



Definition of the optimum conditions of dual frequency (20 kHz+640 kHz) ultrasonic system by decolorization of Crystal Violet dye

Zeynep Eren¹, Kevin O'Shea²

¹Atatürk University, Environmental Engineering Department, 25240 Erzurum, Turkey

²Department of Chemistry and Biochemistry, Florida International University, Miami, Florida, 33199 USA

Highlights:

- To determine the optimum operating parameters of Dual Frequency Ultrasonic System (DFUS)
- Comparison of the real power of Single and Dual Frequency Ultrasonic System by calorimetric method
- To calculation of Efficiency Factors for the decolorization of Crystal Violet dye in DFUS

Keywords:

- Dual frequency ultrasonic oxidation
- Crystal Violet
- calorimetry
- Advanced Oxidation Processes

Article Info:

Research Article
Received: 13.05.2019
Accepted: 08.01.2020

DOI:

10.17341/gazimmfd.563811

Correspondence:

Author: Zeynep Eren
e-mail: zeren@atauni.edu.tr
phone: +90 442 231 4606

Graphical/Tabular Abstract

The application of single frequency ultrasonic oxidation in water and wastewater treatment has been successfully used in recent years. By optimizing ultrasonic oxidation system parameters, it has effectively provided the treatment of pollutants in the solutions without requiring any additional chemicals. However, low frequency and high frequency ultrasonic sources are recently combined to obtain dual frequency ultrasonic systems and to increase the efficiency of ultrasonic oxidation systems. Two or more frequency systems increase the active radical species called as cavitation yield involved in the oxidation and provide the degradation of target pollutants with higher efficiency. Dual frequency applications also facilitate the diffusion of active radical species into liquid phase and thus more active radicals can be available for target contaminants in the aqueous solutions. This study aims to determine the optimum operating parameters of Dual Frequency Ultrasonic System (DFUS) combined by simultaneous operation of two ultrasonic sources with a 20 kHz low frequency and a 640 kHz high frequency on the decolorization of Crystal Violet (CV) dye. The power optimization of the ultrasonic systems was measured by calorimetric experiments.

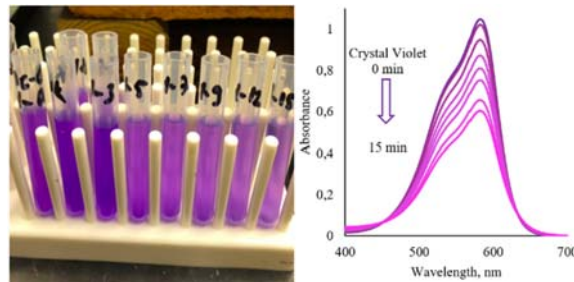


Figure A. The color and absorbance abatement of CV dye by 20 kHz (C)+640 kHz (P) dual frequency ultrasonic oxidation during 15 min

Purpose: In this study, it was aimed to enhance the efficiency of single frequency ultrasonic oxidation by combining two different ultrasonic sources as 20 kHz low frequency and 640 kHz high frequency in order to increase the treatment capacity of target pollutants i.e. Crystal Violet dye.

Theory and Methods:

The measurement of optimum power for an ultrasonic system is provided with calorimetric experiments. Therefore, calorimetric experiments were conducted for single and dual frequency systems to evaluate the real power dissipation of the systems. Then, CV dye decolorization was assessed for the definition of advantageous of dual frequency system.

Results:

Figure A indicates the enhanced decolorization capacity of CV dye by the optimized dual frequency system which was combined with 20 kHz low frequency in continuous mode and 640 kHz high frequency with pulse mode. The calorimetric measurements indicated that the power densities of 20 kHz and 640 kHz ultrasonic system were 5.5×10^{-2} and 9.3×10^{-2} W mL^{-1} respectively; while it was increased to 10.7×10^{-2} W mL^{-1} in DFUS (20 kHz (C)+640 kHz (P)).

Conclusion:

First order rate constant of CV dye decolorization in optimum DFUS was observed as $3.73 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ with the highest decolorization ratio as %42.4 while it was $3.86 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ for single 640 kHz frequency with the %41.6 decolorization ratio. The decolorization ratio of CV dye by 20 kHz low frequency alone was nearly zero. DFUS had highest removal efficiency on the decolorization of CV dye in spite of the lower decolorization rate due to more available cavitation yielding than that of single frequency.



Kristal Viyolet boyar maddesinin renk giderimi ile çift frekans (20 kHz+640 kHz) ultrasonik sisteminin optimum koşullarının belirlenmesi

Zeynep Eren*¹, Kevin O'Shea²

¹Atatürk Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 25240 Erzurum, Türkiye

²Department of Chemistry and Biochemistry, Florida International University, Miami, Florida, 33199, USA

Ö N E Ç İ K A N L A R

- Çift Frekans Ultrasonik Sistemin (ÇFUS) optimum işletme koşullarının belirlenmesi
- Tek ve Çift Frekans Ultrasonik Sistemlerin gerçek güçlerinin karşılaştırılması
- Kristal Viyolet boyar maddesinin ÇFUS'de renk giderimine ait Etkinlik Faktörlerinin hesaplanması

Makale Bilgileri

Araştırma Makalesi
Geliş: 13.05.2019
Kabul: 08.01.2020

DOI:

10.17341/gazimmfd.563811

Anahtar Kelimeler:

Çift frekans ultrasonik oksidasyon, kristal viyolet, kalorimetri, ileri oksidasyon prosesleri

ÖZET

Su ve atık su arıtımında tek frekans ultrasonik oksidasyon uygulaması son yıllarda başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. Ultrasonik oksidasyon sistem parametrelerinin optimize edilmesi ile ilave bir kimyasal gerektirmeden su ortamındaki kirleticilerin arıtılmasını etkin bir şekilde sağlamaktadır. Bununla birlikte, son yıllarda ultrasonik oksidasyon sistemlerinin verimliliğini artırmak için düşük ve yüksek frekans ultrasonik kaynaklar birleştirilerek çift frekanslı ultrasonik sistemler elde edilmektedir. İki ya da daha fazla frekansa sahip olan bu sistemler kavitasyonel ürün olarak adlandırılacak oksidasyonda rol alan aktif radikal türlerini artırmakta ve hedef kirleticilerin daha yüksek verimle arıtılmasını sağlamaktadır. Çift frekans uygulamaları ayrıca aktif radikal türlerinin çözelti faza difüzyonunu kolaylaştırmakta ve böylece sıvı fazdaki kirleticiler için daha fazla aktif radikal bulunması anlamına gelmektedir. Bu çalışma 20 kHz düşük ve 640 kHz yüksek frekansa sahip iki ultrasonik kaynağın eşzamanlı olarak çalıştırılması ile elde edilen Çift Frekans Ultrasonik Sistemin (ÇFUS) optimum işletme parametrelerini Kristal Viyolet (KV) boyar maddesinin renk giderimi üzerinden belirlemeyi amaçlamaktadır. Ultrasonik sistemin güç optimizasyonu, her iki ultrasonik cihazın ayarlanabilir tüm güç çıkışı üzerinden sisteme verilen gerçek gücü hesaplayan kalorimetrik yöntemle belirlenmiştir.

Definition of the optimum conditions of dual frequency (20 kHz+640 kHz) ultrasonic system by decolorization of Crystal Violet dye

H I G H L I G H T S

- To determine the optimum operating parameters of Dual Frequency Ultrasonic System (DFUS)
- Comparison of the real power of Single and Dual Frequency Ultrasonic System by calorimetric method
- To calculation of Efficiency Factors for the decolorization of Crystal Violet dye in DFUS

Article Info

Research Article
Received: 13.05.2019
Accepted: 08.01.2020

DOI:

10.17341/gazimmfd.563811

Keywords:

Dual frequency ultrasonic oxidation, crystal violet, calorimetry, advanced oxidation processes

ABSTRACT

The application of single frequency ultrasonic oxidation in water and wastewater treatment has been successfully used in recent years. By optimizing ultrasonic oxidation system parameters, it has effectively provided the treatment of pollutants in the solutions without requiring any additional chemicals. However, low frequency and high frequency ultrasonic sources are recently combined to obtain dual frequency ultrasonic systems and to increase the efficiency of ultrasonic oxidation systems. Two or more frequency systems increase the active radical species called as cavitation yield and involved in the oxidation and provide the degradation of target pollutants with higher efficiency. Dual frequency applications also facilitate the diffusion of active radical species into solution phase and thus more active radicals can be available for contaminants in the aqueous solutions. This study aims to determine the optimum operating parameters of Dual Frequency Ultrasonic System (DFUS) combined by simultaneous operation of two ultrasonic sources with a 20 kHz low frequency and a 640 kHz high frequency on the decolorization of Crystal Violet (CV) dye. The power optimization of the ultrasonic system was identified by calorimetric method that calculated the real power dissipated to the system over all adjustable power output of both ultrasonic instruments.

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

İnsan kulağı normalde 16 Hz-20 kHz aralığında sesleri duymaktadır. Ultrases ise bu 20 kHz sınırın üstünde yer alan ses dalgaları olarak tanımlanmaktadır. Ultrasesin kimyanın bir alanı olmasını sağlayan (sonokimya) frekans aralığı genellikle 20 kHz ile başlayıp ve 5 MHz'e kadar çıkmaktadır çünkü bunun üzerindeki frekanslar medikal görüntüleme yöntemlerinde kullanılmaktadır. Sonokimyanın esas kavıtasyon fenomenine dayanmaktadır. Bir sıvı ortamına 20 kHz frekansın üzerinde ultrasonik ses dalgaları gönderildiği zaman, sıvı molekülleri küçük kabarcıklar oluşturmak üzere kırılırlar. Bu etki kavıtasyon, oluşan kabarcıklar ise kavıtasyon kabarcığı olarak adlandırılır. Sıvıya uygulanan ses dalgasının sebep olduğu genleşme ve sıkışma döngülerinde yaratılan basınç kuvveti, sıvı moleküllerin sahip olduğu gücün eşik kuvvetinin altına düşerse, kavıtasyon kabarcığı kendini çevreleyen sıvı ve gaz molekülleri ile dolar. Ardından gelen yeni bir genleşme-sıkışma döngüsünde ise kavıtasyon kabarcığı büyük bir miktarda enerji açığa çıkararak içe çöker. Bu açığa çıkan enerji ise sonokimyanın temelinde yatan ve çok geniş bir aralıktaki kimyasal reaksiyonlara etki eden kimyasal enerjidir. Bu enerjinin adiyabatik koşullarda 5000 °K'e ve 500 atmosfere kadar çıktığı bilinmektedir. Dolayısı ile her bir kavıtasyon kabarcığı yüksek enerjinin açığa çıktığı bir mikroreaktör gibi hareket eder [1-5].

Kavıtasyon kabarcığının içe çökmesi ile açığa çıkan temel reaktif tür hidroksil radikali ($\bullet\text{OH}$) olmakla birlikte, diğer İleri Oksidasyon Proseslerinden (İOP) farklı olarak, ultrasonik oksidasyonda hedef kirleticiler kabarcığın içindeki şiddetli koşullar nedeniyle termal bozunmaya da uğrarlar. Dolayısı ile ultrasonik oksidasyonun herhangi bir kimyasal madde ilavesi gerektirmeden hedef kirleticilerin bozunması için birkaç reaksiyon mekanizmasına sahip olduğu bilinmektedir [6]. Kavıtasyon kabarcığı sıcak-nokta, gaz-sıvı arayüzeyi ve sıvı faz olmak üzere üç faza sahiptir. Sıcak nokta şiddetli koşulların sahip olduğu bölgedir ki kirleticiler burada genellikle termal bozunmaya uğrar; sıvı faz ise ortam koşullarına sahiptir. Sıcak nokta ve gaz-sıvı arayüzeyinde su moleküllerinin termal bozunması ile $\bullet\text{OH}$ ve hidrojen radikalleri ($\bullet\text{H}$) meydana gelir ve bu radikallerin bir kısmı sıvı faza atılır. Dolayısı ile sıvı fazda bulunan hidrofilik kirleticilerin parçalanması bu radikaller ile gerçekleştirilir. Kirleticiler hidrofobik karakterde ise kavıtasyon kabarcığının içine girerek termal bozunmaya da uğrayabilmektedir. Böylece ultrasonik oksidasyon su arıtımı uygulamalarında hem hidrofilik hem hidrofobik kirleticileri arıtılma potansiyelinden dolayı diğer İOP'lere göre avantaj taşımaktadır. Ayrıca kavıtasyon kabarcığının çöküşü ile fiziksel etkilerin de oluştuğu bilinmektedir. Bu fiziksel etkiler hedef kirleticilerin kavıtasyon kabarcığının arayüzey ve sıcak nokta bölgelerine doğru difüzyonunu sağlayarak ek reaksiyon mekanizmaları meydana getirmektedir [7-9]. Ultrasonik oksidasyonun geniş bir aralıktaki kirleticileri parçalamadaki başarısı tek frekans uygulaması ile bugüne

kadar pek çok çalışmada ispatlanmıştır. Ancak son zamanlarda çift ya da çoklu frekans uygulamaları ile kavıtasyon kabarcığı içerisindeki radikallerin fazlar içindeki dağılımını ve etkinliğini artırarak kavıtasyonel ürünlerde yüksek verimler elde etmek hedef kirleticilerin parçalanması için daha cazip ve avantajlı görünmektedir. Çift frekans uygulamasının sağladığı ana avantaj artan kabarcık hacmi ve kabarcık çöküş oranları ile buna bağlı olarak artan kabarcık çöküş sıcaklığı ve reaktif radikal türleridir. Böylelikle kirleticilerin parçalanma veriminde artış hedeflenmektedir [10-12]. Çift frekans ultrasonik oksidasyon genellikle bir düşük (20-100 kHz) bir de yüksek frekans (100 kHz-2 MHz) ultrasonik kaynağın aynı anda kullanılması esasına dayanmaktadır. Düşük frekanslı ultrasonik kaynak genellikle daha büyük kavıtasyon kabarcıkları üretirken, yüksek frekans bu kabarcıkların hızlı bir şekilde çöküşünü sağlar, böylelikle kavıtasyonel ürün oluşumu artmaktadır [13].

Yapılan çalışmalar çift frekanslı uygulamaların daha fazla kavıtasyon kabarcığı ürettiğini ve bu kabarcıkların daha güçlü kabarcık-kabarcık, kabarcık-ses dalgası etkileşimleri sağladığını göstermektedir [14, 15]. Düşük frekans ultrasonik kaynak, kavıtasyon kabarcığının daha uzun yaşam süresine ve büyük kabarcık boyutuna ($\approx 10^{-5}$ s ve $d=170 \mu\text{m}$) sahip olmasına izin verir ve bu uzun kabarcık ömrü özellikle hidrofobik kirleticilerin gaz-sıvı ara yüzeyine difüze olmasını sağlar. Yüksek frekans ultrasonik kaynak ise, daha kısa yaşam döngüsüne sahip kavıtasyon kabarcığı üretir dolayısı ile kabarcıklar fazla büyüyemezler ($\approx 10^{-7}$ s ve $d=6.6 \mu\text{m}$) ve böylelikle gaz-sıvı ara yüzeydeki $\bullet\text{OH}$ 'nin sıvı faza atılmasına olanak sağlanır. Bu durum ise hidrofilik bileşiklerin parçalanması için avantajlı olmaktadır [16, 17]. Böylelikle düşük ve yüksek frekans ultrasonik kaynakların birleştirilmesi ile su ortamında geniş bir aralıktaki kirleticilerin oksidasyonu mümkün hale gelmektedir.

Bu çalışmada bu bilgiler doğrultusunda, hedef bileşik olarak seçilen Kristal Viyolet (KV) boyar maddesinin düşük frekans ultrasonik bir prob (20 kHz) ve yüksek frekans ultrasonik bir transduserin (640 kHz) eşzamanlı olarak kullanılması ile elde edilen bir çift frekans ultrasonik sistemde (ÇFUS) renk giderme veriminin nasıl değiştiği incelenmiştir. ÇFUS'in (20 kHz+640 kHz) optimizasyonu kalorimetrik yöntemle yapılmıştır. Ayrıca, ÇFUS'in farklı uygulama koşulları altında (sürekli, kesikli, eşzamanlı) KV boyar maddesinin renk giderme verimi üzerinden en etkin işletme koşulu belirlenmiştir.

2. DENEYSEL ÇALIŞMA (EXPERIMENTAL STUDY)

2.1. Malzemeler (Materials)

KV boyar maddesi Aldrich Chem Co.'den temin edilmiştir ve analitik düzeydedir. Deneylerde kullanılan saf su millipore filtrelenmiş sudur (18 M Ω .cm) ve tüm deneyler doğal pH ortamında gerçekleştirilmiştir. KV boyar maddesinin başlangıç çözeltisi tüm deneylerde 15 μM 'dir.

2.2. Çift Frekans Ultrasonik Sistem (Dual Frequency Ultrasonic System)

Çift frekans ultrasonik sistem (ÇFUS) için 20 kHz düşük frekansa ve 6-60 W güç aralığına sahip ultrasonik bir prob (Sonic Materials, Inc., Danbury, Connecticut) ve 640 kHz yüksek frekansa ve 100-1000 W güç aralığına sahip UES Model 15-660 model ultrasonik bir transduser (Ultrasonic Energy System Company, Panama City, Florida) eşzamanlı olarak kullanılmıştır. Transduser 580 mL hacimde bir reaktörün yan duvarına yerleştirilmiştir. Aynı reaktörün içine ultrasonik prob daldırılarak ÇFUS elde edilmiştir. Sistem 45 litre bir soğutma banyosunun içine daldırılmıştır ve sıcaklık deneyler boyunca $20 \pm 2^\circ\text{C}$ 'de tutulmuştur. Deneysel hacim 500 mL'dir. Her iki ultrasonik kaynağın sürekli (Continuous-C) ve kesikli (Pulse-P) modları mevcuttur. Deneysel sistem Şekil 1'de gösterilmiştir.

2.3. Metot (Method)

15 μM başlangıç konsantrasyonuna sahip KV çözeltileri 500 mL hacminde hazırlanarak ultrasonik reaktör içine alınmıştır. 15 dakika ÇFUS'de eşzamanlı frekans uygulamasına maruz bırakılan boyar madde çözeltisinin 0, 1, 3, 5, 7, 9, 12 ve 15. dakikalarda alınan yaklaşık 2,5 mL hacmindeki numuneleri Cary Eclipse Spectrophotometer, Agilent Technologies spektrofotometresinde KV'nin maksimum absorbansa sahip olduğu 590 nm dalga boyunda analiz edilmiştir. Deneyler 3 kez tekrar edilmiştir. Tekrar edilebilirlik oranı %0,4 olarak belirlenmiştir.

2.4. Kalorimetrik Deneyler (Calorimetric Experiments)

Ultrasonik dalgaların maruz bırakıldığı bir sıvıda meydana gelen sıcaklık değişimi ya da kalorimetri o sıvıda depolanan ultrasonik ses enerjisini ölçmek için kullanılır. Kalorimetrik ölçümler ile ultrasonik güç yoğunluğunu (W ml^{-1}) ve şiddetini (W cm^{-2}) hesaplamak mümkündür [18]. Bu çalışmada kullanılan ÇFUS için kalorimetrik ölçümleri yapmak amacıyla, deney reaktörü 500 mL saf su ile

doldurulmuştur. Kalorimetrik hesaplar sıcaklık artışının hesaplanması esasına dayandığı için reaktör soğutma banyosuna daldırılmamıştır. Deney süresi 5 dakika olarak belirlenmiş ve $t=0$ saniyesinden başlamak üzere ultrasonik frekans altındaki saf suda her 10 saniyede bir meydana gelen sıcaklık artışı kaydedilmiştir. Deney 20 kHz ultrasonik prob, 640 kHz ultrasonik transduser ve ÇFUS (20 kHz+640 kHz) için ayrı ayrı yapılmıştır. Ultrasonik kaynağın etkili gücünü tespit etmek için her iki ultrasonik kaynağın sahip olduğu tüm güç aralıklarında deney tekrarlanmıştır (640 kHz için 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900, 1000 W; 20 kHz için 6, 12, 18, 24, 30, 36, 42, 48, 54, 60 W). Elde edilen sonuçlar grafiğe aktarılarak aşağıdaki formüle göre her bir ultrasonik kaynağın optimum gücü hesaplanmıştır (Eş. 1):

$$P = \frac{dT}{dt} C_p M \quad (1)$$

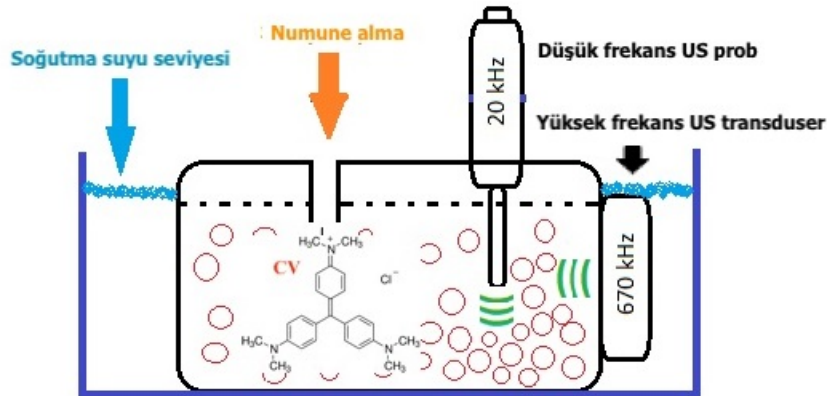
P, reaktöre dağıtılan gerçek güç, W; dT/dt sıcaklık artışının lineer eğimi, C_p , suyun ısı kapasitesi, ($4,184 \text{ J/g}^\circ\text{C}$) ve M, saf suyun kütlesi (500 g) dir [19].

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR (RESULTS AND DISCUSSIONS)

3.1. 20 kHz, 640 kHz ve 20 kHz+640 kHz'in Kalorimetrik Güç Hesapları

(The calorimetric power calculations of 20 kHz, 640 kHz and 20 kHz+640 kHz)

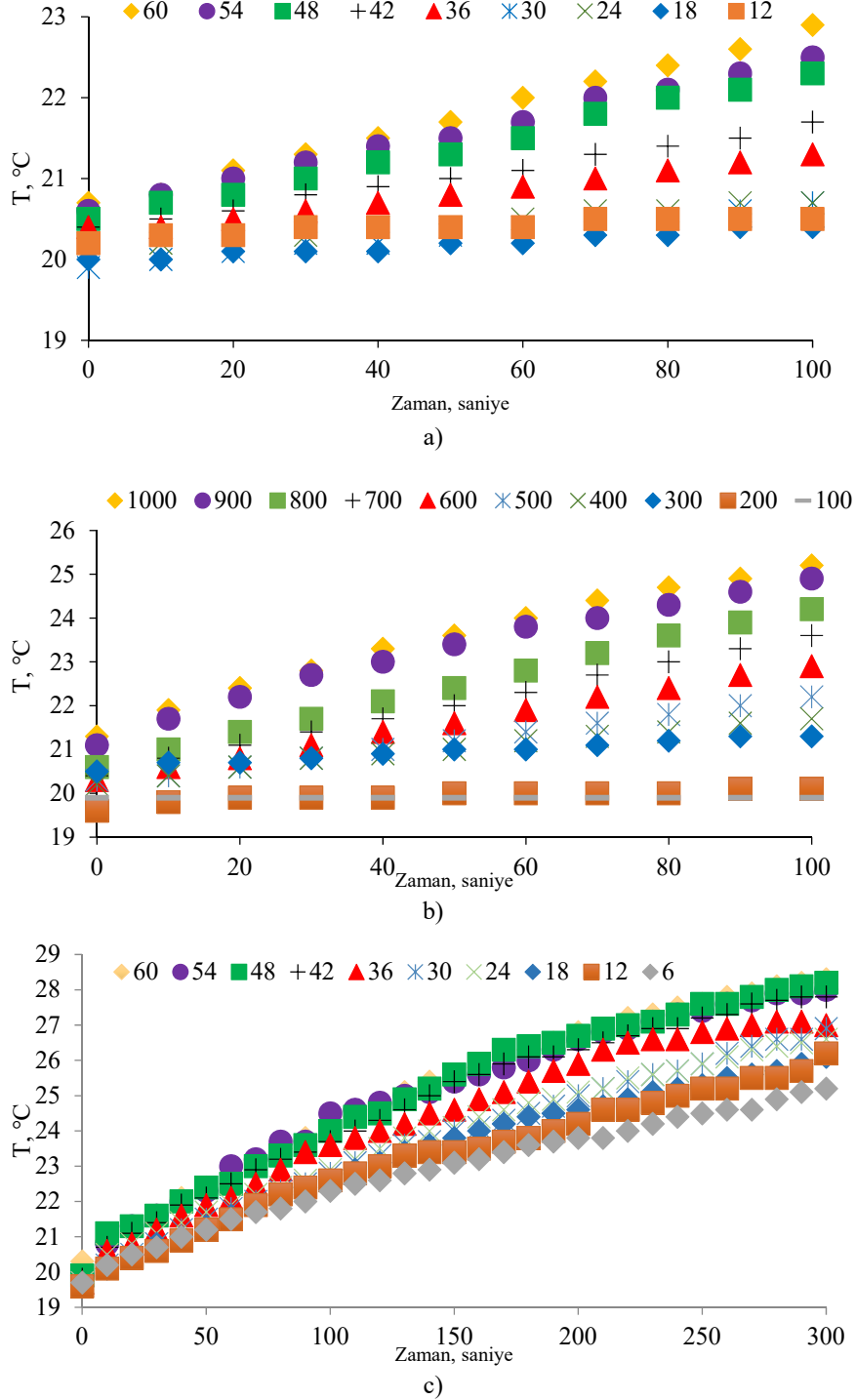
20 kHz, 640 kHz ve 20 kHz+640 kHz ultrasonik kaynakların etkin güç hesaplarının belirlenmesi amacıyla saf suyun 5 dakika boyunca bu kaynaklar altında ayrı ayrı sıcaklık artışları ölçülmüştür. Kalorimetrik deneyler için cihazlar sürekli modda çalıştırılmıştır. Şekil 2a-b, 20 kHz ultrasonik prob için her bir başlangıç güç değerinde (6, 12, 18, 24, 30, 36, 42, 48, 54, 60 W), 640 kHz ultrasonik transduser için her bir başlangıç güç değerinde (100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900, 1000 W) elde edilmiş sıcaklık artışlarını göstermektedir. Elde edilen bu lineer eğrilerin her birinin eğimi grafikten belirlenerek, Eş. 1'e göre gerçek güç



Şekil 1. ÇFUS deney düzeneği (DFUS Experimental Setup)

değerleri hesaplanmış ve güç yoğunluğu değerleri belirlenmiştir. Sonuçlar ise Tablo 1'de gösterilmiştir. Buna göre düşük frekans ve yüksek frekans ultrasonik kaynağın gücünü artırdıkça çözeltiye dağıtılan güç yoğunluğunun da arttığı görülmektedir. 20 kHz ve 640 kHz frekansların

eşzamanlı çalıştırılması ile elde edilecek ÇFUS verimini belirlemek için, 640 kHz ultrasonik transduserin başlangıç güç değeri 700 W'a sabitlenmiş ve 20 kHz ultrasonik probun başlangıç güç değerleri değiştirilmiştir. Saf suyun bu şartlar altında sahip olduğu sıcaklık artışları ise Şekil 2c'de



Şekil 2. a) 500 mL saf suyun 20 kHz ultrasonik ışınlanması elde edilen sıcaklık artışları b) 500 mL saf suyun 640 kHz ultrasonik ışınlanması elde edilen sıcaklık artışları c) 500 mL saf suyun 20 kHz+640 kHz ultrasonik ışınlanması elde edilen sıcaklık artışları

(a) The temperature increases of 500 mL milli-Q water irradiated by 20 kHz ultrasonic source b) The temperature increases of 500 mL milli-Q water irradiated by 640 kHz ultrasonic source c) The temperature increases of 500 mL milli-Q water irradiated by 20 kHz+640 kHz ultrasonic sources)

gösterilmiştir. Tablo 1'de ise ÇFUS'in 640 kHz 700 W sabit güçte ve 20 kHz'in tüm güç başlangıç değerlerinde elde edilen güç yoğunluğu değerleri verilmiştir. Başlangıç güç değerleri için kullanılan 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 sayıları; 20 kHz için 6, 12, 18, 24, 30, 36, 42, 48, 54, 60 W değerlerine; 640 kHz için 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900, 1000 W değerlerine karşılık gelmektedir.

Buna göre ÇFUS'de 20 kHz ultrasonik probun gücünü belli bir değerden sonra (7) artırmak, güç yoğunluğunda önemli değişiklikler meydana getirmemiştir. Bu etki kabarcık bariyeri olarak tanımlanmaktadır. Özellikle yüksek güç ultrasonik uygulamalarında, çok fazla kavitasyon kabarcığı oluşmasına rağmen, bu kabarcıklar bir araya gelerek daha

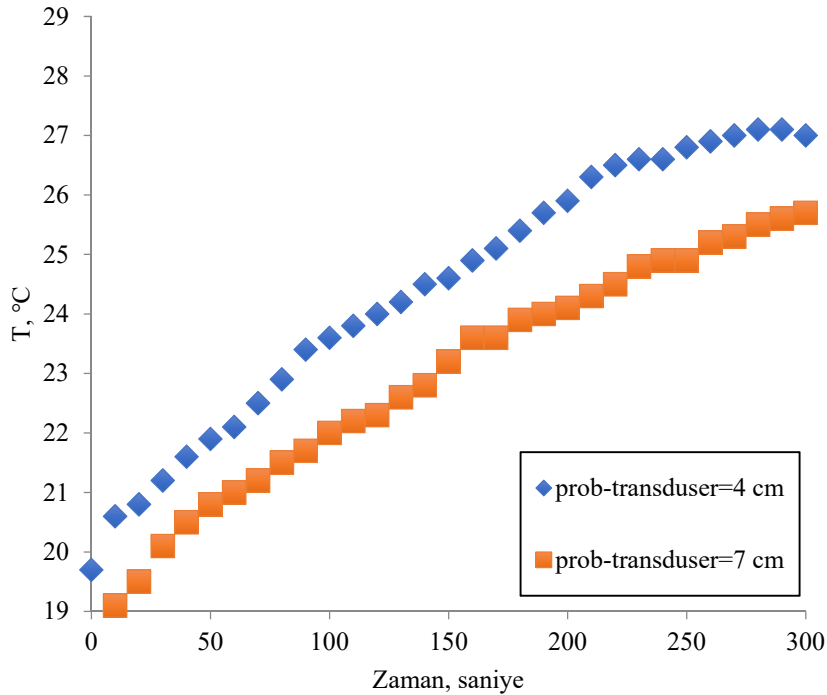
büyük ve daha uzun yaşam döngüsüne sahip kabarcıklar oluşturmakta ve bu oluşan kabarcıklar çözeltiye enerji dağıtılmasının önünde bir bariyer etkisi yapmaktadır. Belirli bir güç değerinden sonra sistemin gücünü fazla artırmak çözeltiye dağıtılan etkin gücün değerini değiştirmeyecektir [20]. Bu nedenle sonraki deneyler 640 kHz için 700 W ve 20 kHz için 60 W güçlerinde sabitlenerek eşzamanlı ÇFUS uygulaması elde edilmiştir.

3.2. Prob ve Transduser Arasındaki Etkin Mesafe (The Optimum Distance Between Prob and Transducer)

ÇFUS'i meydana getiren düşük frekans prob tip ve yüksek frekans transduser tip ultrasonik kaynağın birbirlerine göre

Tablo 1. 20 kHz, 640 kHz ve 20 kHz+640 kHz kaynakların güç yoğunluğu değerleri, Prob-Transduser=4 cm
(The power densities of 20 kHz, 640 kHz ve 20 kHz+640 kHz sources)

Başlangıç Değerleri, W	Güç 20 kHz için Yoğunluğu, WmL ⁻¹	Güç 640 kHz için Yoğunluğu, WmL ⁻¹	Güç 20 + 640 kHz için Yoğunluğu, WmL ⁻¹
1	0	0,002	0,070
2	0,011	0,012	0,083
3	0,018	0,027	0,085
4	0,025	0,047	0,091
5	0,033	0,065	0,096
6	0,041	0,081	0,101
7	0,055	0,093	0,107
8	0,065	0,097	0,110
9	0,075	0,105	0,106
10	0,089	0,111	0,110



Şekil 3. Prob ve transduser arasındaki mesafenin ÇFUS'de etkin güç dağılımına etkisi
(The effect of distance between prob and transducer in DFUS)

mesafelerinin etkisini belirlemek amacıyla prob transdüsere göre iki farklı (4 cm ve 7 cm) mesafeden deneysel çözeltiyi daldırılarak kalorimetrik ölçümler yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 3'de verilmiştir.

Probla transdüsere arasındaki mesafenin 4 cm olduğu deneylerde ÇFUS'in etkin güç yoğunluğu Tablo 1'e göre $0,107 \text{ WmL}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Probla transdüsere arasındaki mesafenin 7 cm olduğu deneylerde ise, ÇFUS'in etkin güç yoğunluğu $0,096 \text{ WmL}^{-1}$ olarak belirlenmiştir. Dolayısıyla ÇFUS tasarımı 640 kHz 700 W optimum güçte ve 20 kHz 60 W optimum güçte iki ultrasonik kaynağın eşzamanlı olarak çalıştırılması ve iki kaynak arasındaki mesafenin 4 cm olarak sabitlenmesi şeklinde belirlenmiştir.

3.3. Tek Frekans ve Çift Frekans Sistemlerin KV Boyar Maddesinin Renk Giderimine Etkisi: Sürekli Sistem (The Effect of Single Frequency and Dual Frequency on the Decolorization of CV dye: Continuous Irradiation)

ÇFUS'in 20 kHz ve 640 kHz tek frekansa göre üstünlüğünü belirlemek amacıyla 15 μM KV boyar maddesinin ayrı ayrı 20 kHz, 640 kHz ve 20 kHz+640 kHz ultrasonik oksidasyonu incelenmiştir. Tüm sistemler sürekli modda çalıştırılmıştır. Sonuçlar Şekil 4'de gösterilmiştir. Boyar madde renk gideriminin birinci derece reaksiyon eşitliğine uyduğu gözlenmiştir (Eş. 2):

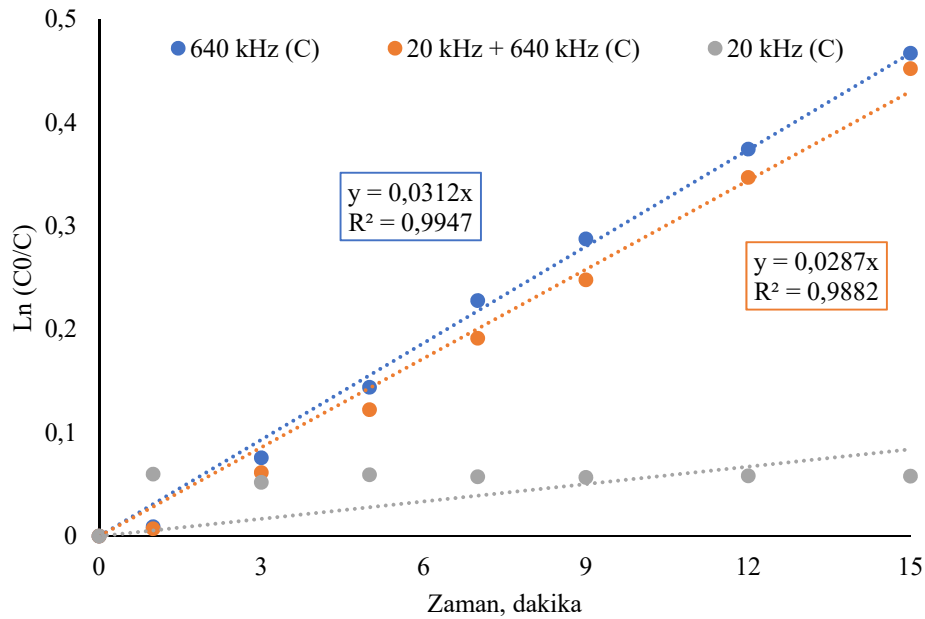
$$\ln(C_0/C) = kt \quad (2)$$

Burada C_0 ve C , KV boyar maddesinin başlangıç ve son konsantrasyonlarını (μM), k ise reaksiyon hız sabitini (dak^{-1}) temsil etmektedir [21].

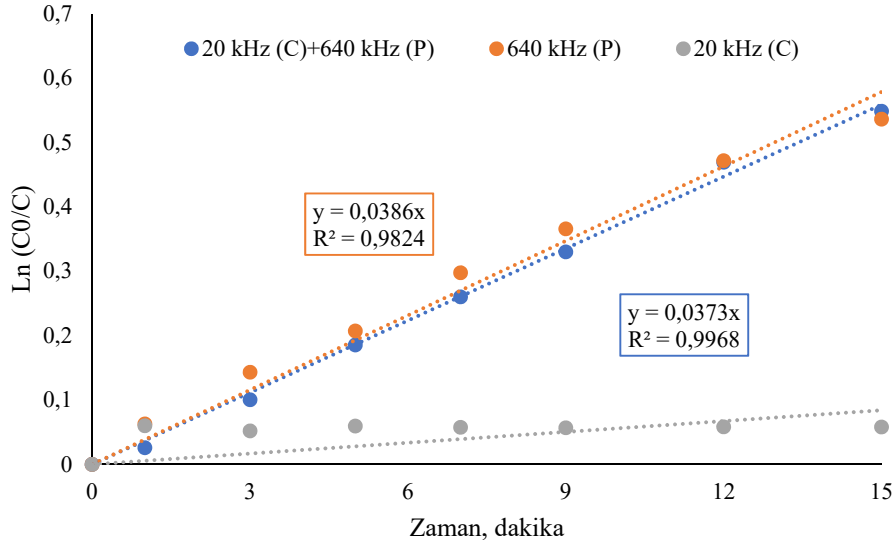
Sürekli modda (C=Continuous) çalıştırılan tek ve çift frekanslı sistemleri incelendiğinde KV boyar maddesinin 20 kHz ultrasonik oksidasyonu ihmal edilecek kadar (15 dakika içinde %5,6 giderme verimi) azdır (Şekil 4). KV boyar maddesinin 640 kHz yüksek frekans ultrasonik oksidasyonunun reaksiyon hız sabiti $3,12 \times 10^{-2} \text{ dak}^{-1}$ ($R^2=0,995$) olurken; ÇFUS'deki renk giderim hız sabiti $2,87 \times 10^{-2} \text{ dak}^{-1}$ ($R^2=0,988$)'dir. Boyar maddenin çift frekans ultrasonik oksidasyonu yalnızca yüksek frekans ultrasonik oksidasyona göre yavaş olmuştur. Ultrasonik kaynakların sürekli modda çalıştırılmasının ortamda yüksek miktarda kabarcık oluşturduğu, bu kabarcıkların ise akustik alanda ses dalgasının yayılmasını engellediği belirtilmektedir. Bu etki literatürde "cushioning effect-tamponlama etkisi" olarak tanımlanmaktadır [22]. Dolayısıyla sonraki deneylerde her iki kaynağın sürekli çalıştırılması yerine kesikli ya da ardışık çalıştırılması ile elde edilen KV'nin renk giderme verimleri incelenmiştir.

3.4. Tek Frekans ve Çift Frekans Sistemlerin KV Boyar Maddesinin Renk Giderimine Etkisi: Kesikli Sistem (The Effect of Single Frequency and Dual Frequency on the Decolorization of CV dye: Pulse Irradiation)

Bölüm 3.3'de anlatılan tamponlama etkisini ortadan kaldırmak ve ÇFUS'in tek frekans uygulamalarına göre üstünlüğünü belirleyebilmek için 20 kHz, 640 kHz ve 20 kHz+640 kHz ultrasonik oksidasyon sistemleri kesikli modda (P=Pulse) çalıştırılarak KV boyar maddesinin renk giderimine etkisi incelenmiştir. Sonuçlar Şekil 5'de gösterilmiştir. 20 kHz ultrasonik probun sürekli sistemde zaten ihmal edilebilir olan renk giderimine etkisi, kesikli



Şekil 4. 20 kHz, 640 kHz ve 20 kHz+640 kHz sürekli ultrasonik oksidasyonun KV boyar maddesinin renk giderimine etkisi (The effect of 20 kHz, 640 kHz ve 20 kHz+640 kHz continuous ultrasonic oxidation on the decolorization of CV dye)



Şekil 5. 20 kHz (C), 640 kHz (P) ve 20 kHz (C)+640 kHz (P) ultrasonik oksidasyonun KV boyar maddesinin renk giderimine etkisi (*The effect of 20 kHz (C), 640 kHz (P) ve 20 kHz (C)+640 kHz (P) ultrasonic oxidations on the decolorization of CV dye*)

sistemde durma noktasına gelmiştir. KV boyar maddesinin 20 kHz kesikli sistemdeki renk giderme verimi ilk 15 dakika için 0 kabul edilmiştir. Bu nedenle 20 kHz ultrasonik probun etkisini gözlemlemek için prob, transduserden farklı olarak sürekli çalıştırılmıştır. Sonuç olarak ÇFUS'in KV boyar maddesinin renk giderme verimini (%42,4) yalnız 640 kHz uygulamasına göre (%41,6) artırdığı gözlenmiştir. Kesikli çalıştırılan yalnız 640 kHz ultrasonik oksidasyon altında renk giderim hız sabiti $3,86 \times 10^{-2} \text{ dak}^{-1}$ ($R^2=0,982$) hesaplanırken; sisteme sürekli çalıştırılan 20 kHz düşük frekans ultrasonik oksidasyon eklendiğinde ÇFUS'in renk giderim hız sabiti $3,73 \times 10^{-2} \text{ dak}^{-1}$ ($R^2=0,997$)'e düşmüştür.

3.5. 20 kHz+640 kHz Farklı İşletme Koşullarının KV Boyar Maddesinin Renk Giderimine Etkisi

(*The Effect of Different Operation Conditions of 20 kHz+640 kHz on the decolorization of CV dye*)

20 kHz düşük ve 640 kHz yüksek frekanslı iki ultrasonik kaynağın eşzamanlı çalıştırılması ile elde edilen ÇFUS'in yüksek frekans uygulamasına göre avantajlı olduğunun belirlenmesi üzerine, çift frekanslı sistemin kesikli ve ardışık gibi farklı işletme koşulları altında KV boyar maddesinin renk giderme verimine etkisi incelenmiştir. Bu koşullar; 20 kHz (P)+640 kHz (P), 20 kHz (C)+640 kHz (P), 20 kHz (P)+640 kHz (C) ve 20 kHz (C)+640 kHz (C) olup elde edilen 1. derece reaksiyon hız sabitleri Şekil 6'da gösterilmiştir. Buna göre ÇFUS'in en yüksek renk giderme hız sabiti 20 kHz düşük frekansın sürekli modda, 640 kHz yüksek frekansın kesikli modda çalıştırılması ile elde edilen 20 kHz (C)+640 kHz (P) sistemde elde edilirken ($3,73 \times 10^{-2} \text{ dak}^{-1}$); bunu her iki frekansın kesikli olarak çalıştırılması ile elde edilen ardışık sistem 20 kHz (P)+640 kHz (P) takip etmiştir ($3,27 \times 10^{-2} \text{ dak}^{-1}$). Her iki sistemin sürekli modda eşzamanlı olarak çalıştırılması ile elde edilen 20 kHz (C)+640 kHz (C) sistem ve kesikli modda çalıştırılan 20 kHz düşük frekansın yer aldığı 20 kHz (P)+640 kHz (C)

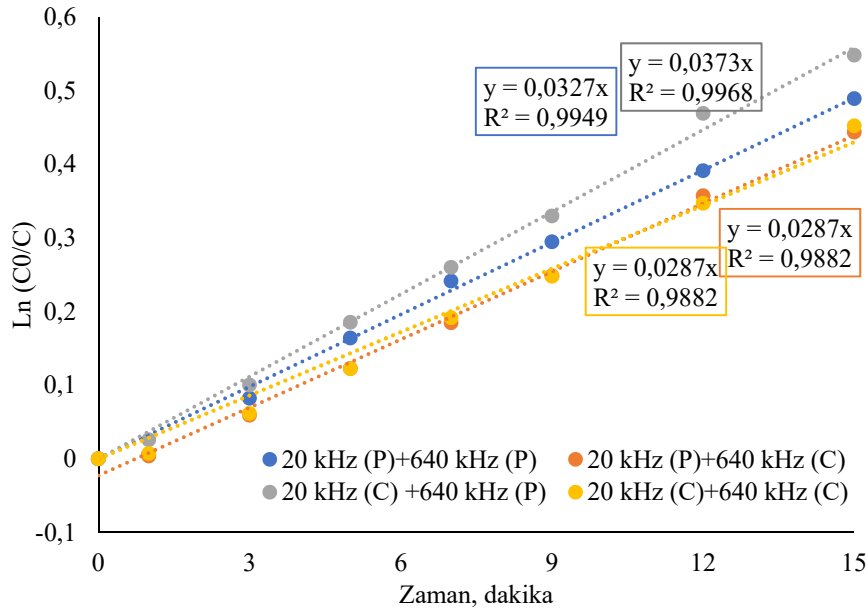
sistemlerin KV boyar maddesinin renk giderme hız sabitleri aynı olmuştur ($2,87 \times 10^{-2} \text{ dak}^{-1}$). Tablo 2'de tüm çift frekans ultrasonik sistemlerin renk giderme hız katsayıları verilmiştir. Tablo 2'ye göre sürekli 20 kHz ve kesikli 640 kHz ÇFUS'in renk giderme verimi %42,4 olup, kesikli 640 kHz tek frekans uygulamaya göre daha yüksektir (%41,6). Ancak boyar maddenin parçalanma hızı tek frekans uygulamasına göre düşüktür. Aynı sistem içerisinde iki farklı ultrasonik kaynağın birlikte kullanılması ortamda daha fazla kavitasyonel ürün oluşturarak hedef bileşiklerin parçalanma verimini artırmaktadır. Ancak her iki kaynağın birbirine yaptığı bu girişim etkisi parçalanma hızlarını düşürebilmektedir [22].

Joyce ve ark. (2009) ultrasonik renk giderme verimini sisteme dağıtılan güç yoğunluğu üzerinden açıklayan "Etkinlik Faktörünü-Eff" tanımlamışlardır. (Eş. 3) Buna göre ultrasonik sistemin etkinliği [23]:

$$\text{Eff} = \% \text{Kirletici Giderimi} / \text{Ultrasonik Güç Yoğunluğu} \quad (3)$$

formülü ile hesaplanmaktadır. Buna göre Şekil 6'de tanımlanan farklı işletme koşullarının Etkinlik Faktörleri hesaplandığında elde edilen sonuçlar Şekil 7'da gösterilmiştir. KV boyar maddesinin renk giderim yüzdesi üzerinden ÇFUS'in etkinliği en yüksek 20 kHz (C)+640 kHz (P) sistemde elde edilmiştir. Bu da optimum ÇFUS işletme koşulunun 20 kHz (C)+640 kHz (P) olduğunu doğrulamaktadır.

ÇFUS'in özellikle kavitasyon kabarcığının sıcak-nokta ve gaz-sıvı ara yüzeyinden atılan $\bullet\text{OH}$ 'nin çözelti faza difüze edilmesini kolaylaştırdığı ve böylelikle özellikle boyar maddeler gibi hidrofilik çözeltilerin sıvı fazda daha fazla oksidasyona uğradığı belirtilmektedir. Çünkü çözelti faza atılan $\bullet\text{OH}$ burada hidrojen perokisti oluşturarak yeni bir reaksiyon mekanizması meydana getirmektedir. Bu



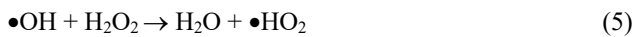
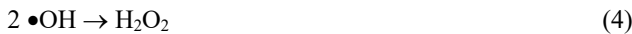
Şekil 6. 20 kHz+640 kHz ultrasonik oksidasyonun farklı işletme koşullarında KV boyar maddesinin renk giderimine etkisi
(The Effect of Different Operation Conditions of 20 kHz+640 kHz ultrasonic oxidation on the decolorization of CV dye)

Tablo 2. Sürekli ve kesikli olarak çalıştırılan Çift Frekans Ultrasonik Sistemlerin 1. Derece Hız Sabitleri ve Renk Giderim Verimleri (t=15 dak).

(Continuous and intermittent Dual Frequency Ultrasonic Systems 1st Degree Speed Constants and Color Removal Efficiencies (t = 15 min).)

	k, min ⁻¹ (x10 ⁻²)	R ²	% Renk Giderme Verimi
20 kHz (P)+640 kHz (P)	3,27	0,995	40,0
20 kHz (C)+640 kHz (P)	3,73	0,997	42,4
20 kHz (P)+640 kHz (C)	2,87	0,988	32,7
20 kHz (C)+640 kHz (C)	2,87	0,988	33,4
640 kHz (C)	3,12	0,995	41,3
640 kHz (P)	3,86	0,982	41,6
20 kHz (C)	0,05	-	5,6
20 kHz (P)	0,05	-	0

reaksiyon ile ek $\bullet\text{HO}_2$ ve $\bullet\text{O}_2^-$ radikalleri oluşmaktadır (Eş. 4-6). Sonuç olarak KV boyar maddesinin ultrasonik parçalanması için ek reaksiyon yolları meydana gelmektedir [24].

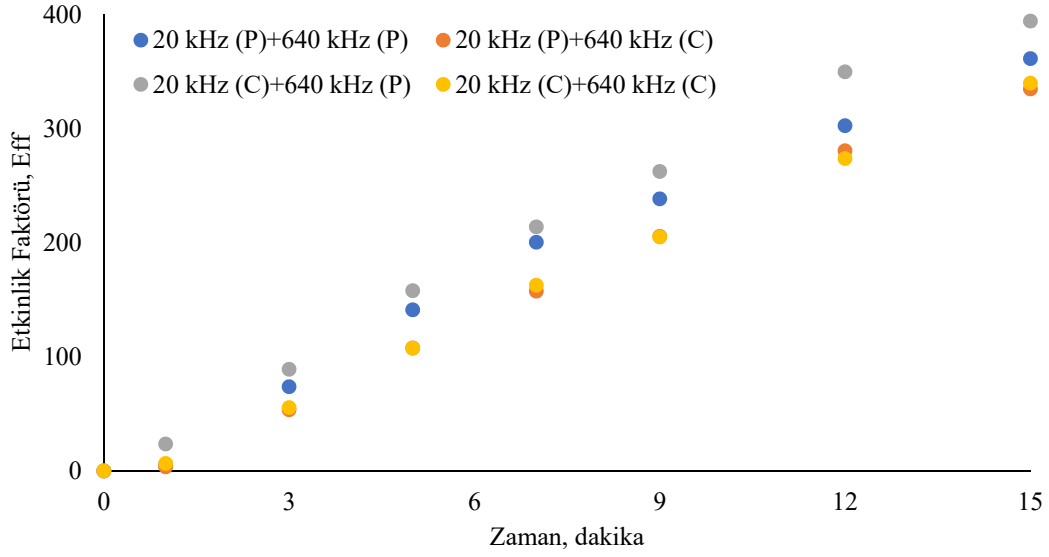


Bu ek radikaller ÇFUS'de KV boyar maddesinin ultrasonik parçalanma hızını artırmaktadır. Literatürde yapılmış diğer çalışmalarda düşük ve yüksek frekansın birlikte uygulandığı çift frekans ultrasonik oksidasyonun hedef kirleniminin parçalanma verimini artırdığı belirtilmiştir. Örneğin; 20 kHz düşük frekans ultrasonik oksidasyonun 40 kHz ve 530, 800, 1040 kHz ultrasonik oksidasyonlarla eşzamanlı kullanıldığı sistemlerde hedef kirleniminin parçalanması için en yüksek verime sahip çift frekansın bir düşük (20 kHz) ve bir yüksek (530 kHz) olduğu belirtilmiştir [25]. Yine literatürde yapılmış başka bir çalışmada 870 kHz yüksek ve 28 kHz

düşük frekans ultrasonik oksidasyon eşzamanlı olarak kullanılmış ve elde edilen 28+870 kHz ÇFUS'de Potasyum İyodür çözeltisi ile kaviteyonal ürün miktarındaki artış belirlenmiştir. Çünkü kaviteyonal ürünler hedef kirlenimlerin yüksek verimle artırılmasını sağlamaktadır. Elde edilen sonuçlar her bir frekanstan ayrı ayrı elde edilen kaviteyonal ürün miktarının çift frekans ultrasonik oksidasyonda elde edilenden daha az olduğunu göstermiştir. Ancak yine de kaviteyonal ürünlerin çift frekans uygulaması ile önemli miktarda artmadığı da belirtilmiştir [26]. Bu çalışmadan elde edilen veriler de benzer nitelikte olup, çift frekans sistemde elde edilen renk giderim verimi tek frekansta elde edilenden çok yüksek değildir (Tablo 2).

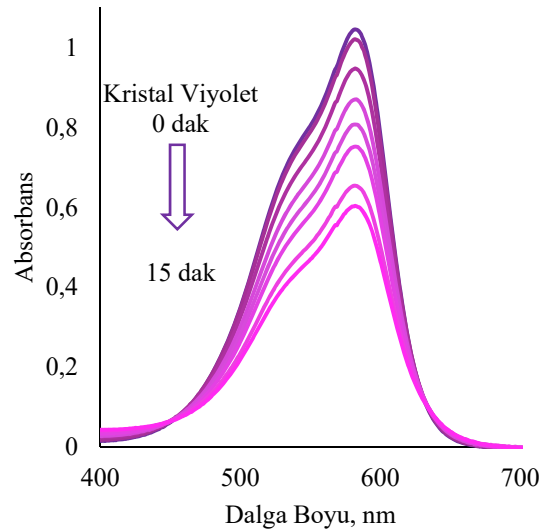
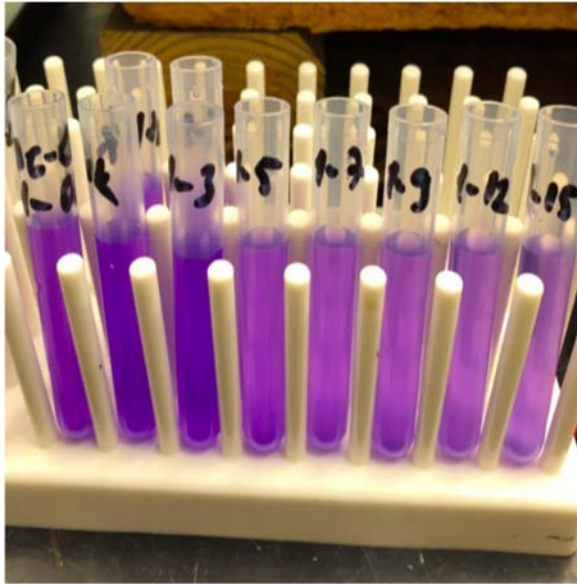
Şekil 8'de ise ÇFUS'in optimum işletme koşulu olarak kabul edilen 20 kHz (C)+640 kHz (P) uygulamasıyla KV boyar maddesinin 0. dakikadan 15. dakikaya kadar hem renk hem absorpsiyon azalması gösterilmiştir.

Literatürde yapılmış diğer İOP çalışmalarına göre ultrasonik oksidasyon kısa sürede etkin bir renk giderimi sağlamakta ve çamur oluşturmamaktadır [27-29].



Şekil 7. KV boyar maddesinin renk gideriminde 20 kHz+640 kHz ultrasonik oksidasyonun farklı işletme koşullarında hesaplanan etkinlik faktörleri

(The Efficiency Factors calculated by different operation conditions of 20 kHz+640 kHz ultrasonic oxidation on the decolorization of CV dye)



Şekil 8. KV boyar maddesinin 20 kHz (C)+640 kHz (P) ultrasonik oksidasyonu ile 15 dakikada elde edilen renk ve absorbans azalması (The color and absorbance abatement of CV dye by 20 kHz (C)+640 kHz (P) ultrasonic oxidation during 15 min)

4. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Su ve atık suların ileri arıtımında tek frekanslı ultrasonik oksidasyonun başarısı literatürde birçok çalışma ile ispatlanmış durumdadır. Ultrasonik oksidasyon geniş bir aralıktaki organik bileşiklere ek kimyasal ihtiyacı olmadan artılabilen İOP'nin öne çıkmış yöntemlerinden birisidir. Ancak son yıllarda yapılan araştırmalar düşük ve yüksek frekans ultrasonik oksidasyonun eşzamanlı uygulanması ile sonokimyasal ürünlerin arttığını ve hedef kirleticilerin parçalanma verimlerinin yükseldiğini göstermiştir. Bu çalışma 20 kHz düşük frekans prob tipli ve 640 kHz yüksek

frekans transduser tip ultrasonik iki kaynağın eş zamanlı olarak kullanılmasıyla elde edilen ÇFUS'in optimum işletme koşullarını belirlemeyi hedeflemiştir. Bunun için öncelikle kalorimetrik ölçümlerle sistemin gerçek güç yoğunluğu belirlenmiş ve bunun tek frekans uygulamasına göre üstünlüğü ifade edilmiştir. Buna göre 20 kHz ve 640 kHz ultrasonik kaynakların güç yoğunlukları sırası ile $5,5 \times 10^{-2}$ ve $9,3 \times 10^{-2}$ WmL^{-1} olarak ölçülürken ÇFUS'in güç yoğunluğu $10,7 \times 10^{-2}$ WmL^{-1} olarak hesaplanmıştır. Sisteme dağıtılan güç yoğunluğundaki bu artış, KV boyar maddesinin parçalanabilirliği renk giderimi üzerinden değerlendirilmiş; KV boyar maddesinin 1. derece renk giderim hız sabiti

sürekli 20 kHz ve kesikli 640 kHz ultrasonik kaynaklar için sırasıyla ≈ 0 ve $3,86 \times 10^{-2} \text{ dak}^{-1}$ olarak ölçülürken ÇFUS'in KV boyar maddesini 1. derece renk giderim hız sabiti $3,73 \times 10^{-2} \text{ dak}^{-1}$ olarak belirlenmiştir. ÇFUS'in renk giderme verimi %42,4 olup, kesikli 640 kHz tek frekans uygulamaya göre daha yüksektir (%41,6). Ancak boyar maddenin parçalanma hızı tek frekans uygulamasına göre düşüktür. Bu durum iki ultrasonik kaynağın birbirine girişim etkisi yapması ile açıklanabilmekte ve her iki ultrasonik kaynağın eşzamanlı çalıştırılması ile de ortamda daha fazla kavitasyonel ürün meydana gelerek boyar maddenin parçalanma verimini artırmaktadır. ÇFUS'in farklı işletme koşullarının ve reaktör konfigürasyonunun da incelendiği çalışmada prob ve transduserlerin arasındaki mesafenin artmasıyla sisteme dağıtılan gücün azaldığı; her iki kaynağın sürekli yada kesikli çalıştırılması ile elde edilen farklı işletme koşullarından 20 kHz probun sürekli ve 640 kHz transduserin ise kesikli çalıştırılması (20 kHz (C)+640 kHz (P)) ile elde edilen optimum koşulun, KV boyar maddesinin renk giderim hızını 15 dakikalık reaksiyon süresinde maksimum hale getirdiği bulunmuştur.

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGEMENT)

Bu çalışmanın yapılmasına destek sağlayan Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'na (TÜBİTAK-2219) ve kısmi destek için Amerikan Ulusal Bilim Fonuna (NSF) teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

1. El'piner, I. E., *Ultrasound: Physical, Chemical and Biological Effects*, pp. 1–30, Consultants Bureau, New York, 1964.
2. Suslick, K. S., *Sonochemistry*, Science 247, 1439-1445, 1990
3. Xu, Z., Yasuda, K., Enhancement of Sonochemical Reaction by Dual-Pulse Ultrasound, *Japanese Journal of Applied Physics* 50, 07HE07, 2011.
4. Brotchie, A., Ashokkumar, M., Grieser, F., Sonochemistry and Sonoluminescence under Simultaneous High- and Low-Frequency Irradiation, *J. Phys. Chem. C*, 112, 8343-8348, 2008a.
5. Ziylan-Yavas A, Ince NH (2018) Catalytic ozonation of paracetamol using commercial and Pt-supported nanocomposites of Al₂O₃: The impact of ultrasound. *Ultrason Sonochem* 40:175–182
6. Eren, Z., Ince, N. H., Sonolytic and sonocatalytic degradation of azo dyes by low and high frequency ultrasound, *Journal of Hazardous Materials*, 177 (1-3), 1019-1024, 2010.
7. Ince, N. H., Ultrasound-assisted advanced oxidation processes for water decontamination, *Ultrason. Sonochem.* 40 (B), 97–103, 2018.
8. Prabhu, A.V., Gogate, P.R., Pandit, A.B., Optimization of multiple-frequency sonochemical reactors, *Chemical Engineering Science* 59, 4991–4998, 2004.
9. Eren, Z. ve O'Shea, K., Hydroxyl radical generation and partitioning in the degradation of methylene blue and DEET by dual frequency ultrasonic (DFU) irradiation, *Journal of Environmental Engineering*, EEENG-5205, DOI: 10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0001593, 2019.
10. O.M. Rodriguez-Narvaez, J.M. Peralta-Hernandez, A. Goonetilleke, E.R. Bandala, Treatment technologies for emerging contaminants in water: A review, *Chemical Engineering Journal* 323, 361–380, 2017.
11. Brotchie, A., Grieser, F., Ashokkumar, M., Sonochemistry and Sonoluminescence under dual-frequency ultrasound irradiation in the presence of water-soluble solutes, *J. Phys. Chem. C*, 112, 10247–10250, 2008b.
12. Iernetti, G., Ciuti, P., Dezhkunov, N.V., Reali, M., Ciuti, P., Francescutto, A., Enhancement of high-frequency acoustic cavitation effects by a low-frequency stimulation, *Ultrason. Sonochem.* 4, 263-268, 1997.
13. Rahimi, M., Safari, S., Faryadi, M., Moradi, N., Experimental investigation on proper use of dual high-low frequency ultrasound waves—Advantage and disadvantage, *Chemical Engineering and Processing* 78, 17–26, 2014.
14. Gogate, P.R., Sutkar, V.S., Pandit, A.B., Sonochemical reactors: Important design and scale up considerations with a special emphasis on heterogeneous systems, *Chemical Engineering Journal* 166, 1066–1082, 2011.
15. Lee, M., Oh, J., Synergistic effect of hydrogen peroxide production and sonochemiluminescence under dual frequency ultrasound irradiation, *Ultrasonics Sonochemistry* 18, 781–788, 2011.
16. Ince, N. H., Tezcanlı, G., Belen, R. K., I.G. Apikyan, Ultrasound as a catalyzer of aqueous reaction systems: the state of the art and environmental applications, *Applied Catalysis B: Environmental*, 29 (3), 167-176, 2001.
17. Eren, Z., Ince, N. H., Sonolytic and sonocatalytic degradation of azo dyes by low and high frequency ultrasound, *Journal of Hazardous Materials*, 177 (1-3), 1019-1024, 2010.
18. Mason, T. J., Lorimer, J. P., Bates, D. M., Quantifying sonochemistry: Casting some light on a 'black art', *Ultrasonics*, 30 (1), 40-42, 1992.
19. Kimura, T. Sakamoto, T., Leveque, J. M., Sohmiya H., Fujita, M., Ikeda, S., Ando, T., Standardization of ultrasonic power for sonochemical reaction, *Ultrasonics Sonochemistry* 3,157-161, 1996.
20. Mason, T.J., An introduction to the uses of power ultrasound in chemistry, *Sonochemistry*. Oxford University Press Inc., New York, US, 1999.
21. Mahdavi, R., Talesh, S.S.A., Enhancement of ultrasound-assisted degradation of Eosin B in the presence of nanoparticles of ZnO as sonocatalyst, *Ultrasonics-Sonochemistry*, 51, 230-240, 2019.
22. Ganjian, E., Ehsani, A., Mason T.J., Tyrer, M., Application of power ultrasound to cementitious materials: Advances, issues and perspectives, *Materials and Design*, 160, 503–513, 2018.
23. Joyce, E. M., Wu, X., Mason, T. J. Effect of ultrasonic frequency and power on algae suspensions, *Journal of*

- Environmental Science and Health, Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering, 45/7, 863-866, 2010.
24. Eren, Z., Ultrasound as a basic and auxiliary process for dye remediation: A review” Journal of Environmental Management 104, 127-141, 2012.
 25. Wang, S., Huang, B. Wang, Y., Liao, Li, Comparison of enhancement of pentachlorophenol sonolysis at 20 kHz by dual-frequency sonication, Ultrasonics Sonochemistry 13, 506–510, 2006.
 26. Feng, R., Zhao, Y., Zhu, C., Mason, T. J. Enhancement of ultrasonic cavitation yield by multi-frequency sonication, Ultrasonics Sonochemistry 9, 231–236, 2002.
 27. Dinc O., Tannic acid oxidation by electroperoxone, Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University 35 (1), 51-60, 2020.
 28. Bayhan Y.K., Değermenci G.D., Investigation of kinetic and removal of organic matter from cosmetic wastewaters by fenton process, Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University 32 (1), 181-188, 2017.
 29. Palas, B., Ersöz, G., Atalay, S., Investigation of the kinetics of the micropollutant removal by using environmentally friendly wastewater treatment methods: Fenton like oxidation of Methylene Blue in the presence of LaFeO₃ perovskite type of catalysts, Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University 32 (4), 1181-1191, 2017.