

REVERZNÍ OSMÓZA PRO ZAKONCENTROVÁNÍ ESTROGENŮ PŘED JEJICH ANALYTICKÝM STANOVENÍM - MATEMATICKÝ POPIS PROCESU

Jan Siegel, Chimi Wangmo, Jiří Cuhorka, Alena Otoupalíková, Michal Bittner

RECETOX, Masarykova Univerzita

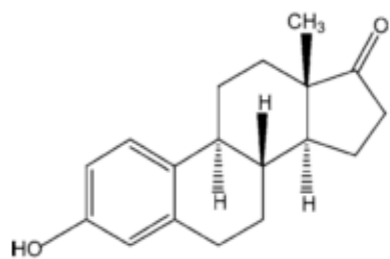


SANAČNÍ TECHNOLOGIE XXII

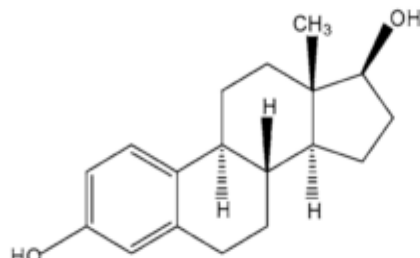
22. - 24. 5. 2019

Estrogeny

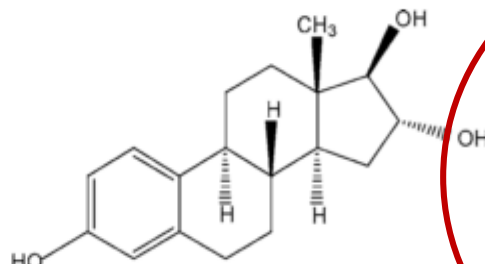
- Skupina pohlavních hormonů s různou strukturou



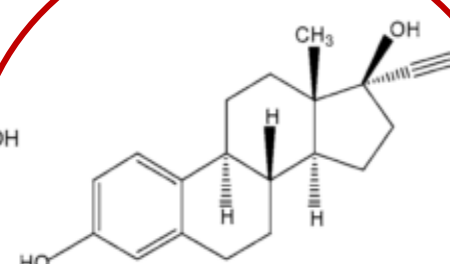
E1



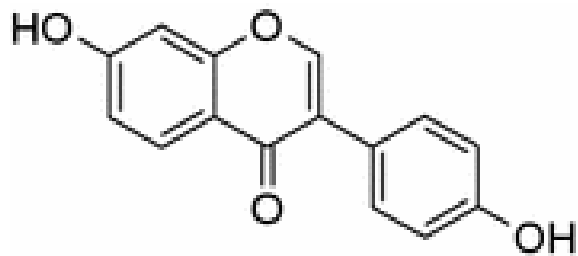
E2



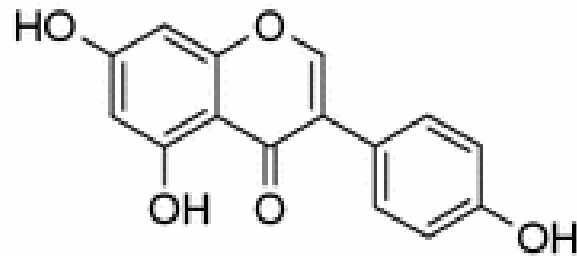
E3



EE2



Daidzein



Genistein

Contaminant Candidate List (CCL) and Regulatory Determination

[CCL and Regulatory Determination Home](#)

[Basic Information](#)

[CCL 4](#)

[CCL 3](#)

[CCL 2](#)

[CCL 1](#)

[Regulatory Determination 3](#)

[Regulatory Determination 2](#)

[Regulatory Determination 1](#)

[Types of Drinking Water Contaminants](#)

Contaminant Candidate List 3 – CCL 3

CCL 3 is a list of contaminants:

- that are currently not subject to any proposed or promulgated regulations,
- that are known or anticipated to occur in public water systems
- which may require regulation under the Safe Drinking Water Act

The list includes, among others:

- pesticides,
- disinfection byproducts,
- chemicals used in commerce,
- waterborne pathogens,
- pharmaceuticals, and
- biological toxins.

17 α -ethinylestradiol
17 β -estradiol
17 α -estradiol
estron
equilin
equilenin
estriol
mestranol

„Watch list“ EU WFD

PROVÁDĚCÍ ROZHODNUTÍ KOMISE (EU) 2015/495

ze dne 20. března 2015,

kterým se stanoví seznam sledovaných látek pro monitorování v rámci celé Unie v oblasti vodní politiky podle směrnice Evropského parlamentu a Rady 2008/105/ES

(oznámeno pod číslem C(2015) 1756)

(Text s významem pro EHP)

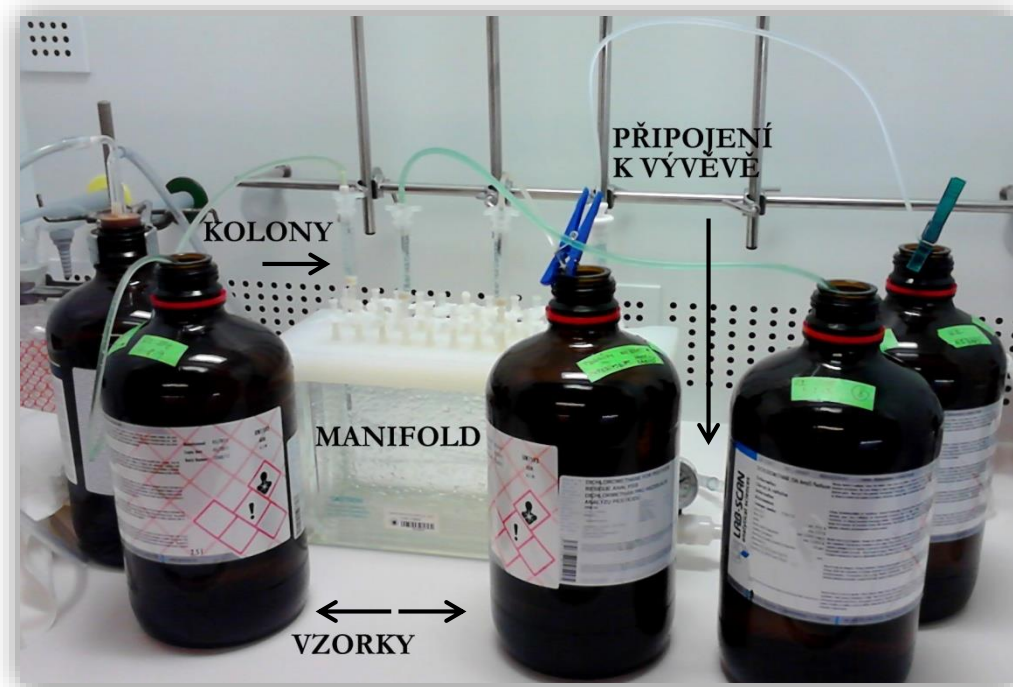
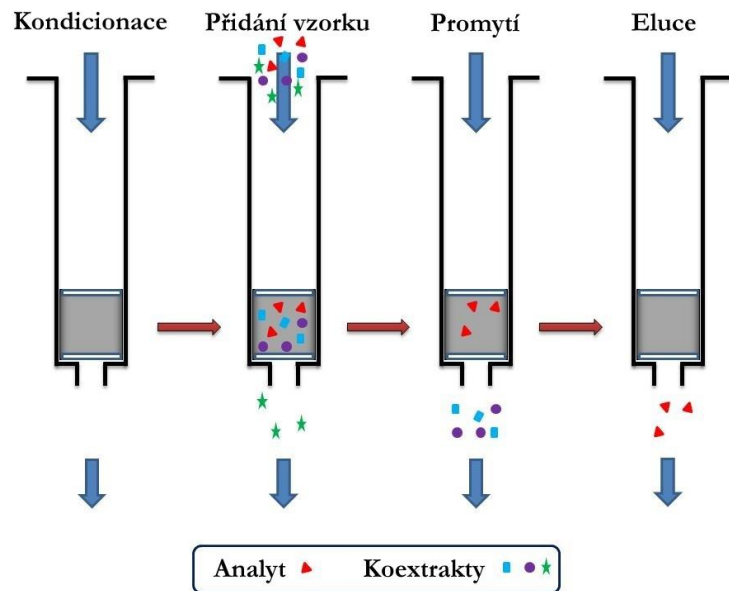
**Seznam sledovaných látek pro monitorování v rámci celé Unie stanovený v článku 8b směrnice
2008/105/ES**

Název látky/skupiny látek	Číslo CAS ⁽¹⁾	Číslo EU ⁽²⁾	Indikativní analytická metoda ⁽³⁾ ⁽⁴⁾ ⁽⁵⁾	Maximálně přípustná mez detekce metody (ng/l)
17-alfa-ethinylestradiol (EE2)	57-63-6	200-342-2	velkoobjemové SPE – LC-MS-MS	0,035
17-beta-estradiol (E2), estron (E1)	50-28-2, 53-16-7	200-023-8	SPE – LC-MS-MS	0,4
diklofenak	15307-86-5	239-348-5	SPE – LC-MS-MS	10
2,6-di-terc-butyl-4-methylfenol	128-37-0	204-881-4	SPE – GC-MS	3 160
2-ethylhexyl-4-methoxycinnamát	5466-77-3	226-775-7	SPE – LC-MS-MS nebo GC-MS	6 000
makrolidová antibiotika ⁽⁶⁾			SPE – LC-MS-MS	90
methiokarb	2032-65-7	217-991-2	SPE – LC-MS-MS nebo GC-MS	10
neonikotinoidy ⁽⁷⁾			SPE – LC-MS-MS	9
oxadiazon	19666-30-9	243-215-7	LLE/SPE – GC-MS	88
triallát	2303-17-5	218-962-7	LLE/SPE – GC-MS nebo LC-MS-MS	670

SPE (solid phase extraction)

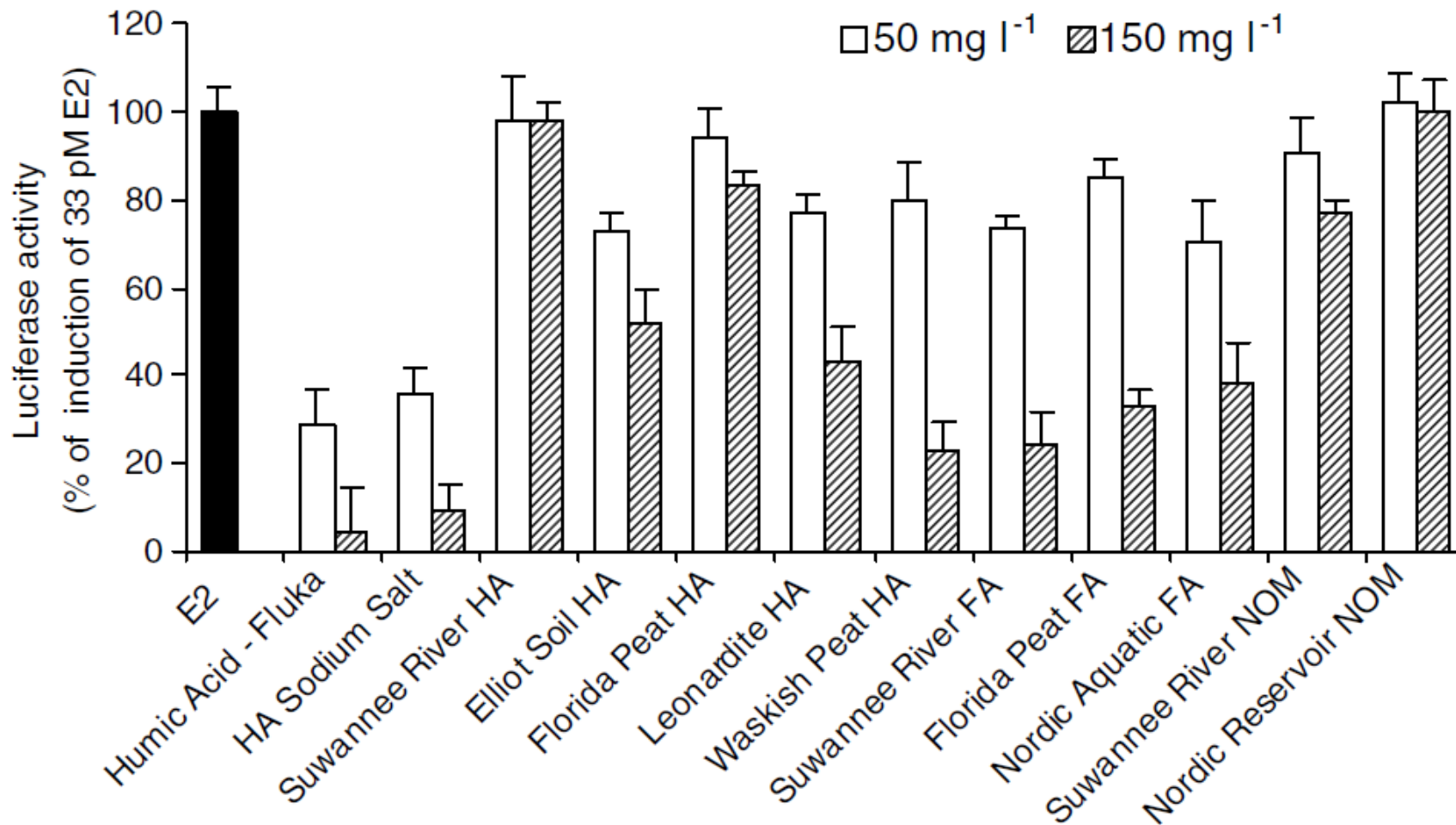
Výhoda – zakoncentrování analytů až 20000x, separace „nečistot“

Nevýhoda – separace „nečistot“, pro *in vitro* test nutno ředit (200x)



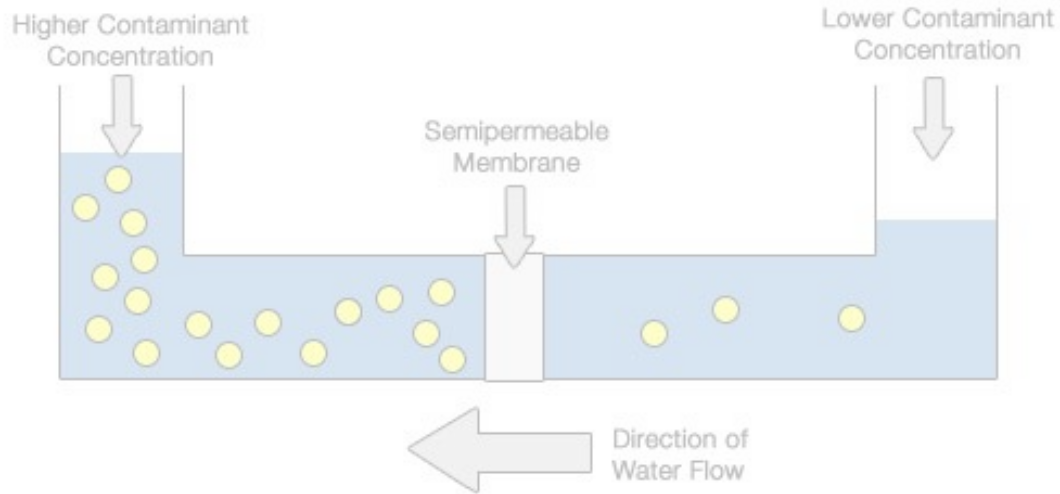
Estrogeny

- Interagují s dalšími látkami přítomnými v roztoku

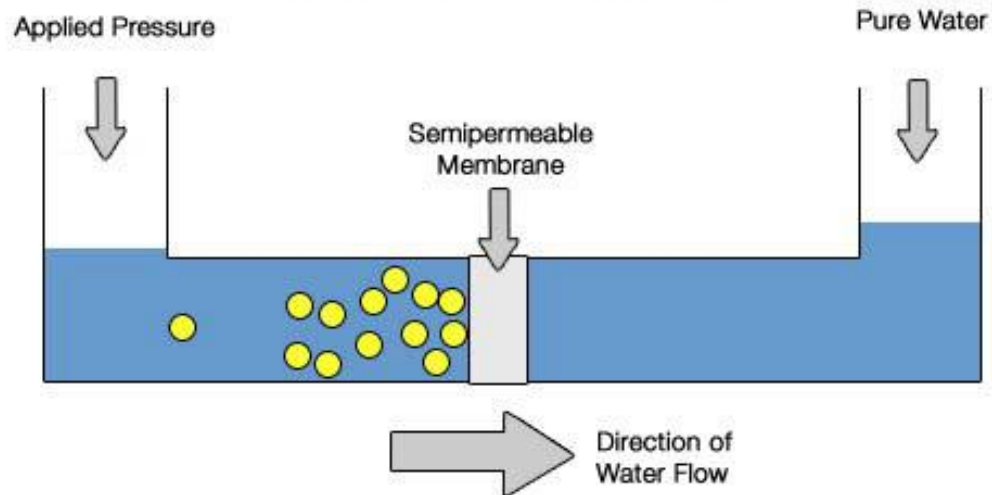


Reverzní osmóza

Normal Osmosis



Reverse Osmosis

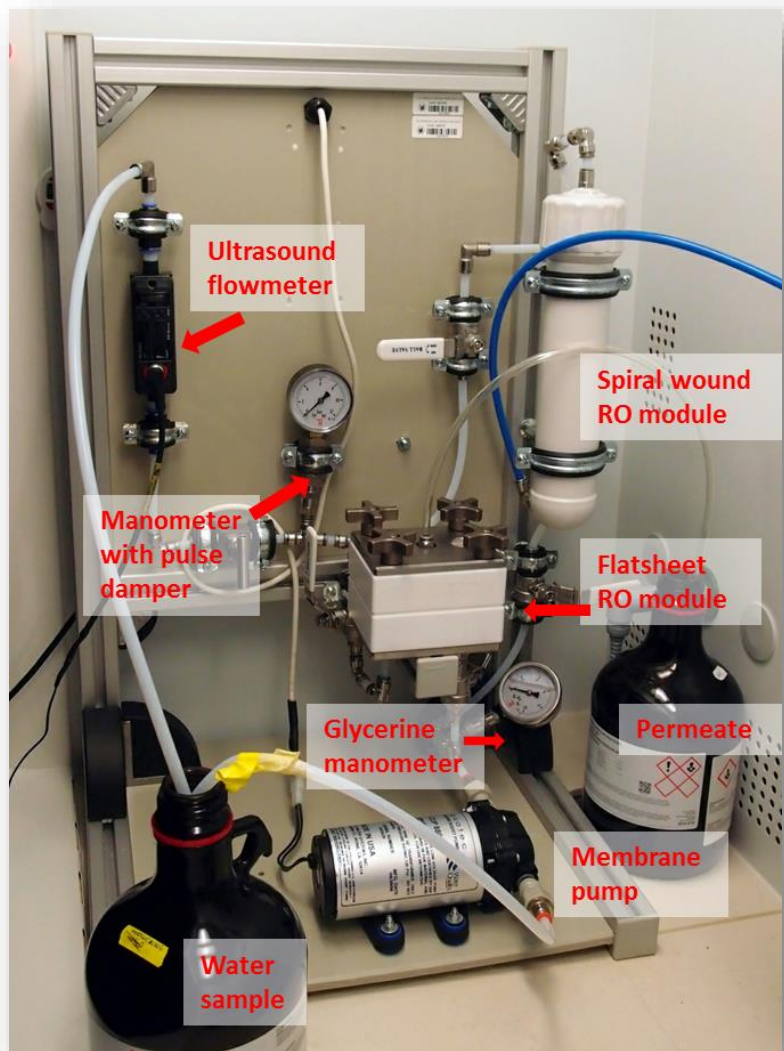


Cíle výzkumu

- I. Matematicky popsat průběh zakoncentrování solutů v pitné vodě (solí či estrogenů)
- II. Zhodnotit vhodnost systému RO pro koncentraci estrogenů rozpuštěných v pitné vodě

System RO s deskovou membránou

1. CF042D Sterlitech Crossflow cell
2. DOW FILMTEC desková membrána BW30 LE
3. Tlak v systému – 7 bar



Cross-flow cela CF042D - specifikace

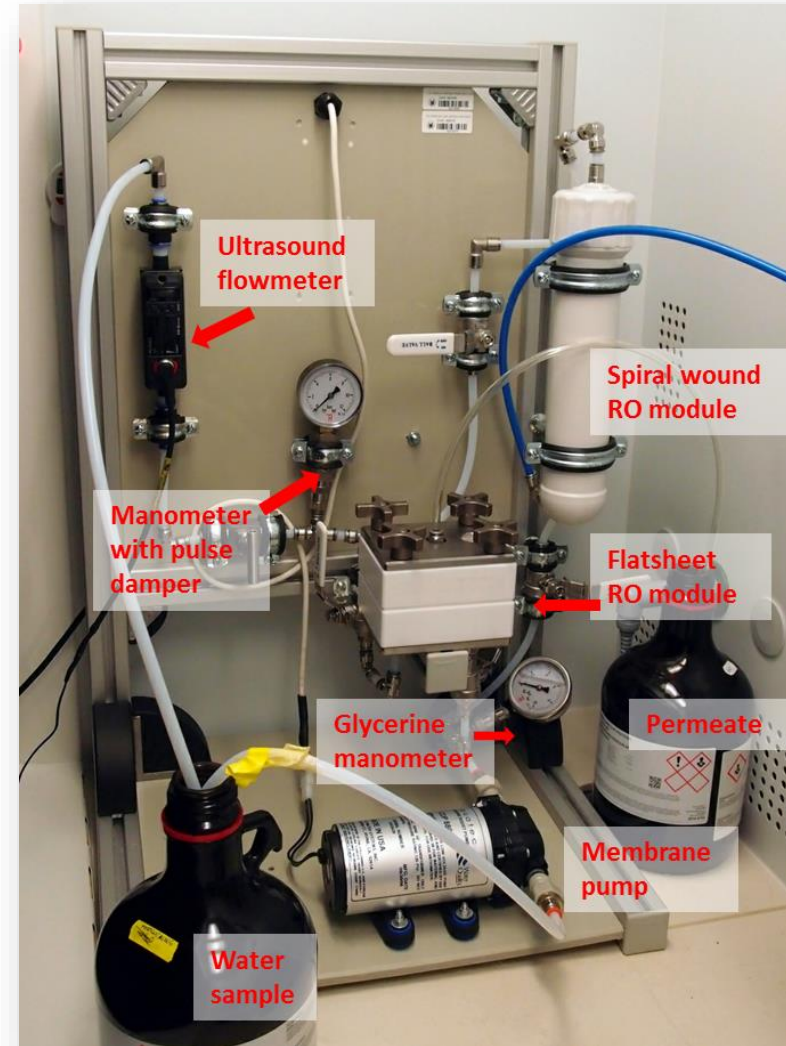
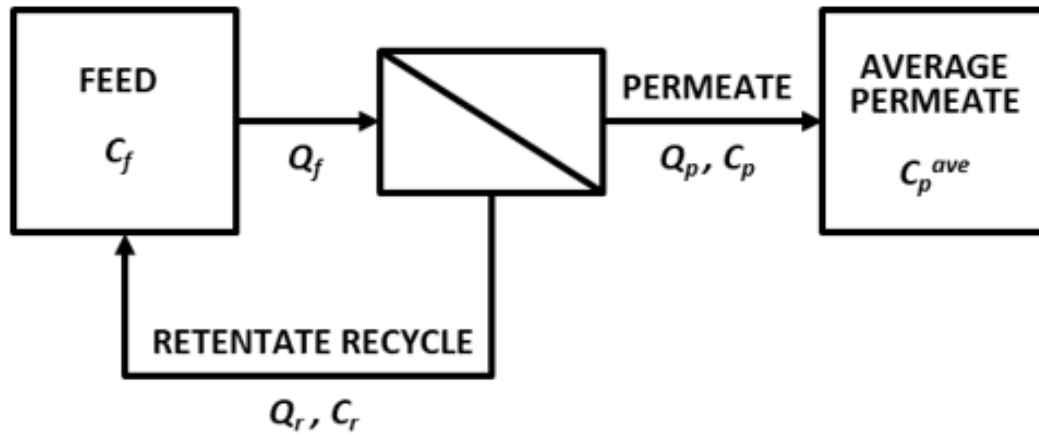
Materiál	PTFE	
Aktivní plocha membrány	42 cm ²	
Max. tlak	27,6 bar	
Max. teplota	260 °C	
Rozměry štěrbin	Hloubka	2,28 mm
	Šířka	39 mm

Membrána pro reverzní osmózu - BW30LE

Materiál	Polyamid
Max. tlak	15,5 bar
Max. teplota	45 °C
pH rozsah	2-11
Rejekce (2000 ppm NaCl)	99 %

Materiálová rovnováha v RO systému s uzavřenou smyčkou

$$Q_p C_p = Q_f C_f - Q_r C_r$$



Model rozpuštění-difuze

- Tok solventu (voda) membránou

$$J_w = A_w(\Delta P - \Delta\pi) = \frac{Q_p}{S} C_{wp}$$

- Tok solutu membránou

$$J_s = B_s\Delta C = B_s(C_f - C_p)$$

Spojení materiálové bilance a modelu rozpuštění-difuze

$$\frac{dC_f}{dt} = \frac{\left[a_1 - (a_2 C_f) + \frac{a_2 C_f}{a_3 - a_4 C_f} \right] \cdot \left[C_f - \frac{C_f}{a_3 - a_4 C_f} \right]}{a_5 - a_1 t + a_2 C_f t - \frac{a_2 C_f t}{a_3 - a_4 C_f}}$$

$$a_1 = \frac{SA_w \Delta P}{C_w}$$

$$a_4 = \frac{A_w \psi}{B_s C_w}$$

$$a_2 = \frac{SA_w \psi}{C_w}$$

$$a_5 = V_{f0}$$

$$a_3 = 1 + \frac{A_w \Delta P}{B_s C_w}$$

Validace modelu – zakoncentrování roztoků NaCl

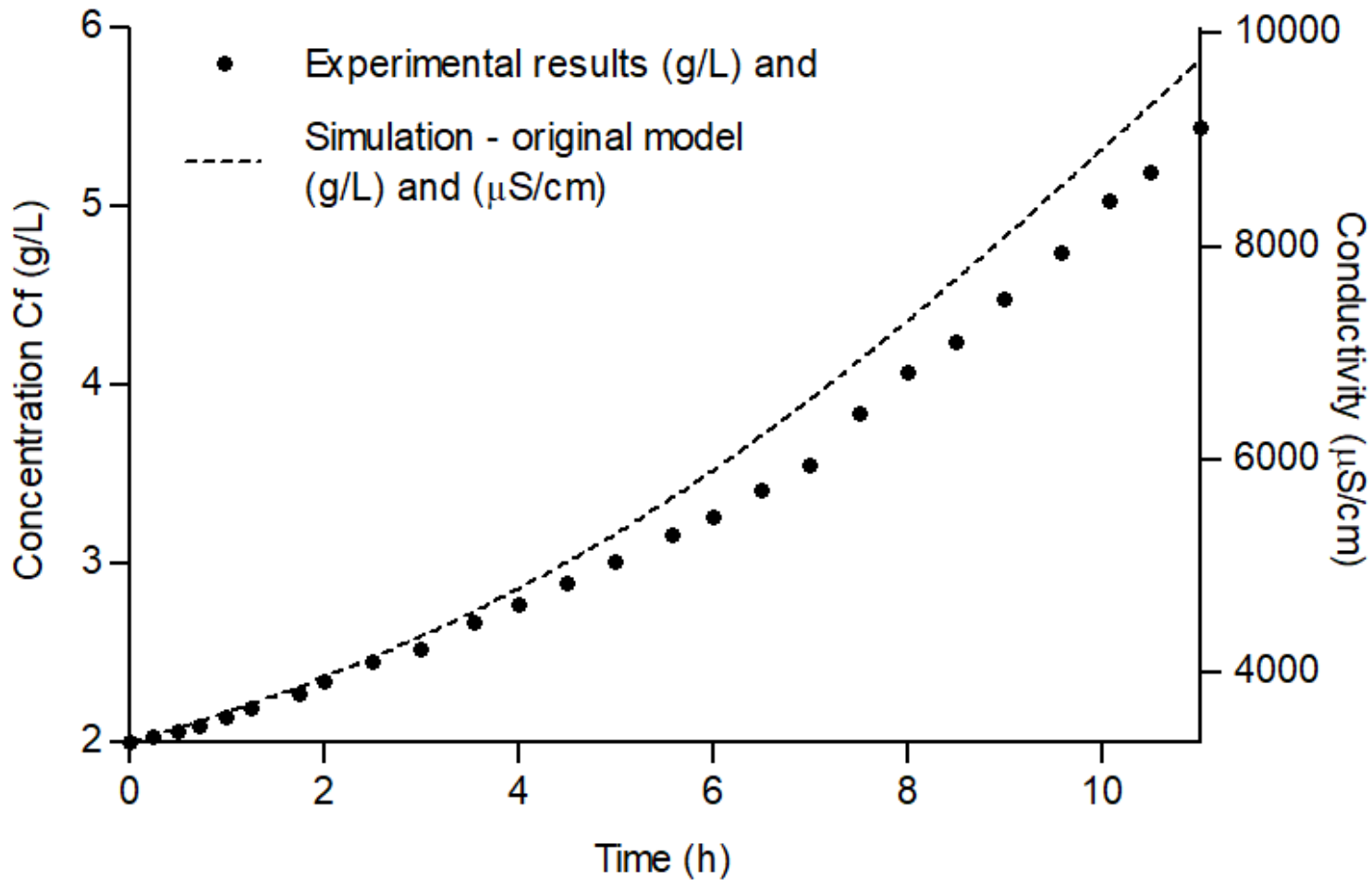
- Simulace provedena v MatLab simulink 2012 (Match Works, Inc.)
- Vstupní parametry:

$V_{f0} =$	1	1			
$C_w =$	1000	g/l	$C_{f,NaCl,0} =$	2	0,2 g/l
$S =$	0,0042	m ²	$T =$	19,0	22,5 °C
$\Delta P =$	7	bar	$V_c =$	255	470 mL
$\pi =$	0	kg/(m·h ²)	$G_{f,0} =$	3350	414 μS/cm
$A_w =$	$4 \cdot 10^{-12}$	h/m	$k_{NaCl} =$	0,60	0,48
$R_g =$	8,3145	J/(K·mol)			
$i_{NaCl} =$	2				
$i_{EE2} =$	1				
$M_{NaCl} =$	58,4	g/mol			
$M_{TDS} =$	80	g/mol			
$M_{EE2} =$	296,44	g/mol			
$B_{S,NaCl} =$	$1.7 \cdot 10^{-3}$	m/h			
$B_{S,EE2} =$	$1.7 \cdot 10^{-8}$	m/h			

Validace modelu – zakoncentrování roztoku NaCl

2 g/l NaCl

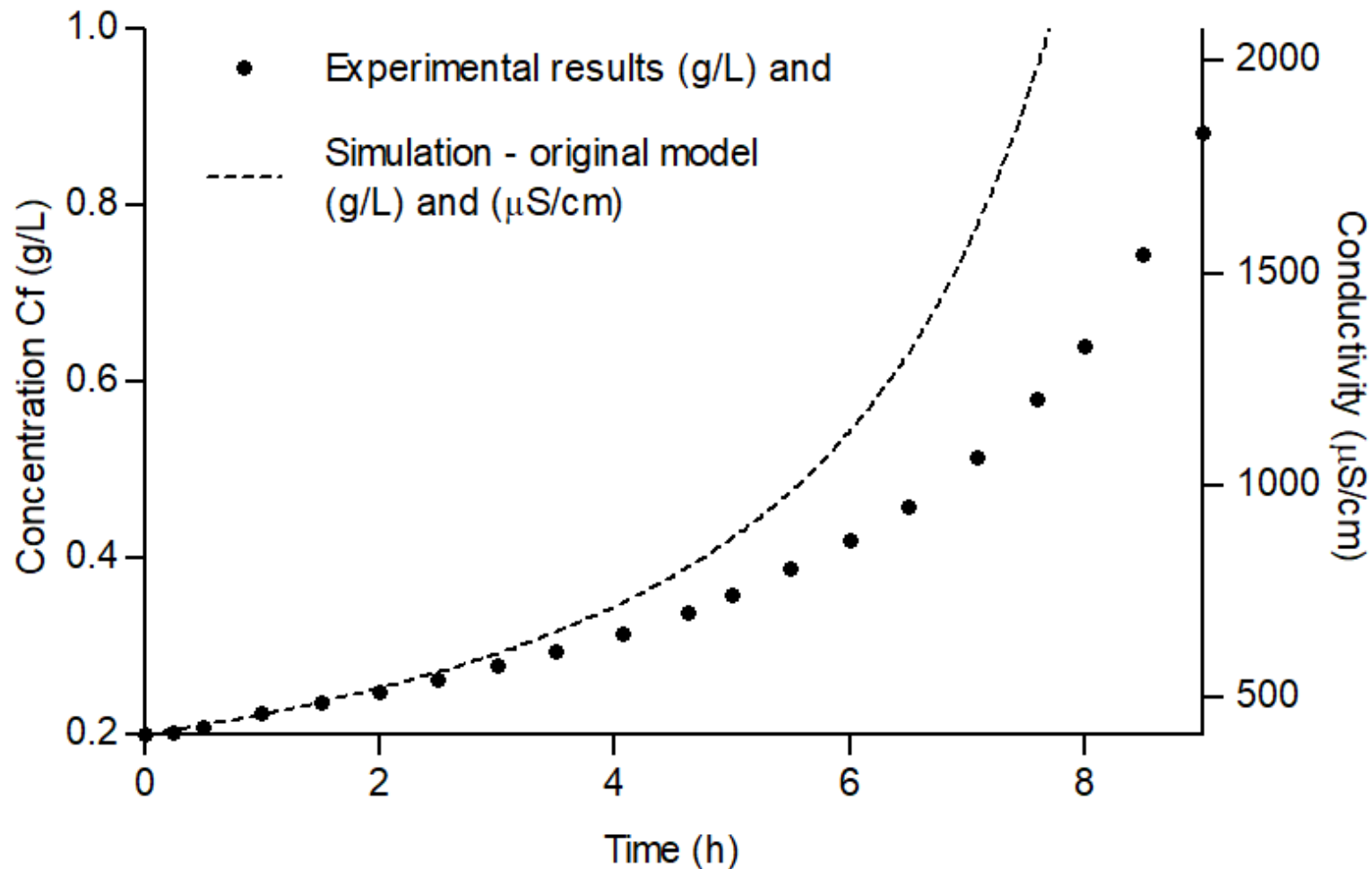
Průměrná odchylka – 4,7 %



Validace modelu – zakoncentrování roztoku NaCl

0,2 g/l NaCl

Průměrná odchylka – 32,9 %



Optimalizace modelu pro věrnější popis zakoncentrování I

- Původní koeficient koncentrace solutu ψ **se statickým** koeficientem osmotického tlaku φ

$$\Delta\pi = \frac{1000 \cdot 3600^2 \cdot \varphi R_g T i}{M} (C_f - C_p) = \psi (C_f - C_p)$$

- Koeficient koncentrace solutu ψ **s dynamickým** koeficientem osmotického tlaku φ

$$\psi = \frac{1000 \cdot 3600^2 \cdot \varphi R_g T i}{M}$$
$$= \frac{1000 \cdot 3600^2 \cdot (1 - 10^{-1.09373 - 0.08101 \log(C_f) - 0.17492 [\log(C_f)]^2 - 0.01785 [\log(C_f)]^3}) \cdot R_g T i}{M}$$

K. Jamal, M. A. Khan, and M. Kamil, “Mathematical modeling of reverse osmosis systems,” *Desalination*, vol. 160, no. 1, 2004.

R. I. Urama and B. J. Mariñas, “Mechanistic interpretation of solute permeation through a fully aromatic polyamide reverse osmosis membrane,” *J. Memb. Sci.*, vol. 123, no. 2, 1997

Optimalizace modelu pro věrnější popis zakoncentrování II

- **Teplotní korekční faktor (TCF)**

$$TCF = EXP \left[3020 \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{273 + T} \right) \right]; \quad T \leq 25^\circ C$$

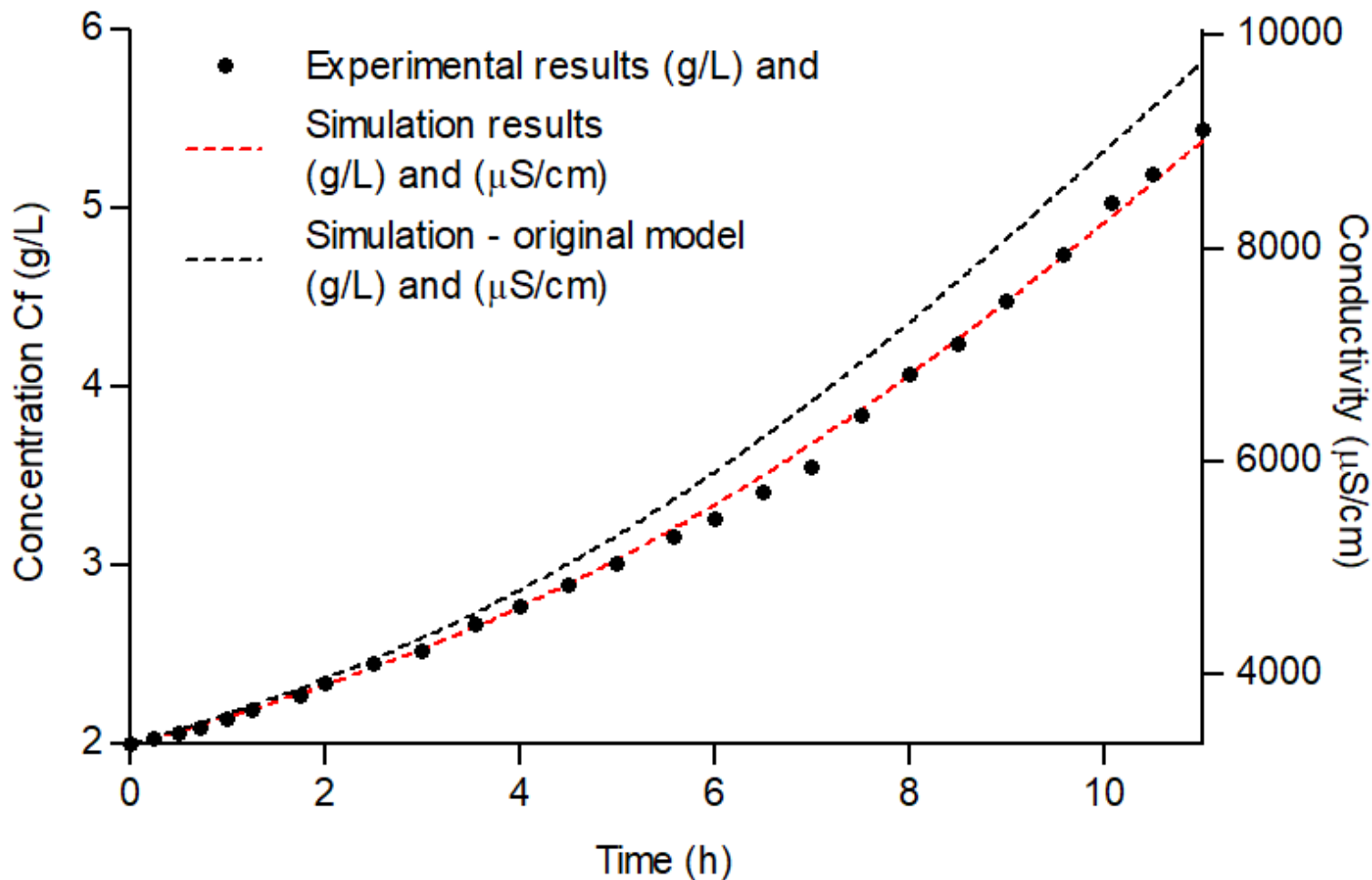
- **Rozšíření modelových konstant a_1 a a_2 o TCF**

$$a_1 = \frac{S A_w TCF \Delta P}{C_w} \qquad a_2 = \frac{S A_w \psi TCF}{C_w}$$

Validace optimalizovaného modelu – zakoncentrování roztoků NaCl

2 g/l NaCl

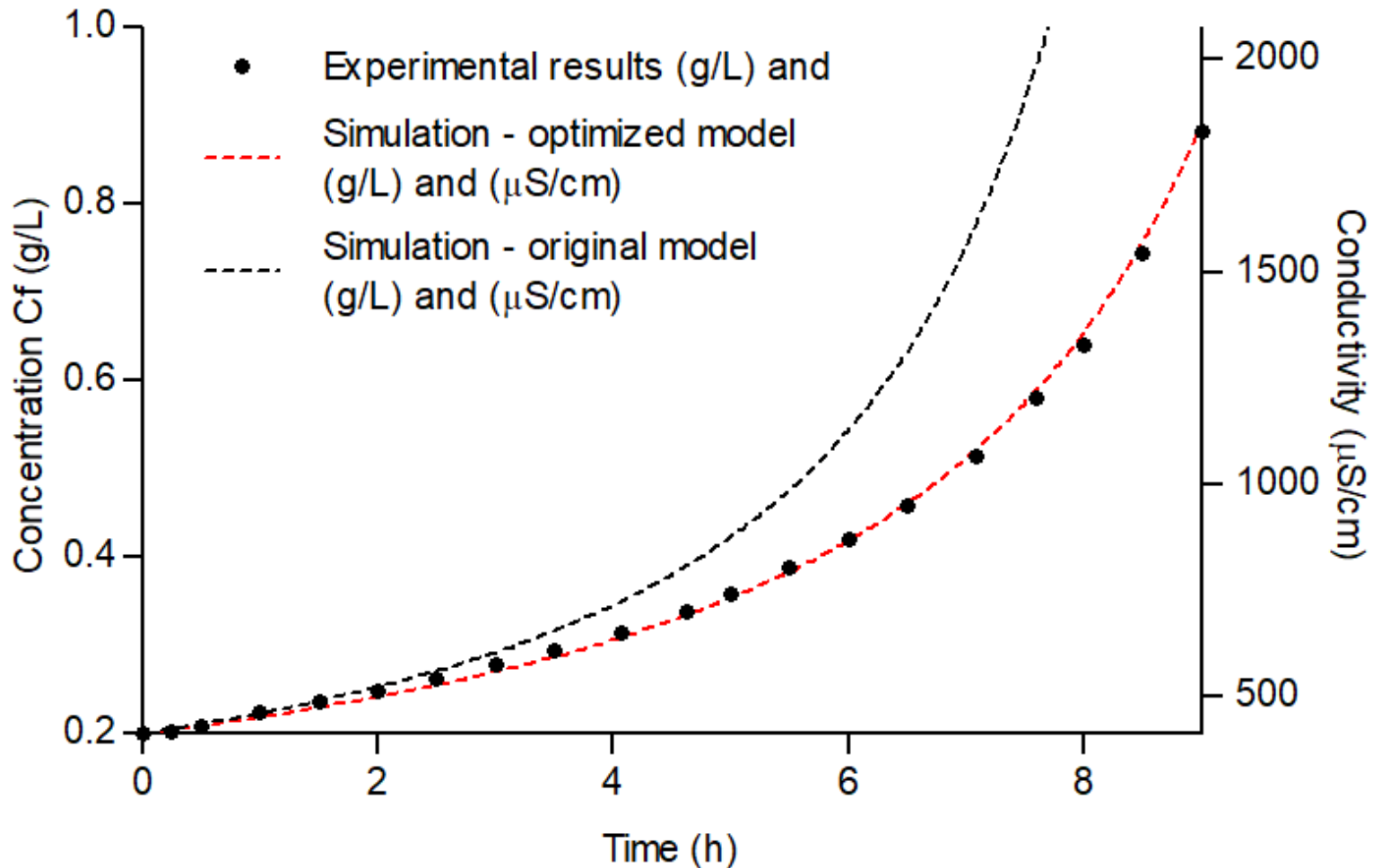
Průměrná odchylka – 0,9 % (x 4,7 %)



Validace optimalizovaného modelu – zakoncentrování roztoků NaCl

0,2 g/l NaCl

Průměrná odchylka – 1,5 % (x 32,9)



Optimalizace modelu pro zakoncentrování EE2

- **Nutná transpozice zakoncentrování TDS na zakoncentrování EE2**

$$\frac{dC_{fE}}{dt} = \frac{\left[a_1 - (b_2 C_{fE}) + \frac{b_2 C_{fE}}{b_3 - b_4 C_{fE}} \right] \cdot \left[C_{fE} - \frac{C_{fE}}{b_3 - b_4 C_{fE}} \right]}{a_5 - a_1 t + a_2 C_{fE} - \frac{a_2 C_{fE}}{a_3 - a_4 C_{fE}}}$$

$$b_2 = \frac{SA_w \psi_E TCF}{C_w}$$

$$b_3 = 1 + \frac{A_w \Delta P}{B_{SE} C_w}$$

$$b_4 = \frac{A_w \psi_E}{B_{SE} C_w}$$

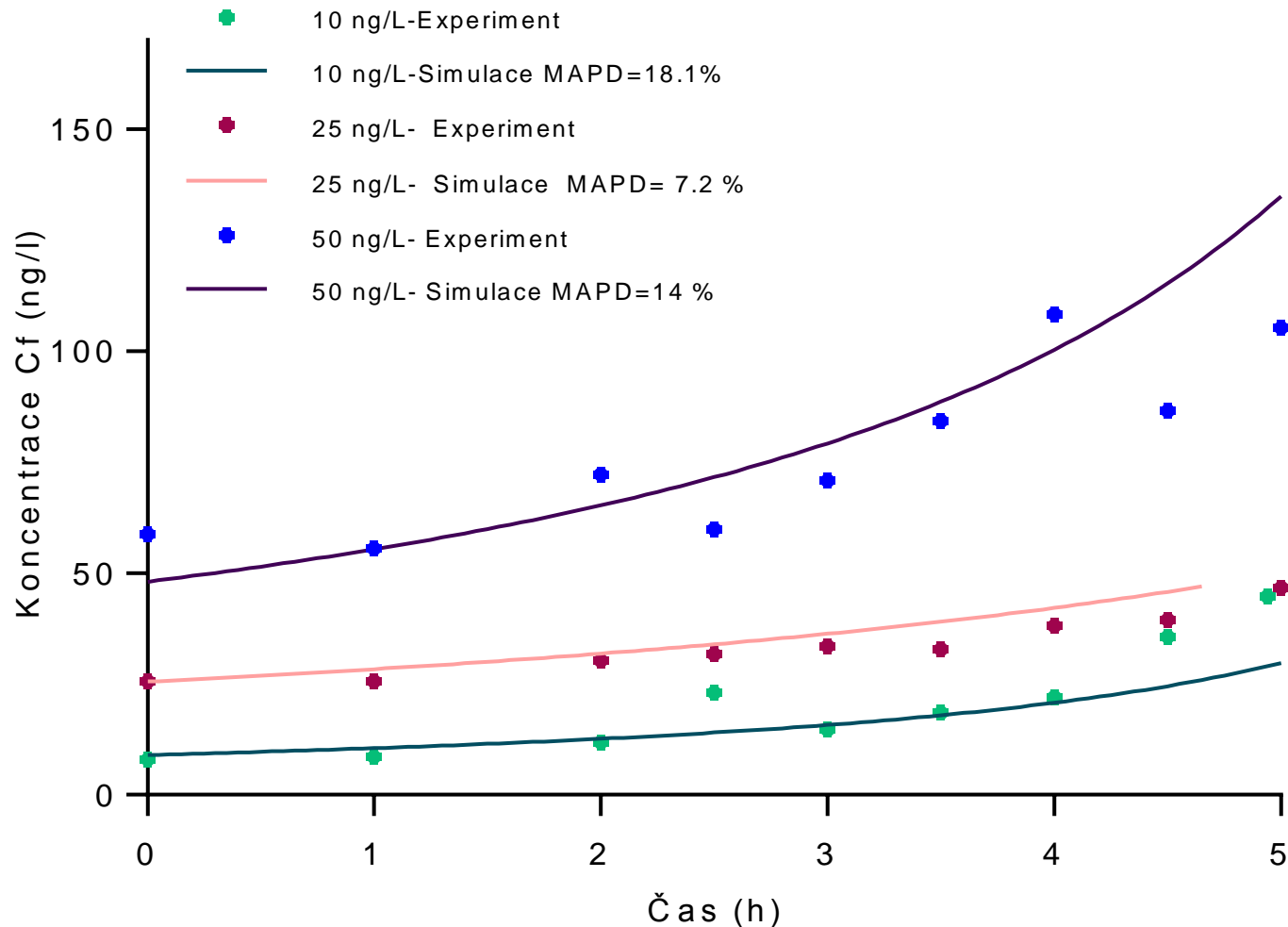
Validace modelu – zakoncentrování roztoku EE2

- Simulace provedena v MatLab simulink 2012 (Match Works, Inc.)
- Vstupní parametry:

$V_{f0} =$	1	1					
$C_w =$	1000	g/l					
$S =$	0,0042	m ²					
$\Delta P =$	7	bar					
$\pi =$	0	kg/(m·h ²)					
$A_w =$	$4 \cdot 10^{-12}$	h/m					
$R_g =$	8,3145	J/(K·mol)					
$i_{NaCl} =$	2						
$i_{EE2} =$	1						
				<u>Exp_{EE2} 1</u>	<u>Exp_{EE2} 2</u>	<u>Exp_{EE2} 3</u>	
$M_{NaCl} =$	58,4	g/mol	$C_{fEE20} =$	50	25	10	ng/l
$M_{TDS} =$	80	g/mol	$T =$	21,0	18,5	23,5	°C
$M_{EE2} =$	296,44	g/mol	$V_c =$	206	540	167	ml
$B_{S,NaCl} =$	$1.7 \cdot 10^{-3}$	m/h	$G_{f,0} =$	523	516	522	μS/cm
$B_{S,EE2} =$	$1.7 \cdot 10^{-8}$	m/h	$k_{TDS} =$	1492	1492	1492	

Výsledek – zakoncentrování roztoku **EE2**

- Simulace provedena v MatLab simulink 2012 (Match Works, Inc.)
- EE2 stanoveno metodou HPLC-HRMS

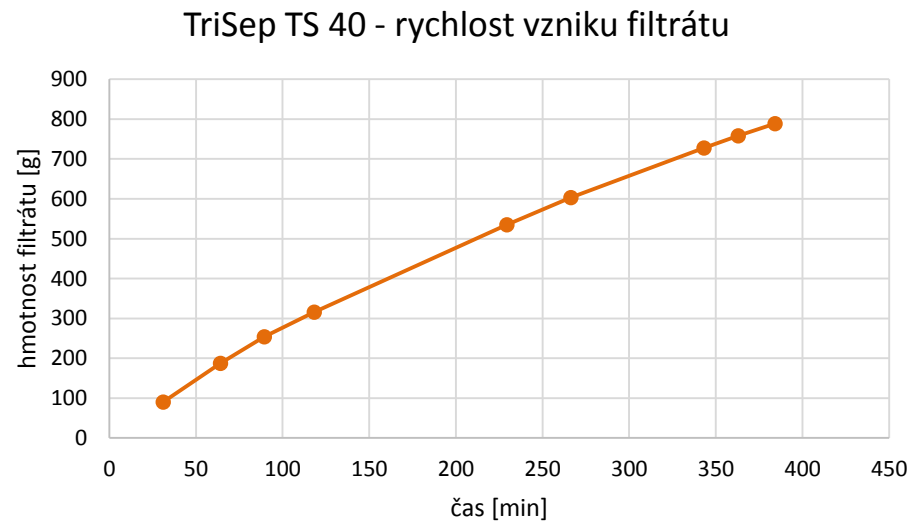


Závěr

- Použití RO pro zakoncentrování estrogenů se jeví jako slibná **alternativa SPE**
- Optimalizovaný model zakoncentrování solutu byl experimentálně **ověřen pomocí NaCl**
- Optimalizovaný model zakoncentrování solutu rozšířený o výpočetní blok pro estrogeny byl **ověřen pomocí EE2**
- Nutno zlepšit analytické stanovení estrogenů (**ng/l**)

Další aplikace RO/NF v env. analytice

- Zakoncentrování sinic a jejich toxinů pomocí NF membrány TriSep TS40 (Mw cut-off 200-300 Da)



Poděkování

- Ing. Ondřej Škorvan
- TRIO (FV10323)
- MŠMT ČR (grant LO1214)
- Erasmus Mundus

