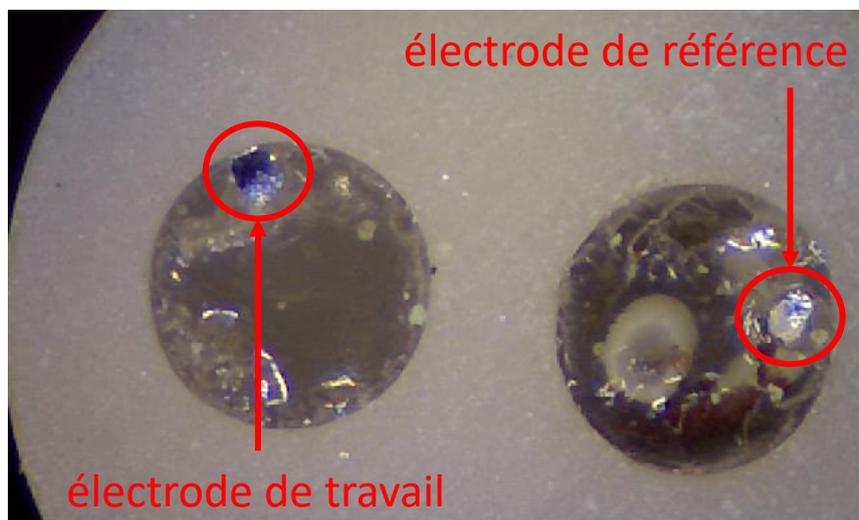


Figure V.7 : Photographie de la double microélectrode

Pour certaines mesures, une électrode commerciale à disque tournant en platine de 2 mm de diamètre a aussi été utilisée en guise d'électrode de travail.

II.2. Solution électrolytique

Le transfert de matière est mesuré par méthode électrochimique via la réduction de l'ion ferricyanure $Fe(CN)_6^{3-}$ en ion ferrocyanure $Fe(CN)_6^{4-}$ à l'électrode de travail (la réaction inverse, l'oxydation, s'opérant à la contre électrode). La solution contient donc ces deux ions sous forme de sels (ferricyanure de potassium $K_3[Fe(CN)_6]$ et ferrocyanure de potassium $K_4[Fe(CN)_6]$). Il est également nécessaire de rendre négligeable le courant de migration des ions réactifs sous l'effet des champs électriques pour ne mesurer que le transfert par diffusion autour de l'électrode de travail. Pour cela la solution doit comporter un électrolyte support qui assurera cette migration à la place des ions réactifs ; la substance retenue est ici du nitrate de potassium KNO_3 . Enfin, afin de fixer le potentiel de la référence en argent, une petite quantité de chlorure de potassium KCl est ajoutée à la solution. Finalement la composition de la solution est la suivante :

- Ferricyanure de potassium : $5.10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$
- Ferrocyanure de potassium : $5.10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$
- Nitrate de potassium : $5.10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$
- Chlorure de potassium : $5.10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$

Cette solution est stockée dans un bac opaque pour limiter la dégradation des espèces photosensibles. La connaissance de la valeur de la concentration en ferricyanure est nécessaire pour l'exploitation des mesures. Cette concentration est mesurable par spectrophotométrie et cette espèce présente une absorbance maximale pour une longueur d'onde de 420 nm, alors que les autres espèces n'absorbent pas pour cette longueur d'onde comme le montre la Figure V.8.

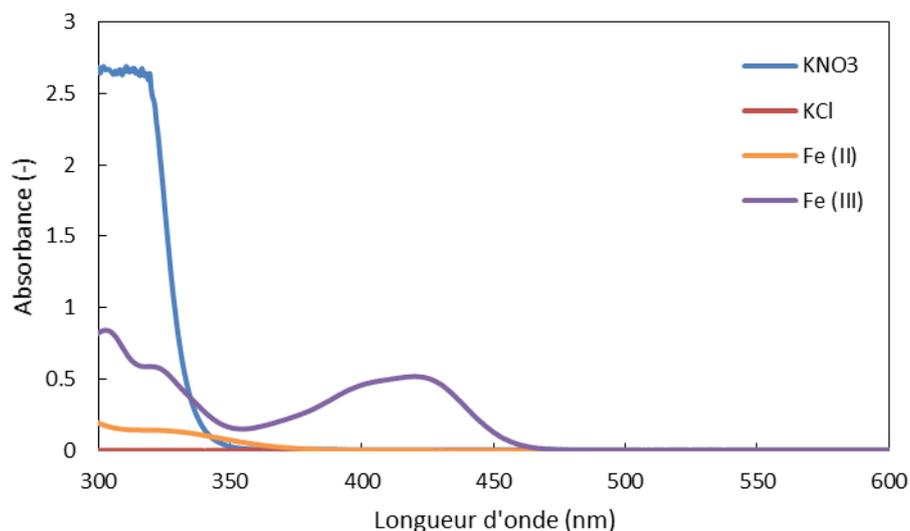


Figure V.8 : Spectre d'absorbance des constituants de la solution

Une courbe étalon a donc été réalisée pour des concentrations comprises entre 1.10^{-4} et $2.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Ces bornes ne comprennent pas la valeur cible de la concentration en ferricyanure de potassium, car une saturation de l'absorbance était observée pour cette valeur de concentration. La solution a donc été diluée dix fois avant analyse. La courbe étalon est visible Figure V.9. Des répétitions effectuées sur les mesures permettent d'assurer une confiance à 2% près des concentrations.

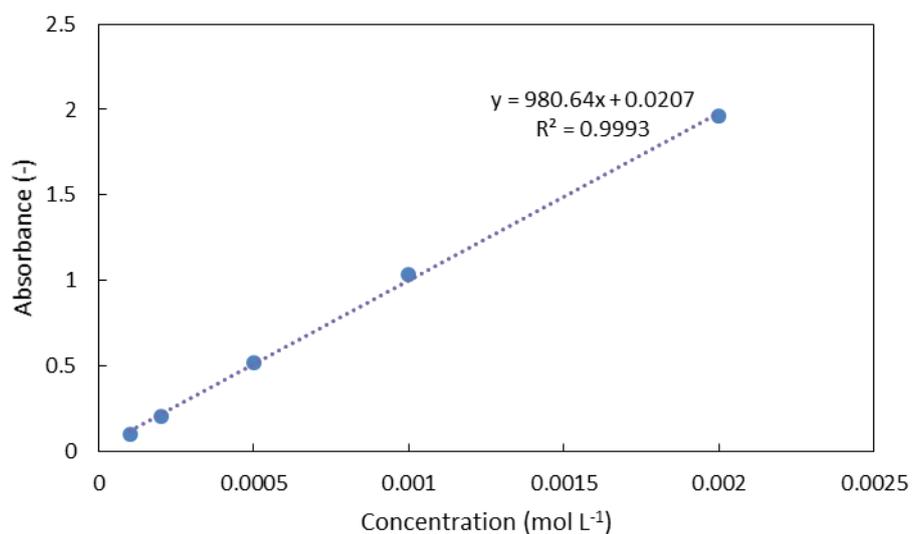


Figure V.9 : Evolution de l'absorbance en fonction de la concentration en ferricyanure de potassium (droite d'étalonnage)

Afin de tester la tenue de la solution aux ultrasons, une étude de vieillissement a été réalisée en exposant un litre de solution pendant vingt minutes à 210 W de puissance ultrasonore. Comme le montre la Figure V.10, aucune dégradation significative du ferricyanure n'a été observée. La solution utilisée pour les cartographies du coefficient de transfert a aussi été suivie au fur et à mesure des expériences afin de la renouveler en cas de trop forte dérive (Figure V.11).

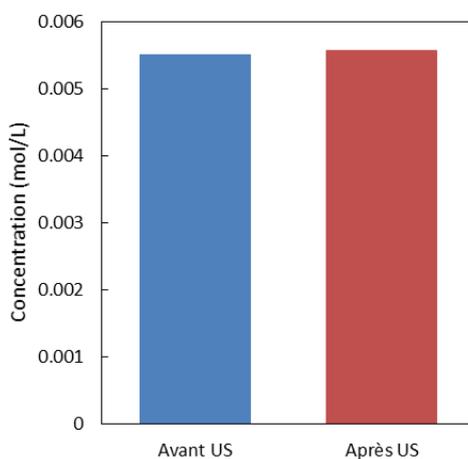


Figure V.10 : Vieillissement de la solution après exposition aux US

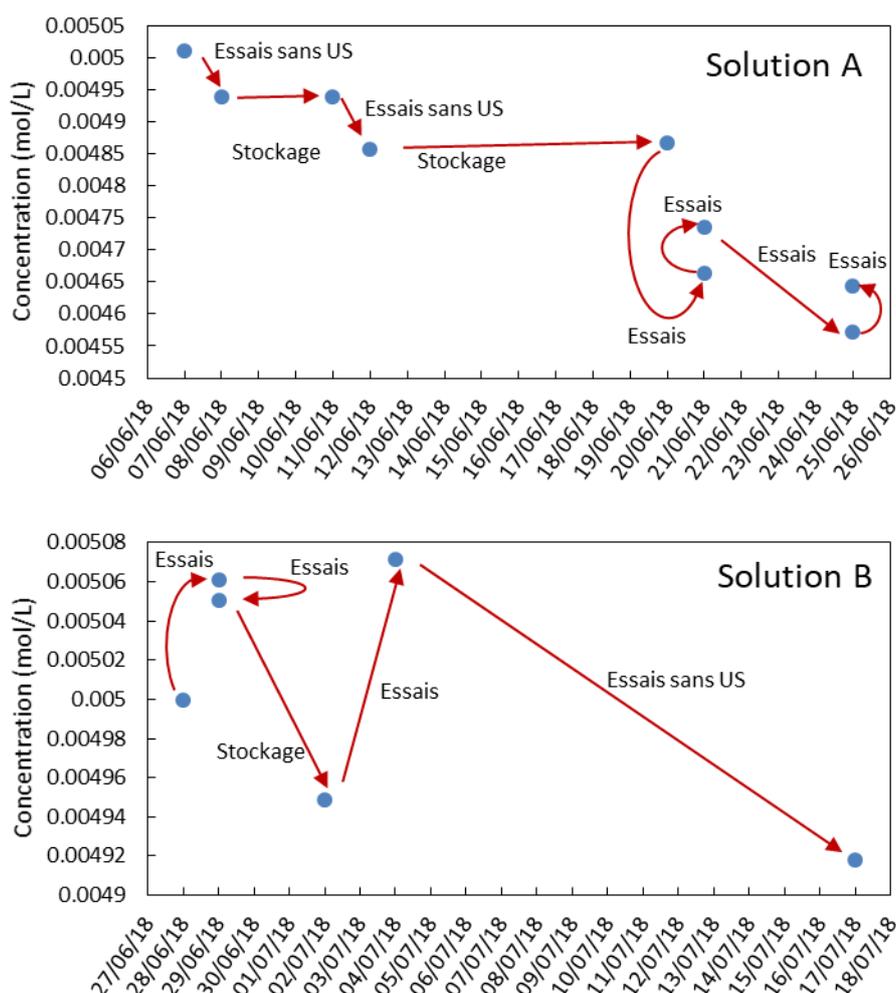


Figure V.11 : Suivi de la concentration en ferricyanure des solutions utilisées pour les cartographies du coefficient de transfert de matière

La concentration en ferricyanure de la solution A a diminué de 10% avant renouvellement (cette évolution ayant été prise en compte dans les calculs) ; celle de la solution B n'a pas varié significativement.

II.3. Mesures expérimentales

i) Détermination du potentiel de travail

Comme expliqué dans la section précédente, il est nécessaire de fixer un potentiel de travail tel que la conversion à l'électrode de travail soit limitée par la diffusion. Le choix de ce potentiel s'appuie sur l'étude de la courbe intensité-potential du système.

La courbe de la Figure V.12, réalisée avec l'électrode tournante (à 2500 rpm), fait apparaître deux paliers de diffusion. Le premier correspond à la réduction du $Fe(III)$ et le second à l'oxydation du $Fe(II)$. La réaction retenue pour la suite de l'étude est la réduction. En effet, c'est la plus communément utilisée, le $Fe(III)$ étant facilement

quantifiable par spectrophotométrie contrairement au $Fe(II)$. Le potentiel de travail sera donc fixé à -200 mV .

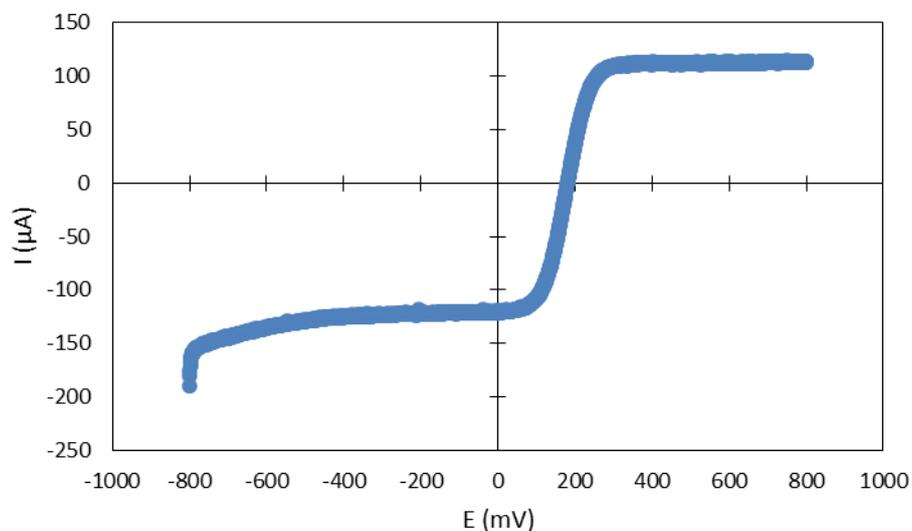


Figure V.12 : Courbe intensité-potential de la solution d'étude

Etonnamment, la Figure V.12 ne fait pas apparaître la « vague » de courant due à la réduction de l'oxygène dissous dans la solution, bien qu'aucun dégazage à l'azote n'ait été réalisé. En réalisant une mesure similaire dans une solution ne contenant pas les ions $Fe(III)$ et $Fe(II)$, il est cependant possible d'observer cette réduction et son élimination après dégazage à l'azote (Figure V.13). Le courant de réduction de l'oxygène est donc juste trop faible pour être visible en présence de la réduction de l'ion $Fe(III)$.

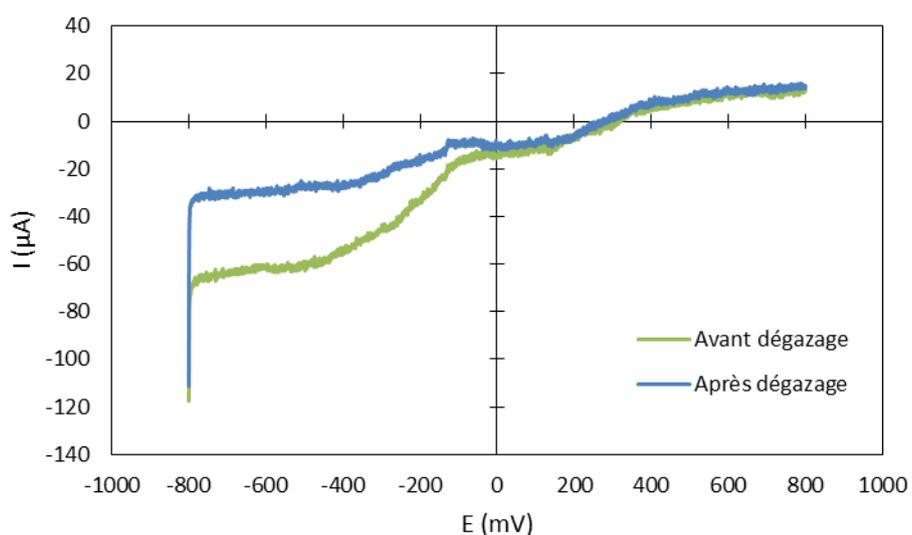


Figure V.13 : Influence du bullage à l'azote sur la courbe intensité-potential de la solution support seule

ii) Coefficient de diffusion

Le coefficient de diffusion D de l'espèce réagissant à l'électrode de travail intervient dans toutes les expressions utilisées pour déterminer le coefficient de transfert de matière. Sa connaissance est donc capitale pour la suite de ce travail. Il a été mesuré par voie électrochimique selon deux méthodes différentes décrites dans des ouvrages de référence (Bard [2001]; Girault [2007]). Les mesures de ce coefficient ont été réalisées à l'aide de l'électrode tournante.

(a) Méthode de Cottrell

En régime de diffusion et dans un fluide stagnant, le courant électrique traversant l'électrode de travail est représenté par l'équation de Cottrell :

$$I(t) = \frac{nFS_e C_0 D^{0,5}}{\sqrt{\pi t}} \quad (\text{V.22})$$

En mesurant ce courant dans de telles conditions (et donc sans rotation de l'électrode), il est ainsi possible de déterminer le coefficient de diffusion de l'ion ferricyanure en relevant la pente de la droite obtenue en traçant $I(t) = f(t^{-0,5})$ visible sur la Figure V.14. Le coefficient de diffusion obtenu avec cette méthode vaut $7,40 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

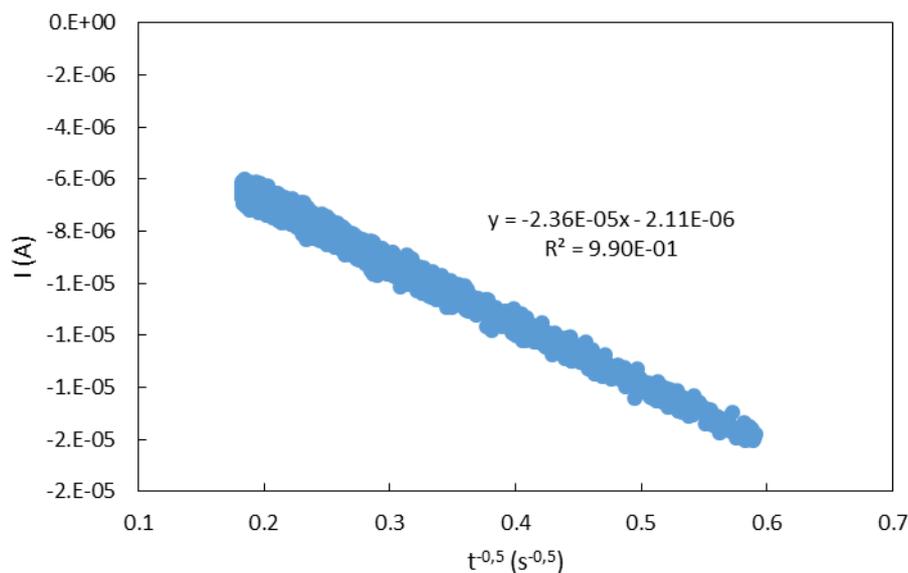


Figure V.14 : Courant de diffusion en fluide stagnant pour un disque de platine de 2 mm de diamètre

(b) Méthode de Levich

Toujours en régime de diffusion, mais cette fois-ci avec une rotation de l'électrode tournante, on observe l'établissement d'un courant limite de diffusion répondant à l'équation de Levich :

$$I_{lim} = 0,201nFS_e D^{2/3} \omega^{1/2} \nu^{-1/6} C_0 \quad (\text{V.23})$$

Dans cette équation, ω désigne la vitesse de rotation de l'électrode exprimée en tour par minute (dans le cas où ω est exprimée en tour par seconde, la constante multiplicative est égale à 0,620). Pour une vitesse de rotation de 2500 *rpm*, le courant limite mesuré vaut $1,24 \cdot 10^{-4}$ A, ce qui correspond à un coefficient de diffusion de $7,19 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Les deux méthodes donnent un résultat différant de moins de 3%, et proche de la valeur de $7,26 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ référencée dans la littérature pour une solution aqueuse de ferricyanure de potassium (Konopka et McDuffie [1970]).

iii) Surface de la microélectrode

La dernière grandeur à déterminer préalablement à la détermination du coefficient de transfert de matière est la surface de l'électrode de travail. Le micro-fil utilisé a un diamètre de 125 μm d'après le fournisseur. Il est cependant recommandé de mesurer cette grandeur, car la présence de rugosités, de résine masquant le métal ou un léger jeu au niveau de la jonction du fil peuvent modifier la surface effective par rapport à la valeur géométrique.

Girault [2007] montre qu'une microélectrode à disque dans un fluide stagnant en régime de diffusion est traversée par un courant limite répondant à une équation faisant intervenir son rayon r_e :

$$I_{lim} = 4nFDC_0r_e \quad (\text{V.24})$$

Un suivi de la surface effective de la microélectrode de travail a été réalisé dans ces conditions, conduisant à un diamètre équivalent représenté Figure V.15.

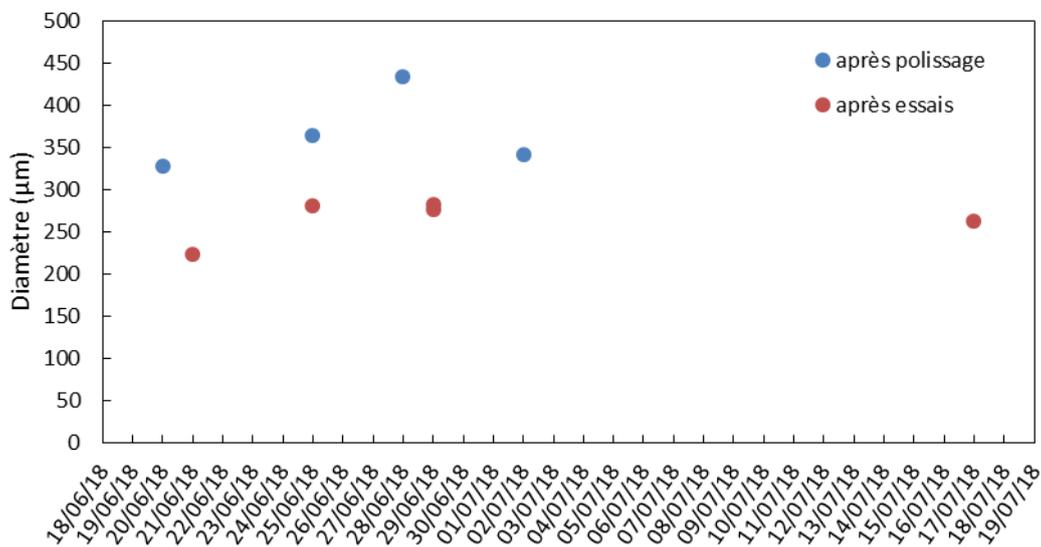


Figure V.15 : Suivi du diamètre équivalent de la microélectrode

Le diamètre équivalent ainsi mesuré est toujours nettement supérieur à la valeur attendue de 125 μm . Cela peut être dû au procédé de fabrication de l'électrode, une surface plus importante que la seule section du fil pouvant être en contact avec la solution. De plus, malgré un polissage soigneux avant chaque expérimentation, le diamètre fluctue.

Le montage étant trop volumineux pour une observation au microscope, seules des photographies à l'aide d'une caméra équipée d'un zoom macro ($\times 50$) ont pu être réalisées. Ces photographies, Figure V.16, n'ont cependant pas une résolution suffisante pour apporter d'information sur les écarts observés. Pour la suite de l'étude, la surface de l'électrode sera considérée égale à la moyenne des valeurs mesurées après essais : $5,54.10^{-8} m^2$.

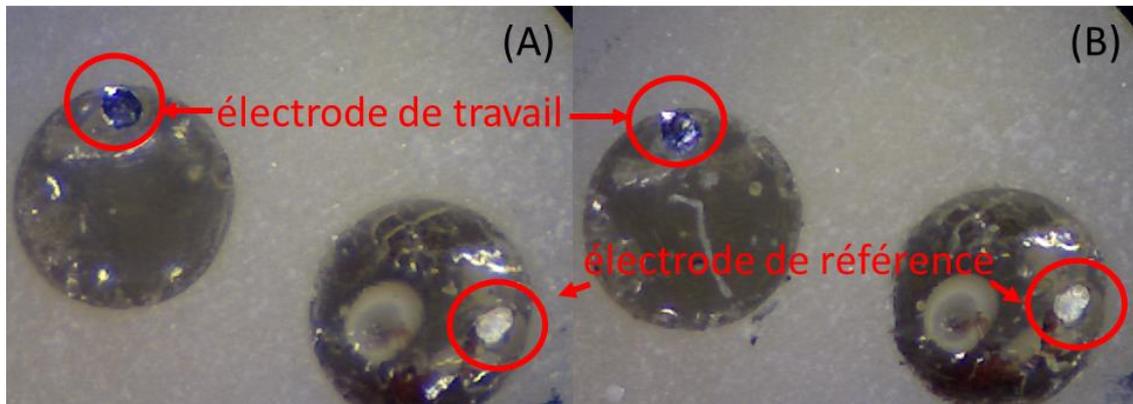


Figure V.16 : Photographies de la microélectrode – (A) avant polissage – (B) après polissage

iv) Mesure du coefficient de transfert de matière

La détermination du coefficient de transfert k_d repose sur l'équation (V.6) (cf. section I.2). Elle fait appel à la mesure du courant limite obtenu en régime de diffusion. Cette mesure est réalisée par chrono-ampérométrie en calculant la moyenne du courant obtenu en régime permanent. En pratique la mesure dure 30 s et la moyenne est calculée à partir de 5 s. Un exemple de signal obtenu pour une émission ultrasonore de 210 W et une distance à l'émetteur de 3,5 cm est donné Figure V.17 (cas sans écoulement, en l'absence de billes dans la colonne). En raison de la forte agitation provoquée par les ultrasons, le régime permanent est atteint très rapidement, à tel point que le régime transitoire n'est pas visible. La seconde remarque est que la mesure est extrêmement bruitée. Ceci a été relevé par plusieurs auteurs (Contamine [1993]; Mandroyan [2006]; Mazue [2012]) et, comme expliqué par Maisonhaute et al. [2001], les ultrasons sont la cause de ces fluctuations. Une analyse spectrale de ce signal serait probablement riche en informations, mais nécessiterait une fréquence d'acquisition au niveau du potentiostat bien plus élevée. En effet, les travaux de Maisonhaute et al. sont menés à une fréquence d'acquisition supérieure à 1 MHz tandis que notre matériel fonctionne à 100 Hz. Il est utile de rappeler ici que la configuration du montage expérimental utilisé est une configuration « side-on » (voir Figure V.3).

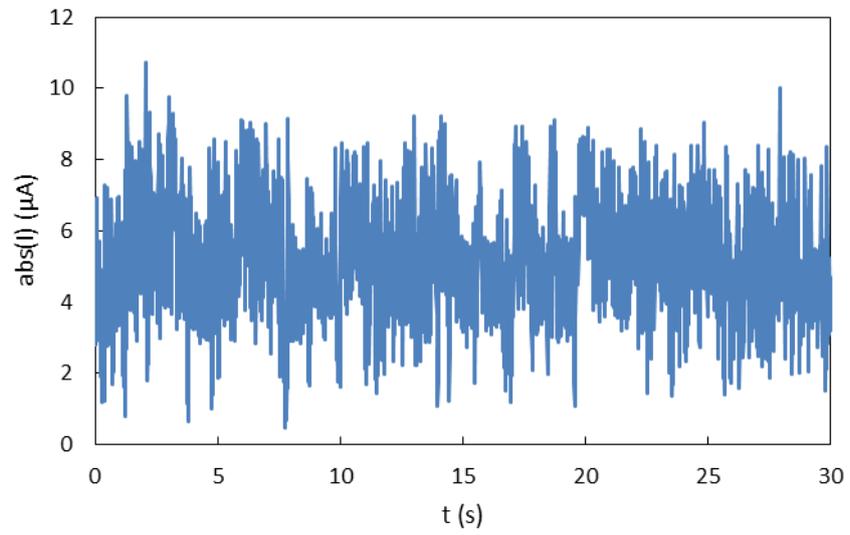


Figure V.17 : Chrono-ampérométrie sous ultrasons (210 W), pour une microélectrode située à 3,5 cm de l'émetteur (cas sans écoulement ni billes dans la colonne)

III. Résultats des cartographies du coefficient de transfert

III.1. Mesure du transfert sans ultrasons

Afin de bien identifier l'effet des ultrasons sur le coefficient de transfert de matière liquide-solide k_d , des mesures ont été réalisées en condition silencieuse, sans billes et pour un lit de particules en verre de 2 mm de diamètre. Jusqu'à 2,5 cm/s, le lit est fixe et devient fluidisé au-delà. La Figure V.18 montre qu'à vitesse superficielle équivalente, le coefficient de transfert obtenu en présence des billes est comme attendu supérieur à celui en écoulement seul, la vitesse interstitielle étant plus élevée. Il est à noter que l'utilisation d'une microélectrode (au lieu d'une géométrie mimant celle des billes) fait que la mesure ici très ponctuelle n'est probablement pas complètement représentative d'une particule du lit.

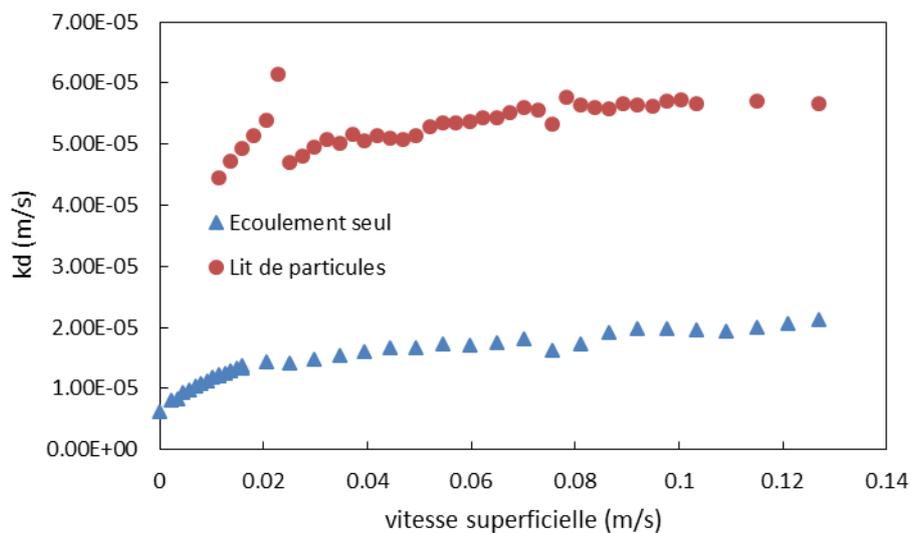


Figure V.18 : Coefficient de transfert mesuré en condition silencieuse - pour un écoulement seul (sans billes) et un lit de particules en verre de 2 mm de diamètre - en fonction de la vitesse superficielle

Ainsi, si lors du passage de l'état de lit fixe à fluidisé (mis en exergue Figure V.19), la dépendance de k_d à la vitesse superficielle est bien réduite (la vitesse relative entre le fluide et les billes étant essentiellement dictée par leur vitesse terminale de chute en lit fluidisé), la chute du coefficient de transfert mesuré pourrait s'expliquer par des variations locales de l'hydrodynamique du lit.

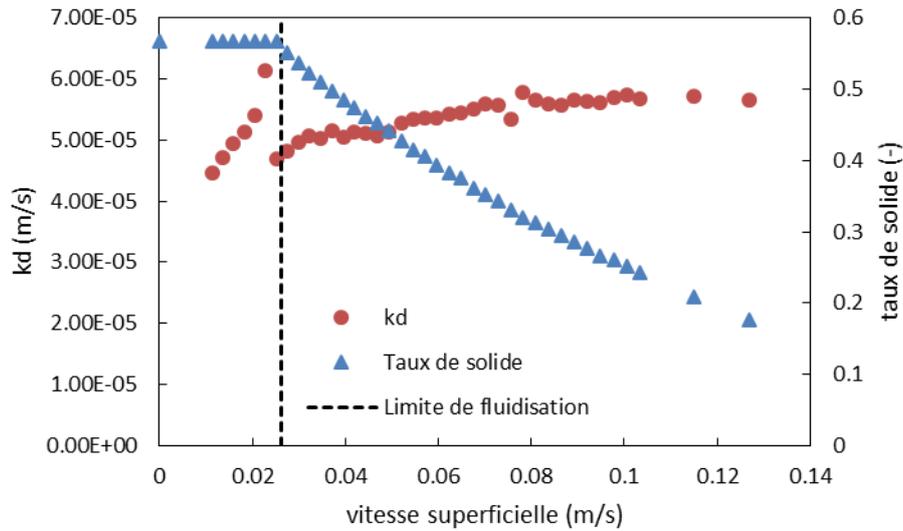


Figure V.19 : Coefficient de transfert de matière liquide-solide et taux de solide d'un lit de particules de verre de 2 mm de diamètre en fonction de la vitesse superficielle

III.2. Etude paramétrique

Dans l'objectif de corrélérer les deux mesures, les cartographies du coefficient de transfert ont été réalisées pour les mêmes valeurs de paramètres expérimentaux (puissance ultrasonore, vitesse superficielle, taux de solide) que les cartographies acoustiques. Seules les mesures en présence de billes de plastique n'ont pas été réalisées pour la cartographie du transfert. Le Tableau V. 2 rappelle les conditions expérimentales ainsi investiguées.

(*puissance calorimétrique mesurée dans l'enceinte dédiée)

(**puissance tenant compte du rendement de l'équipement ultrasonore et calculée à partir des données du générateur en conditions réelles)

| <i>Id. manip.</i> | <i>Consigne amplitude (%)</i> | <i>Consigne intensité (A)</i> | <i>Puissance ultrasonore calorimétrique* (W)</i> | <i>Puissance ultrasonore effective** (W)</i> | <i>Vitesse superficielle de liquide (cm.s⁻¹)</i> | <i>Billes</i> | <i>Taux de solide (%)</i> |
|-------------------|-------------------------------|-------------------------------|--|--|---|---------------|---------------------------|
| <i>SBSE.1</i> | 75 | 0,90 | 150 | 210 | 0 | Aucune | 0 |
| <i>SBSE.1 bis</i> | 75 | 0,90 | 150 | 210 | 0 | Aucune | 0 |
| <i>SBSE.1 ter</i> | 75 | 0,90 | 150 | 210 | 0 | Aucune | 0 |
| <i>SBSE.2</i> | 95 | 1,14 | 200 | 290 | 0 | Aucune | 0 |
| <i>SBSE.3</i> | 55 | 0,66 | 75 | 120 | 0 | Aucune | 0 |
| <i>SBSE.4</i> | 40 | 0,48 | 60 | 60 | 0 | Aucune | 0 |
| <i>SBAE.1</i> | 75 | 0,90 | 150 | 210 | 6,1 | Aucune | 0 |
| <i>SBAE.1 bis</i> | 75 | 0,90 | 150 | 210 | 6,1 | Aucune | 0 |
| <i>SBAE.1 ter</i> | 75 | 0,90 | 150 | 210 | 6,1 | Aucune | 0 |
| <i>SBAE.2</i> | 95 | 1,14 | 200 | 290 | 6,1 | Aucune | 0 |
| <i>SBAE.3</i> | 75 | 0,90 | 150 | 210 | 9,1 | Aucune | 0 |
| <i>SBAE.4</i> | 55 | 0,66 | 75 | 120 | 6,1 | Aucune | 0 |
| <i>SBAE.5</i> | 75 | 0,90 | 150 | 210 | 3,8 | Aucune | 0 |
| <i>BV2.1</i> | 75 | 0,90 | 150 | 210 | 6,1 | Verre 2 mm | 39 |
| <i>BV2.1 bis</i> | 75 | 0,90 | 150 | 210 | 6,1 | Verre 2 mm | 39 |
| <i>BV2.1 ter</i> | 75 | 0,90 | 150 | 210 | 6,1 | Verre 2 mm | 39 |
| <i>BV2.2</i> | 95 | 1,14 | 200 | 290 | 6,1 | Verre 2 mm | 39 |
| <i>BV2.3</i> | 75 | 0,90 | 150 | 210 | 9,1 | Verre 2 mm | 28 |
| <i>BV2.4</i> | 55 | 0,66 | 75 | 120 | 6,1 | Verre 2 mm | 39 |
| <i>BV2.5</i> | 75 | 0,90 | 150 | 210 | 3,8 | Verre 2 mm | 50 |

Tableau V. 2 : Plan d'expériences pour les mesures du coefficient de transfert liquide-solide

i) Répétabilité des mesures

Comme indiqué dans le Tableau V. 2, et de manière similaire aux cartographies acoustiques, certaines mesures ont été répétées. Les résultats de ces répétitions sont présentés sur la Figure V.20. Ces courbes montrent une bonne reproductibilité. Les quelques points en queue de courbe présentent une variabilité plus importante, due à une fixation erratique de bulles macroscopiques sur l'électrode.

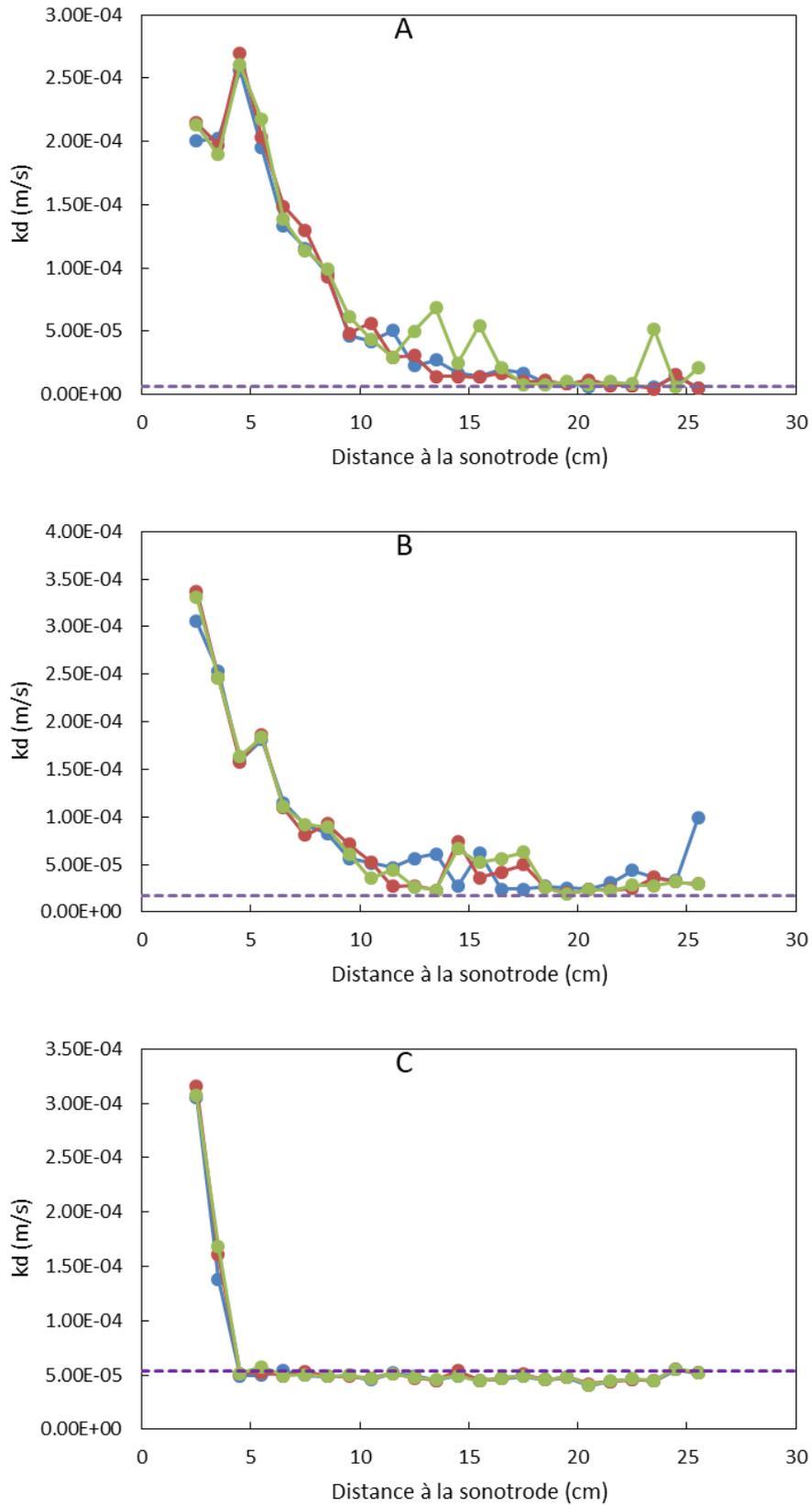


Figure V.20 : Répétabilité des mesures de coefficient de transfert de matière sur l'axe :
 (A) SBSE (210 W) – (B) SBAE (210 W ; 6,1 cm/s) – (C) BV2 (210 W ; 39%) –
 Coefficient obtenu sans US en pointillés

La Figure V.20 fournit aussi un premier aperçu des profils axiaux de transfert de matière qui ressemblent beaucoup par leur forme à ceux rencontrés lors des cartographies acoustiques (ce qui est encourageant pour les corrélations à venir). Enfin, en pointillés sont reportées les valeurs de k_d obtenues dans la condition silencieuse correspondante. Il est clair que les ultrasons n'ont pas d'effets marqués au fond du réacteur, l'onde acoustique ayant été fortement amortie. Ceci est particulièrement visible dans le cas du lit fluidisé de billes de verre où seuls les deux premiers points (situés à moins de 5 cm de l'émetteur) présentent une amélioration par rapport au cas sans ultrasons.

ii) Influence de la puissance acoustique émise

Cette partie examine l'influence de la puissance acoustique émise dans le milieu sur le coefficient de transfert de matière et son évolution le long de la colonne. La Figure V.21 correspond au cas où le réacteur ne comporte pas de solide et n'est pas soumis à un écoulement forcé.

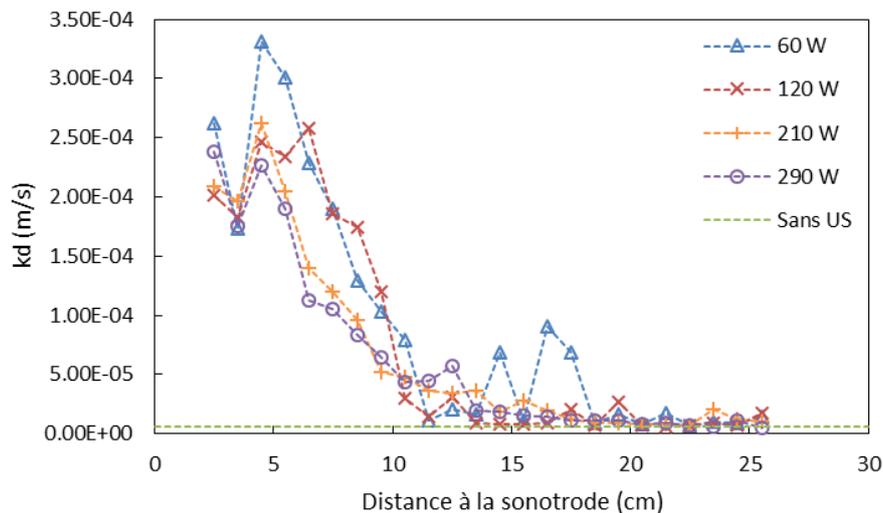


Figure V.21 : Effet de la puissance acoustique émise sur l'évolution axiale du coefficient de transfert de matière – cas sans solide ni écoulement

Ces profils présentent des valeurs de coefficient de transfert significativement plus élevées dans le cas des plus faibles puissances d'émission étudiées. La tendance observée n'était pas vraiment attendue, car elle ne correspond pas à la plupart des études expérimentales reportées dans la littérature, de nombreux travaux montrant que le coefficient de transfert (ou bien le courant limite) est proportionnel à $P_{US}^{1/2}$ (Banks et al. [2004]; Compton et al. [1996]; Eklund et al. [1996]; Pollet et al. [2007]). Cependant, certains auteurs font aussi état d'évolutions similaires à celle de la présente étude au-delà d'une certaine valeur de puissance (Hihn et al. [2011]; Mandroyan et al. [2010]). Ils mettent ainsi en évidence une puissance d'émission optimale avant détérioration du transfert. Hihn et al. [2011] attribuent ce dernier phénomène, plus marqué lorsque la source et l'électrode sont séparées de plus de 3 cm, à un écrantage acoustique accru.

Les deux autres profils (Figure V.22 et Figure V.23) correspondent à la même étude, mais réalisée respectivement avec un écoulement forcé et un lit fluidisé de billes de verre. Ces profils affichent une tendance similaire à celle de la Figure V.21, avec néanmoins une influence moins marquée de la puissance, voire inexistante dans le cas du lit fluidisé. Cette tendance est cohérente avec l'effet moindre de la puissance observé sur les pressions acoustiques mesurées en présence d'écoulement ou avec les billes de verre en suspension (cf. chapitre III, section III.2 – iii et iv).

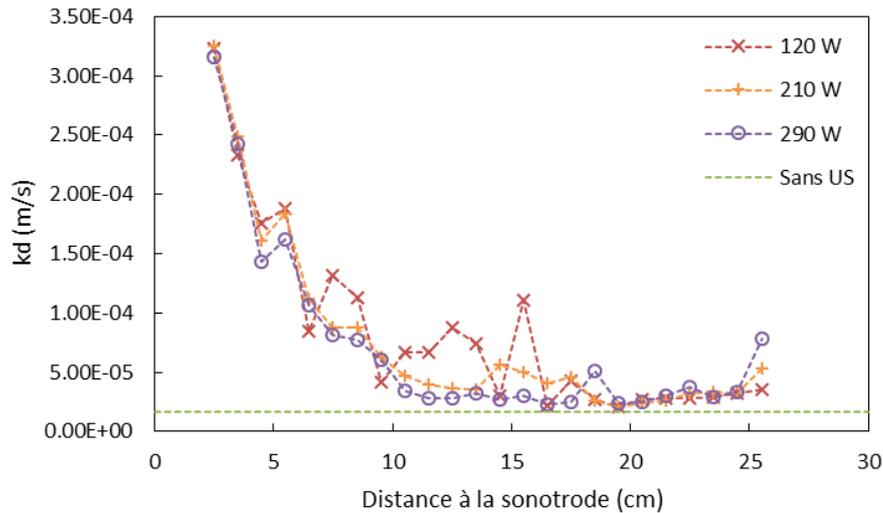


Figure V.22 : Effet de la puissance acoustique émise sur l'évolution axiale du coefficient de transfert de matière – cas sans solide, vitesse superficielle de liquide = $6,1 \text{ cm s}^{-1}$

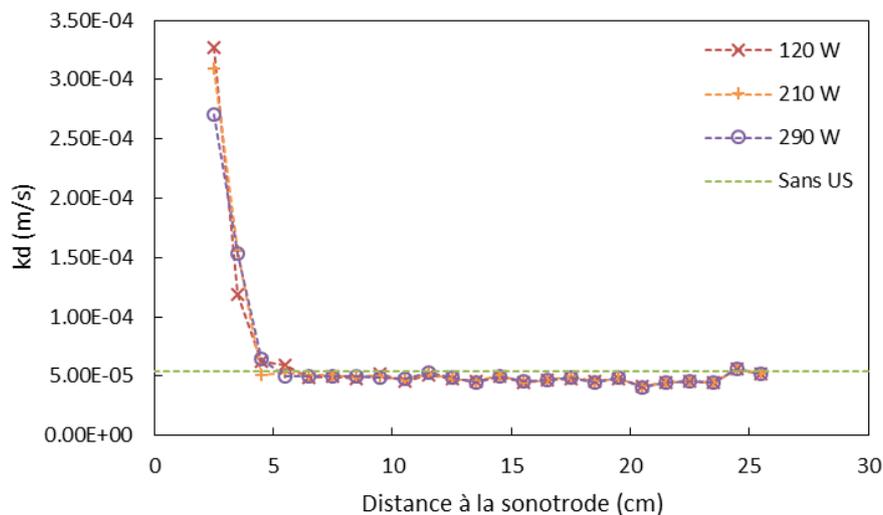


Figure V.23 : Effet de la puissance acoustique émise sur l'évolution axiale du coefficient de transfert de matière – lit fluidisé de billes de verre de diamètre 2 mm, taux de solide = 39%, vitesse superficielle de liquide = $6,1 \text{ cm s}^{-1}$

Au total, sur l'ensemble des configurations étudiées, le coefficient de transfert se rapproche d'avantage, vis-à-vis de son évolution avec la puissance émise, du comportement observé pour la fondamentale que pour celui du bruit ou de la puissance totale à ceci près que le coefficient de transfert reste élevé sur le démarrage des profils alors que la fondamentale apparaît déjà atténuée sensiblement.

iii) Influence de la vitesse de l'écoulement

Là encore les évolutions sont similaires à celles obtenues pour la puissance de la fondamentale : comme le montre la Figure V.24, il n'y a pas d'effet significatif de la vitesse superficielle dans la gamme explorée, mais on observe un coefficient de transfert plus intense en présence d'écoulement dans les premiers centimètres du réacteur. Il ne peut s'expliquer par le simple effet convectif supplémentaire, comme le montrent les valeurs obtenues au fond du réacteur.

Comme vu précédemment, les valeurs du coefficient de transfert en fin de courbe rejoignent celles sans ultrasons, de $1 \cdot 10^{-5}$ à $2 \cdot 10^{-5}$ m/s dans la gamme de vitesses étudiées (cf. Figure V.18).

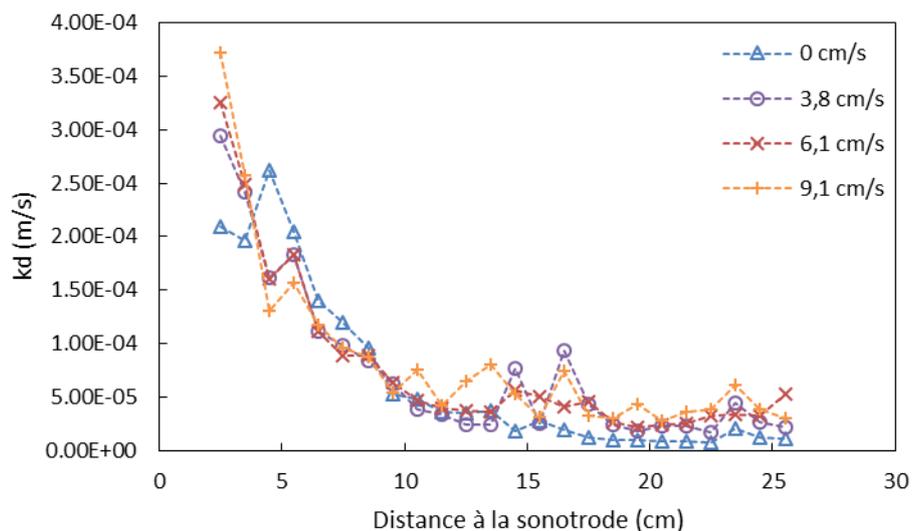


Figure V.24 : Effet de la vitesse superficielle de liquide sur l'évolution axiale du coefficient de transfert de matière – cas sans solide, puissance US émise = 210 W

iv) Influence de la présence de billes

La présence des billes restreint indéniablement et de façon importante la zone d'effet des ultrasons. Comme l'illustre la Figure V.25, la zone d'activation du transfert par les ultrasons est réduite aux cinq premiers centimètres du réacteur en lit fluidisé. Dans le cas sans solide cette zone s'étend sur 10 cm (voir Figure V.24). Si l'on exclut la courbe à 39% de solide, un taux de solide plus important semble diminuer l'effet des ultrasons sur le transfert de matière. Encore une fois, le coefficient de transfert et la puissance contenue dans la fondamentale évoluent de concert. Enfin, lorsque les effets des ultrasons ne se font

plus sentir, le coefficient de transfert n'est quasiment plus modifié par le taux de solide, en accord avec la Figure V.19.

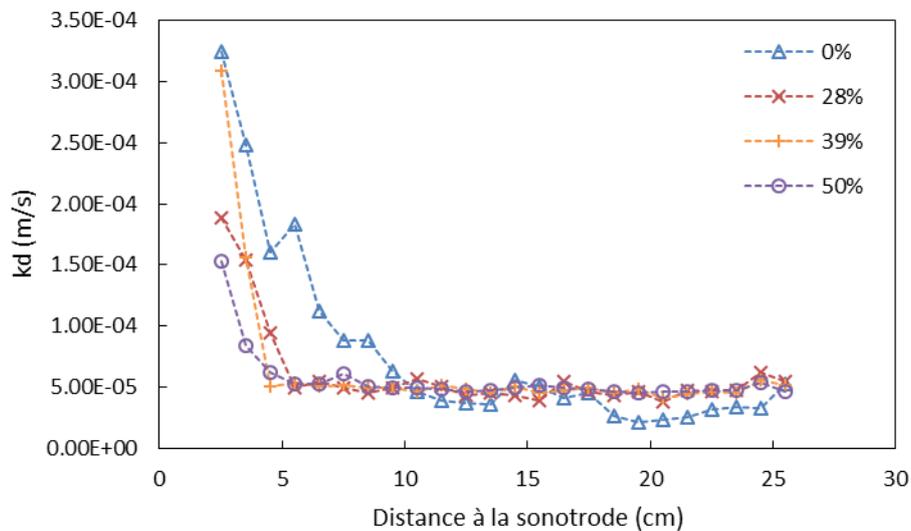


Figure V.25 : Effet du taux de solide sur l'évolution axiale du coefficient de transfert de matière – lit fluidisé de billes de verre de diamètre 2 mm, puissance US émise = 210 W

En conclusion, l'ensemble des résultats indique clairement une corrélation du transfert de matière à la puissance contenue dans la fondamentale plutôt qu'à la puissance totale ou la puissance du bruit. Ceci semble indiquer que le niveau du bruit à large bande, pourtant reconnu comme la signature de l'intensité de la cavitation inertielle dans le système, ne permettrait pas en fait de juger de l'intensification locale du transfert liquide-solide. Autrement dit, les bulles « entendues » par l'hydrophone auraient des effets différenciés : celles nucléant à la surface-même de la sonde contribueraient de façon bien plus significative à l'accélération du transfert (en perturbant directement la couche limite), mais nécessitent une puissance minimale de la fondamentale pour initier la cavitation à cet endroit.

III.3. Corrélation entre le transfert de matière local et la pression acoustique

i) Mesures en condition silencieuse

Le transfert de matière est la plupart du temps décrit via le nombre adimensionnel de Sherwood déjà défini dans la partie I.3.ii). Ce nombre quantifie le rapport entre le flux de transfert total (en présence de convection) et le flux de transfert par diffusion seule. Comme vu précédemment, il est communément corrélé à deux autres nombres caractéristiques : le nombre de Reynolds (particulaire) Re et le nombre de Schmidt Sc .

Par exemple, pour une sphère isolée soumise à un écoulement tel que $10 < Re < 1000$ s'applique la corrélation de Ranz et Marshall [1952] :

$$Sh = 2 + 0,6Re^{1/2}Sc^{1/3} \quad (V.25)$$

(le nombre de Reynolds Re étant ici défini par rapport au diamètre de la sphère).

Dans le cas présent, la configuration d'étude (microélectrode au bout d'une canne avec écoulement pariétal) est éloignée des standards pour lesquels des corrélations expérimentales ont déjà été établies. Les mesures de coefficient de transfert présentées Figure V.18 sont donc représentées par un modèle (dont la forme correspond cependant à celles des corrélations communément rencontrées) :

$$Sh = cte + \tilde{\alpha}Re^{\beta}Sc^{\gamma} = cte + \alpha Re^{\beta} \quad (V.26)$$

La constante égale au nombre de Sherwood théorique à écoulement nul est calculée à partir des équations (V.6) et (V.24), conduisant à la valeur de $\frac{8}{\pi}$. Les propriétés physiques du liquide n'ayant pas été variées, le nombre de Schmidt est invariant dans ce travail et il est donc inclus dans le coefficient α du modèle. La dimension caractéristique du système intervenant dans le calcul des nombres de Reynolds et Sherwood est le diamètre de la microélectrode (équivalent à la surface mesurée). Dans le cas avec billes, seul le transfert en lit fluidisé est modélisé, pour lequel les mesures sous ultrasons ont été réalisées. Les paramètres α et β ont été identifiés par régression linéaire de $\ln\left(Sh - \frac{8}{\pi}\right) = f(\ln(Re))$. Ces paramètres sont donnés Tableau V.3 et les prédictions des modèles sont comparées aux valeurs expérimentales sur la Figure V.26, montrant une représentation satisfaisante. L'exposant du Reynolds obtenu en écoulement seul est proche de 0,5, en accord avec les corrélations établies sur des plages de Reynolds similaires pour différentes formes d'électrode (Wendt et Kreysa [2001]). Comme attendu, l'exposant est bien plus faible en lit fluidisé.

| Cas étudié | α | β | R^2 |
|-----------------|----------|---------|-------|
| Écoulement seul | 0,82 | 0,54 | 0,91 |
| Lit fluidisé | 11,33 | 0,14 | 0,91 |

Tableau V.3 : Paramètres régressés des modèles de transfert pour l'écoulement seul et le lit fluidisé

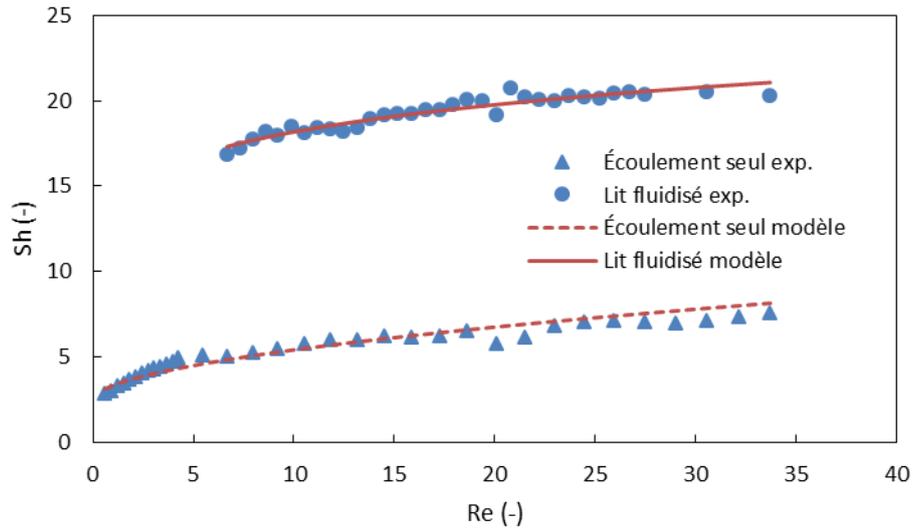


Figure V.26 : Représentation de $Sh = f(Re)$ dans le cas d'un écoulement seul et d'un lit fluidisé de billes de verre (de 2 mm de diamètre)

ii) Modélisation du transfert sous ultrasons

La Figure V.27 compare les profils axiaux du coefficient de transfert de matière liquide-solide k_d et de la fondamentale du signal de pression acoustique (pression RMS). L'allure très similaire des deux courbes, jusqu'au « ressaut » visible sur les trois premiers points, incite à corrélérer ces deux grandeurs. Par ailleurs, nous avons vu précédemment que l'évolution de k_d en fonction des paramètres opératoires (puissance émise, vitesse de fluide ou taux de solide) était plus conforme à celle de la fondamentale.

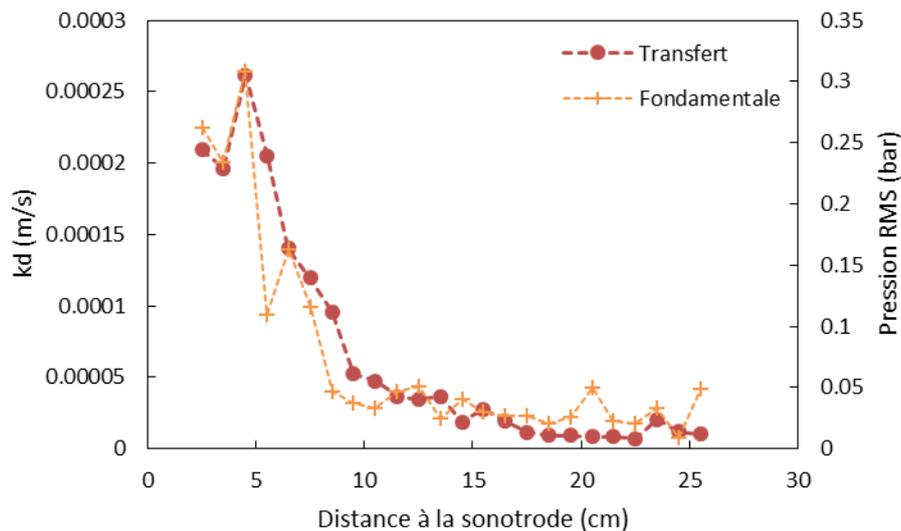


Figure V.27 : Comparaison des profils axiaux du coefficient de transfert de matière et de la fondamentale du signal de pression acoustique (pression RMS) – cas sans billes sans écoulement, puissance US émise = 210 W

Un premier modèle fait uniquement intervenir la pression RMS de la fondamentale (P_f). Puis, dans un second temps, celle du bruit continu à bande large (P_b) est prise en compte de deux façons différentes (additive ou par interaction). Cette seconde contribution permet de tenir compte des effets convectifs éventuels de bulles de cavitation formées ailleurs que la surface de la microélectrode. La contribution associée aux (sous/ultra) harmoniques n'a pas été retenue dans le modèle, car elle n'est pas significativement influencée par les différents paramètres opératoires, et sa contribution est plus faible que celle des deux autres.

Il a été ici décidé de corrélérer directement k_d aux grandeurs P_f et/ou P_b . D'après la définition de la pression RMS (cf. chapitre III), cela doit être néanmoins assez équivalent à corrélérer le nombre de Sherwood local aux nombres de Reynolds basés sur la puissance acoustique contenue dans les bandes de fréquence correspondantes (à l'image de l'équation (V.20), mais avec ici ε_u défini localement et pour une fraction de la puissance acoustique totale).

Enfin, étant donné que les valeurs de k_d en fond de réacteur sont équivalentes à celles sans ultrasons, les termes dépendant de P_f et/ou P_b dans les modèles ont été multipliés par une fonction de seuillage basée sur la valeur locale de la pression RMS de la fondamentale. Si P_f est inférieure à la valeur seuil s (*bar*), alors la contribution des ultrasons est nulle et le coefficient de transfert est égal à la valeur en condition silencieuse k_{sil} (obtenue d'après le modèle (V.26)).

Ces modèles devant être régressés numériquement, ils ne doivent pas contenir de discontinuités brutales. Ainsi la fonction seuil est une sigmoïde de raideur r qui est continue sur le domaine étudié. Les coefficients \widehat{k}_d prédits obéissent donc aux modèles suivants, qui ne diffèrent que par la prise en compte ou non de l'effet du bruit :

$$\widehat{k}_d = k_{sil} + sig_{s,r}(P_f)(\beta P_f^\alpha) \quad (V.27)$$

$$\widehat{k}_d = k_{sil} + sig_{s,r}(P_f)(\beta_1 P_f^{\alpha_1} + \beta_2 P_b^{\alpha_2}) \quad (V.28)$$

$$\widehat{k}_d = k_{sil} + sig_{s,r}(P_f)(\beta P_f^{\alpha_1} P_b^{\alpha_2}) \quad (V.29)$$

$$\text{avec } sig_{s,r}(x) = \frac{1}{1 + e^{-r(x-s)}} \quad (V.30)$$

k_{sil} , P_f et P_b sont les variables expérimentales, les paramètres du modèle à identifier par régression sont les coefficients α_i et β_i , ainsi que le seuil s de de la sigmoïde. Sa raideur n'est pas régressée car elle n'a pas de réalité physique, et sa valeur est fixée à 1000 bar^{-1} pour assurer une montée rapide lorsque le seuil est atteint.

Par la suite, ces modèles seront désignés respectivement sous les termes de modèles « Fondamentale », « Somme » ou « Produit ».

Les paramètres des modèles sont régressés par minimisation du critère F , correspondant à la somme des carrés des écarts entre valeurs prédites (\widehat{k}_{d_i}) et valeurs expérimentales (k_{d_i}).

$$F = \sum_{i=1}^N (\widehat{k}_{d_i} - k_{d_i})^2 \quad (\text{V.31})$$

Dans l'équation ci-dessus, N désigne le nombre de points utilisés pour la régression. Cette optimisation est réalisée sous Matlab grâce à la fonction « lsqnonlin », et en plusieurs étapes pour aider à la convergence du solveur. Dans un premiers temps, seuls les α_i et β_i sont optimisés et la valeur du seuil est fixée à 0,02 *bar*. Dans un second temps, la valeur du seuil est optimisée, avec α_i et β_i pris égaux à la solution de l'étape précédente. Enfin le système est optimisé dans son ensemble en utilisant comme initialisation les solutions précédentes.

Les figures suivantes (Figure V.28 à Figure V.30) comparent les prédictions du modèle Fondamentale ainsi optimisé aux valeurs du coefficient de transfert mesurées le long de la colonne dans les trois configurations étudiées. Les figures analogues concernant les modèles Somme et Produit sont renvoyées en annexe 4. Les modèles parviennent à capturer l'allure des profils en décrivant même certains des « ressauts » visibles sur les courbes expérimentales. Dans le cas du lit fluidisé, les profils calculés faisant apparaître très vite l'effet de seuillage, cela implique que seuls les tout premiers points agissent en fait de façon effective sur la régression des paramètres. Si l'étude de ces figures donne une idée qualitative de la justesse des différents modèles, un examen approfondi des différents paramètres régressés et des statistiques associées est nécessaire pour discriminer ces trois modèles.

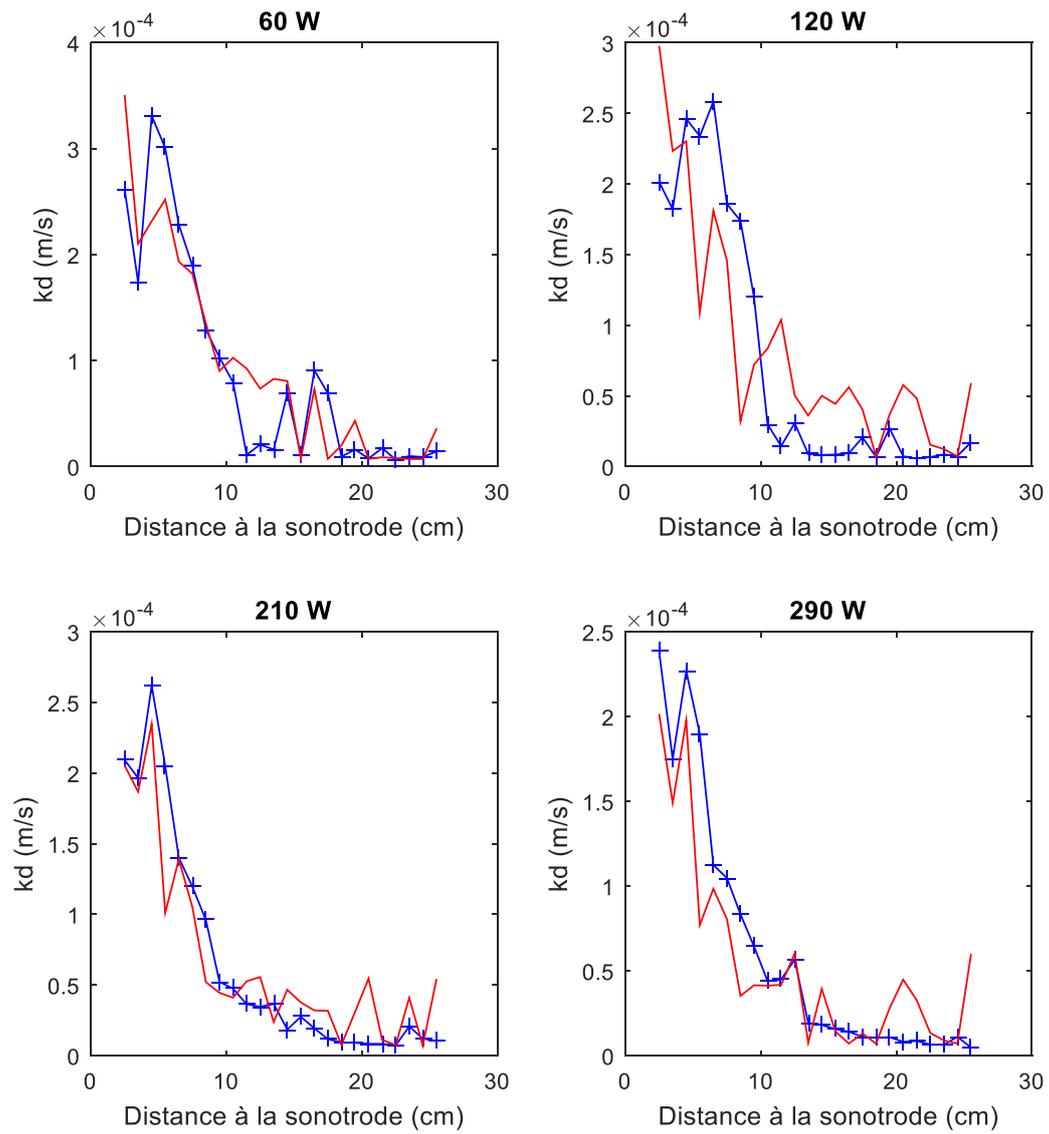


Figure V.28 : Profils axiaux du coefficient de transfert liquide-solide : prédictions du modèle (rouge) vs. valeurs expérimentales (bleu) – Cas sans billes, sans écoulement – Modèle Fondamentale

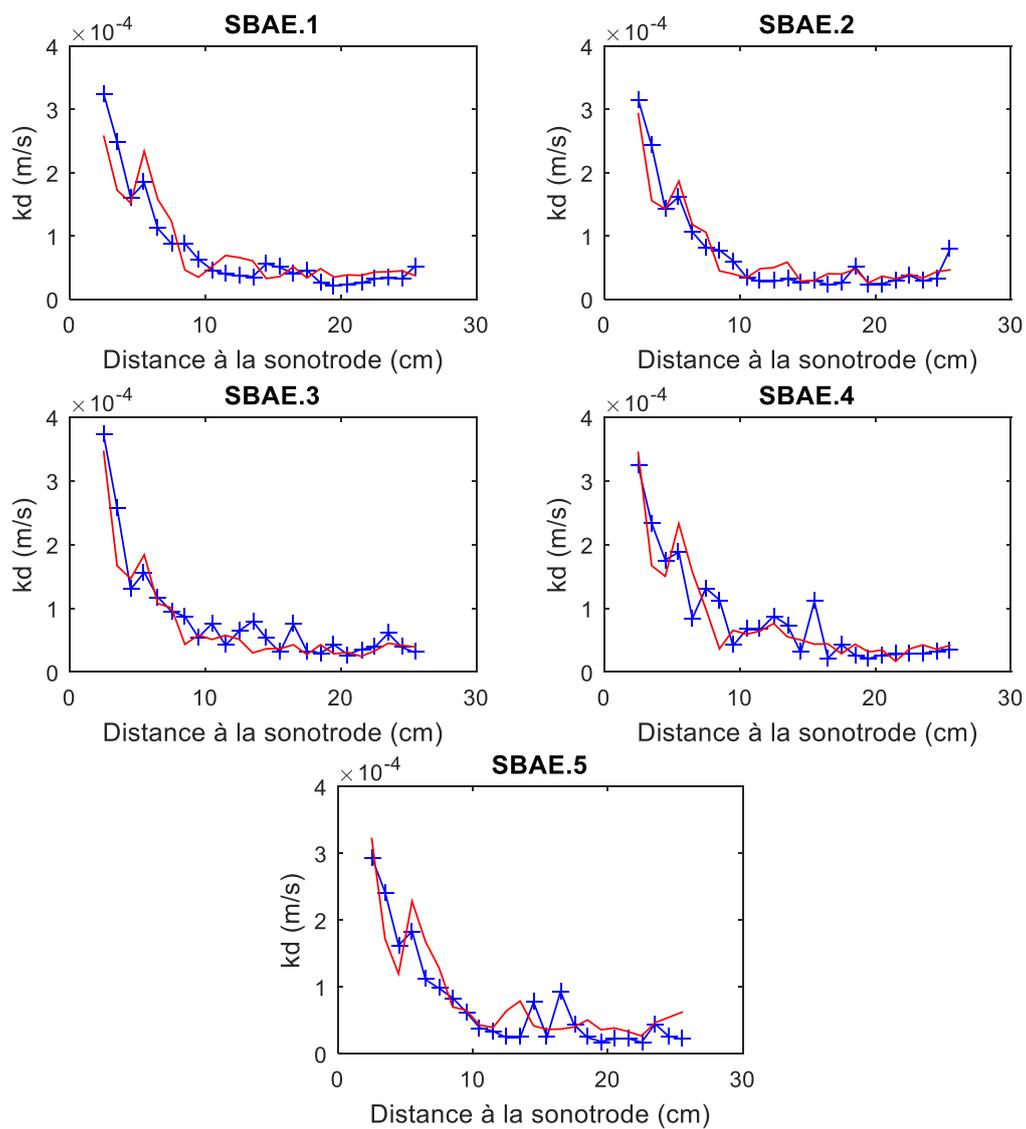


Figure V.29 : Profils axiaux du coefficient de transfert liquide-solide : prédictions du modèle (rouge) vs. valeurs expérimentales (bleu) – Cas sans billes, avec écoulement – Modèle Fondamentale

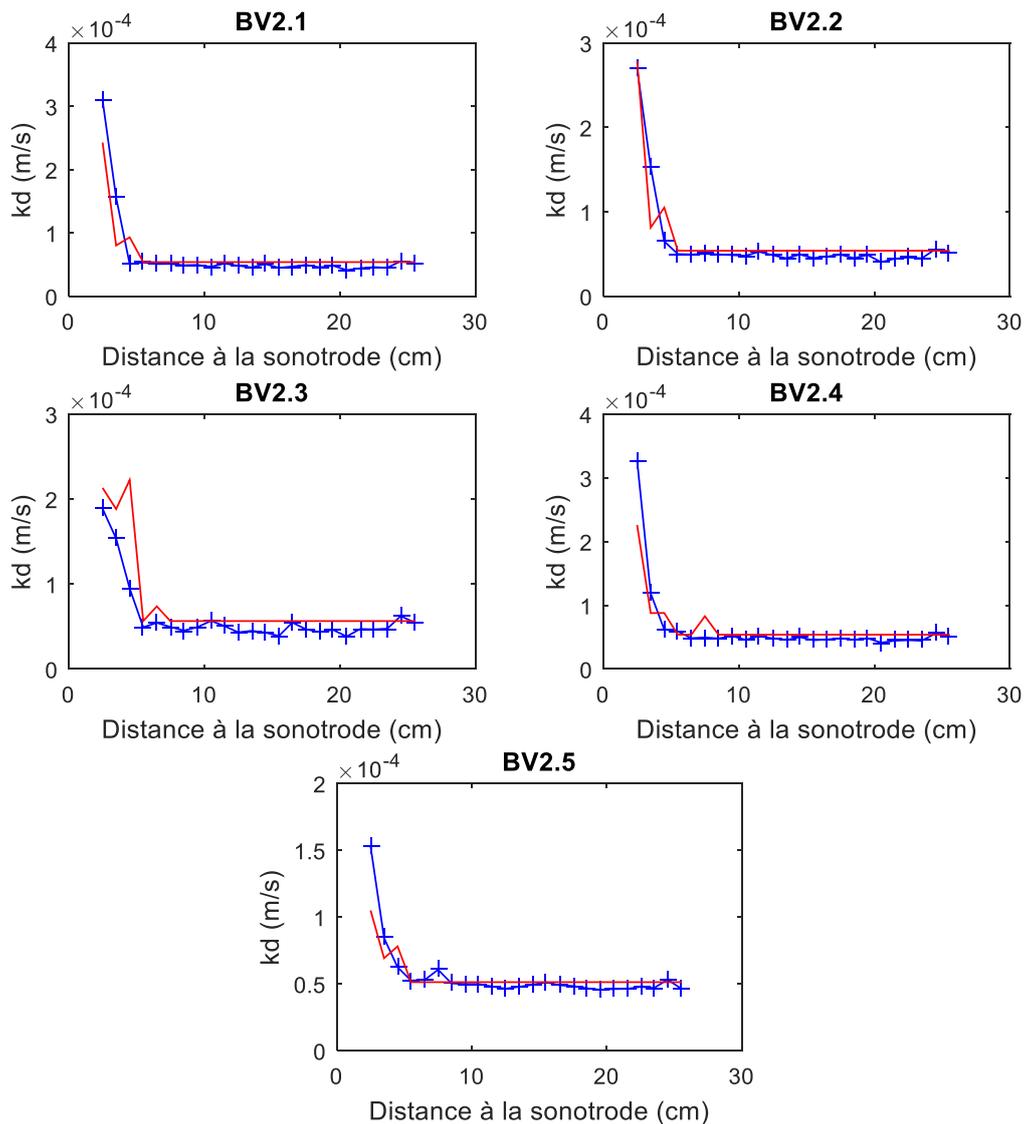


Figure V.30 : Profils axiaux du coefficient de transfert liquide-solide : prédictions du modèle (rouge) vs. valeurs expérimentales (bleu) – Lit fluidisé de billes de verre de 2 mm de diamètre – Modèle Fondamentale

Le Tableau V.4 rassemble les paramètres du modèle obtenus après la régression, ainsi que les intervalles de confiance (IC) à 95 % associés (intervalles calculés avec la fonction nlparci de Matlab).

| Modèle | Paramètre | SBSE | SBAE | BV2 |
|--------------|------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| Fondamentale | β | $(6,2 \pm 1,4)10^{-4}$ | $(3,5 \pm 0,3)10^{-4}$ | $(2,8 \pm 3,5)10^{-2}$ |
| | α | $(8,6 \pm 1,4)10^{-1}$ | $(7,8 \pm 0,8)10^{-1}$ | $3,0 \pm 0,8$ |
| | s | $(2,4 \pm 0,5)10^{-2}$ | $(1,0 \pm 2,2)10^{-2}$ | $(9,6 \pm 0,7)10^{-2}$ |
| Somme | β_1 | $(5,8 \pm 1,6)10^{-4}$ | $(2,3 \pm 0,5)10^{-4}$ | $0,6 \pm 11$ |
| | α_1 | $(8,9 \pm 2,5)10^{-1}$ | $(8,3 \pm 3,1)10^{-1}$ | $5,8 \pm 12$ |
| | β_2 | $(6,0 \pm 5,3)10^{-5}$ | $(1,8 \pm 0,7)10^{-4}$ | $(3,9 \pm 1,8)10^{-4}$ |
| | α_2 | $1,2 \pm 1,9$ | $1,0 \pm 0,5$ | $2,2 \pm 0,8$ |
| | s | $(2,4 \pm 0,5)10^{-2}$ | $(1,2 \pm 0,7)10^{-2}$ | $(9,7 \pm 0,4)10^{-2}$ |
| Produit | β | $(6,4 \pm 1,4)10^{-4}$ | $(4,0 \pm 0,3)10^{-4}$ | $(1,9 \pm 2,2)10^{-3}$ |
| | α_1 | $(8,2 \pm 1,5)10^{-1}$ | $(5,1 \pm 1,1)10^{-1}$ | $(9,3 \pm 8,1)10^{-1}$ |
| | α_2 | $(0,6 \pm 1,1)10^{-1}$ | $(3,8 \pm 1,3)10^{-1}$ | $1,7 \pm 0,7$ |
| | s | $(2,4 \pm 0,5)10^{-2}$ | $(1,1 \pm 0,8)10^{-2}$ | $(9,6 \pm 0,4)10^{-2}$ |

Tableau V.4 : Paramètres régressés des modèles et intervalles de confiance (IC) à 95%

Certains de ces intervalles contiennent de fait la valeur 0, cela signifie que, si une confiance à 95% est souhaitée, le paramètre concerné ne peut être considéré comme significatif. Cependant en relâchant le niveau de confiance, la largeur des IC diminue.

C'est pourquoi la « valeur p » (ou « p value » en anglais) a été également calculée à l'aide du logiciel DataFit 9. Cette valeur (comprise entre 0 et 1) teste l'hypothèse nulle selon laquelle le paramètre est égal à zéro (et n'a donc pas d'effet) : une valeur p faible indique que ce n'est probablement pas le cas. Elle est comparée à un niveau de signification, le plus souvent 0,05 (correspondant à un risque de 5% ou une confiance de 95%). Si la valeur p est inférieure ou égale au niveau de signification, le résultat est donc considéré comme statistiquement significatif.

Les valeurs p calculées pour chacun des paramètres des 3 modèles sont rassemblées dans le Tableau V.5.

| Modèle | Paramètre | SBSE | SBAE | BV2 |
|--------------|------------|--------------|--------------|--------------|
| Fondamentale | β | < 0,0005 | < 0,0005 | 0,123 |
| | α | < 0,0005 | < 0,0005 | < 0,0005 |
| | s | < 0,0005 | 0,377 | < 0,0005 |
| Somme | β_1 | < 0,0005 | < 0,0005 | 0,920 |
| | α_1 | < 0,0005 | < 0,0005 | 0,338 |
| | β_2 | 0,029 | < 0,0005 | < 0,0005 |
| | α_2 | 0,210 | < 0,0005 | < 0,0005 |
| | s | < 0,0005 | 0,001 | < 0,0005 |
| Produit | β | < 0,0005 | < 0,0005 | 0,095 |
| | α_1 | < 0,0005 | < 0,0005 | 0,026 |
| | α_2 | 0,301 | < 0,0005 | < 0,0005 |
| | s | < 0,0005 | 0,009 | < 0,0005 |

Tableau V.5 : Valeurs p des paramètres des modèles

Elles permettent de réduire le choix de modèle pour chacun des cas étudiés. La représentation du cas SBSE ne semble pas nécessiter de contribution liée au bruit. En

effet, l'exposant α_2 présente systématiquement une valeur p non négligeable. Ce n'est par contre pas le cas avec écoulement (où seule l'introduction d'une valeur seuil pour tenir compte de l'effet de la fondamentale peut être questionnée pour le modèle le plus simple). Enfin, dans le cas des billes, la corrélation à la fondamentale apparaît plus discutable, ce qui est probablement lié au fait qu'il y a peu de points de mesure pour lesquels le coefficient de transfert est significativement accéléré par rapport aux conditions silencieuses.

Il est également nécessaire de caractériser la qualité de la description des mesures expérimentales par le modèle. L'adéquation des modèles est évaluée par le coefficient de détermination ajusté (R_a^2), qui tient compte du nombre de paramètres que comporte le modèle. Ces coefficients (calculés par DataFit 9) sont disponibles dans le Tableau V.6.

| Modèle | SBSE | SBAE | BV2 |
|--------------|-------|-------|-------|
| Fondamentale | 0,760 | 0,837 | 0,764 |
| Somme | 0,768 | 0,872 | 0,833 |
| Produit | 0,760 | 0,875 | 0,839 |

Tableau V.6 : Coefficients de détermination ajustés (R_a^2) des modèles

Les valeurs de R_a^2 montrent que les modèles proposés sont à même d'expliquer la majorité des variations du coefficient de transfert. On retrouve aussi que le modèle Fondamentale est suffisant pour le cas SBSE. Cependant les coefficients R_a^2 ne sont pas suffisamment élevés pour considérer que ces modèles sont de bonne qualité même s'ils représentent bien l'allure des profils. Les diagrammes de parité (Figure V.31 à Figure V.33) traduisent aussi cette observation : les points sont bien répartis autour de la bissectrice mais avec une dispersion qui reste importante.

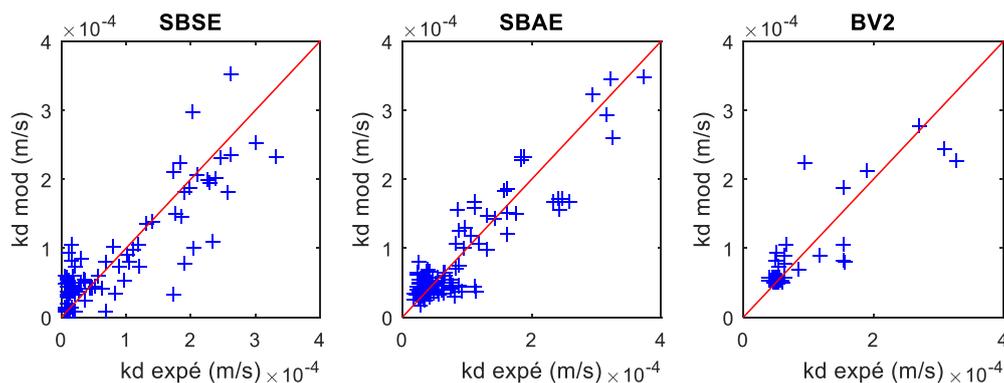


Figure V.31 : Diagrammes de parité du modèle Fondamentale pour les différents cas examinés

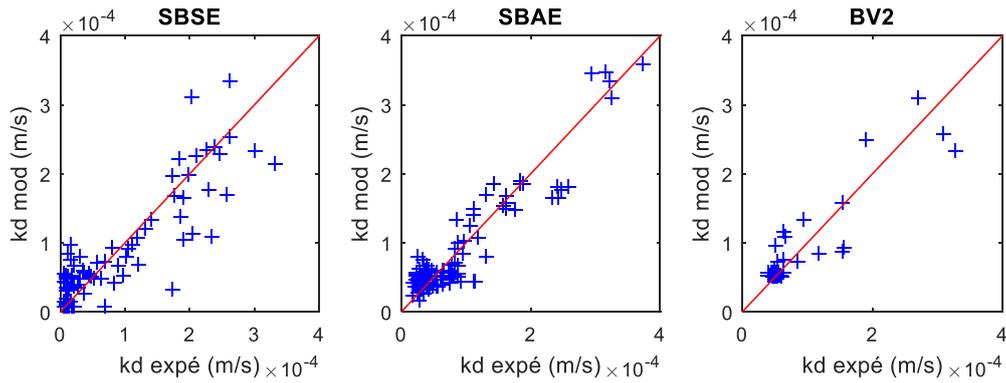


Figure V.32 : Diagrammes de parité du modèle Somme pour les différents cas examinés

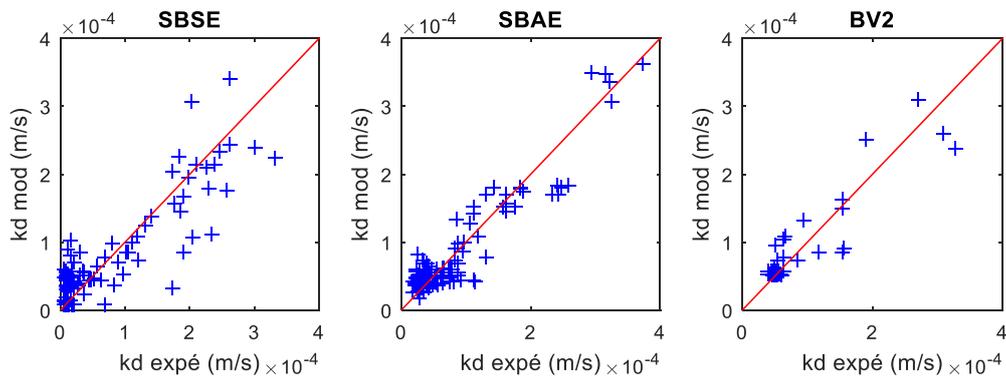


Figure V.33 : Diagrammes de parité du modèle Produit pour les différents cas examinés

Un choix de modèle combinant fort R_a^2 et valeurs p faibles déboucherait sur un résultat différent pour chacun des cas étudiés : Fondamentale pour SBSE, Somme pour SBAE et Produit pour BV2. Le modèle Somme est exclu pour le cas BV2 en raison des valeurs p associées et le modèle Produit manque probablement de sens physique. Il ne reste donc que le modèle Fondamentale comme meilleur candidat, en l'état actuel des travaux, pour décrire les résultats expérimentaux par un modèle unique. Il présente de plus l'avantage de limiter le nombre de paramètres.

La qualité des modèles pourrait être largement améliorée si les mesures de transfert et de pression acoustique étaient réalisées simultanément. En effet, le champ acoustique pourrait ne pas avoir été exactement le même lors des mesures de transfert et lors des mesures acoustiques. Cela peut par exemple expliquer le léger décalage entre l'évolution de ces deux grandeurs visible sur la Figure V.27 un peu avant 10 cm, à l'origine peut-être aussi des valeurs de pression seuil plutôt faibles obtenues pour l'effet de la fondamentale. Un capteur combinant hydrophone et électrode remédierait à ce problème. On pourrait aussi suggérer de ne faire les mesures qu'en un point unique du réacteur en multipliant les valeurs de puissance émise, vitesse de liquide ...

IV. Conclusion

Ce chapitre a présenté une méthodologie de mesure électrochimique du coefficient de transfert de matière liquide-solide en présence d'ultrasons de puissance. Une micro-électrode a été fabriquée au laboratoire afin de mener à bien ces mesures. Le caractère local de la méthode utilisée a permis de réaliser des cartographies semblables à celles effectuées avec l'hydrophone.

Ces cartographies montrent des profils dont l'allure est très similaire à celle de leurs pendants acoustiques. Le coefficient de transfert décroît rapidement le long de l'axe pour atteindre une valeur équivalente à celle mesurée en condition silencieuse en fond de colonne. Lorsque celle-ci ne contient pas de particules, la zone d'intensification du transfert s'étend sur une dizaine de centimètres sous la sonotrode. Avec une suspension de billes millimétriques, cette distance est réduite à 5 *cm*.

L'effet de la puissance d'émission sur les profils de coefficients de transfert correspond à celui observé sur la fondamentale. Ainsi, à plus forte puissance l'intensification est moindre. Ceci soulève la question du caractère local du bruit de cavitation pensé en tant qu'indice de cavitation acoustique. Certaines bulles de cavitation pourraient être entendues tout en étant trop éloignées pour avoir un effet notable sur le transfert de matière local.

L'influence de l'écoulement est similaire à celle remarquée pour la fondamentale : la vitesse de fluide n'a pas d'effet sensible dans la gamme étudiée, mais en présence d'écoulement le coefficient de transfert apparaît accru sur les tous premiers centimètres depuis la sonotrode. Si la cause de ces observations est probablement la même, qu'il s'agisse du coefficient de transfert ou de fondamentale de la pression acoustique, il semble peu probable, à la lumière des calculs du chapitre IV, que cela soit dû à un balayage des bulles par l'écoulement imposé.

Enfin, appliqués à un lit fluidisé, les ultrasons apparaissent moins efficaces pour accélérer le transfert et cette atténuation de leurs effets semble d'autant plus marquée que le taux de solide est élevé.

L'observation des résultats expérimentaux a orienté la construction de trois modèles différents liant le coefficient de transfert local aux caractéristiques du signal acoustique mesuré *in situ*. Une analyse statistique de ces modèles montre qu'il existe une corrélation significative entre les variations du coefficient de transfert liquide-solide et de la fondamentale de la pression acoustique au-delà d'une valeur seuil de pression.

Pendant, en raison des imperfections notables de ce modèle, son extrapolation n'est pas recommandée. Afin de pouvoir l'améliorer, il serait avisé de concevoir un montage expérimental dédié permettant une plus grande maîtrise des paramètres acoustiques.

Conclusion générale et perspectives

Ces travaux de thèse ont été motivés par le constat, clairement admis par l'ensemble de la communauté « ultrasons », qu'il est très délicat d'extrapoler un procédé sous ultrasons, sujet très concernant pour le Laboratoire de Génie Chimique. En effet, il existe une multitude d'applications de la sonochimie, et plus largement des ultrasons, développées dans les laboratoires de recherche qui présentent un réel potentiel d'intensification des procédés. Mais, malgré ces atouts, une très faible proportion de ces applications a bénéficié d'une industrialisation et trop restent bloquées à l'échelle du laboratoire. Ce verrou est commun aux technologies n'ayant pas encore fait totalement leur preuve à l'échelle semi-industrielle. La cause en est la complexité des phénomènes mis en jeu lors de la propagation des ultrasons de puissance, en premier lieu la cavitation acoustique elle-même (à l'origine de la majorité de leurs effets), ce qui rend extrêmement ardue la prédiction de leur efficacité et des zones intensifiées.

L'objectif de cette thèse a donc été de contribuer à la compréhension de ces phénomènes de propagation dans des milieux susceptibles d'être rencontrés en Génie des Procédés. Notre choix s'est porté sur un milieu liquide – solide qui a été peu étudié et dont les applications précédemment évoquées sont nombreuses. La thèse s'est ainsi articulée autour de 4 étapes. Dans un premier temps, un lit fluidisé liquide – solide sous ultrasons a été conçu pour étudier les paramètres clés identifiés (puissance ultrasonore, distance à la sonotrode, vitesse d'écoulement, taux de solide) dans une large gamme, tout en gardant autant que possible une configuration modèle (propagation unidirectionnelle, fluidisation homogène et température contrôlée). Dans un deuxième temps, une méthode de mesure expérimentale du champ acoustique a été développée et utilisée afin de cartographier le milieu expérimental soumis à divers paramètres opératoires. Ce champ acoustique a ensuite été simulé dans une troisième partie et les résultats de ces simulations ont été comparés aux mesures expérimentales. Enfin, une mesure du coefficient de transfert de matière liquide – solide, grandeur conditionnant l'efficacité des opérations unitaires concernées par ce type de milieu, a été réalisée afin d'obtenir des cartographies analogues à celles de la partie acoustique. Ces deux jeux de mesures ont ensuite été corrélés par différents modèles.

Une première contribution de ces travaux est la mise au point d'une chaîne de mesure et d'une méthode d'analyse du champ acoustique permettant de caractériser le réacteur expérimental d'un point de vue acoustique. Le traitement par analyse spectrale des signaux mesurés par un hydrophone a révélé différentes contributions à l'énergie acoustique totale. Les composantes identifiées ont été : la fréquence fondamentale, associée aux ultrasons s'étant propagés de la sonotrode à l'hydrophone sans s'être dégradés, les différentes (sous-/ultra-)harmoniques qui représenteraient une signature de la cavitation stable, et le bruit à large bande qui serait un marqueur de la cavitation inertielle.

Différents paramètres opératoires ont été modifiés et leur influence sur les différentes composantes spectrales a été étudiée. Il s'est avéré que l'augmentation de la puissance ultrasonore émise résulte en un transfert d'énergie de la fondamentale vers le bruit. Ceci

a également permis de mettre en lumière le phénomène déjà documenté d'écrantage acoustique par les bulles de cavitation. La présence d'un écoulement forcé est apparue bénéfique, permettant d'obtenir des niveaux de fondamentale plus importants. Une explication a été proposée, à travers le fait que les bulles de cavitation pourraient être chassées par l'écoulement, mais celle-ci a été mise à mal par les résultats de simulations et elle reste encore incertaine à ce stade. L'étude en présence de solide a montré clairement que les suspensions introduites généraient une atténuation supplémentaire, au-delà d'un simple effet additionnel. Là encore, des hypothèses ont été formulées mais les mécanismes expliquant les phénomènes observés n'ont pas été clairement identifiés.

L'autre point, plus traditionnel dans la démarche du Génie des Procédés visant à identifier les phénomènes clés pour extrapoler/optimiser les performances, a été la confrontation des mesures expérimentales avec des simulations numériques. Pour cela, la simulation acoustique du système expérimental s'est appuyée sur un modèle non linéaire décrivant l'atténuation des ultrasons par un mécanisme de bulles oscillant de manière fortement dissipatives au-dessus d'un certain seuil de pression acoustique. Ce modèle a été implémenté sur Comsol Multiphysics, ce qui a également permis le couplage (fort) du modèle acoustique avec un modèle décrivant les vibrations du solide constituant le réacteur sous l'action des ultrasons. L'écoulement, résultant des forces acoustiques s'exerçant sur le liquide et du débit imposé en entrée du réacteur, a été enfin simulé.

Les résultats obtenus ont mis en évidence l'importance d'une modélisation fidèle du corps de réacteur sur les champs acoustiques calculés. Tant la forme du réacteur que le matériau dont il est composé influent sur les niveaux de pression acoustique obtenus. En revanche, la densité de bulles, un des paramètres peu connus du modèle, n'a pas révélé d'influence importante sur les champs de pression. Dans le cas des simulations de la géométrie complète en 3D (et en comparant les résultats sur la base de la puissance du signal et non pas de l'amplitude de la fondamentale), les mesures expérimentales et les simulations ont présenté un accord très satisfaisant, jamais observé auparavant. Cependant, l'examen des champs de vitesse et des forces appliquées aux bulles de cavitation, pour différents débits circulant dans l'installation, n'a pas montré l'effet de l'écoulement observé expérimentalement.

Enfin, la fabrication à façon de microélectrodes a permis une évaluation locale du coefficient de transfert de matière liquide – solide dans le réacteur par méthode électrochimique. L'apport le plus significatif a été la comparaison des cartographies ainsi obtenues aux cartographies acoustiques associées, montrant clairement des profils de formes très similaires et permettant de relier sans équivoque l'intensification locale du transfert à l'onde acoustique propagée.

Les essais réalisés dans différentes configurations – avec ou sans particules en suspension - ont permis de vérifier l'effet bénéfique des ultrasons sur le transfert de matière, avec un facteur d'accélération atteignant jusqu'à 50 au voisinage de l'émetteur. En l'absence de solide, la zone d'intensification du transfert s'étend sur une dizaine de centimètres sous la sonotrode, alors qu'en présence de solide elle est réduite de moitié.

Par conséquent, en fond de réacteur, le transfert mesuré est équivalent au transfert obtenu sans ultrasons. Cet effet est particulièrement marqué et visible en présence de solide, l'atténuation ultrasonore étant plus forte dès les premiers centimètres. L'étude de l'influence de la puissance d'émission a remis partiellement en cause la corrélation attendue entre l'intensité locale du transfert et le bruit à large bande mesuré dans la même zone. A plus forte émission, le transfert s'est avéré moins intense, ce qui laisse à penser que les bulles à l'origine du bruit à large bande sont susceptibles de se trouver suffisamment proches pour être écoutées mais trop loin pour influencer significativement sur la qualité du transfert. L'influence de l'écoulement rejoint le comportement observé dans les cartographies acoustiques. La présence d'un écoulement a entraîné une amélioration du transfert de matière, mais l'explication de ce phénomène reste encore à élucider.

Les résultats obtenus dans les deux volets expérimentaux ont été utilisés pour construire un modèle reliant le coefficient de transfert de matière aux composantes spectrales des ultrasons. Trois modèles ont été proposés : le premier ne fait intervenir que la fondamentale de la pression acoustique, les deux autres intègrent en complément une contribution du bruit à large bande - de façon additive pour l'un et par interaction pour l'autre. Une analyse statistique de ces modèles a révélé qu'ils n'étaient pas exempts d'imperfections conséquentes, et en ce sens leur extrapolation à d'autres systèmes n'est pas recommandée. Cependant, cette analyse révèle qu'il existe bien une corrélation significative entre ces grandeurs.

Ces travaux apportent des résultats nouveaux, tant au niveau du type de réacteur soniqué (lit fluidisé liquide - solide) que de l'analyse couplée des différentes informations obtenues (champs acoustique expérimental et simulé, cartographie du coefficient de transfert de matière). Ces résultats sont aussi intéressants car ils ne sont pas toujours facilement explicables et remettent parfois en cause certaines idées un peu schématiques communément admises, amenant donc à la réflexion et ouvrant des pistes à explorer pour élucider ces observations. Ainsi, certains points de l'étude pourraient être complétés.

- Tout d'abord, un équipement de génération des ultrasons capable de fonctionner en deçà du seuil de cavitation permettrait d'observer l'émergence des différentes composantes spectrales et de les relier de façon univoque à l'apparition de la cavitation. Les effets d'atténuation de l'onde par les bulles et le solide en lit fluidisé pourraient être aussi mesurés ainsi séparément, pour quantifier les effets d'interaction soupçonnés.
- Ensuite, au niveau de l'équipement utilisé pour la mesure électrochimique, une acquisition très haute fréquence ouvrirait également la possibilité de mener le même type d'analyse spectrale que sur la pression acoustique, ce qui permettrait d'avoir des informations plus riches. De même, utiliser une électrode macroscopique (de la taille d'une bille du lit) pourrait permettre d'observer un effet intégral des ultrasons sur la surface de l'électrode.

- De plus, des capteurs (hydrophone et électrode) à la géométrie adaptée pourraient être insérés par le bas au centre du réacteur, frontalement à la sonotrode (à « contre-courant »). Cela permettrait une plus grande résolution spatiale lors des cartographies et simplifierait la géométrie en rendant obsolètes les bouchons qui génèrent des contraintes lors des simulations (nécessité de la 3D).
- Enfin, pour obtenir une corrélation de qualité, il serait avisé de réaliser simultanément la mesure acoustique et la mesure de transfert de matière afin de connaître précisément à quelle pression acoustique est exposée l'électrode. L'idéal serait de pouvoir concevoir un hydrophone dont la surface intégrerait également une électrode. Ainsi serait gommé tout effet dû à la forme ou l'état de surface différents des capteurs.

Finalement, la simulation ayant bien mis en exergue l'importance de la géométrie et de la nature du réacteur sur le champ acoustique, une rétro-conception de réacteur assistée par simulation serait un des moyens de paver la voie du Génie Sonochimique. Il serait donc intéressant d'étudier à travers la simulation diverses configurations sonotrode-réacteur, en jouant tout aussi bien sur les dimensions que sur les matériaux utilisés, et par la suite de vérifier les tendances prédites par des mesures expérimentales. Ces dernières pourraient porter sur des caractérisations locales et globales, tant sur la répartition des ultrasons (mesure de pression acoustique et analyses de ses compositions spectrales, visualisation des bulles actives chimiquement...) que sur les effets bénéfiques observés (mesure du coefficient de transfert de matière, de l'efficacité sonochimique globale à travers une réaction...). Ces éléments constitueraient une nouvelle brique vers le Génie Sonochimique.

Références bibliographiques

Adityosulindro, S., Barthe, L., González-Labrada, K., Jáuregui Haza, U.J., Delmas, H., et Julcour, C. (2017). Sonolysis and sono-Fenton oxidation for removal of ibuprofen in (waste)water. *Ultrasonics Sonochemistry* 39, 889-896.

Akgiray, O., et Soyer, E. (2006). An evaluation of expansion equations for fluidized solid-liquid systems. *Journal of Water Supply: Research and Technology-Aqua* 55, 517-526.

Akhatov, I., Gumerov, N., Ohl, C.D., Parlitz, U., et Lauterborn, W. (1997). The Role of Surface Tension in Stable Single-Bubble Sonoluminescence. *Phys. Rev. Lett.* 78, 227-230.

Al-Juboori, R.A., Yusaf, T., Bowtell, L., et Aravinthan, V. (2015). Energy characterisation of ultrasonic systems for industrial processes. *Ultrasonics* 57, 18-30.

Allegra, J.R., et Hawley, S.A. (1972). Attenuation of Sound in Suspensions and Emulsions: Theory and Experiments. *The Journal of the Acoustical Society of America* 51, 1545-1564.

Ashokkumar, M. (2011). The characterization of acoustic cavitation bubbles – An overview. *Ultrasonics Sonochemistry* 18, 864-872.

Ashokkumar, M. (2015). Applications of ultrasound in food and bioprocessing. *Ultrasonics Sonochemistry* 25, 17-23.

Atkinson, C.M., et Kytömaa, H.K. (1992). Acoustic wave speed and attenuation in suspensions. *International Journal of Multiphase Flow* 18, 577-592.

Bang, J.H., et Suslick, K.S. (2010). Applications of Ultrasound to the Synthesis of Nanostructured Materials. *Advanced Materials* 22, 1039-1059.

Banks, C.E., Compton, R.G., Fisher, A.C., et Henley, I.E. (2004). The transport limited currents at insonated electrodes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 6, 3147-3152.

Bard, A.J. (2001). *Electrochemical methods: fundamentals and applications* (New York Chichester Weinheim [etc.]: JWiley & Sons).

Barker, J.J., et Treybal, R.E. (1960). Mass transfer coefficients for solids suspended in agitated liquids. *AIChE Journal* 6, 289-295.

Barthès, M., Mazue, G., Bonnet, D., Viennet, R., Hihn, J.-Y., et Bailly, Y. (2015). Characterization of the activity of ultrasound emitted in a perpendicular liquid flow using Particle Image Velocimetry (PIV) and electrochemical mass transfer measurements. *Ultrasonics* 59, 72-78.

Birkin, P.R., et Silva-Martinez, S. (1996). A study of the effect of ultrasound on mass transport to a microelectrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 416, 127-138.

Birkin, P.R., Delaplace, C.L., et Bowen, C.R. (1998). Electrochemical and Photographic Detection of Cavitation Phenomena within a Variable Frequency Acoustic Field. *J. Phys. Chem. B* 102, 10885-10893.

Birkin, P.R., Offen, D.G., et Leighton, T.G. (2004). Electrochemical measurements of the effects of inertial acoustic cavitation by means of a novel dual microelectrode. *Electrochemistry Communications* 6, 1174-1179.

Bjørnø, L. (2017). *Applied Underwater Acoustics* (Elsevier Science).

Briggs, H.B., Johnson, J.B., et Mason, W.P. (1947). Properties of Liquids at High Sound Pressure. *The Journal of the Acoustical Society of America* 19, 664-677.

Brotchie, A., Grieser, F., et Ashokkumar, M. (2009). Effect of Power and Frequency on Bubble-Size Distributions in Acoustic Cavitation. *Phys. Rev. Lett.* 102, 084302.

Bruneau, M. (2006). *Fundamentals of acoustics* (London Newport Beach, CA: ISTE Ltd).

Burdin, F., Tsochatzidis, N.A., Guiraud, P., Wilhelm, A.M., et Delmas, H. (1999a). Characterisation of the acoustic cavitation cloud by two laser techniques. *Ultrasonics Sonochemistry* 6, 43-51.

Burdin, F., Tsochatzidis, N.A., Guiraud, P., Wilhelm, A.M., et Delmas, H. (1999b). Characterisation of the acoustic cavitation cloud by two laser techniques. *Ultrasonics Sonochemistry* 6, 43-51.

Caflich, R.E., Miksis, M.J., Papanicolaou, G.C., et Ting, L. (1985). Effective equations for wave propagation in bubbly liquids. *Journal of Fluid Mechanics* 153, 259-273.

Campos-Pozuelo, C., Granger, C., Vanhille, C., Moussatov, A., et Dubus, B. (2005). Experimental and theoretical investigation of the mean acoustic pressure in the cavitation field. *Ultrasonics Sonochemistry* 12, 79-84.

Cerna, M., et Harvey, A.F. (2000). The fundamentals of FFT-based signal analysis and measurement. *National Instruments, Application note 041*.

Chemat, F., Zill-e-Huma, et Khan, M.K. (2011). Applications of ultrasound in food technology: Processing, preservation and extraction. *Ultrasonics Sonochemistry* 18, 813-835.

Chemat, F., Rombaut, N., Sicaire, A.-G., Meullemiestre, A., Fabiano-Tixier, A.-S., et Abert-Vian, M. (2017). Ultrasound assisted extraction of food and natural products. Mechanisms, techniques, combinations, protocols and applications. A review. *Ultrasonics Sonochemistry* 34, 540-560.

Cintas, P., et Luche, J.-L. (1999). Green chemistry . The sonochemical approach. *Green Chemistry* 1, 115-125.

Commander, K.W., et Prosperetti, A. (1989). Linear pressure waves in bubbly liquids: Comparison between theory and experiments. *The Journal of the Acoustical Society of America* 85, 732-746.

Compton, R.G., Eklund, J.C., Page, S.D., Mason, T.J., et Walton, D.J. (1996). Voltammetry in the presence of ultrasound: mass transport effects. *J Appl Electrochem* 26, 775-784.

- Contamine, F. (1993). Analyse d'un réacteur sonochimique : puissance, transfert de matière liquide-solide et réactions chimiques. Toulouse, INPT.
- Contamine, F., Faid, F., Wilhelm, A.M., Berlan, J., et Delmas, H. (1994). Chemical reactions under ultrasound: discrimination of chemical and physical effects. *Chemical Engineering Science* 49, 5865-5873.
- Contamine, R.F., Wilhelm, A.M., Berlan, J., et Delmas, H. (1995). Power measurement in sonochemistry. *Ultrasonics Sonochemistry* 2, S43-S47.
- Cooper, E.L., et Coury, L.A. (1998). Mass Transport in Sonovoltammetry with Evidence of Hydrodynamic Modulation from Ultrasound. *J. Electrochem. Soc.* 145, 1994-1999.
- Cramer, E., et Lauterborn, W. (1982). Acoustic cavitation noise spectra. *Applied Scientific Research* 38, 209-214.
- Cravotto, G., et Cintas, P. (2006). Power ultrasound in organic synthesis: moving cavitation chemistry from academia to innovative and large-scale applications. *Chemical Society Reviews* 35, 180-196.
- Crawford, A.E. (1964). The measurement of cavitation. *Ultrasonics* 2, 120-123.
- Crum, L.A., et Brosey, J.E. (1984). Effect of Dilute Polymer Additives on the Acoustic Cavitation Threshold of Water. *J. Fluids Eng* 106, 99-104.
- Dogan, H., et Popov, V. (2016). Numerical simulation of the nonlinear ultrasonic pressure wave propagation in a cavitating bubbly liquid inside a sonochemical reactor. *Ultrasonics Sonochemistry* 30, 87-97.
- Dogra, V.S., Zhang, M., et Bhatt, S. (2009). High-Intensity Focused Ultrasound (HIFU) Therapy Applications. *Ultrasound Clinics* 4, 307-321.
- Doraiswamy, L.K.L.K., et Sharma, M.M. (1984). Heterogeneous reactions: analysis, examples, and reactor design. volume 2. fluid-fluid-solid reactions / L.K. Doraiswamy, ..., M.M. Sharma, .. (New York Chichester Brisbane [etc.: Wiley-Interscience Publication).
- Dukhin, A.S., et Goetz, P.J. (1996). Acoustic Spectroscopy for Concentrated Polydisperse Colloids with High Density Contrast. *Langmuir* 12, 4987-4997.
- Dukhin, A.S., et Goetz, P.J. (2002). Ultrasound for characterizing colloids: particle sizing, zeta potential, rheology (Amsterdam Boston London [etc.]: Elsevier).
- Dukhin, A.S., et Goetz, P.J. (2017). Characterization of Liquids, Dispersions, Emulsions, and Porous Materials Using Ultrasound (Elsevier).
- Dukhin, A.S., Goetz, P.J., et Hamlet, C.W. (1996). Acoustic Spectroscopy for Concentrated Polydisperse Colloids with Low Density Contrast. *Langmuir* 12, 4998-5003.
- Eklund, J.C., Marken, F., Waller, D.N., et Compton, R.G. (1996). Voltammetry in the presence of ultrasound: A novel sono-electrode geometry. *Electrochimica Acta* 41, 1541-1547.

- Eller, A., et Flynn, H.G. (1965). Rectified Diffusion during Nonlinear Pulsations of Cavitation Bubbles. *The Journal of the Acoustical Society of America* 37, 493-503.
- Epstein, P.S., et Carhart, R.R. (1953). The Absorption of Sound in Suspensions and Emulsions. I. Water Fog in Air. *The Journal of the Acoustical Society of America* 25, 553-565.
- Ergun, S. (1952). Fluid flow through packed columns. *Chem. Eng. Prog.* 48, 89-94.
- Esclapez, M.D., García-Pérez, J.V., Mulet, A., et Cárcel, J.A. (2011). Ultrasound-Assisted Extraction of Natural Products. *Food Eng Rev* 3, 108.
- Faïd, F. (1994). Mesures locales, chimique et électrochimique, des effets des ultrasons dans diverses configurations réacteur-émetteur. Toulouse, INPT.
- Faïd, F., Contamine, F., Wilhelm, A.M., et Delmas, H. (1998). Comparison of ultrasound effects in different reactors at 20 kHz. *Ultrasonics Sonochemistry* 5, 119-124.
- Faran, J., et James, J. (1951). Sound Scattering by Solid Cylinders and Spheres. *The Journal of the Acoustical Society of America* 23, 405-418.
- Findik, S., Gündüz, G., et Gündüz, E. (2006). Direct sonication of acetic acid in aqueous solutions. *Ultrasonics Sonochemistry* 13, 203-207.
- Frohly, J., Labouret, S., Bruneel, C., Looten-Baquet, I., et Torguet, R. (2000). Ultrasonic cavitation monitoring by acoustic noise power measurement. *The Journal of the Acoustical Society of America* 108, 2012-2020.
- Gaete-Garretón, L., Vargas-Hernández, Y., Pino-Dubreuil, S., et Montoya-Vitini, F. (1993). Ultrasonic detectors for high-intensity acoustic fields. *Sensors and Actuators A: Physical* 37-38, 410-414.
- Gedanken, A. (2004). Using sonochemistry for the fabrication of nanomaterials. *Ultrasonics Sonochemistry* 11, 47-55.
- Gibson, R.L., et Toksöz, M.N. (1989). Viscous attenuation of acoustic waves in suspensions. *The Journal of the Acoustical Society of America* 85, 1925-1934.
- Girault, H.H. (2007). *Électrochimie physique et analytique* (Lausanne: Presses polytechniques et universitaires romandes).
- Gogate, P.R., et Kabadi, A.M. (2009). A review of applications of cavitation in biochemical engineering/biotechnology. *Biochemical Engineering Journal* 44, 60-72.
- Grosse, C.U., et Ohtsu, M. (2008). *Acoustic Emission Testing* (Springer Science & Business Media).
- Harker, A.H., et Temple, J.A.G. (1988). Velocity and attenuation of ultrasound in suspensions of particles in fluids. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 21, 1576.
- He, G., et Ni, W. (2006). Ultrasonic attenuation model for measuring particle size and inverse calculation of particle size distribution in mineral slurries. *J Cent. South Univ. Technol.* 13, 445-450.

Hihn, J.-Y., Doche, M.-L., Mandroyan, A., Hallez, L., et Pollet, B.G. (2011). Respective contribution of cavitation and convective flow to local stirring in sonoreactors. *Ultrasonics Sonochemistry* 18, 881-887.

Hilgenfeldt, S., Brenner, M.P., Grossmann, S., et Lohse, D. (1998). Analysis of Rayleigh-Plesset dynamics for sonoluminescing bubbles. *Journal of Fluid Mechanics* 365, 171-204.

Hirose, T., Mori, Y., et Sato, Y. (1974). Solid-liquid mass transfer in falling liquid films on single spheres. *Journal of Chemical Engineering of Japan* 7, 19-24.

Hodnett, M. (2015). 8 - Measurement techniques in power ultrasonics. In *Power Ultrasonics*, (Oxford: Woodhead Publishing), p. 195-218.

Hodnett, M., et Zeqiri, B. (2008). Toward a reference ultrasonic cavitation vessel: Part 2- investigating the spatial variation and acoustic pressure threshold of inertial cavitation in a 25 kHz ultrasound field. *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control* 55, 1809-1822.

Hodnett, M., Chow, R., et Zeqiri, B. (2004). High-frequency acoustic emissions generated by a 20 kHz sonochemical horn processor detected using a novel broadband acoustic sensor: a preliminary study. *Ultrasonics Sonochemistry* 11, 441-454.

Hoffmann, M.R., Hua, I., et Höchemer, R. (1996). Application of ultrasonic irradiation for the degradation of chemical contaminants in water. *Ultrasonics Sonochemistry* 3, S163-S172.

van Iersel, M.M., Benes, N.E., et Keurentjes, J.T.F. (2008). Importance of acoustic shielding in sonochemistry. *Ultrasonics Sonochemistry* 15, 294-300.

Ilyichev, V.I., Koretz, V.L., et Melnikov, N.P. (1989). Spectral characteristics of acoustic cavitation. *Ultrasonics* 27, 357-361.

Jamshidi, R., et Brenner, G. (2013). Dissipation of ultrasonic wave propagation in bubbly liquids considering the effect of compressibility to the first order of acoustical Mach number. *Ultrasonics* 53, 842-848.

J. Mason, T. (1997). Ultrasound in synthetic organic chemistry. *Chemical Society Reviews* 26, 443-451.

Khanal, S.K., Grewell, D., Sung, S., et Leeuwen, J. (Hans) van (2007). Ultrasound Applications in Wastewater Sludge Pretreatment: A Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 37, 277-313.

Koda, S., Kimura, T., Kondo, T., et Mitome, H. (2003). A standard method to calibrate sonochemical efficiency of an individual reaction system. *Ultrasonics Sonochemistry* 10, 149-156.

Konopka, S.J., et McDuffie, B. (1970). Diffusion coefficients of ferri- and ferrocyanide ions in aqueous media, using twin-electrode thin-layer electrochemistry. *Anal. Chem.* 42, 1741-1746.

Krishna Sandilya, D. (2011). Intensification of solid dissolution process using power ultrasound. Indian Institute of Technology Madras.

Krishna Sandilya, D., et Kannan, A. (2012). Quantification of surface area and intrinsic mass transfer coefficient for ultrasound-assisted dissolution process of a sparingly soluble solid dispersed in aqueous solutions. *Ultrasonics Sonochemistry* 19, 509-521.

Kubo, K., Norisuye, T., Tran, T.N., Shibata, D., Nakanishi, H., et Tran-Cong-Miyata, Q. (2015). Sound velocity and attenuation coefficient of hard and hollow microparticle suspensions observed by ultrasound spectroscopy. *Ultrasonics* 62, 186-194.

Landau, L.D., et Lifchitz, E.M. (1954). Physique théorique - VI - Mécanique des fluides (Moscou: Éditions Mir).

Le, N.T., Julcour-Lebigue, C., Barthe, L., et Delmas, H. (2016). Optimisation of sludge pretreatment by low frequency sonication under pressure. *Journal of Environmental Management* 165, 206-212.

Leighton, T.G. (1994). The acoustic bubble (London: Academic Press).

Lemay, Y., Pineault, G., et Ruether, J.A. (1975). Particle-liquid mass transfer in a three-phase fixed bed reactor with cocurrent flow in the pulsing regime. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* 14, 280-285.

Liang, Z., Zhou, G., Lin, S., Zhang, Y., et Yang, H. (2006). Study of low-frequency ultrasonic cavitation fields based on spectral analysis technique. *Ultrasonics* 44, 115-120.

Liu, L., Yang, Y., Liu, P., et Tan, W. (2014). The influence of air content in water on ultrasonic cavitation field. *Ultrasonics Sonochemistry* 21, 566-571.

Lorimer, J.P., et Mason, T.J. (1987). Sonochemistry. Part 1—The physical aspects. *Chem. Soc. Rev.* 16, 239-274.

Louisnard, O. (2010). Nonlinear attenuation of sound waves by inertial cavitation bubbles. *Physics Procedia* 3, 735-742.

Louisnard, O. (2012a). A simple model of ultrasound propagation in a cavitating liquid. Part I: Theory, nonlinear attenuation and traveling wave generation. *Ultrasonics Sonochemistry* 19, 56-65.

Louisnard, O. (2012b). A simple model of ultrasound propagation in a cavitating liquid. Part II: Primary Bjerknes force and bubble structures. *Ultrasonics Sonochemistry* 19, 66-76.

Louisnard, O. (2017). A viable method to predict acoustic streaming in presence of cavitation. *Ultrasonics Sonochemistry* 35, 518-524.

Louisnard, O. (2018). Contributions à la cavitation acoustique : de la bulle unique au champ de pression et à la sonocrystallisation. Institut National Polytechnique de Toulouse.

Louisnard, O., et Gomez, F. (2003). Growth by rectified diffusion of strongly acoustically forced gas bubbles in nearly saturated liquids. *Phys. Rev. E* 67, 036610.

Louisnard, O., Gonzalez-Garcia, J., Tudela, I., Klima, J., Saez, V., et Vargas-Hernandez, Y. (2009). FEM simulation of a sono-reactor accounting for vibrations of the boundaries. *Ultrasonics Sonochemistry* 16, 250-259.

Luche, J.L., Einhorn, C., Einhorn, J., et Sinisterra-Gago, J.V. (1990). Organic sonochemistry : A new interpretation and its consequences. *Tetrahedron Letters* 31, 4125-4128.

Lynnworth, L.C., et Liu, Y. (2006). Ultrasonic flowmeters: Half-century progress report, 1955–2005. *Ultrasonics* 44, e1371-e1378.

Mahamuni, N.N., et Adewuyi, Y.G. (2010). Advanced oxidation processes (AOPs) involving ultrasound for waste water treatment: A review with emphasis on cost estimation. *Ultrasonics Sonochemistry* 17, 990-1003.

Maisonhaute, E., White, P.C., et Compton, R.G. (2001). Surface Acoustic Cavitation Understood via Nanosecond Electrochemistry. *J. Phys. Chem. B* 105, 12087-12091.

Maisonhaute, E., Brookes, B.A., et Compton, R.G. (2002). Surface Acoustic Cavitation Understood via Nanosecond Electrochemistry. 2. The Motion of Acoustic Bubbles. *J. Phys. Chem. B* 106, 3166-3172.

Mandroyan, A. (2006). Caractérisation de l'hydrodynamique et de la cavitation dans un réacteur utilisé pour la sonoélectrochimie. Université de Franche-Comté.

Mandroyan, A., Viennet, R., Bailly, Y., Doche, M.-L., et Hihn, J.-Y. (2009). Modification of the ultrasound induced activity by the presence of an electrode in a sonoreactor working at two low frequencies (20 and 40kHz). Part I: Active zone visualization by laser tomography. *Ultrasonics Sonochemistry* 16, 88-96.

Mandroyan, A., Hihn, J.-Y., Doche, M.-L., et Pothier, J.-M. (2010). A predictive model obtained by identification for the ultrasonic "equivalent" flow velocity at surface vicinity. *Ultrasonics Sonochemistry* 17, 965-977.

Mark, G., Tauber, A., Laupert, R., Schuchmann, H.-P., Schulz, D., Mues, A., et von Sonntag, C. (1998). OH-radical formation by ultrasound in aqueous solution – Part II: Terephthalate and Fricke dosimetry and the influence of various conditions on the sonolytic yield. *Ultrasonics Sonochemistry* 5, 41-52.

Marken, F., Akkermans, R.P., et Compton, R.G. (1996). Voltammetry in the presence of ultrasound: the limit of acoustic streaming induced diffusion layer thinning and the effect of solvent viscosity. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 415, 55-63.

Mason, T.J., et Lorimer, J.P. (2002). Applied sonochemistry - The uses of power ultrasound in chemistry and processing (Weinheim, Allemagne: Wiley-VCH).

Mason, T.J., et Peters, D. (2002). Practical Sonochemistry: Power Ultrasound Uses and Applications (Woodhead Publishing).

Mason, T.J., Lorimer, J.P., et Bates, D.M. (1992). Quantifying sonochemistry: Casting some light on a 'black art'. *Ultrasonics* 30, 40-42.

Mason, T.J., Paniwnyk, L., et Lorimer, J.P. (1996). The uses of ultrasound in food technology. *Ultrasonics Sonochemistry* 3, S253-S260.

Mason, T.J., Cobley, A.J., Graves, J.E., et Morgan, D. (2011). New evidence for the inverse dependence of mechanical and chemical effects on the frequency of ultrasound. *Ultrasonics Sonochemistry* 18, 226-230.

Mazue, G. (2012). Caractérisation de l'activité ultrasonore forte puissance à basse fréquence en présence d'une hydrodynamique perturbée. Université de Franche-Comté.

Mazue, G., Viennet, R., Hihn, J.-Y., Bonnet, D., Barthes, M., Bailly, Y., et Albaïna, I. (2015). Influence of a perpendicular liquid flow on a cleaning process using 20 kHz ultrasound: Characterization of the agitation at vicinity of the surface opposite to the transducer. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 93, 201-205.

Mettin, R., Luther, S., et Lauterborn, W. (1999). Bubble size distribution and structures in acoustic cavitation. In Proceedings of 2nd conference on Applications of Power Ultrasound in Physical and Chemical Processing, (Toulouse, France), p. 125-129.

Mobley, J., Waters, K.R., Hall, C.S., Marsh, J.N., Hughes, M.S., Brandenburger, G.H., et Miller, J.G. (1999). Measurements and predictions of the phase velocity and attenuation coefficient in suspensions of elastic microspheres. *The Journal of the Acoustical Society of America* 106, 652-659.

Moholkar, V.S., Sable, S.P., et Pandit, A.B. (2000). Mapping the cavitation intensity in an ultrasonic bath using the acoustic emission. *AIChE J.* 46, 684-694.

Narayana, K.L., Swamy, K.M., Rao, K.S., et Murty, J.S. (1997). Leaching of Metals from Ores with Ultrasound. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review* 16, 239-259.

Neppiras, E.A., et Noltingk, B.E. (1951). Cavitation Produced by Ultrasonics: Theoretical Conditions for the Onset of Cavitation. *Proc. Phys. Soc. B* 64, 1032-1038.

Nikitenko, S.I., Venault, L., Pflieger, R., Chave, T., Bisel, I., et Moisy, P. (2010). Potential applications of sonochemistry in spent nuclear fuel reprocessing: A short review. *Ultrasonics Sonochemistry* 17, 1033-1040.

Noltingk, B.E., et Neppiras, E.A. (1950). Cavitation produced by ultrasonics. *Proceedings of the Physical Society. Section B* 63, 674.

Paniwnyk, L. (2017). Applications of ultrasound in processing of liquid foods: A review. *Ultrasonics Sonochemistry* 38, 794-806.

Petrier, C., Lamy, M.-F., Francony, A., Benahcene, A., David, B., Renaudin, V., et Gondrexon, N. (1994). Sonochemical Degradation of Phenol in Dilute Aqueous Solutions: Comparison of the Reaction Rates at 20 and 487 kHz. *J. Phys. Chem.* 98, 10514-10520.

- Pilli, S., Bhunia, P., Yan, S., LeBlanc, R.J., Tyagi, R.D., et Surampalli, R.Y. (2011). Ultrasonic pretreatment of sludge: A review. *Ultrasonics Sonochemistry* 18, 1-18.
- Pollet, B.G., Hihn, J.-Y., Doche, M.-L., Lorimer, J.P., Mandroyan, A., et Mason, T.J. (2007). Transport Limited Currents Close to an Ultrasonic Horn Equivalent Flow Velocity Determination. *J. Electrochem. Soc.* 154, E131-E138.
- Poritsky, H. (1952). The growth or collapse of a spherical bubble or cavity in a viscous fluid. In Proc. US First National Congress, Appl. Mech., ASME, p.
- Ranz, W., et Marshall, W. (1952). Evaporation from droplets. *Chemical Engineering Progress* 48, 141-146.
- Riba, J.P., Routie, R., et Couderc, J.P. (1978). Conditions minimales de mise en fluidisation par un liquide. *Can. J. Chem. Eng.* 56, 26-30.
- Royer, D., et Dieulesaint, E. (2000a). Acoustique - Équations générales. *Techniques de l'ingénieur - Notions fondamentales en acoustique et vibrations base documentaire : TIB522DUO*.
- Royer, D., et Dieulesaint, E. (2000b). Acoustique - Propagation dans un fluide. *Techniques de l'ingénieur - Notions fondamentales en acoustique et vibrations base documentaire : TIB522DUO*.
- Sathiyamoorthy, D., et Horio, M. (2003). On the influence of aspect ratio and distributor in gas fluidized beds. *Chemical Engineering Journal* 93, 151-161.
- Selke, W.A., Bard, Y., Pasternak, A.D., et Aditya, S.K. (1956). Mass transfer rates in ion exchange. *AIChE Journal* 2, 468-470.
- Shirsath, S.R., Sonawane, S.H., et Gogate, P.R. (2012). Intensification of extraction of natural products using ultrasonic irradiations—A review of current status. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 53, 10-23.
- Sivakumar, M., et Gedanken, A. (2004). Insights into the sonochemical decomposition of Fe(CO)₅: theoretical and experimental understanding of the role of molar concentration and power density on the reaction yield. *Ultrasonics Sonochemistry* 11, 373-378.
- Sochard, S. (1996). Modélisation de la cavitation acoustique et de l'activation de réactions homogènes. Thèse doctorat. Institut national polytechnique.
- Son, Y., Lim, M., Khim, J., et Ashokkumar, M. (2012). Acoustic emission spectra and sonochemical activity in a 36kHz sonoreactor. *Ultrasonics Sonochemistry* 19, 16-21.
- Souada, M., Louage, C., Doisy, J.-Y., Meunier, L., Benderrag, A., Ouddane, B., Bellayer, S., Nuns, N., Traisnel, M., et Maschke, U. (2018). Extraction of indium-tin oxide from end-of-life LCD panels using ultrasound assisted acid leaching. *Ultrasonics Sonochemistry* 40, 929-936.
- Su, M., Xue, M., Cai, X., Shang, Z., et Xu, F. (2008). Particle size characterization by ultrasonic attenuation spectra. *Particuology* 6, 276-281.

- Suslick, K.S. (1990). Sonochemistry. *Science* 247, 1439-1445.
- Sutkar, V.S., et Gogate, P.R. (2009). Design aspects of sonochemical reactors: Techniques for understanding cavitation activity distribution and effect of operating parameters. *Chemical Engineering Journal* 155, 26-36.
- Swamy, K.M., et Narayana, K.L. (2001). Intensification of leaching process by dual-frequency ultrasound. *Ultrasonics Sonochemistry* 8, 341-346.
- Sykes, P., et Gomezplata, A. (1967). Particle liquid mass transfer in stirred tanks. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 45, 189-196.
- Thanh Nguyen, T., Asakura, Y., Koda, S., et Yasuda, K. (2017). Dependence of cavitation, chemical effect, and mechanical effect thresholds on ultrasonic frequency. *Ultrasonics Sonochemistry* 39, 301-306.
- Tudela, I., Sáez, V., Esclapez, M.D., Bonete, P., Harzali, H., Baillon, F., González-García, J., et Louisnard, O. (2011). Study of the influence of transducer-electrode and electrode-wall gaps on the acoustic field inside a sonoelectrochemical reactor by FEM simulations. *Chemical Engineering Journal* 171, 81-91.
- Tuziuti, T., Yasui, K., Sivakumar, M., Iida, Y., et Miyoshi, N. (2005). Correlation between Acoustic Cavitation Noise and Yield Enhancement of Sonochemical Reaction by Particle Addition. *J. Phys. Chem. A* 109, 4869-4872.
- Tzanakis, I., Lebon, G.S.B., Eskin, D.G., et Pericleous, K.A. (2017). Characterizing the cavitation development and acoustic spectrum in various liquids. *Ultrasonics Sonochemistry* 34, 651-662.
- Uchida, T., Sato, H., Takeuchi, S., et Kikuchi, T. (2010). Investigation of Output Signal from Cavitation Sensor by Dissolved Oxygen Level and Sonochemical Luminescence. *Jpn. J. Appl. Phys.* 49, 07HE03.
- Uchida, T., Takeuchi, S., et Kikuchi, T. (2011). Measurement of Amount of Generated Acoustic Cavitation: Investigation of Spatial Distribution of Acoustic Cavitation Generation Using Broadband Integrated Voltage. *Jpn. J. Appl. Phys.* 50, 07HE01.
- Vian, C.J.B., Birkin, P.R., et Leighton, T.G. (2010). Cluster Collapse in a Cylindrical Cell: Correlating Multibubble Sonoluminescence, Acoustic Pressure, and Erosion. *J. Phys. Chem. C* 114, 16416-16425.
- Virost, M., Venault, L., Moisy, P., et I. Nikitenko, S. (2015). Sonochemical redox reactions of Pu(iii) and Pu(iv) in aqueous nitric solutions. *Dalton Transactions* 44, 2567-2574.
- Waterman, P.C., et Truell, R. (1961). Multiple Scattering of Waves. *Journal of Mathematical Physics* 2, 512-537.
- Wei, Z., et Weavers, L.K. (2016). Combining COMSOL modeling with acoustic pressure maps to design sono-reactors. *Ultrasonics Sonochemistry* 31, 490-498.

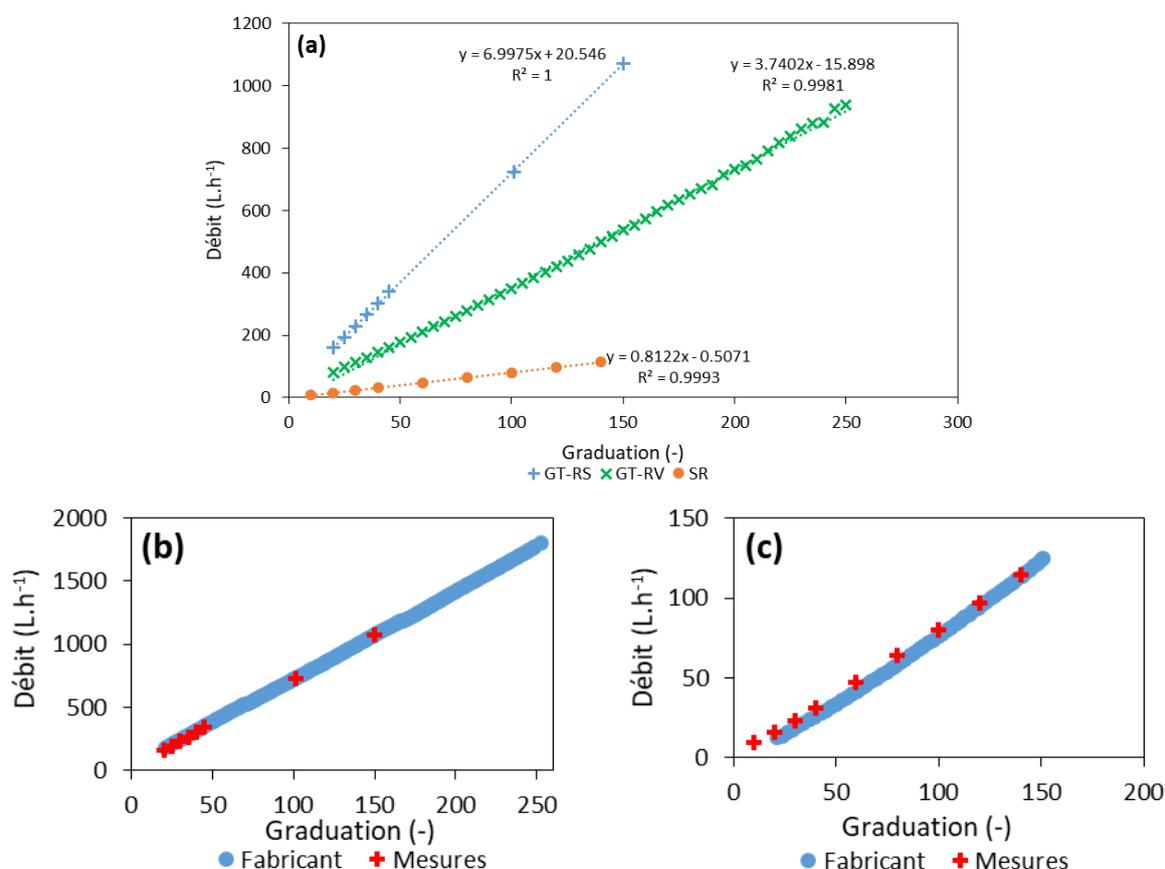
- Wells, P.N.T., Bullen, M.A., Follett, D.H., Freundlich, H.F., et James, J.A. (1963). The dosimetry of small ultrasonic beams. *Ultrasonics* 1, 106-110.
- Wen, C.Y., et Yu, Y.H. (1966a). Mechanics of Fluidization. *Chem. Eng. Prog., Symp. Ser.* 62, 100-111.
- Wen, C.Y., et Yu, Y.H. (1966b). A generalized method for predicting the minimum fluidization velocity. *AIChE J.* 12, 610-612.
- Wendt, H., et Kreysa, G. (2001). Génie électrochimique (Paris: Dunod).
- Wrobel, B.M., et Time, R.W. (2012). Ultrasonic measurement and characterization of a low concentration system of solid particles in liquid, in high shear flow. *Applied Acoustics* 73, 117-131.
- Xie, F., Cai, T., Ma, Y., Li, H., Li, C., Huang, Z., et Yuan, G. (2009). Recovery of Cu and Fe from Printed Circuit Board waste sludge by ultrasound: Evaluation of industrial application. *Journal of Cleaner Production* 17, 1494-1498.
- Xu, H., W. Zeiger, B., et S. Suslick, K. (2013). Sonochemical synthesis of nanomaterials. *Chemical Society Reviews* 42, 2555-2567.
- Yasui, K., Tuziuti, T., Sivakumar, M., et Iida, Y. (2004). Sonoluminescence. *Applied Spectroscopy Reviews* 39, 399-436.
- Yasui, K., Kozuka, T., Tuziuti, T., Towata, A., Iida, Y., King, J., et Macey, P. (2007). FEM calculation of an acoustic field in a sonochemical reactor. *Ultrasonics Sonochemistry* 14, 605-614.
- Yasui, K., Tuziuti, T., Lee, J., Kozuka, T., Towata, A., et Iida, Y. (2010). Numerical simulations of acoustic cavitation noise with the temporal fluctuation in the number of bubbles. *Ultrasonics Sonochemistry* 17, 460-472.
- Yates, J.G. (1983). Fundamentals of fluidized-bed chemical processes / J.G. Yates,.. (London Boston (Mass.) Durban [etc.: Butterworths).
- Zanwar, S.S., et Pangarkar, V.G. (1988). Solid-Liquid Mass Transfer in Packed Beds: Enhancement Due to Ultrasound. *Chemical Engineering Communications* 68, 133-142.
- Zeqiri, B., Hodnett, M., et Carroll, A.J. (2006). Studies of a novel sensor for assessing the spatial distribution of cavitation activity within ultrasonic cleaning vessels. *Ultrasonics* 44, 73-82.
- Zienkiewicz, O.C., Taylor, R.L., et Zhu, J.Z. (2005). The Finite Element Method: Its Basis and Fundamentals (Elsevier).

Annexes

Annexe 1 : Étalonnage des rotamètres

Deux rotamètres différents sont utilisés dans cette installation. Le premier est un modèle Show Rate 1355 muni d'un tube R-6-15-B avec une bille en tantale. Il permet de mesurer une gamme de débits comprise entre 10 et 125 L/h. Le second est un modèle GT 1024 muni d'un tube R-10M-25-3FT avec deux flotteurs correspondant à des gammes de débits différentes : 10-RS-64 pour une gamme comprise entre 160 et 1100 L/h et 10-RV-64 pour une gamme comprise entre 80 et 940 L/h.

Les courbes d'étalonnage du fabricant ont été vérifiées par empotage. De plus, celle correspondant au flotteur RV n'étant pas fournie, elle a donc été réalisée par la même méthode. Ces courbes sont présentées sur la figure suivante.



Courbes d'étalonnage des rotamètres - (a) Courbes mesurées et régressions linéaires - (b) Comparaison données expérimentales / courbe fournisseur pour le modèle GT 1024 avec flotteur RS - (c) Comparaison données expérimentales / courbe fournisseur pour le modèle ShowRate - Mesures réalisées avec de l'eau à 20 °C

Un très bon accord entre la courbe du fabricant et celle issue des mesures est observé dans le cas du modèle GT 1024. En effet, l'écart des deux valeurs ramené à leur moyenne n'excède pas 7%. Cet accord est moins bon pour le ShowRate où ce même écart atteint presque 20% pour les débits les plus faibles. Dans tous les cas, les vitesses présentées dans ce manuscrit sont issues des régressions linéaires des courbes d'étalonnage mesurées.

Annexe 2 : Scripts Matlab

Calcul des spectres

```
1 clear all
2 close all
3 chemin = 'C:\Users\vgrosjea\Expé\Carto US mesure hydrophone\Plan
Puissance\blanc';
%Indiquer le chemin d'accès au dossier contenant la campagne d'expérience
4 cheminresu = '\\recherche.ad.inp-toulouse.fr\usersA7-
R\vgrosjea\Bureau\matlab\analyse carto US\résu\3A\test.mat'; %chemin du fichier
pour
enregistrement
5 %Récupération des noms de dossiers de chaque séries de mesures
6 d = dir (chemin);
7 d(~[d.isdir])= []; %Remove all non directories.
8 d = setdiff({d.name},{'.','..'});
9 str = sprintf('%s#', d{:});
10 num = sscanf(str, 'pt%d#');
11 [dummy, index] = sort(num);
12 d = d(index);
13
14 %Traitement du ième point de cartographie
15 for i = 1:length(d)
16
17 %Récupération des noms des mesures pour la série i
18 fichiers = dir (char(strcat(chemin,'\ ',d(i))));
19 fichiers([fichiers.isdir])=[];
20 fichiers = {fichiers.name};
21
22 %Traitement de la jème mesure (buffer oscillo)
23 for j = 1:length(fichiers)
24
25 %Vérification des unités et conversion en système SI
26 if j == 1
27 fid = fopen(char(strcat(chemin,'\ ',d(i),'\ ',fichiers(j)))); %Ouverture
du fichier
28 units = fgets(fid); %Lecture de la première ligne (rien d'intéressant)
29 units = fgets(fid); %Lecture de la seconde ligne (c'est celle où sont
indiquées les unités)
30 fclose(fid); %Fermeture du fichier
31
32 %Détection de l'unité de mesure de tension
33 if ~isempty(strfind(units,'(mV)'))
34 cv_U = 10^-3; %Conversion mV -> V
35 elseif ~isempty(strfind(units,'(V)'))
36 cv_U = 1;%Pas de conversion à faire
37 else
38 erreur = 'erreur dans les unités de temps' %Si le message apparait
compléter le programme avec l'unité correspondante
39 end
40
41 %Détection de l'unité de mesure de temps
42 if ~isempty(strfind(units,'(ms)'))
43 cv_t = 10^-3; %Conversion ms -> s
44 elseif ~isempty(strfind(units,'(s)'))
45 cv_t = 1;%Pas de conversion à faire
46 elseif ~isempty(strfind(units,'(µs)'))
47 cv_t = 10^-6; %Conversion µs -> s
48 else
49 erreur = 'erreur dans les unités de tension' %Si le message
```

```

apparaît compléter le programme avec l'unité correspondante
50 end
51 end
52
53 %Récupération du signal et conversion
54 signal = csvread(char(strcat(chemin,'\ ',d(i),'\ ',fichiers(j))),2);
55 t = signal(:,1)*cv_t;
56 U = signal(:,2)*cv_U;
57 L = length(U);
58
59 Fs = 1/(t(2)-t(1)); %Fréquence d'échantillonnage
60 Uhan = U.*hanning(L); %Fenêtrage Hanning pour limiter les fuites sur les
lobes secondaires
61 spectre = abs(fft(Uhan,2^(2+nextpow2(L)))); %Calcul du spectre avec zero
padding pour améliorer le lissage
62 df = Fs/(length(spectre)-1); %Résolution fréquentielle
63 f = df*[0:1:(length(spectre)-1)]; %Vecteur fréquence
64 S(:,j,i) = spectre(1:fix(150000/df)); %Troncature des spectres au dessus de
150 kHz
65
66 %Initialisation des moyennes
67 if j == 1
68 Umoy(i) = mean(U); %Signal moyen
69 Urms_os(i) = rms(U); %Valeur RMS du signal brut
70 Urms_nos(i) = rms(U-mean(U)); %Valeur RMS sans la moyenne
71 spec = spectre;
72
73
74
75 %Mise à jour des valeurs moyenne avec les résultats de la dernière
76 %mesure traitée
77 elseif j > 1
78 Umoy(i) = ((j-1)*Umoy(i)+mean(U))./j;
79 Urms_os(i) = ((j-1)*Urms_os(i)+rms(U))./j;
80 Urms_nos(i) = ((j-1)*Urms_nos(i)+rms(U-mean(U)))./j;
81 spec = ((j-1)*spec+spectre)./j;
82 end
83
84 %Affichage des numéros de la série et de la mesure courante comme
85 %indication sur l'avancement
86 i
87 j
88 end
89 [m,k] = max(spec(1:fix(Fs/2/df)));
90 fmax(i) = f(k);
91 spectremoy(:,i) = spec(1:fix(150000/df));
92 f = f(1:fix(150000/df));
93
94 end
95
96
97 fclose('all');
98 clear chemin d i fichiers j fid units cv_U erreur cv_t signal t U Uhan
spectre df
spec m k str num dummy index ans
99 save(cheminresu);

```

Calcul de l'amplitude

```
05/06/19 13:18 \\recherche.ad.inp...\annexes_CalcAmpli.m 1
of 1
1 clear all
2 close all
3 chemin = '\\recherche.ad.inp-toulouse.fr\usersA7-
R\vgrosjea\Bureau\matlab\analyse
carto US\résu\3A\HP Chili\Plan Puissance\2.mat'; %Indiquer le chemin d'accès du
fichier de résultat
4 cheminblanc = '\\recherche.ad.inp-toulouse.fr\usersA7-
R\vgrosjea\Bureau\matlab\analyse carto US\résu\3A\Comparatif 8103
LGC\blanc.mat'; %
indiquer le chemin du spectre du signal blanc
5 load(chemin);
6
7 df = f(2)-f(1);
8 nbsign = length(S(1, :, 1)); %nombre de signaux (32, mémoire buffer oscillo)
9 nbpt = length(S(1, 1, :)); %nombre de points de mesure sur l'axe (24)
10
11 % Normalisation pour obtention du spectre d'amplitude
12 S = S*2*2/L; %*2 pour les deux moitiées du spectre *2 pour correction
hanning
hauteur pic /L pour normalisation
13
14 %Traitement f0
15 for i=1:nbpt
16 [Afondamoy(i), k]=max(S(fix(15000/df):fix(25000/df), 1, i)); %Localisation f0
17 Ffondamoy(i)=f(k+fix(15000/df)-1); %initialisation moyenne
18 for j=2:nbsign
19 [A, k]=max(S(fix(15000/df):fix(25000/df), j, i)); % Localisation f0
20
21 %actualisation moyenne
22 Afondamoy(i) = ((j-1)*Afondamoy(i)+A)/j;
23 Ffondamoy(i) = ((j-1)*Ffondamoy(i)+f(k+fix(15000/df)-1))/j;
24 end
25 end
26
27 %Même procédure pour 2f0
28 for i=1:nbpt
29 [Aharmomoy(i), k]=max(S(fix(15000/df):fix(25000/df), 1, i));
30 Fharmomoy(i)=f(k+fix(15000/df)-1);
31 for j=2:nbsign
32 [A, k]=max(S(fix(35000/df):fix(45000/df), j, i));
33 Aharmomoy(i) = ((j-1)*Aharmomoy(i)+A)/j;
34 Fharmomoy(i) = ((j-1)*Fharmomoy(i)+f(k+fix(15000/df)-1))/j;
35 end
36 end
37 %Blanc et sensibilité appliqués à postériori sous excel
38 clear chemin df nbsign nbpt i k j A
```

Calcul de la densité spectrale de puissance

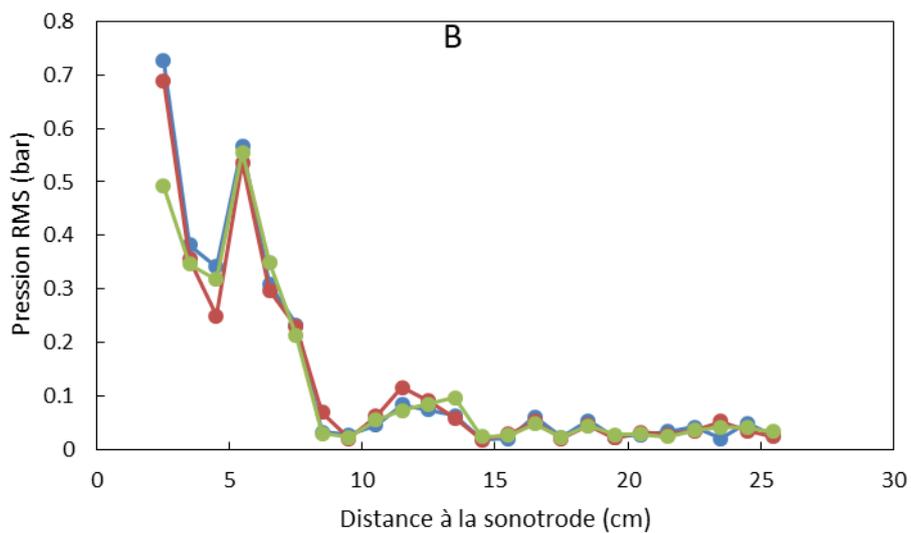
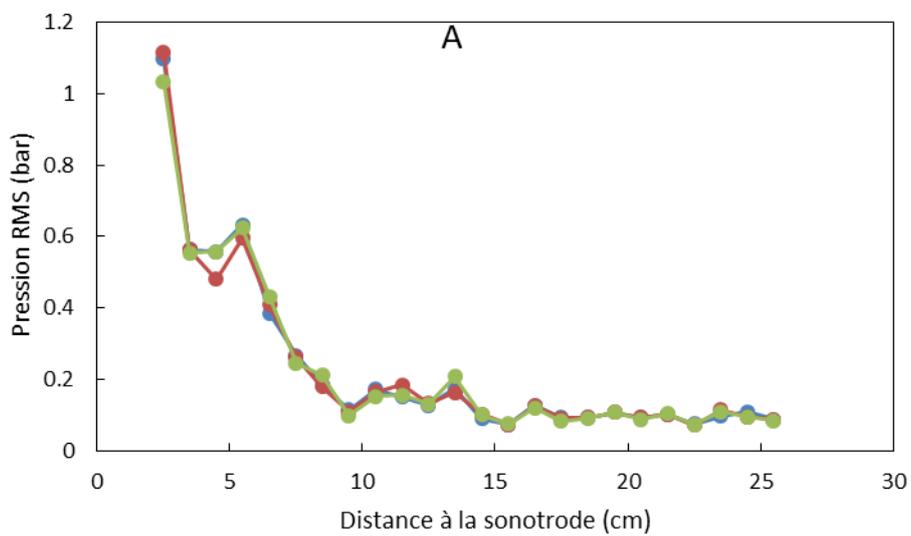
```
1 clear all
2
3 chemin = '\\recherche.ad.inp-toulouse.fr\usersA7-
R\vgrosjea\Bureau\matlab\analyse
carto US\résu\3A\HP Chili\Plan Puissance\1.mat'; %Indiquer le chemin d'accès du
fichier de résultat
4 cheminblanc = '\\recherche.ad.inp-toulouse.fr\usersA7-
R\vgrosjea\Bureau\matlab\analyse carto US\résu\3A\Comparatif 8103
LGC\blanc.mat'; %
indiquer le chemin du spectre du signal blanc
5 Hydrophone = '8103'; %Choix de l'hydrophone
6
7
8 load(chemin);
9 load(cheminblanc);
10
11 kw = 1; %facteur largeur pics
12 df = f(2)-f(1);
13 nbmesures = length(spectremoy(1,:)); %24 points de mesures
14 nbpt = length(spectremoy(:,1)); %nbr de points dans un spectre
15
16 specraies = zeros(nbpt,nbmesures);
17 specnoise = zeros(nbpt,nbmesures);
18 specfonda = zeros(nbpt,nbmesures);
19
20
21
22 if strcmp(Hydrophone,'Chili') %sensi originellement en dB re 1V / µPa et f
en kHz
23 A = csvread('\\recherche.ad.inp-toulouse.fr\usersA7-
R\vgrosjea\Bureau\matlab\analyse carto US\Vfinale\sensi chili.txt');
24 sensi = interp1(A(:,1)*1000,A(:,2),f,'spline'); %interpolation et conversion
f
en Hz
25 cut = f(f<10000);
26 sensi(1:length(cut)) = sensi(length(cut)+1);
27 sensi = 10.^((sensi+20)/20+14)/1000; %conversion sensi en V/bar !\ on tient
compte ici de l'ampli intégré au corp de l'hydrophone (+20 db dans la formule)
28 elseif strcmp(Hydrophone,'8103')%sensi originellement en dB re 1V / µPa et f
en Hz
29 A = csvread('\\recherche.ad.inp-toulouse.fr\usersA7-
R\vgrosjea\Bureau\matlab\analyse carto US\Vfinale\sensi 8103.txt');
30 A(:,2) = -211.6+A(:,2);
31 sensi = interp1(A(:,1),A(:,2),f); %interpolation
32 cut = f(f<250);
33 sensi(1:length(cut)) = sensi(length(cut)+1);
34 sensi = 10.^(sensi/20+12)*(0.0946/26.4)/10*100; %conversion sensi en V/bar
(en
tenant compte de l'intégralité de la chaine de mesure)
35 end
36
37 for i = 1:nbmesures % conversion des spectres et prise en compte du blanc
38
39 spectremoy(:,i) = spectremoy(:,i)./sensi(:)-spectreblanc(:)./sensi(:);
40
41 end
42
43 for i = 1:nbmesures
44 [A0,I0] =max(spectremoy(fix(15000/df):fix(25000/df),i)); %localisation de la
fondamentale
45 F0 = f(I0+fix(15000/df)-1);
46
```

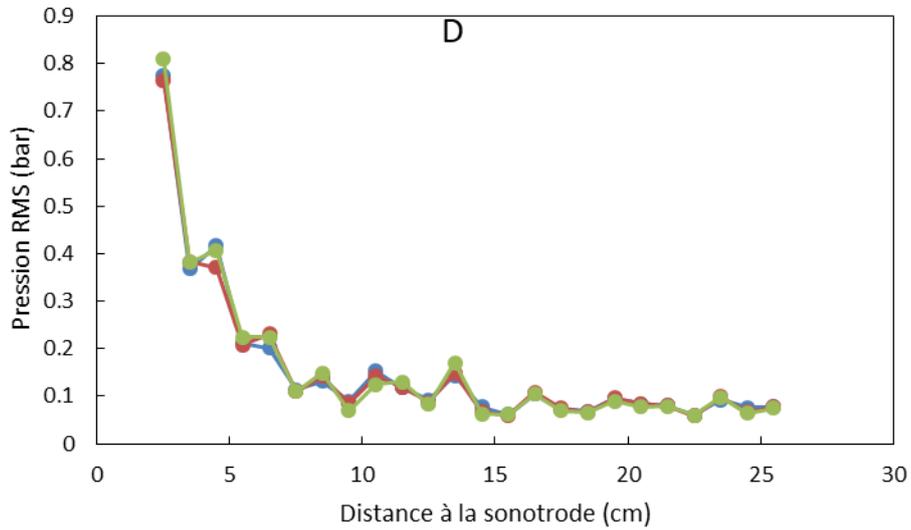
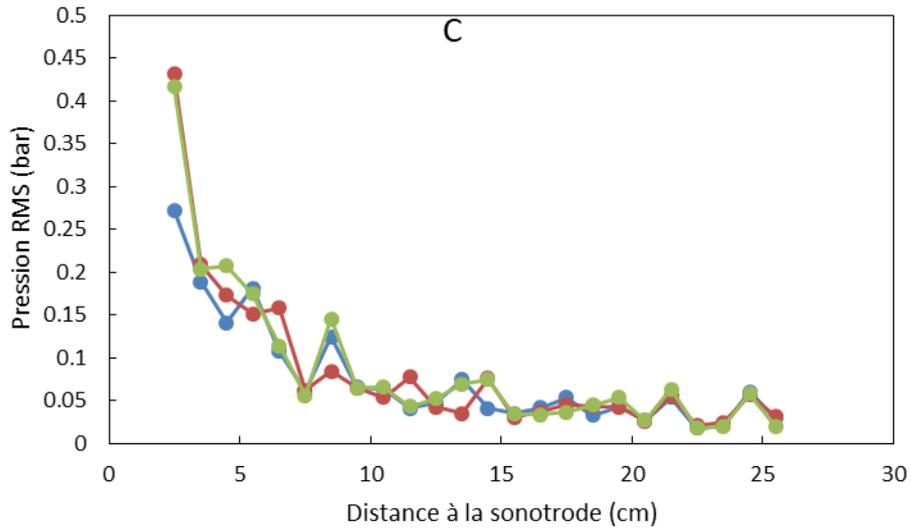
```

47 noise = mean(spectremoy(fix((7*F0+1000)/df):nbpt,i)); %détermination du
bruit en
fin de spectre pour définir un seuil de détection des pics
48 rmsnoise = rms(spectremoy(fix((7*F0+1000)/df):nbpt,i)-noise);
49
50
51 for k = [1] % traitement de la fondamentale
52 [A,I] = max(spectremoy(fix((k*F0-500)/df):fix((k*F0+500)/df),i)); %
localisation du pic
53 seuil = max(noise+2*rmsnoise,0.5*A); %définition du seuil
54 [pk,loc,w] = findpeaks(spectremoy(fix((k*F0-500)/df):fix((k*F0+500)/df),i),
f(fix((k*F0-500)/df):fix((k*F0+500)/df)), 'MinPeakProminence',
seuil,'Annotate','extents'); %détection du pic
55 specfonda(fix((loc-kw*w)/df):fix((loc+kw*w)/df),i) = spectremoy(fix((loc*kw*
w)/df):fix((loc+kw*w)/df),i); %découpe du spectre
56 end
57
58 for k = [0.5 1.5 2 2.5 3 3.5 4 4.5 5 6 7] % traitement des raies, identique
à
fondamentale
59 [A,I] = max(spectremoy(fix((k*F0-500)/df):fix((k*F0+500)/df),i));
60 seuil = max(noise+2*rmsnoise,0.5*A);
61 [pk,loc,w] = findpeaks(spectremoy(fix((k*F0-500)/df):fix((k*F0+500)/df),i),
f(fix((k*F0-500)/df):fix((k*F0+500)/df)), 'MinPeakProminence',
seuil,'Annotate','extents');
62 specraies(fix((loc-kw*w)/df):fix((loc+kw*w)/df),i) = spectremoy(fix((loc*kw*
w)/df):fix((loc+kw*w)/df),i);
63 end
64 specnoise(:,i) = spectremoy(:,i)-specraies(:,i)-specfonda(:,i); % traitement
du
bruit par différence
65 end
66
67 %Normalisation des spectres pour obtenir la PSD
68 cal = trapz(hanning(L).^2)/L;
69 specfonda = 2*specfonda.^2/L/Fs/cal;
70 specraies = 2*specraies.^2/L/Fs/cal;
71 specnoise = 2*specnoise.^2/L/Fs/cal;
72 specmoy = 2*spectremoy.^2/L/Fs/cal;
73
74 % Calcul des puissances des PSD
75 % attention on est toujours en bar^2 à ce stade
76 for i = 1:nbmesures
77 tfrn(1,i) = trapz(f,specmoy(:,i));
78 tfrn(2,i) = trapz(f,specfonda(:,i));
79 tfrn(3,i) = trapz(f,specraies(:,i));
80 tfrn(4,i) = trapz(f,specnoise(:,i));
81 end
82 tfrn=tfrn';
83
84 clear A A0 cal chemin cheminresu cut df F0 fmax Fs i I I0 k kw L loc
nbmesures
nbpt noise pk rmsnoise S sensi seuil spectremoy Umoy Urms_nos Urms_os w

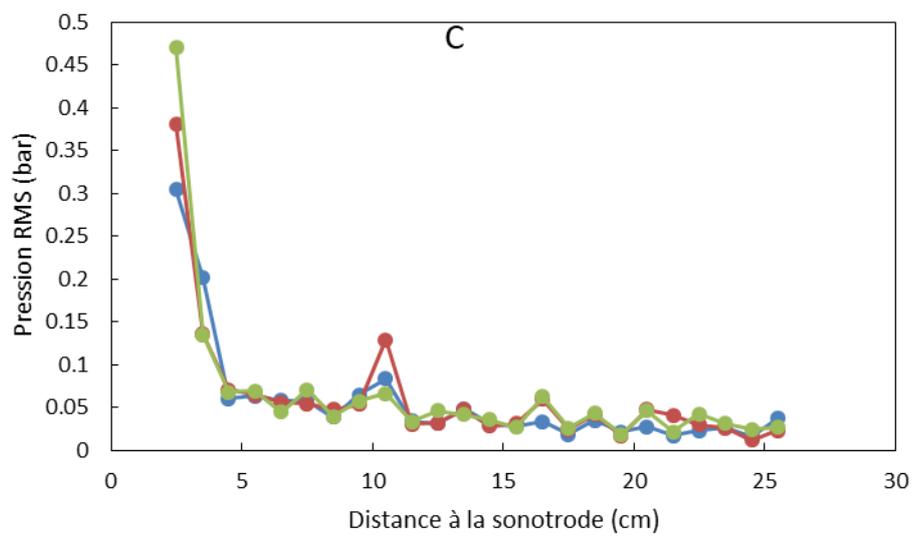
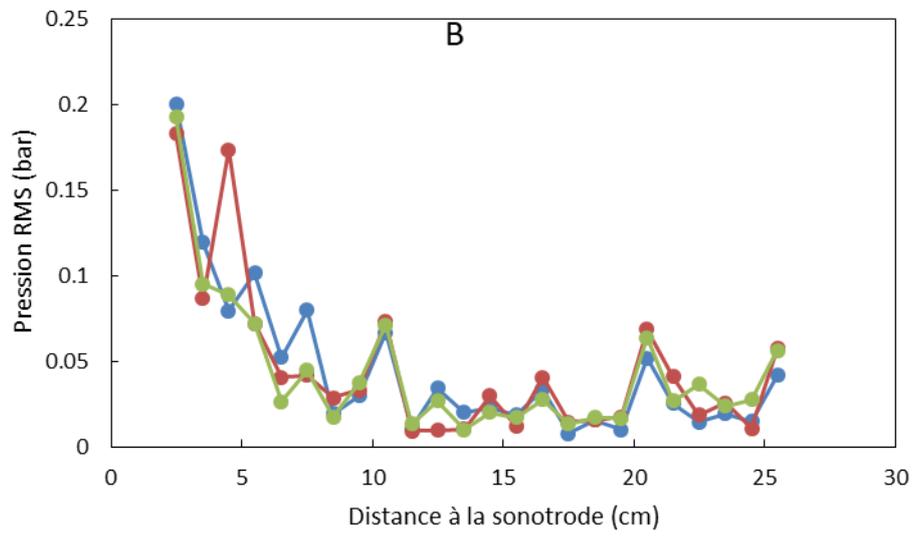
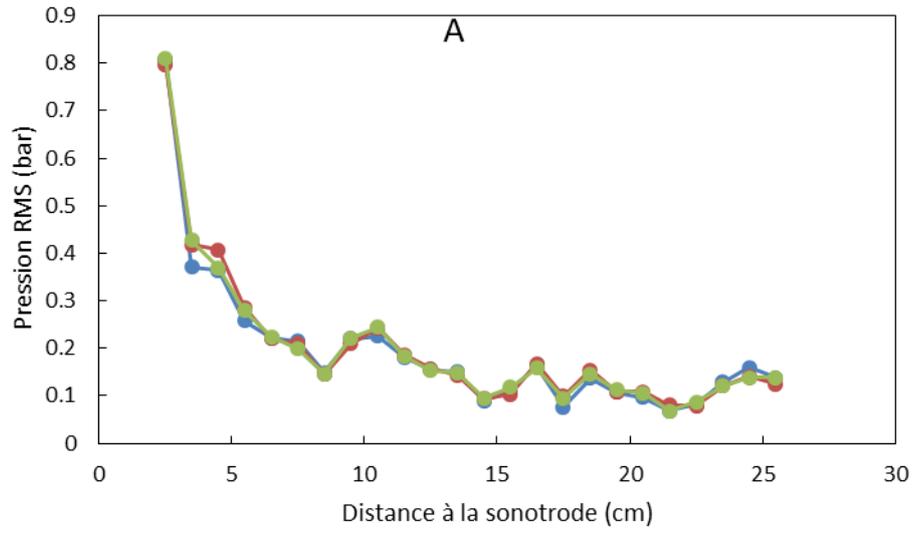
```

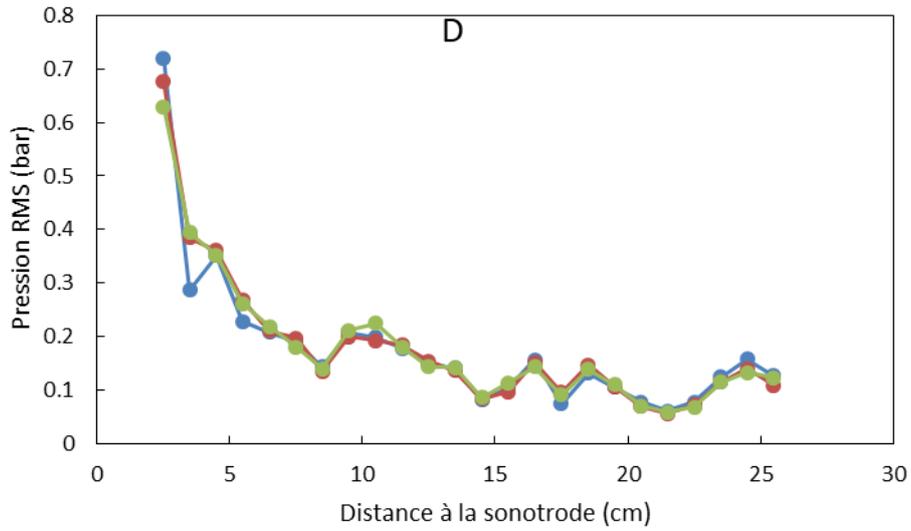
Annexe 3 : Répétitions des cartographies acoustiques



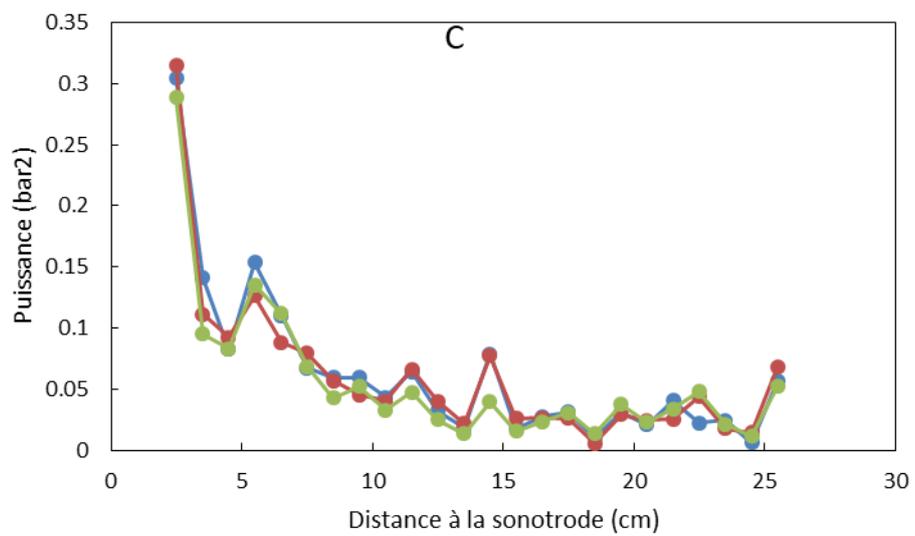
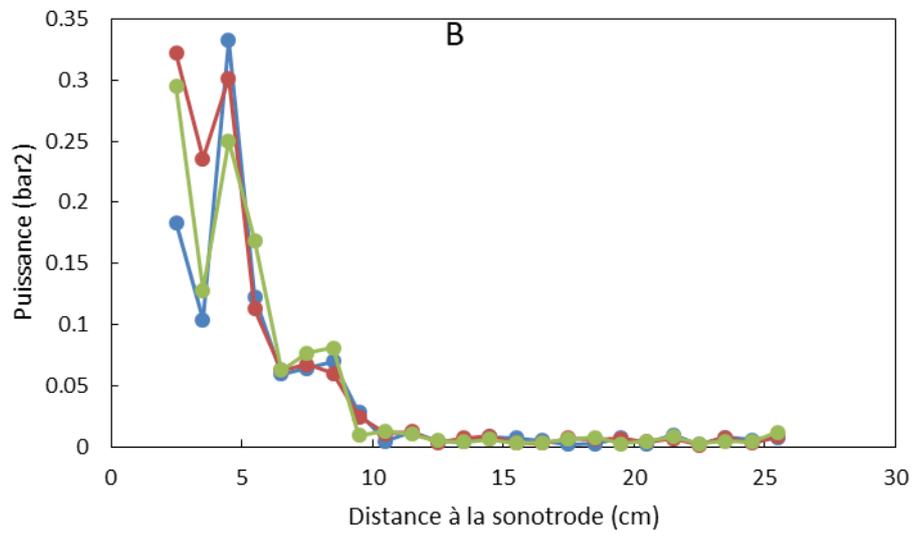
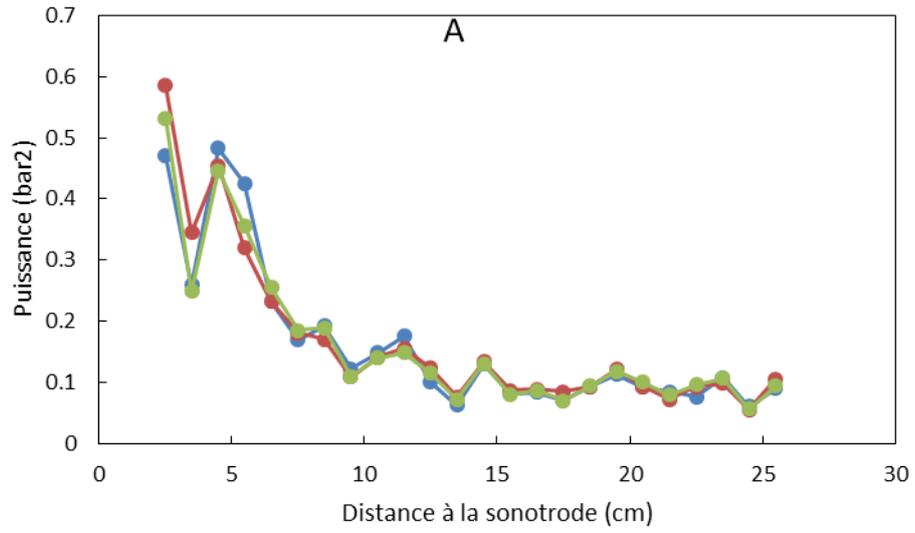


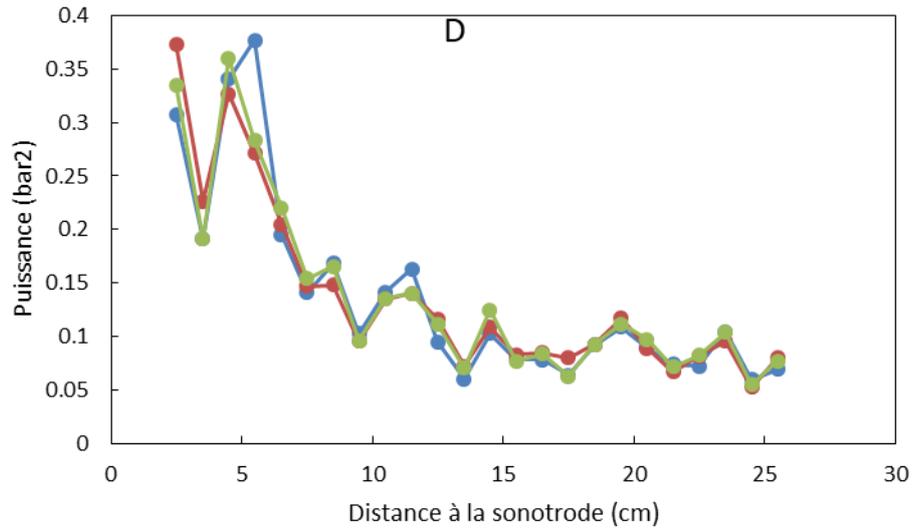
Répétabilité des courbes d'évolution de pression RMS sur l'axe en fonction de la distance à la sonotrode (puissance US émise = 150 W et vitesse superficielle = 6,1 cm/s, cas sans solide, 3 répétitions) : (A) Spectre total, (B) Fondamentale, (C) (sous/ultra) Harmoniques - (D) Bruit à large bande





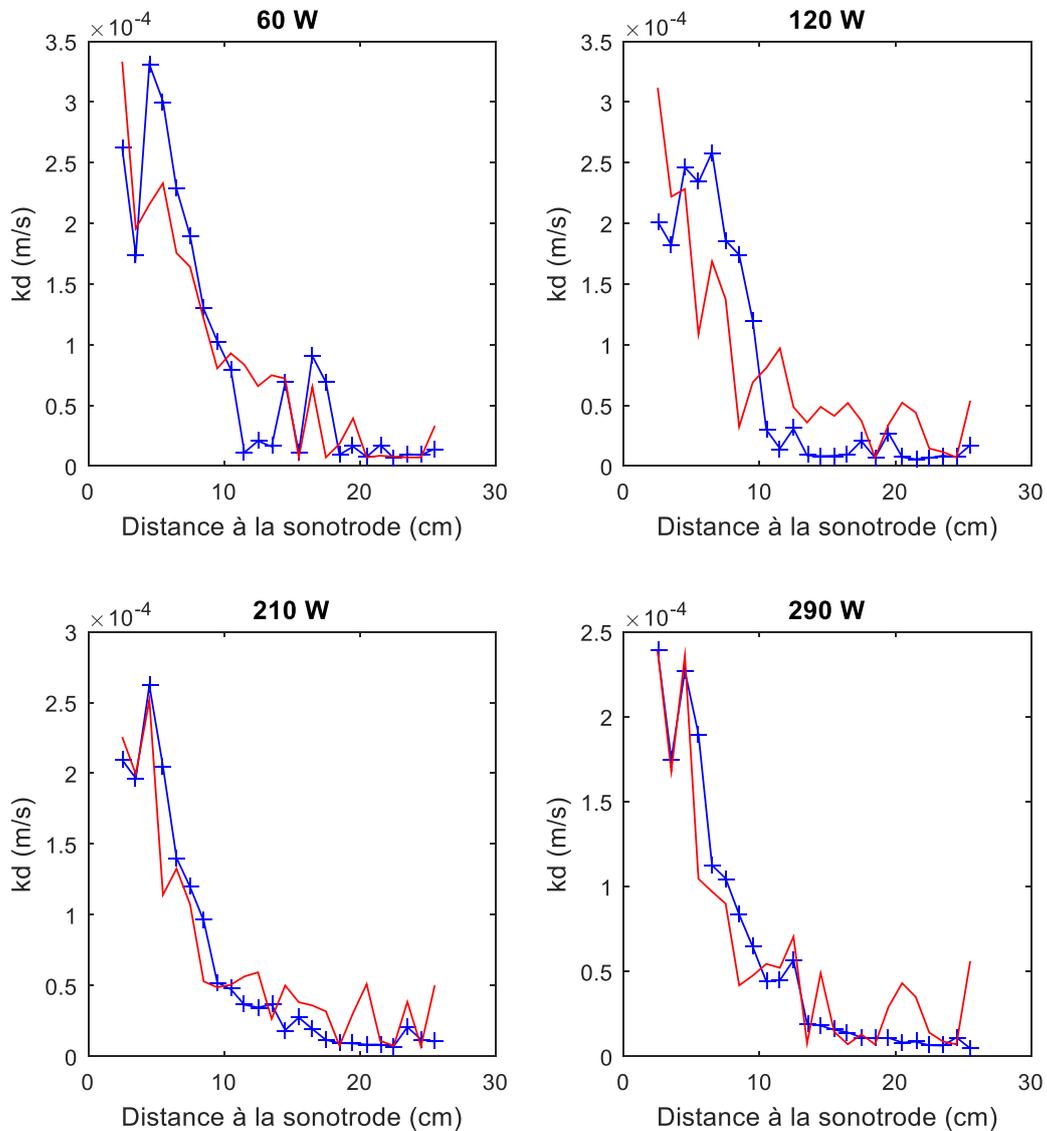
Répétabilité des courbes d'évolution de pression RMS sur l'axe en fonction de la distance à la sonotrode (puissance US émise = 150 W et taux de solide = 39 %, lit fluidisé de billes de verre de diamètre 2 mm, 3 répétitions) : (A) Spectre total, (B) Fondamentale, (C) (sous/ultra) Harmoniques - (D) Bruit à large bande



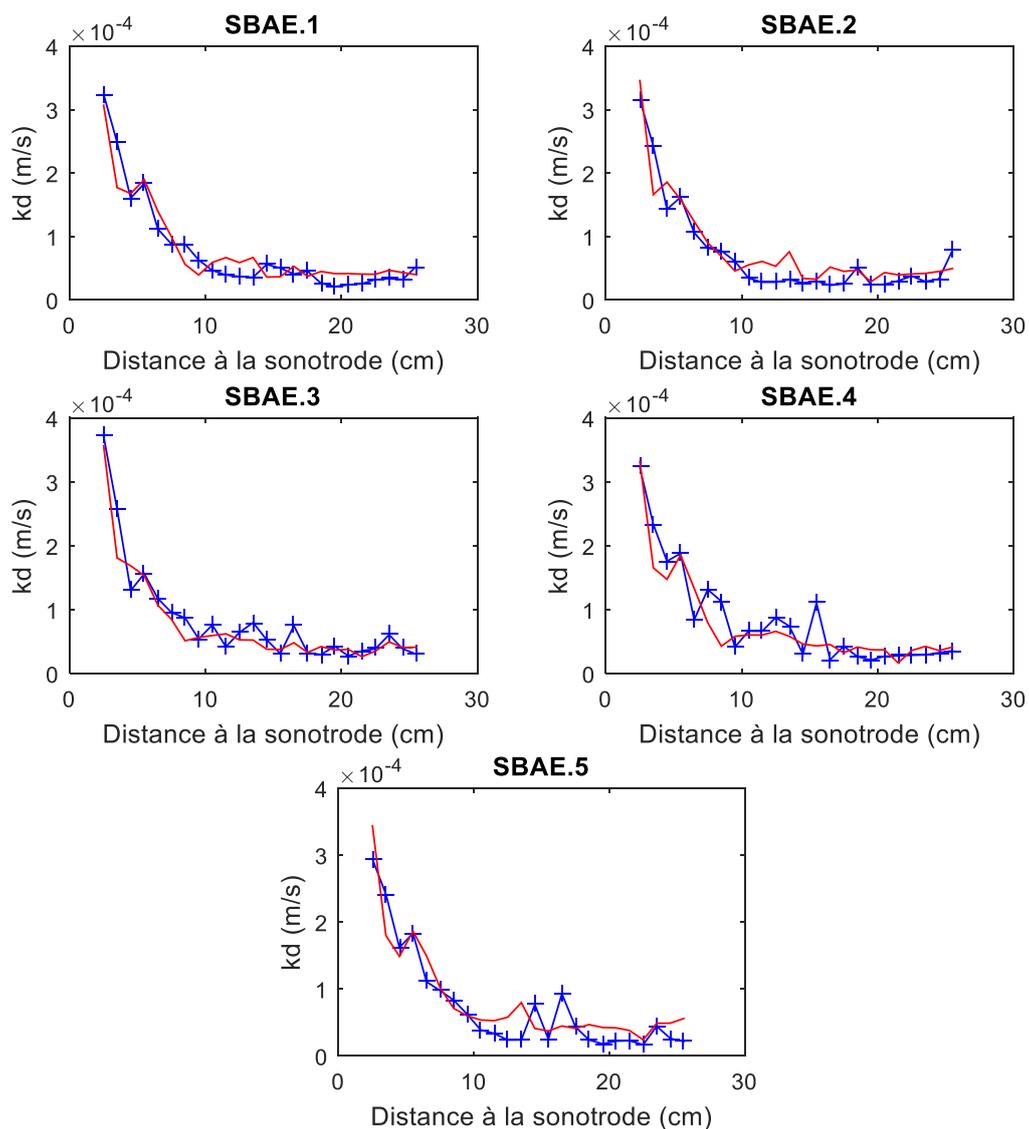


Répétabilité des courbes d'évolution de pression RMS sur l'axe en fonction de la distance à la sonotrode (puissance US émise = 150 W et taux de solide = 39 %, lit fluidisé de billes de plastique de diamètre 2 mm, 3 répétitions) : (A) Spectre total, (B) Fondamentale, (C) (sous/ultra) Harmoniques - (D) Bruit à large bande

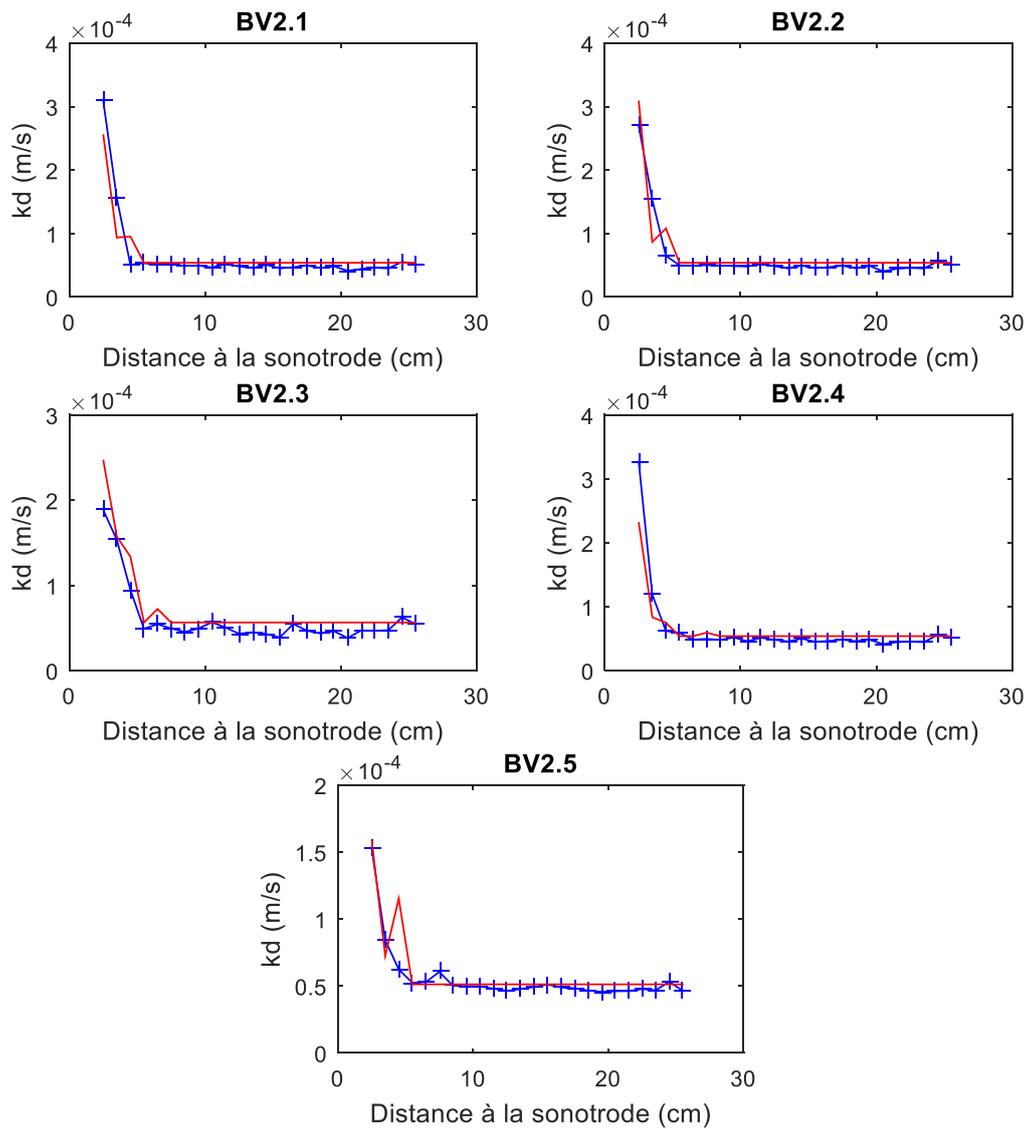
Annexe 4 : Réponses des modèles Somme et Produit



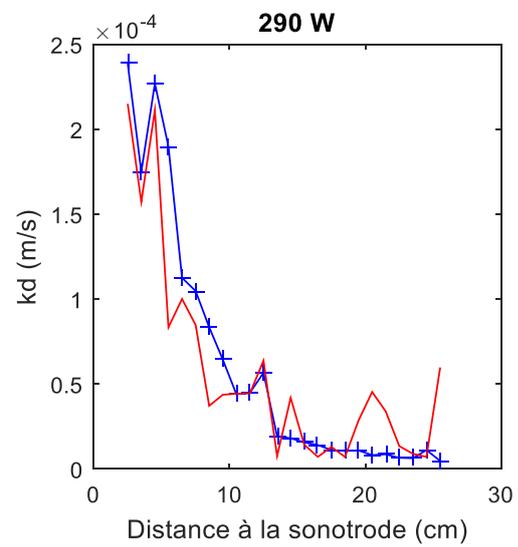
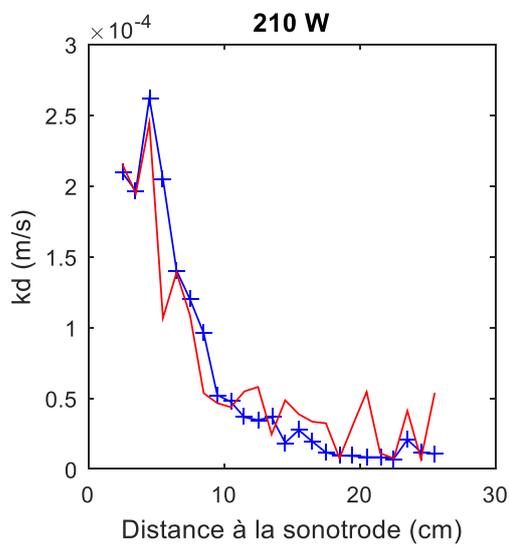
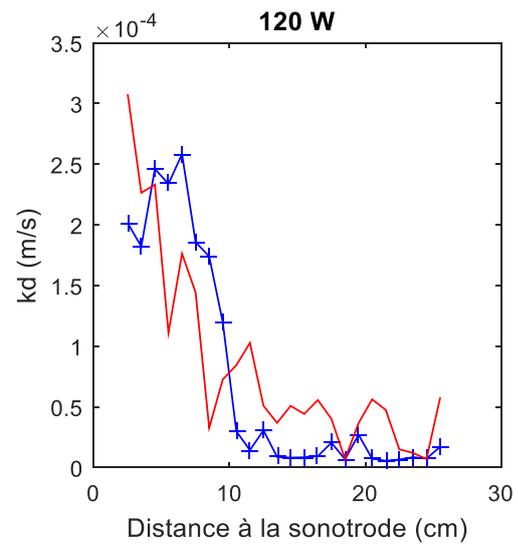
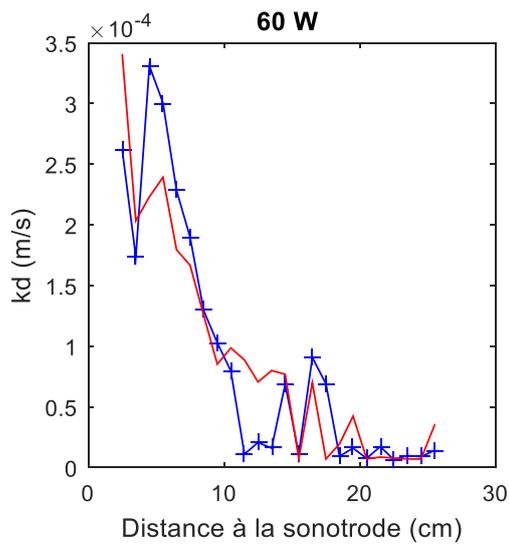
Profils axiaux du coefficient de transfert liquide-solide : prédictions du modèle (rouge) vs. valeurs expérimentales (bleu) – Cas sans billes, sans écoulement – Modèle Somme



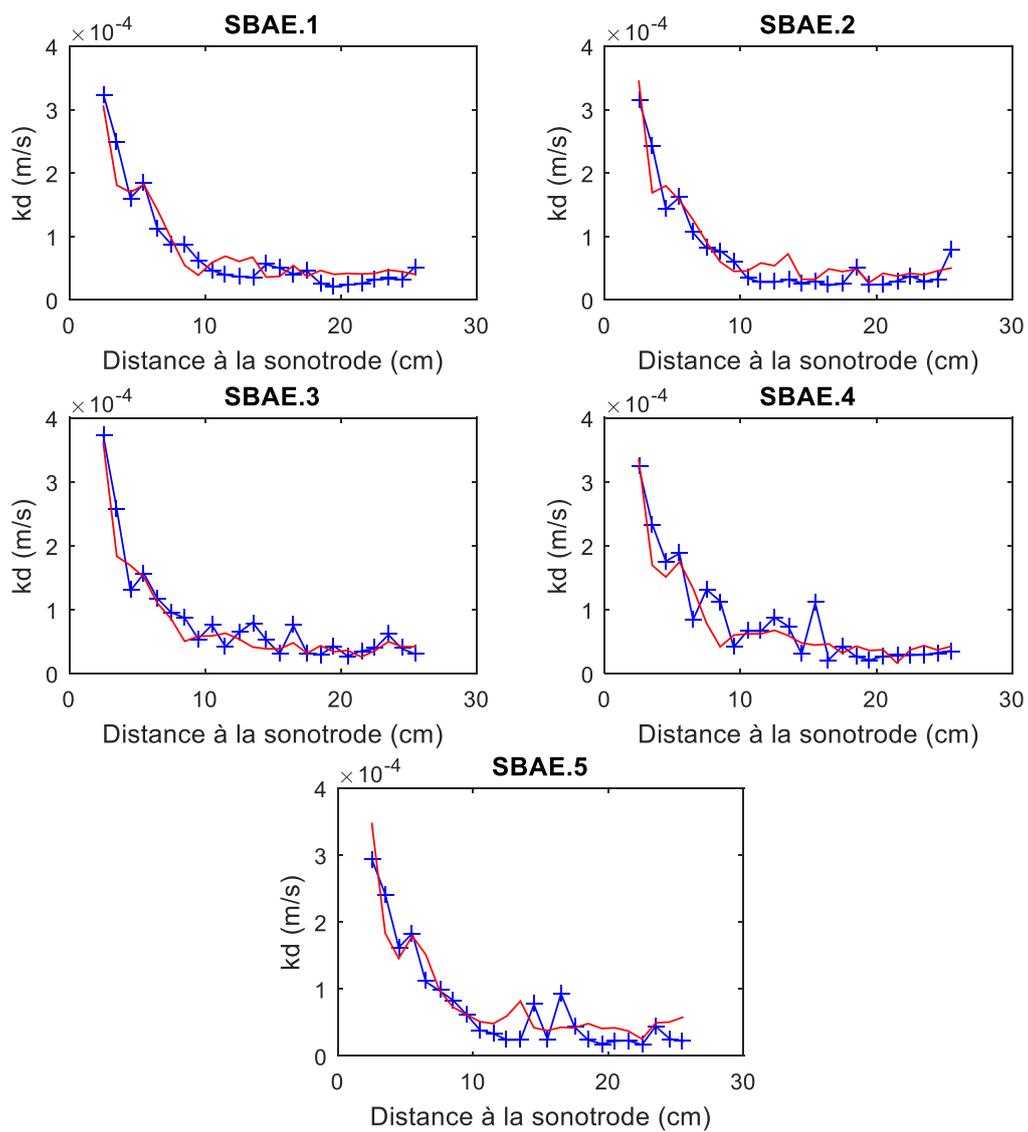
Profils axiaux du coefficient de transfert liquide-solide : prédictions du modèle (rouge) vs. valeurs expérimentales (bleu) – Cas sans billes, avec écoulement – Modèle Somme



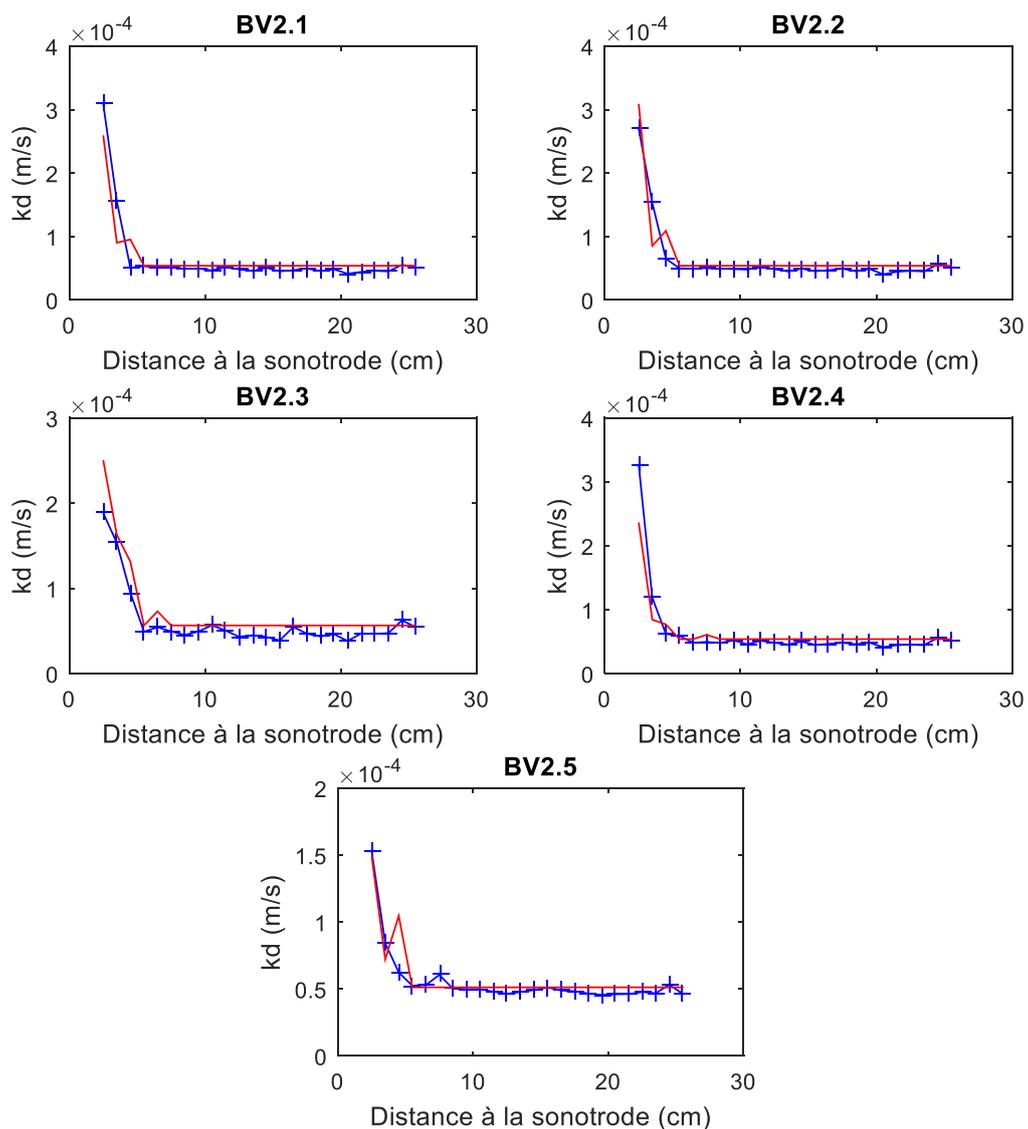
Profils axiaux du coefficient de transfert liquide-solide : prédictions du modèle (rouge) vs. valeurs expérimentales (bleu) – Lit fluidisé de billes de verre de 2 mm de diamètre – Modèle Somme



Profils axiaux du coefficient de transfert liquide-solide : prédictions du modèle (rouge) vs. valeurs expérimentales (bleu) – Cas sans billes, sans écoulement – Modèle Produit



Profils axiaux du coefficient de transfert liquide-solide : prédictions du modèle (rouge) vs. valeurs expérimentales (bleu) – Cas sans billes, avec écoulement – Modèle Produit



Profils axiaux du coefficient de transfert liquide-solide : prédictions du modèle (rouge) vs. valeurs expérimentales (bleu) – Lit fluidisé de billes de verre de 2 mm de diamètre – Modèle Produit

Résumé de la thèse

Les ultrasons de puissance, pierre angulaire de la sonochimie, constituent un domaine récurrent de la recherche en génie des procédés. Leurs effets mécaniques et chimiques permettent l'intensification de processus physiques (mélange, dissolution, émulsion, dégazage, attrition ...) et l'activation de réactions (via la production de radicaux libres). Le phénomène sous-jacent est la cavitation acoustique inertielle (ou transitoire), qui correspond à l'implosion violente de bulles créées lors des phases de dépression de l'onde, conduisant localement à des conditions extrêmes de température et pression, et à la formation de micro-jets puissants vers les surfaces solides.

Malgré ce fort potentiel, les applications industrielles des ultrasons de puissance sont rares. Ceci s'explique principalement par le fait que la cavitation transitoire est encore mal comprise et maîtrisée empêchant la conception de réacteurs sonochimiques efficaces à l'échelle pilote. Le verrou principal réside dans la prédiction et l'optimisation de la localisation des zones sono-actives. En effet, les ultrasons de puissance sont atténués de façon significative sur de courtes distances, en particulier dans les milieux polyphasiques, fréquemment rencontrés dans les procédés physico-chimiques.

Dans ce contexte, cette thèse s'intéresse à évaluer localement les effets physiques des ultrasons (20 kHz) appliqués à une suspension liquide-solide. Il s'agit d'identifier les zones d'activité des ultrasons dans un réacteur à lit fluidisé et à sonde plongeante et de préciser l'influence de différents paramètres opératoires (puissance émise, vitesse du fluide, concentration et propriétés de la suspension).

La première partie évalue l'atténuation de l'onde ultrasonore liée à la cavitation et la présence de solide, ainsi que l'évolution de son spectre de fréquences. En effet, les bulles de cavitation présentent une signature acoustique propre. Dans cet objectif, des mesures de pression acoustique sont réalisées axialement à l'aide d'un hydrophone piézoélectrique et interprétées par analyse spectrale.

Le second volet quantifie les effets physiques des ultrasons via une mesure locale du coefficient de transfert liquide-solide par méthode électrochimique. Les cartographies du réacteur réalisées à l'aide de microélectrodes permettent d'identifier les zones d'intensification marquée. Mises en regard avec les mesures précédentes, elles font le lien entre l'accélération du transfert de matière local et les caractéristiques du signal acoustique mesuré à proximité.

Enfin, l'étude expérimentale est complétée par des simulations numériques du réacteur réalisées avec COMSOL Multiphysics. Le modèle prend en compte la dissipation de l'énergie par les bulles, qui joue un rôle majeur dans l'atténuation des ultrasons. Via une étude paramétrique, ces simulations montrent aussi le rôle du design du réacteur sonochimique sur la localisation des zones actives.

Abstract

Power ultrasound, the cornerstone of sonochemistry, is a recurring research area in process engineering. Their mechanical and chemical effects allow the enhancement of physical processes (mixing, dissolution, emulsion, degassing, attrition ...) and the activation of chemical reactions (via free radicals production). The underlying phenomenon is the inertial (or transient) acoustic cavitation, which stands for the violent collapse of bubbles generated during the depression phases of the wave, leading locally to extreme conditions of pressure and temperature and to the formation of powerful micro-jets pointing towards solid surfaces.

Despite this high potential, industrial applications of power ultrasound are scarce. This is mainly due to the fact that transient cavitation is still poorly understood and controlled, preventing the design of efficient sono-reactors on a pilot scale. The main obstacle lies in the prediction and optimization of the spatial distribution of sono-active zones. Indeed, power ultrasound is markedly attenuated over short distances, particularly in multiphase media, frequently encountered in physicochemical processes.

In this context, this thesis aims at evaluating locally the physical effects of power ultrasound (at 20 kHz) applied to a liquid-solid suspension. The sono-active zones of a fluidized bed reactor equipped with an ultrasonic horn are identified and the influence of various experimental parameters (emitted power, fluid velocity, concentration and properties of the suspension) is explored.

The first part evaluates the ultrasonic wave attenuation caused by both the cavitation and the solid particles, as well as the characteristics of its frequency spectrum. Indeed, acoustic bubbles have their own acoustic signature. For this purpose, acoustic pressure measurements are carried out along the reactor with a piezoelectric hydrophone and the signals are interpreted by a spectral analysis.

The second part quantifies the physical effects of ultrasounds via a local measurement of liquid-solid mass transfer coefficient by an electrochemical method. The axial mapping of the reactor using microelectrodes can identify the zones of strong intensification. Compared with the previous measurements, they also reveal the link between the local mass transfer enhancement and the characteristics of the acoustic signal measured nearby.

Finally, the experimental study is completed by numerical simulations of the reactor carried out by COMSOL Multiphysics. The model includes the energy dissipated by the bubbles, which is a key factor of ultrasound attenuation. Via a parametric study, those simulations also show the role of the sono-reactor design on the localization of active zones.