

DOI: 10.17516/1998-2836-0318

EDN: NJVALK

УДК 544.576

Sonochemical Oxidation of Bisphenol A Under of High-Frequency Ultrasound

Denis G. Aseev*,
Agniya A. Batoeva and Marina R. Sizykh
*Baikal Institute of Nature Management
of Siberian Branch of SB RAS
Ulan-Ude, Russian Federation*

Received 18.02.2022, received in revised form 11.10.2022, accepted 31.10.2022

Abstract. The paper presents the results of investigations on the use of high-frequency ultrasonic cavitation of 1.7 MHz (US), in the Fenton-like iron-persulfate system $\text{Fe}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ and in the combined system $\text{US}/\text{Fe}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ for destruction Bisphenol A (BPA) in aqueous solutions. The studies revealed that the most effective treatment process involves high-frequency ultrasound in the megahertz range, compared to low-frequency ultrasound, is more energy efficient for sonochemical reactions. The results of this research revealed that the rate of the BPA oxidation reaction increases in the series: $\text{Fe}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-} < \text{US} < \text{US}/\text{Fe}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$. The $\text{US}/\text{Fe}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ oxidative system, complete destruction of the target compound is observed, while the mineralization of total organic carbon reaches 30 %.

Keywords: Bisphenol A, high-frequency ultrasound, oxidative degradation, advanced oxidation processes, reactive oxygen species, hydroxyl radicals, sulfate anion radicals.

Acknowledgments. This study was financially supported by the Russian Science Foundation № 22–29–00406, <https://rscf.ru/en/project/22–29–00406/>, using the equipment of the CCU BINM SB RAS (Ulan-Ude, Russia).

Citation: Aseev, D.G., Batoeva, A.A., Sizykh, M. R. Sonochemical oxidation of Bisphenol A under of high-frequency ultrasound. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2022, 15(4), 560–570. DOI:10.17516/1998-2836-0318



Сонохимическое окисление Бисфенола А при воздействии высокочастотного ультразвука

Д. Г. Асеев, А. А. Батоева, М. Р. Сизых
*Байкальский институт природопользования СО РАН
Российская Федерация, Улан-Удэ*

Аннотация. Изучены закономерности деструкции Бисфенола А (БФА) в водных растворах при воздействии акустической кавитации 1,7 МГц (УЗ), в Фентон-подобной железо-персульфатной системе $\text{Fe}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ и в комбинированной системе УЗ/ $\text{Fe}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$. Доказано, что высокочастотный ультразвук мегагерцового диапазона по сравнению с низкочастотным является более энергоэффективным для осуществления сонохимических реакций. Установлено, что скорость реакции окисления БФА возрастает в ряду: $\text{Fe}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-} < \text{УЗ} < \text{УЗ}/\text{Fe}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$. Показано, что в комбинированной окислительной системе УЗ/ $\text{Fe}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ наблюдается полная деструкция целевого соединения, при этом минерализация общего органического углерода достигает 30 %.

Ключевые слова: Бисфенол А, высокочастотный ультразвук, окислительная деструкция, комбинированные окислительные методы, активные формы кислорода, гидроксильные радикалы, сульфатные анион-радикалы.

Благодарности. Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22–29–00406, <https://rscf.ru/project/22–29–00406/>, с использованием оборудования ЦКП БИП СО РАН (Улан-Удэ, Россия).

Цитирование: Асеев, Д. Г. Сонохимическое окисление Бисфенола А при воздействии высокочастотного ультразвука / Д. Г. Асеев, А. А. Батоева, М. Р. Сизых // Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2022, 15(4). С. 560–570. DOI:10.17516/1998-2836-0318

В настоящее время существуют значительные проблемы в области надлежащего управления качеством сточных и природных вод. Ситуация обостряется вследствие глобального накопления биорезистентных поллютантов антропогенного происхождения, в том числе и микрополлютантов. Это прежде всего синтетические органические соединения, поступающие в стоки при эксплуатации продукции химической промышленности (Бисфенол А и др.), фармацевтические средства (антибиотики, противовоспалительные препараты и др.). Опасность состоит в том, что микрополлютанты не проявляют острой токсичности, но при длительном воздействии способны приводить к возникновению необратимых изменений у всех живых организмов водной экосистемы [1].

В связи с этим разработка инновационных методов водоочистки является приоритетным направлением исследований в области экологически безопасных технологий. Использование ультразвука для очистки природных и сточных вод привлекает всё большее внимание исследователей [2, 3]. Для осуществления сонохимических реакций применяют генераторы низко-, средне- и высокочастотных акустических колебаний от 20 кГц и до 2 МГц [4]. При этом следует

отметить, что низко- и среднечастотные устройства достаточно энергоёмки и имеют низкий коэффициент полезного действия, что является их существенным недостатком, а потребляемая мощность высокочастотных аналогов практически на порядок ниже [5–10].

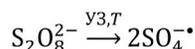
Для очистки воды от биорезистентных микрополлютантов перспективны комбинированные окислительные процессы, при этом окислительные системы на основе OH^\bullet -радикалов хорошо изучены [11, 12]. В настоящее время большое внимание исследователей посвящено изучению процессов с использованием окислительных систем на основе сульфатных анион-радикалов $\text{SO}_4^{\bullet-}$. Сульфатные анион-радикалы имеют сопоставимый с OH^\bullet стандартный электродный потенциал, более широкий рабочий диапазон pH, обладают большей селективностью [13, 14].

Для активации персульфата, являющегося прекурсором $\text{SO}_4^{\bullet-}$, применяют разные методы (нагревание, ультрафиолетовое излучение, микроволны, ионы металлов переменной валентности и т.п.) [15]. Основным путем химической активации персульфата является использование металлов переменной валентности [16]:

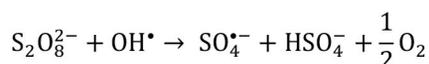


Преимущественно для этих целей применяют соединения железа, так как другие металлы, как правило, более токсичны [17].

Особый интерес представляет изучение возможности использования высокочастотного ультразвука для генерирования АФК, так как в этом случае будет протекать не только соно-, но и термическая активация персульфата:



Кроме того, активация персульфата происходит и за счет реакций с образующимися при сонолизе воды радикалами:



В данной работе представлены результаты экспериментального моделирования процесса деструкции Бисфенола А в Фентон-подобной окислительной системе $\text{Fe}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ при воздействии высокочастотного ультразвука мегагерцового диапазона 1.7 МГц.

Экспериментальная часть

Исследования проводили на модельных водных растворах Бисфенола А (БФА) с концентрацией 1 мкМ–43.9 мкМ (pH 5.6). Для оценки кавитационного воздействия высокочастотного ультразвука в водных растворах использовали модельный водный раствор бутилового дитиокарбоната калия (БКК) с концентрацией 53.1 мкМ. Для приготовления растворов использовалась дистиллированная вода с удельной электрической проводимостью <2 мкСм/см. В работе использовались реактивы: Бисфенол А (Aldrich, USA, чистота 99 %), сульфат железа (II) (Scharlab S. L., Spain, чистота 99.5 %), персульфат калия (99 %), бутиловый дитиокарбонат калия (хч, 99 %) (АО «Химреактивснаб», Россия).

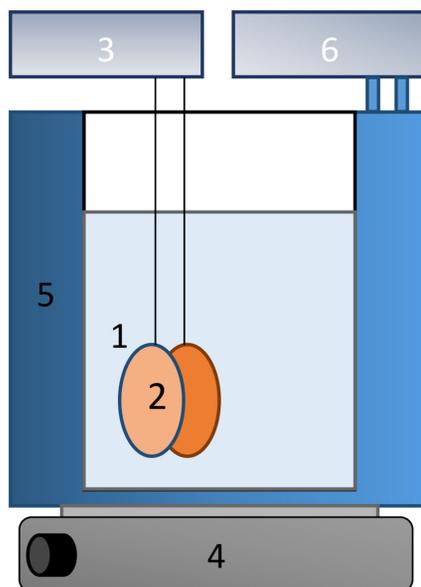


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 – стеклянный реактор; 2 – керамический пьезоэлемент; 3 – высокочастотный ультразвуковой генератор (1.7 МГц); 4 – магнитная мешалка; 5 – охлаждающий контур из стекла; 6 – термостат

Fig. 1. Scheme of the experimental setup: 1 – glass reactor; 2 – ceramic piezoelectric element; 3 – high-frequency ultrasonic generator (1.7 MHz); 4 – magnetic stirrer; 5 – glass cooling circuit; 6 – thermostat

Эксперименты проводили в термостатированном сонохимическом реакторе с перемешиванием, объемом 400 мл при постоянной температуре 25 ± 1 °С. Основной элемент устройства, генерирующего высокочастотный ультразвук – погружной керамический пьезоэлемент диаметром 2 см. Количество пьезоэлементов определялось условиями эксперимента. Частота ультразвука 1,7 МГц, потребляемая мощность 25 Вт (рис. 1).

Кинетику окисления БКК исследовали методом спектрофотометрии на спектрофотометре Shimadzu UV-1800 (Япония). Кинетику окисления БФА в ходе реакции исследовали методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с использованием хроматографа Agilent 1260 Infinity («Agilent Technologies», США) с флуориметрическим детектором [18]. Степень минерализации органического субстрата оценивали по изменению содержания общего органического углерода (ООУ), определяемого на анализаторе Shimadzu TOC-L CSN (предел обнаружения 50 мкг/л). Для измерения реакции среды использовали портативный прибор Multi 3410 с электродом SenTix940 (WTW).

Кинетику окисления изучали по убыли концентрации БФА в ходе реакции. Константу скорости псевдопервого порядка (k') реакции окисления БФА рассчитывали по кинетическому уравнению:

$$\ln C_t = \ln C_o - k't,$$

где C_o – начальная концентрация БФА, C_t – концентрация БФА в реакционном растворе при времени t . Эффективность окисления оценивали по изменению концентрации БФА за время $\tau = 120$ мин по формуле:

$$\xi = \frac{C_0 - C_\tau}{C_0} * 100\%,$$

где C_0 – начальная концентрация БФА, моль/л; C_τ – концентрация БФА в момент времени τ , моль/л.

Сравнительную оценку энергозатрат на проведение сонохимических реакций проводили с использованием интегрального показателя, называемого в англоязычной литературе «кавитационный выход» (cavitational yield), который рассчитывали по формуле [19]:

$$Y = \frac{(C_0 - C_\tau) \cdot V \cdot 1000}{W \cdot \tau \cdot 60},$$

где Y – количество окисленного вещества в расчете на единицу затраченной энергии, мкмоль/кДж; C_0 – начальная концентрация, мкМ; C_τ – концентрация субстрата после обработки, мкМ; V – объем обрабатываемого раствора, л; W – потребляемая мощность, Вт; τ – продолжительность процесса, мин.

Обсуждение результатов

Кинетику процесса деструкции БФА при высокочастотном ультразвуковом воздействии (при сонолизе) можно описать уравнением псевдопервого порядка с кажущейся константой скорости (табл. 1). По мере увеличения начальной концентрации БФА наблюдается общая тенденция к уменьшению константы скорости реакции его окисления. Максимальная эффективность деструкции БФА при высокочастотном ультразвуковом воздействии составила 75 %, при исходной концентрации 1 мкМ.

Как отмечалось выше, при сонолизе воды образуются гидроксильные радикалы, атакующие БФА и продукты его разложения на границе раздела фаз «кавитационный пузырь–жидкость», а также в объеме раствора. При этом протекание пиролитических реакций внутри кавитационного пузыря маловероятно, так как БФА растворим в воде (120 мг/л при 25 °С) и нелетуч.

Таблица 1. Константы скорости реакции и эффективность окисления Бисфенола А при высокочастотном ультразвуковом воздействии

Table 1. Reaction rate constants and efficiency of Bisphenol A oxidation under high-frequency ultrasonic treatment

[БФА] ₀ , мкМ	[Fe ²⁺] ₀ , мкМ	[S ₂ O ₈ ²⁻] ₀ , мкМ	k, мин ⁻¹	R ²	ξ*, %
1	-	-	0.0112	0.9182	75
4.4	-	-	0.0037	0.9589	42
26.3	-	-	0.0025	0.9988	26
43.9	-	-	0.0009	0.9736	12
1	1	1	0.0128	0.9544	79
1	1	5	0.0144	0.9739	83
1	0.5	5	0.0121	0.9737	78
1	2	5	0.0123	0.9740	78
1	1	10	0.0095	0.9356	70

* – время обработки 120 мин.

Проведена сравнительная оценка удельной энергоэффективности процесса окисления БФА при воздействии высокочастотного и низкочастотного [20] ультразвука, значения интегрального показателя Y – «кавитационного выхода» составили $2.39 \cdot 10^{-3}$ – $4.35 \cdot 10^{-3}$ мкмоль/кДж и $5.84 \cdot 10^{-5}$ мкмоль/кДж соответственно (табл. 2). Установлено, что высокочастотный ультразвук мегагерцового диапазона по сравнению с низкочастотным является более энергоэффективным для осуществления сонохимических реакций.

Конверсия БФА при воздействии высокочастотного ультразвука происходит медленно (табл. 1). Полагаем, что для интенсификации процессов деструкции органических микрополлютантов целесообразно использование высокочастотного ультразвука в SR-AOPs, в частности в сочетании с фентон-подобной системой $Fe^{2+}/S_2O_8^{2-}$.

В системе $Fe^{2+}/S_2O_8^{2-}$ (без воздействия ультразвука), несмотря на высокую начальную скорость реакции окисления БФА, эффективность процессов деструкции не превышает 15 % (рис. 2).

В гибридной окислительной системе УЗ/ $Fe^{2+}/S_2O_8^{2-}$ процессы деструкции БФА протекают более интенсивно вследствие генерирования *in situ* АФК (рис. 2). Увеличение концентраций Fe^{2+} и $S_2O_8^{2-}$ не оказывает существенного влияния на степень конверсии целевого соединения (табл. 1).

Для оценки вклада высокочастотного ультразвука в процесс минерализации Бисфенола А в гибридной окислительной системе УЗ/ $Fe^{2+}/S_2O_8^{2-}$ проведена серия экспериментов при более высокой исходной концентрации органического субстрата – 43.9 мкМ (10 мг/л) и большей интенсивности ультразвукового воздействия (1.7 МГц + 1.7 МГц). Ранее исследователями сообщалось, что сонохимический выход двух одновременно используемых источников излучения намного выше, чем их алгебраическая сумма [21]. При этом существенное влияние на кавитационные процессы оказывают геометрия реактора и способ расположения источников УЗ-излучения. Ортогональное расположение более предпочтительно при использовании низкочастотного ультразвука (28 кГц), а друг против друга для высокочастотного (584 кГц и 970 кГц) [22].

Для оценки интенсивности кавитационного воздействия чаще всего используют методы химической дозиметрии, базирующиеся на исследовании кинетики реакции взаимодействия образующихся в растворе активных форм кислорода с модельными веществами – «химическими дозиметрами» [23].

Таблица 2. Сравнительная оценка энергоэффективности процессов окисления БФА в условиях кавитации 1.7 МГц и 20 кГц. $[BFA]_0 = 1 \text{ мкМ}$

Table 2. Comparative evaluation of the energy efficiency of BPA oxidation processes under cavitation conditions of 1.7 MHz and 20 kHz. $[BPA]_0 = 1 \text{ }\mu\text{M}$

Частота ультразвука	W, Вт	V, л	τ , мин	T, °С	Y, мкмоль/кДж	Источник
1.7 МГц	25	0.40	60	25	$4.35 \cdot 10^{-3}$	Данная работа
				35	$2.39 \cdot 10^{-3}$	
20 кГц	450	0.12	60	30	$5.84 \cdot 10^{-5}$	[27]

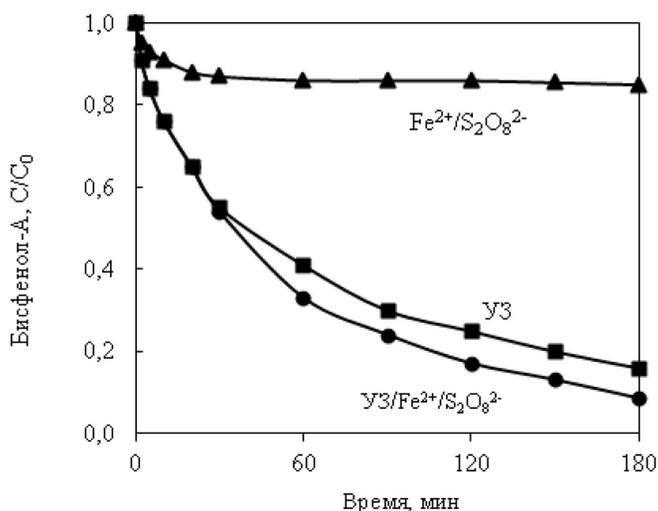


Рис. 2. Деструкция БФА в различных окислительных системах. $[BPA]_0 = 1 \text{ мкМ}$, $[S_2O_8^{2-}]_0 = 5 \text{ мкМ}$, $[Fe^{2+}]_0 = 1 \text{ мкМ}$

Fig. 2. Destruction of BPA in various oxidizing systems. $[BPA]_0 = 1 \text{ }\mu\text{M}$, $[S_2O_8^{2-}]_0 = 5 \text{ }\mu\text{M}$, $[Fe^{2+}]_0 = 1 \text{ }\mu\text{M}$

Для экспрессной оценки интенсивности кавитационного воздействия нами предлагается использовать метод прямого фотометрического определения оптической плотности водного раствора бутилового дитиокарбоната калия (БКК), при его характеристической длине волны 300 нм (молярный коэффициент экстинкции $\epsilon = 1750 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$) (рис. 3). Как и все соединения, содержащие двухвалентную серу, дитиокарбонаты являются восстановителями. Они легко окисляются активными формами кислорода и другими окислителями [24].

Анализ спектров поглощения БКК свидетельствует об его окислении при кавитационном воздействии, на что указывает снижение интенсивности пика в области 300 нм. В то же время наблюдалось увеличение оптической плотности в области с максимумом 207 нм, что, вероятно, вызвано накоплением сероуглерода CS_2 (пик 207 нм, $\epsilon = 60\text{--}70 \cdot 10^3 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$). Таким образом, продукты деструкции БКК не поглощают при 300 нм, что дает возможность использовать данный реагент в качестве дозиметра (рис. 3).

Установление порядка реакции сонолиза дитиокарбоната (в интервале концентраций 28–90 мкмоль/л) показало, что реакция близка к нулевому порядку, что говорит о том, что деструкция, вероятно, протекает главным образом за счет пиролиза молекулы дитиокарбоната в кавитирующем пузырьке.

С использованием в качестве дозиметра БКК экспериментально доказано, что при совместном использовании двух коаксиально выровненных и направленных друг против друга, «лицом к лицу», ультразвуковых излучателей кавитационное воздействие, оцениваемое по константе скорости окисления БКК, существенно выше, в сравнении с их работой по отдельности (рис. 4а). При этом возникает синергический эффект, о чем свидетельствует значение синергического индекса 2.26.

Генерируемые микропузырьки интенсивно колеблются в ответ на вызванные ультразвуком возмущения давления [25]. При относительно низких акустических давлениях микропу-

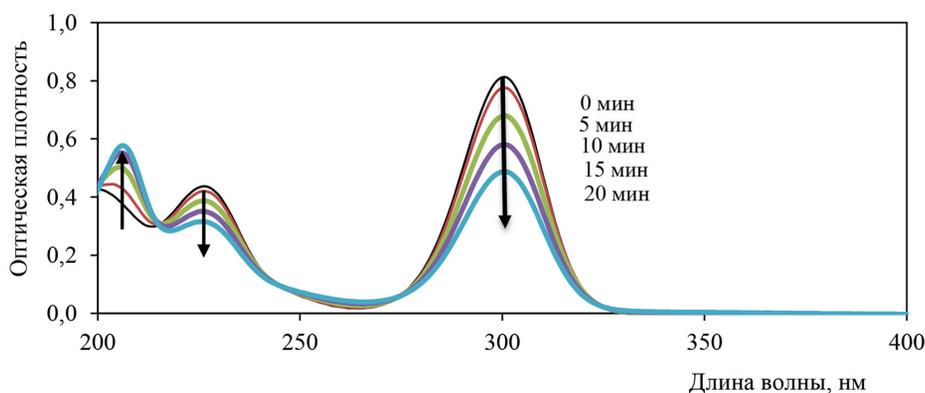


Рис. 3. Изменение спектров поглощения БКК при высокочастотном ультразвуковом воздействии 1.7 МГц
 Fig. 3. Changes in the absorption spectra of BCC under high-frequency ultrasonic treatment at 1.7 MHz

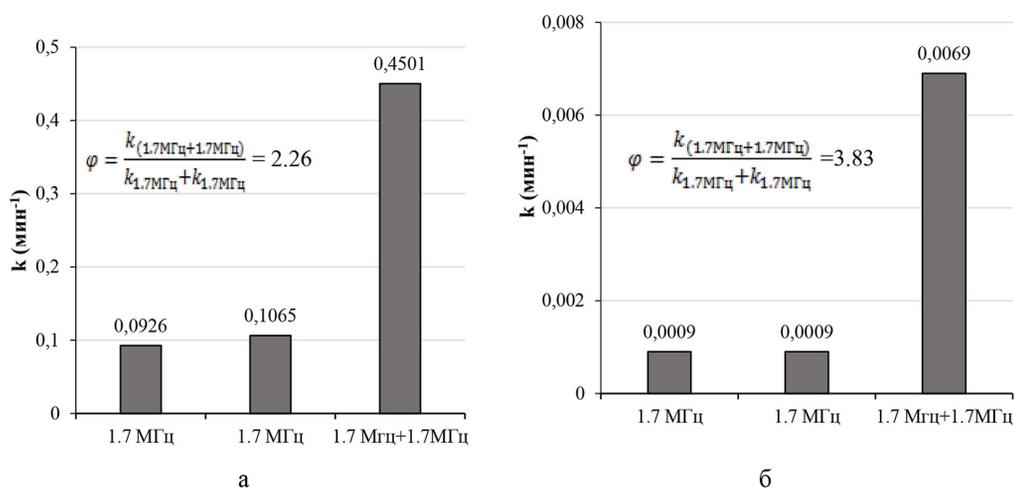


Рис. 4. Константы скорости реакции окисления БКК (А) и БФА (Б) при различных интенсивностях ультразвукового воздействия. $[\text{БКК}]_0 = 53.1 \text{ мкМ}$, $[\text{БФА}]_0 = 43.9 \text{ мкМ}$

Fig. 4. Rate constants of the oxidation reaction of BCC (A) and BPA (B) at different intensities of ultrasonic treatment. $[\text{BCC}]_0 = 53.1 \text{ }\mu\text{M}$, $[\text{BPA}]_0 = 43.9 \text{ }\mu\text{M}$

зырьки колеблются в симметричной радиальной моде с периодически меняющимися объемами пузырьков. Вероятно, в промежутке между направленными друг против друга излучателями создаются условия, при которых колебания пузырьков в обеих модах (объем и форма) сохраняются в течение сотен акустических циклов, определяя устойчивую кавитацию.

В установке с двумя коаксиально выровненными пьезоэлементами скорость реакции окисления БФА также существенно возрастает, синергический индекс при этом составил 3.83 (рис. 4б). Как и предполагалось, при «прямом сонолизе» процесс деструкции БФА происходит достаточно эффективно, за 240 минут обработки его концентрация снизилась на 80 %, однако минерализации органического углерода не наблюдалось (рис. 5). В гибридной окислительной системе $\text{УЗ}/\text{Fe}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ наблюдается полная деструкция БФА, при этом минерализация общего органического углерода достигает 30 %. В то время как без ультразвукового воздействия

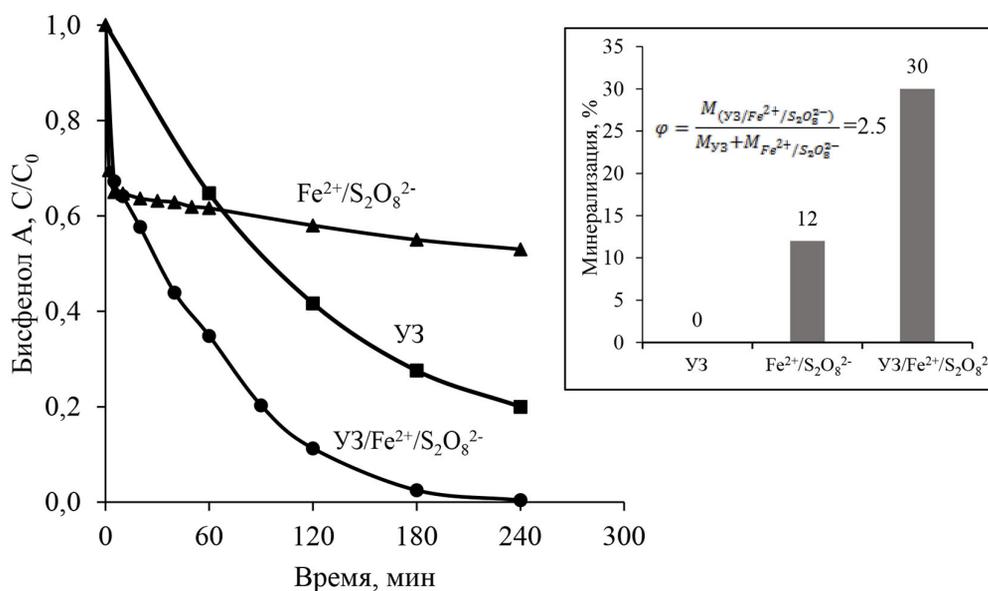


Рис. 5. Окислительная деструкция БФА и минерализация ООУ (М) в различных окислительных системах. [БФА]₀ = 43.9 мкМ, [S₂O₈²⁻]₀ = 219 мкМ, [Fe²⁺]₀ = 71 мкМ

Fig. 5. Oxidative destruction of BPA and mineralization of TOC (M) in various oxidizing systems. [BPA]₀ = 43.9 μM, [S₂O₈²⁻]₀ = 219 μM, [Fe²⁺]₀ = 71 μM

в фентон-подобной окислительной системе Fe²⁺/S₂O₈²⁻ процесс деструкции БФА практически останавливается в первые минуты, степень конверсии составила 47 % после 240 минут обработки, минерализация общего органического углерода не превышала 12 %. Необходимо отметить, что в гибридной окислительной системе УЗ/Fe²⁺/S₂O₈²⁻, по сравнению с индивидуальными, наблюдается возникновение синергического эффекта, значение синергического индекса, рассчитанного по эффективности минерализации общего органического углерода, составило 2.5.

Заключение

Изучены закономерности деструкции БФА в водных растворах при воздействии высокочастотной ультразвуковой кавитации 1,7 МГц, в Фентон-подобной железо-персульфатной системе Fe²⁺/S₂O₈²⁻ и в комбинированной системе УЗ/Fe²⁺/S₂O₈²⁻.

Доказано, что высокочастотный ультразвук мегагерцового диапазона по сравнению с низкочастотным является более энергоэффективным для осуществления сонохимических реакций. Установлено, что скорость реакции окисления БФА возрастает в ряду: Fe²⁺/S₂O₈²⁻ < УЗ < УЗ/Fe²⁺/S₂O₈²⁻. Показано, что в комбинированной окислительной системе УЗ/Fe²⁺/S₂O₈²⁻ наблюдается полная деструкция целевого соединения, при этом минерализация общего органического углерода достигает 30 %.

Для экспрессной оценки интенсивности кавитационного воздействия предложен метод прямого фотометрического определения оптической плотности водного раствора бутилового дитиокарбоната калия.

Список литературы / References

1. Asghar A., Lutze H.V., Tuerk J., Schmidt Torsten C. Influence of water matrix on the degradation of organic micropollutants by ozone based processes: A review on oxidant scavenging mechanism *Journal of Hazardous Materials*. 2022. 429. 128189.
2. Agarkoti C., Thanekar P.D., Gogate P.R. Cavitation based treatment of industrial wastewater: A critical review focusing on mechanisms, design aspects, operating conditions and application to real effluents. *Journal of Environmental Management*. 2021. 300. 113786.
3. Cárdenas Sierra R.S., Zúñiga-Benítez H., Peñuela G.A. Elimination of cephalexin and doxycycline under low frequency ultrasound. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2021. 79.105777.
4. Chand R., Ince H.N., Gogate P.R., Bremner D.H. Phenol degradation using 20, 300 and 520 kHz ultrasonic reactors with hydrogen peroxide, ozone and zero valent metals. *Separation and Purification Technology*. 2009. 67. 103–109.
5. Thangavaddivel K., Owens G., Okitsu K. Removal of methyl orange from aqueous solution using a 1.6 MHz ultrasonic atomizer. *RSC Advances*. 2013. 3. 23370–23376.
6. Ghabbane H., Hamdaoui O. Degradation of Acid Blue 25 in Aqueous Media Using 1700 kHz Ultrasonic Irradiation: Ultrasound/Fe(II) and Ultrasound/H₂O₂ Combinations *Ultrasonics Sonochemistry*. 2008. 16.593–598.
7. Hao H., Chen Y., Wu M., Wang H., Yin Y., Lü Z. Sonochemistry of degrading *p*-chlorophenol in water by high frequency ultrasound. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2004. 11. 43–46.
8. Sathishkumar P., Mangalaraja R.V., Anandan S. Review on the recent improvements in sonochemical and combined sonochemical oxidation processes – A powerful tool for destruction of environmental contaminants. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2016. 55. 426–454.
9. Bremner D.H., Burgess A.E., Chand R. The chemistry of ultrasonic degradation of organic compounds. *Current Organic Chemistry*. 2011. 15. 168–177.
10. Camargo-Perea A.L., Rubio-Clemente A., Peñuela G.A. Use of ultrasound as an advanced oxidation process for the degradation of emerging pollutants in water. *Water*. 2020. 12(4). 1068.
11. Boczkaj G., Fernandes A. Wastewater treatment by means of Advanced Oxidation Processes at basic pH conditions: A review. *Chemical engineering journal*. 2017. 320. 608–633.
12. Antonio M.G., Andersen H.R. Comparison of UVC/S₂O₈²⁻ with UVC/H₂O₂ in terms of efficiency and cost for the removal of micropollutants from groundwater. *Chemosphere*. 2015. 119. 81–88.
13. Lu X., Qiu W., Peng J., Xu H., Wang D., Cao Y., Zhang W., Ma J. A review on additives-assisted ultrasound for organic pollutants degradation. *Journal of Hazardous Materials*. 2020. 403. 1–12.
14. Sanchez-Polo M., Abdel M.M., Ocampo-Perez M., Rivera-Utrilla J., Mota A.J. Comparative study of the photodegradation of Bisphenol A by HO•, SO₄^{•-} and CO₃^{•-} / HCO₃ radicals in aqueous phase. *Science of the Total Environment*. 2013. 463–464.
15. Wang L., Peng L., Xie L., Deng P., Deng D. Compatibility of surfactants and thermally activated persulfate for enhanced subsurface remediation. *Environmental Science and Technology*. 2017. 51. 7055–7064.
16. Guan Y.-H., Ma J., Ren Y.-M., Liu Y.-L., Xiao J.-Y., Lin L.-q., Zhang C. Efficient degradation of atrazine by magnetic porous copper ferrite catalyzed peroxymonosulfate oxidation via the formation of hydroxyl and sulfate radicals. *Water Research*. 2013. 47(14). 5431–5438.

17. Hu P., Long M. 2016 Cobalt-catalyzed sulfate radical-based advanced oxidation: a review on heterogeneous catalysts and applications. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2016. 181. 103–117.
18. Aseev D.G., Batoeva A. A. Oxidation of Bisphenol A in Hybrid Oxidative System. *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2021. 95(10). 2004–2008.
19. Gogate P.R., Bhosale G.S. Comparison of effectiveness of acoustic and hydrodynamic cavitation in combined treatments schemes for degradation of dye wastewaters. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. 2013. 71. 59–69.
20. Darsinou B., Frontistis Z., Antonopoulou M., Konstantinou I.K. Sono-activated persulfate oxidation of Bisphenol A: Kinetics, pathways and the controversial role of temperature. *Chemical engineering journal*. 2015. 280. 623–633.
21. Matafonova G., Batoev V. Dual-frequency ultrasound: Strengths and shortcomings to water treatment and disinfection. *Water Research*. 2020. 182. 116016.
22. Lee M., Oh J. Synergistic effect of hydrogen peroxide production and sonochemiluminescence under dual frequency ultrasound irradiation. *Ultrasonic Sonochemistry* 2011. 18. 781–788.
23. Iida Y., Yasui K., Tuziuti T., Sivakumar M. Sonochemistry and its dosimetry. *Microchemical Journal*. 2005. 80. 159–164.
24. Khan G.A., Gabrielova L.I., Vlasova N. S. 1986 Flotation reagents and their use (Production edition. “Nedra” publishing house. Moscow) 163.
25. Mettin R. 2007. From a single bubble to bubble structures in acoustic cavitation. In *Oscillations, waves and interactions* (eds Kurz T, Parlitz U, Kaatz U), 171–198. Göttingen, Germany: Universitätsverlag Göttingen.