



2025 | **16-20**
GIJÓN | **JUNIO**

9º CONGRESO FORESTAL ESPAÑOL

9CFE-1760

Actas del Noveno Congreso Forestal Español
Edita: **Sociedad Española de Ciencias Forestales. 2025.**
ISBN: **978-84-941695-7-1**

Organiza





Utilización de residuos forestales para la retención de tres antibióticos

MÍGUEZ GONZÁLEZ, A.* (1), CELA DABLANCA, R. (1), RODRÍGUEZ LÓPEZ, L. (2), ARIAS ESTÉVEZ, M. (2), FERNÁNDEZ SANJURJO, M.J. (1), NÚÑEZ DELGADO, A. (1), ÁLVAREZ RODRÍGUEZ, E. (1), BARREIRO, A. (1).

(1) Departamento de Edafología y Química Agrícola. Escola Politécnica Superior de Enxeñaría, Lugo, Universidad de Santiago de Compostela.

(2) Departamento de Edafología y Química Agrícola. Facultad de Ciencias, Universidad de Vigo.

Resumen

El uso excesivo de antibióticos ha provocado su acumulación en suelos tratados con lodos de depuradora o purines y en aguas, implicando un riesgo para la salud humana y ambiental (Zhang et al., 2017). Entre los principales riesgos están la aparición de bacterias resistentes, la ecotoxicidad y su entrada en la cadena alimentaria. Se desarrollaron investigaciones para retirarlos del suelo usando materiales residuales que actúen como bioadsorbentes (Ding et al., 2016). En este trabajo se estudió la capacidad de retención de dos residuos forestales (corteza de pino y ceniza de roble) y uno alimentario (concha de mejillón). Se realizaron ensayos tipo Bach, añadiendo concentraciones crecientes (0-400 $\mu\text{mol/L}$) de tres antibióticos (amoxicilina, trimetoprima y ciprofloxacino) en sistema simple (individual) y ternario (los tres juntos). La ceniza resultó muy adecuada para adsorber amoxicilina, la corteza para adsorber ciprofloxacino y trimetoprima mientras que la concha mostró los peores resultados. La competencia entre los antibióticos por sitios de adsorción es escasa, mientras que son frecuentes efectos sinérgicos entre ellos, especialmente del ciprofloxacino y de la trimetoprima sobre la amoxicilina. En conclusión, los residuos forestales tienen una elevada capacidad de adsorción de los tres antibióticos de modo individual y también cuando llegan al suelo conjuntamente.

Palabras clave

Corteza, adsorción, amoxicilina, ciprofloxacino, trimetoprim.

1. Introducción

Los contaminantes emergentes se definen como nuevas sustancias químicas que ya están presentes en diversos compartimentos ambientales y que representan un nuevo riesgo para la salud medioambiental y humana. Se trata de microcontaminantes detectables con equipo analítico de alta sensibilidad cuyos mecanismos de toxicidad ambiental y humana son poco conocidos y que aún no están incluidos en programas rutinarios de seguimiento ambiental y salud pública (ZHANG et al., 2017). Estos contaminantes comprenden productos farmacéuticos y sus metabolitos, productos de cuidado personal, pesticidas, productos biológicos, etc. (CUKIERMAN et al., 2019). Muchos de estos contaminantes emergentes ya están presentes en bajas concentraciones en aguas residuales, aguas superficiales, aguas subterráneas, y agua potable, lo que implica grandes riesgos para la salud humana y los ecosistemas naturales debido a la toxicidad a corto y largo plazo (FISCHER et al., 2017; RICHARDSON y KIMURA, 2017; ZHAO et al., 2018).



Los medicamentos antiinfecciosos, concretamente los antibióticos, son uno de los grupos más empleados en terapéutica, no solo como base insustituible de cualquier tratamiento antimicrobiano si no como profilácticos para evitar la adquisición de enfermedades transmisibles. Es decir, los antibióticos, son sustancias orgánicas encargadas de eliminar o inhibir el crecimiento o actividad metabólica de los microorganismos pudiendo tener actividad antibacteriana, antifúngica o antiparasitaria. Estas sustancias orgánicas pueden ser producidas de forma natural, mediante el metabolismo de microorganismos vivos, o de forma artificial, sintetizándose por procesos industriales (KÜMMERER, 2009; DU y LIU, 2012; KUPPUSAMY et al., 2018). Los antibióticos no se absorben en su totalidad por lo que una proporción importante (hasta el 90%) se elimina del organismo mediante la excreción de heces y orines (DUAN et al., 2021), incorporándose así a los purines en el caso de los de uso veterinario o a las aguas residuales y posteriormente a los lodos resultantes de la depuración de estas aguas (lodos EDAR) en los de consumo humano. En relación con esto último, las plantas depuradoras no fueron diseñadas para inactivar los antibióticos, lo que provoca que gran parte de estos se acumulen en lodos EDAR (GOGOI et al., 2018) o en purines en zonas rurales en las cuales las viviendas tienen fosa propia. Por lo tanto, estos fármacos empleados en medicina humana pueden llegar al suelo a través de aguas depuradas que se usan en el riego o, principalmente, de lodos EDAR que se utilizan como fertilizantes en cultivos agrícolas y sistemas silvopastorales, pudiendo incorporarse así a la cadena trófica. La entrada de estos antimicrobianos en el suelo implica numerosos riesgos entre los que destacan: la generación y proliferación de bacterias resistentes, ecotoxicidad y la entrada de estos en la cadena alimentaria a través de las aguas y de los cultivos. Dentro de los riesgos mencionados cabe destacar el aumento de la resistencia bacteriana puesto que está provocando costes médicos más elevados, estancias hospitalarias prolongadas y el aumento de la mortalidad (BROWN y WRIGHT, 2016) dando lugar en España a 4000 muertes al año.

En cuanto al consumo promedio total de antibacterianos de uso sistémico en Europa, en 2022 se estimó en 17,8 dosis diarias por 1000 habitantes al día a nivel hospitalario, siendo muy similar el valor del consumo fuera del hospital (17 dosis diarias por 1000 habitantes al día) (ECDC, 2022). El consumo en los diferentes países europeos oscila entre las 9,1 dosis diarias por 1000 habitantes en los Países Bajos hasta las 33,5 dosis diarias por 1000 habitantes en Chipre, teniendo en cuenta el consumo hospitalario y fuera del sector hospitalario (ECDC, 2022). En el ámbito español, el consumo de antibacterianos sistémicos aumentó de 15,7 dosis diarias por 1000 habitantes al día en 2012 a 23,2 dosis diarias por 1000 habitantes al día en 2022 (ECDC, 2022).

Actualmente, existen una gran variedad de antibióticos, existiendo diferentes maneras para clasificarlos, siendo las más importantes las siguientes: bacteriostática o bactericida (según la actividad); estrecho o amplio (según el espectro bacteriano); inyectable, oral o tópica (según vía de administración); también según su estructura química; o según el mecanismo de acción. Desde el punto de vista analítico, la clasificación por estructura química es la más adecuada (DÍAZ-CRUZ y BARCELÓ, 2007) pues los antibióticos dentro del mismo tipo



estructural, normalmente, revelarán un patrón similar de efectividad, toxicidad y posibles efectos secundarios (ETEBU y ARIKEKPAR, 2016). Así, los antibióticos son moléculas complejas y poseen distintos grupos funcionales en su estructura química, de forma que pueden tener varias constantes de disociación ácida (pka), es decir, según las condiciones ácido-base, pueden existir de forma neutra (zwiteriónica, catiónica o aniónica). Además, algunas propiedades pueden variar en función del pH.

En este estudio se emplean tres antibióticos ampliamente usados en medicina humana: amoxicilina, ciprofloxacino y trimetoprim. Estas sustancias presentan diferentes características que influirán en su comportamiento, siendo las siguientes las más destacables:

- **Amoxicilina (AMX):** es un antibiótico semisintético perteneciente al grupo de las penicilinas y a la clase de los β -lactámicos, siendo soluble en agua. Su fórmula es $C_{16}H_{19}N_3O_5S$ y posee un peso molecular de 365,4 gramos/mol (MOHAMMED et al., 2020). Es un antibiótico de amplio espectro y su adsorción es muy baja, por lo que se excreta entre un 80 y un 90% del antibiótico consumido (KIDAK et al., 2018) quedando activo en los excrementos. En consecuencia, puede aparecer en los efluentes de las depuradoras en concentraciones de hasta 120 ng/L (ANDREOZZI et al., 2005). Con respecto a su especiación, posee tres valores de pka de modo que se puede comportar como catión, anión o zwitterion. Esto es, la carga de la molécula de amoxicilina cambia en función del pH gracias a los pKa de los grupos funcionales. El carboxilo tiene un pKa1 de 2,67, el grupo amina tiene un pKa2 de 7,11 y el hidroxilo fenólico tiene un pKa3 de 9,63 (DE OLIVEIRA, 2018). Así, a un pH inferior a pKa1, la carga positiva del grupo amino de la amoxicilina determina la carga da molécula. Cuando los valores de pH se encuentran entre pKa1 y pKa2, predomina la forma zwiteriónica mientras que para valores de pH entre pKa2 y pKa3 prevalece la forma desprotonada de los grupos carboxilo y amina. Para valores de pH mayores a pKa3, la amoxicilina adquiere una doble carga negativa puesto que se favorece la desprotonación del hidroxilo fenólico (PEZOTI et al., 2016).
- **Ciprofloxacino (CIP):** es una fluoquinolona sintética efectiva contra bacterias Gram-negativas (GENÇ et al., 2013). Su fórmula molecular es $C_{17}H_{18}O_3N_3F$ y posee un peso molecular de 331,346 gramos/mol. Posee valores de pka1 de $5,90 \pm 0,15$ (para el grupo del ácido carboxílico) y $8,89 \pm 0,11$ (para el grupo N-básico) por lo que puede existir como catión, zwitterion y anión según el pH del suelo/bioadsorbente y del agua (GENC y DOGAN, 2013).
- **Trimetoprim (TMP):** es una diaminopirimidina sintética eficaz contra bacterias aerobias Gram-positivas y Gram-negativas (DÍAS et al., 2014). Su fórmula molecular es $C_{14}H_{18}N_4O_3$ y posee un peso molecular de 290,32 gramos/mol. De la dosis administrada en humanos, el 60% es excretado (IANNACONE y ALVARIÑO, 2009). El trimpetoprim posee un solo pka con un valor de 7,3 teniendo tan solo forma catiónica y zwiteriónica, siendo principalmente catión (80%) y en menor porcentaje zwitterion (20%).

Una vez que estos antibióticos lleguen al suelo, su comportamiento dependerá



de muchos factores, siendo destacables las características del antibiótico (estructura molecular, forma, hidrofobicidad, tamaño y solubilidad), condiciones climáticas (radiación solar incidente y temperatura), características del suelo o del material adsorbente (materia orgánica, pH, minerales no cristalinos, capacidad de intercambio catiónico) y de los procesos biológicos y físico-químicos (degradación, bioacumulación, escorrentía y adsorción/desorción). De todos los procesos mencionados, se considera que los más importantes son la degradación y la adsorción/desorción puesto que serán los que definirán la persistencia de los antibióticos en el suelo además de su transferencia hasta otros compartimentos ambientales, tales como el agua o los cultivos (KÜMMERER, 2004; PIKKEMAAT et al., 2016).

Tras detectar antibióticos en suelos a los que se le aplicaron lodos de depuradora o purines, numerosas investigaciones centraron su objetivo en diseñar sistemas de eliminación de los antibióticos del suelo (DING et al., 2016). La oxidación avanzada, la hidrólisis, la fotodegradación, la biodegradación y la adsorción son los métodos principales empleados para eliminar antibióticos del agua, pero algunos de ellos tienen riesgos como en el caso de la oxidación avanzada puesto que se pueden producir subproductos tóxicos y en el caso de la tecnología de membranas no hay una fiabilidad suficiente para la eliminación de estos contaminantes (CHENG et al., 2018). Contrariamente, el método de adsorción es el que más ventajas presenta puesto que es simple, de bajo costo, altamente eficiente, no contamina y es renovable (AZHAR, 2017). En consecuencia, este estudio se centrará en el proceso de adsorción, que es el proceso por el cual un soluto de una fase acuosa pasa a la superficie de una fase sólida, siendo la desorción el mismo proceso a la inversa (CALVET, 1989). Así, se puede decir que este proceso determina la movilidad de los antibióticos en el suelo, por lo que también limitará su lixiviación, escorrentía, absorción de las plantas y biodegradación (PIKKEMAAT et al., 2016). El empleo de biomateriales adsorbentes para retener contaminantes y evitar su entrada en la cadena trófica recibe el nombre de bioadsorción. El material más empleado es el carbono activo, pero tiene un costo muy alto y una difícil regeneración (CRISAFULLY et al., 2008). De esta forma, se buscaron otros adsorbentes como la concha de mejillón, residuos y subproductos de la industria forestal como la corteza, la acícula de pino o la ceniza de biomasa. Si estos resultados fuesen positivos, estos residuos se podrían añadir al suelo o ser empleados en módulos específicamente diseñados e implantados en las estaciones de depuración de aguas residuales para minimizar el riesgo de dispersión de estos fármacos en el ambiente. Resultados positivos supondrían además poder valorizar estos residuos. En consecuencia, en este estudio se emplearán la concha de mejillón, la corteza de pino y la ceniza de biomasa para adsorber en sistemas simples y ternarios, tres antibióticos de habitual uso humano (amoxicilina, ciprofloxacino y trimetoprim).

2. Objetivos

El objetivo general de este trabajo es estudiar la competencia por los lugares de adsorción de tres bioadsorbentes (corteza de pino, ceniza de combustión de biomasa, concha de mejillón) entre diferentes antibióticos (amoxicilina, trimetoprim, ciprofloxacino) que llegan al suelo mediante la aplicación de lodos de



depuradora. Los objetivos específicos son los siguientes:

- Estudiar la adsorción y desorción en un sistema simple (individual) de amoxicilina, ciprofloxacino y trimetoprim en los tres bioadsorbentes.
- Estudiar la competencia por los sitios de adsorción de los tres bioadsorbentes entre los tres antibióticos en un sistema ternario, estudiando adsorción y desorción y comparar los resultados con los del sistema simple

3. Metodología

En primer lugar, se realizó el análisis general de los bioadsorbentes para conocer sus características. Para ello se realizaron los siguientes ensayos:

- **pH en agua y en KCl 0,1 M:** se utilizó una relación suelo:líquido de 1:2,5. En el caso de pH en agua, el tiempo de contacto fueron diez minutos, mientras que para el pH en KCl, el tiempo de contacto fue de dos horas (GUITIÁN y CARBALLÁS, 1976). Las mediciones se realizaron con un pHmetro CRISON modelo 2001.
- **Fósforo disponible:** se empleó en método Olsen (OLSEN y SOMMERS, 1982) el cual consiste en mezclar 2,5 gramos de muestra de bioadsorbente con 50 mililitros de disolución extractora (bicarbonato sodio a pH 8,5). Tras mezclar, se agita 30 minutos y se filtra para ser medida mediante espectrofotometría visible. Para eso se usa previamente molibdato amónico junto el ácido ascórbico como reductor, de forma que se crea un complejo fosfo-molibdico.
- **Carbono y nitrógeno totales:** su obtención se llevó a cabo mediante un método de análisis elemental, utilizando un equipo LECO modelo TRUSPEC CHNS.
- **Cationes de intercambio y capacidad de intercambio catiónica (CICe):** para desplazar los cationes de cambio de sus posiciones iniciales se utilizó un extracto NH_4Cl 1 M (PEECH et al., 1947), en una relación muestra:disolución 1:10, con un tiempo de contacto de una noche antes de realizar la correspondiente filtración. El aluminio (Al), calcio (Ca) y magnesio (Mg) se obtuvieron mediante espectrofotometría de absorción atómica al añadir LaCl_3 al 1% para evitar interferencias. Tanto el sodio (Na) como el potasio (K) fueron determinados por espectrofotometría de emisión. Una vez realizados estos procesos, se hace la suma de estos cationes de cambio (Al, Ca, K, Mg y Na) para obtener la capacidad de intercambio catiónica efectiva (CICe) (KAMPRATH et al., 1970). El equipo usado fue un ICP OES Agilent 5900.
- **Análisis total de elementos:** los elementos determinados fueron Ca, Mg, Na, K, Al, Cr, As, Ni, Cd, Co, Fe, Cu, Zn y Hg totales y se realizó siguiendo el procedimiento EPA 3051, el cual consiste en una digestión ácida empleando un microondas y una disolución de HNO_3 al 65%. Finalmente, las

mediciones se hicieron utilizando un ICP-MS Agilent 7700.

- Fraccionamiento del hierro (Fe) y aluminio (Al) no cristalinos:** se emplearon disoluciones selectivas que estiman las formas no cristalinas orgánicas e inorgánicas. Para determinar los no cristalinos totales (Feo y Alo) se extrajo hierro y aluminio mediante oxalato amónico tamponado a pH 3. Es decir, se pesaron 0,3 gramos de muestra a los cuales se le añaden 30 ml de oxalato amónico tamponado a pH 3. Tras esto, se centrifuga la mezcla a 2000 r.p.m. durante 10 minutos, se filtra y el sobrenadante se diluye en una proporción 1:5. Por último, se mide el hierro y el aluminio total en forma no cristalina usando el espectrofotómetro de absorción atómica (ICP OES Agilent 5900). En cuanto a la extracción del hierro y aluminio no cristalinos ligados a la materia orgánica (Fep y Alp), la extracción se hizo con pirofosfato sódico a pH 10. Se agitó 1 gramo de muestra con 100 ml de pirofosfato sódico durante 16 horas. Las muestras obtenidas se diluyeron a la mitad con agua destilada con la finalidad de medir el hierro y el aluminio en el espectrofotómetro de absorción atómica.

A continuación, se realizaron los ensayos de adsorción y desorción. Para conocer la capacidad de los bioadsorbentes de retener diferentes antibióticos de consumo humano (amoxicilina, ciprofloxacino y trimetoprim), se realizaron experimentos de adsorción y desorción mediante ensayos tipo Batch en sistemas simples y ternarios. Para esto, se utilizaron siete concentraciones crecientes (0, 25, 50, 100, 200, 400 y 600 $\mu\text{mol/L}$) de uno o tres antibióticos (según el sistema) (amoxicilina, ciprofloxacino y trimetoprim). Así, se agitaron 0,5 gramos de bioadsorbente con 10 ml de disolución de CaCl_2 0,005M con diferentes concentraciones de antibiótico durante 48 horas, tiempo suficiente para alcanzar el equilibrio. Una vez agitados, se centrifugaron las muestras durante 15 minutos a 4000 r.p.m. para después filtrar el sobrenadante resultante utilizando filtros de nylon de 0,45 μm . En la disolución de equilibrio se determinaron la concentración en equilibrio de cada antibiótico y el pH. La concentración de antibiótico se midió mediante HPLC, usando un equipo Thermo-Fisher Modelo LPG 3400 SD, equipado con una bomba cuaternaria HPG-3400, un automuestreador WPS3000, un compartimiento termostatzado para la columna TM-120 y un detector ultravioleta-visible de la serie UltiMate 3000. Para poder procesar los datos, se conectó un ordenador con la versión 7 del software Chromeleon. La columna empleada fue una Luna C18 (150 mm de largo; 4,6 mm de diámetro interno; 5 μm de tamaño de partícula) proporcionada por Phenomenex (Madrid, España) y una pre-columna (4 mm de largo; 2 mm de diámetro interno; 5 μm de tamaño de partícula) empaquetada con el mismo material. El volumen de inyección fue de 50 μL y el flujo de 1,5 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. En el caso de la amoxicilina, la fase móvil fue acetonitrilo (fase A) y la fase B fue ácido fosfórico 0,01 M (pH=2). El gradiente lineal tuvo una variación desde el 5% hasta el 15% de fase A y del 95% al 85% de fase B durante 4 minutos. Con respecto al trimetoprim y al ciprofloxacino, las fases fueron las mismas que para la amoxicilina, pero el gradiente lineal varió desde 5% al 32% de fase A y de 95% al 68% de fase B durante 10,5 minutos. A continuación, se reestablecieron las condiciones iniciales:

- Para la amoxicilina las condiciones iniciales (5% de fase A y 95% de fase B)

se reestablecieron en 2 minutos y se mantuvieron en 2 minutos. El tiempo total de análisis fue de 10 minutos, con un tiempo de retención de 3,3 minutos. La longitud de onda empleada fue de 230 nm.

- Para el trimetoprim y el ciprofloxacino, las condiciones iniciales (5% de fase A y el 95% de fase B) fueron reestablecidas en 2 minutos y mantenidas durante 2,5 minutos. El tiempo total de análisis fue de 15 minutos, con un tiempo de retención para el trimetoprim de 5,6 minutos y de 6,5 minutos para el ciprofloxacino. La longitud de onda fue de 212 nm en ambos casos.

Tras procesar los datos con un ordenador, mediante el uso de Chromeleon, se obtienen los cromatogramas con los picos de adsorción. La cantidad adsorbida de cada antibiótico se calcula mediante la diferencia entre la cantidad añadida y la que permanece en la disolución de equilibrio. Los resultados obtenidos en el sistema simple y ternario se compararon entre ellos. Tras realizar la adsorción se estudiará la desorción para conocer la reversibilidad del proceso de adsorción. En primer lugar, se pesa el suelo que quedó tras el proceso de adsorción. En segundo lugar, se introducen 10 ml de CaCl_2 0,005M y se dejan agitar las muestras durante 48 horas. Pasado este tiempo, se centrifugan y se filtran las muestras en las mismas condiciones que en el proceso de adsorción. En la disolución de equilibrio se determina el pH y la concentración de antibiótico, de modo análogo al señalado en el experimento de adsorción.

4. Resultados

Los resultados del análisis químico de los bioadsorbentes se presentan en la tabla 1. Se puede apreciar que los tres bioadsorbentes varían en un amplio rango con respecto al carbono (un 48,70% que en la corteza frente al 11 y 13% de concha y ceniza, respectivamente), al pH (desde 3,99 en la corteza a 11,31 en la ceniza), y a los de cationes de cambio, siendo la ceniza la que presenta las mayores cantidades, especialmente de calcio y potasio, También la ceniza presenta claramente una mayor cantidad de hierro y aluminio no cristalinos.

Tabla 1. Caracterización de los bioadsorbentes: C_T : carbono total; N_T : nitrógeno total; C/N : relación carbono-nitrógeno; $\text{pH H}_2\text{O}$: pH en agua; pH KCl : pH en cloruro potásico 0,1M; cationes intercambiables: Ca_e , Mg_e , Na_e , K_e , Al ; CIC_e : capacidad de intercambio catiónica; Sat Al : saturación en aluminio, P Olsen: fósforo disponible; cationes totales (Na_T : sodio; Mg_T : magnesio; Al_T : aluminio; K_T : potasio; Ca_T : calcio; Cr_T : cromo; Mn_T : manganeso; Fe_T : hierro; Co_T : cobalto; Ni_T : níquel; Cu_T : cobre; Zn_T : zinc; As_T : arsénico; Cd_T : cadmio); Fe y Al no cristalinos (Feox , Alox); σ : desviación estándar.

Parámetro	Unidad	Ceniza	σ	Concha	σ	Corteza	σ
C	%	13,23	0,055	11,43	0,025	48,7	0,025
MO		22,80852	0,095	19,70532	0,043	83,9588	0,043
N	%	0,22	0,015	0,21	0,010	0,08	0,000
C/N		60,14	3,790	55,65	2,478	608,75	0,315

pH H ₂ O		11,31	0,026	9,39	0,021	3,99	0,020
pH en KCl		13,48	0,021	9,04	0,021	3,42	0,021
Cae	cmol _c kg ⁻¹	95	0,635	24,75	0,032	5,38	0,015
Mge	cmol _c kg ⁻¹	3,26	0,193	0,72	0,025	2,7	0,015
Nae	cmol _c kg ⁻¹	12,17	0,217	4,37	0,040	0,46	0,015
Ke	cmol _c kg ⁻¹	250,65	0,406	0,38	0,035	4,6	0,025
Ale	cmol _c kg ⁻¹	0,07	0,015	0,03	0,025	1,78	0,006
ClCe	cmol _c kg ⁻¹	361,15	1,296	30,25	0,044	14,92	0,026
Sat Al	%	0,02	0,004	0,1	0,083	11,93	0,018
P Olsen	mgkg ⁻¹	462,83	0,439	54,17	0,081	70,45	0,075
NaT	mgkg ⁻¹	2950	1,000	5174	1,528	68,92	0,025
MgT	mg/kg	26171	1,528	980,66	0,145	473,55	0,104
AlT	mgkg ⁻¹	14966	1,000	433,24	0,087	561,5	0,278
KT	mgkg ⁻¹	99515	1,528	202,07	0,025	737,84	0,153
CaT	mgkg ⁻¹	136044	0,577	280168	1,000	2318,81	0,070
CrT	mgkg ⁻¹	36,28	0,015	4,51	0,042	1,88	0,015
MnT	mgkg ⁻¹	10554	2,000	33,75	0,042	30,19	0,031
FeT	mgkg ⁻¹	12081	1,528	3535	1,528	169,78	0,025
CoT	mgkg ⁻¹	17,25	1,528	1,02	0,021	0,2	0,082
NiT	mgkg ⁻¹	69,25	0,026	8,16	0,015	1,86	0,015
CuT	mgkg ⁻¹	146,33	0,015	6,72	0,021	<LD	<LD
ZnT	mgkg ⁻¹	853	1,528	7,66	0,040	6,98	0,015
AsT	mgkg ⁻¹	8,36	0,020	1,12	0,025	<LD	<LD
CdT	mgkg ⁻¹	19,93	0,021	0,07	0,015	0,13	0,021
Alox	mgkg ⁻¹	8323	1,528	178,33	0,081	315	1,528
Feox	mgkg ⁻¹	4233	1,732	171	2,000	74	1,528

En la Figura 1 se puede ver el porcentaje de adsorción de amoxicilina por los tres bioadsorbentes empleados, en ambos sistemas (simple y ternario). Tal y como se puede observar, el mejor adsorbente de los tres utilizados es la ceniza, mientras que la corteza de pino y la concha de mejillón tienen una escasa capacidad para adsorber este antibiótico (Fig. 1). Además, la adsorción de amoxicilina no sigue el mismo patrón en los tres bioadsorbentes. En la ceniza, la adsorción en el sistema simple es mayor que en el sistema ternario (siempre próxima al 100%), pero esta diferencia disminuye a medida que se aumenta la concentración añadida, de modo que cuando se alcanza la concentración añadida más alta, es similar en ambos sistemas. En la corteza y en la concha casi nunca se supera el 40% de adsorción para cualquiera de los sistemas y de las concentraciones añadidas. Tanto en la corteza como en la concha, se obtienen las tasas de adsorción más elevadas en el sistema ternario para la mayoría de las concentraciones. En consecuencia, se puede decir que el ciprofloxacino y el trimetoprim tienen un efecto sinérgico sobre la amoxicilina en la corteza y en la concha, mientras que en la ceniza tienen, en general, un efecto antagónico.

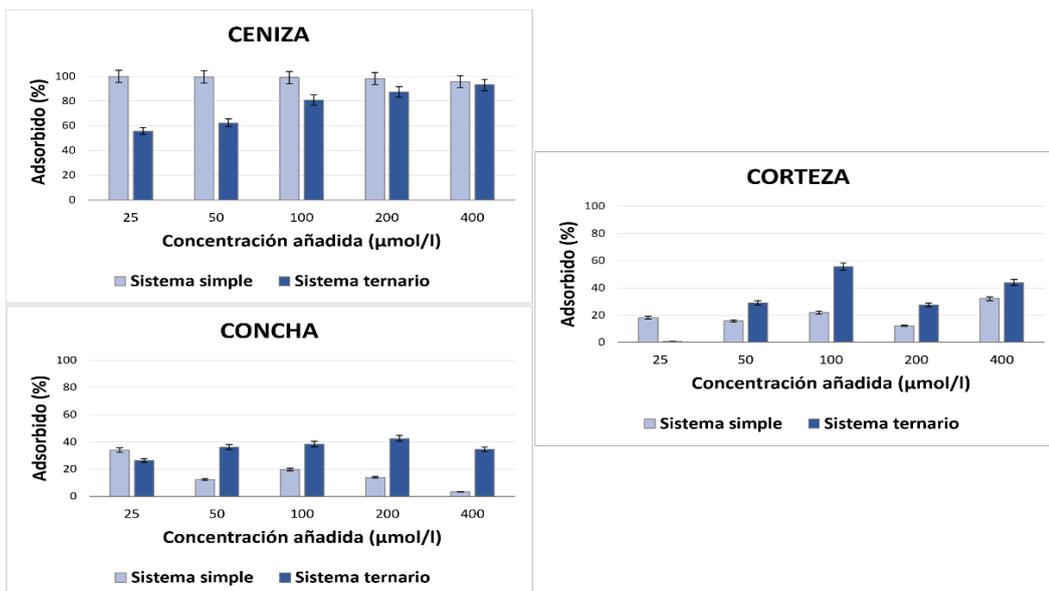


Figura 1. Porcentaje de adsorción de amoxicilina en el sistema simple (azul claro) y ternario (azul oscuro) en función de la concentración añadida ($\mu\text{mol/l}$).

En la Figura 2 se compara la adsorción de ciprofloxacino (en porcentaje), en el sistema simple y ternario, por los tres bioadsorbentes. Al igual que en la amoxicilina, el comportamiento del ciprofloxacino en los distintos sistemas depende del bioadsorbente empleado. En la corteza se obtienen porcentajes de adsorción del 100% en el sistema simple mientras que en el ternario el porcentaje de adsorción aumenta según se incrementa la concentración añadida (2% en la concentración más baja a casi el 90% en la más elevada), siendo inferior en todas las concentraciones al sistema simple, por lo que se aprecia competencia por los sitios de adsorción. En la ceniza la adsorción también aumenta según se incrementa la concentración añadida, siendo ligeramente más alta en el sistema simple respecto al ternario, sobre todo a altas concentraciones. Con respecto a la concha, también se observa una tendencia al aumento del porcentaje de adsorción con el incremento de la concentración añadida, especialmente en el sistema simple; en el ternario, la adsorción se estabiliza en las tres últimas concentraciones (alrededor del 75%); con este bioadsorbente, la adsorción en el sistema simple es inferior a la del ternario cuando las concentraciones añadidas son bajas o medias, pero sucede lo contrario para las más altas (200 y 400 $\mu\text{mol L}^{-1}$). Observando estas situaciones, se puede decir que en la adsorción de ciprofloxacino por la concha existe una cierta sinergia con el resto de antibióticos a bajas concentraciones añadidas y una ligera competencia cuando se aumentan éstas.

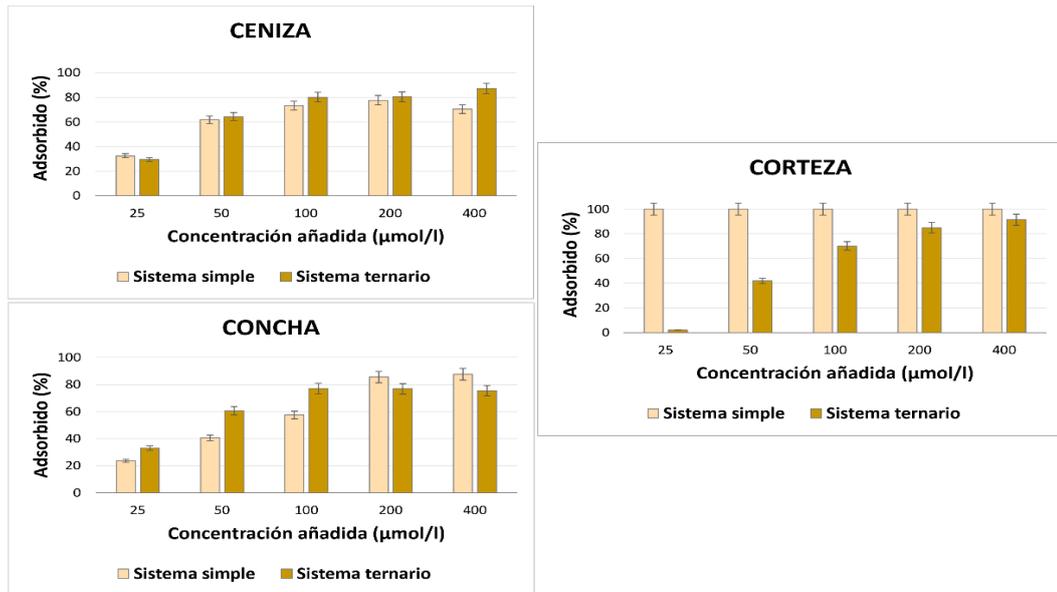


Figura 2. Porcentaje de adsorción de ciprofloxacino en el sistema simple (amarillo claro) y ternario (amarillo oscuro) en función de la concentración añadida ($\mu\text{mol/l}$).

En la *Figura 3* se representa la adsorción de trimetoprim por los diferentes bioadsorbentes en el sistema simple y en el ternario. La corteza presenta una alta adsorción en ambos sistemas, alcanzándose próximos al 100% en el sistema simple para todas las concentraciones. Estos altos porcentajes se obtienen también en el sistema ternario para las dos concentraciones más elevadas, disminuyendo según se añade menos antibiótico (niveles en torno al 50% para la menor concentración). En el caso de la concha, se obtienen adsorciones muy bajas (casi siempre inferiores al 20% en ambos sistemas). Por último, en la ceniza las mayores adsorciones se dan en el sistema ternario, con valores entre 70 y 80%, exceptuando en la dosis más alta añadida, cuyo porcentaje se reduce hasta el 40%. En el sistema individual, la adsorción disminuye con el aumento de la dosis de antibiótico, oscilando entre el 55% con $25 \mu\text{mol L}^{-1}$ añadidos y el 20% con la dosis más alta ($400 \mu\text{mol L}^{-1}$); esta pérdida de capacidad de adsorción al aumentar la cantidad presente de antibiótico no aparece ni en la concha ni en la corteza. El hecho de que el trimetoprim alcance, en la ceniza, sus mejores resultados en un sistema competitivo, podría indicar un efecto sinérgico de la amoxicilina y el ciprofloxacino sobre el trimetoprim.

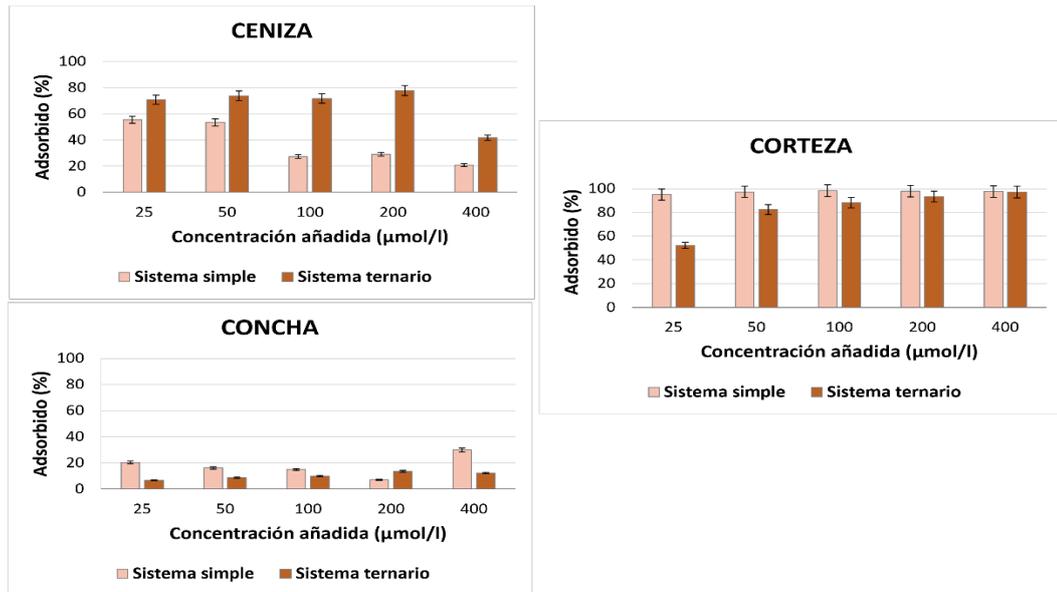


Figura 3. Porcentaje de adsorción de trimetoprim en el sistema simple (naranja claro) y ternario (naranja oscuro) en función de la concentración añadida ($\mu\text{mol/l}$).

Los resultados del análisis de la desorción de los distintos antibióticos en los tres bioadsorbentes y en ambos sistemas, se representan en las Figuras 4, 5 y 6. En cuanto a la amoxicilina, su tasa de desorción en ambos sistemas en general disminuye al aumentar la concentración añadida, siendo, en todos los casos, inferior al 20% para la concentración más alta. Con todo, hay diferencias según el material empleado. En la ceniza solo hay desorciones destacables en el sistema ternario y a bajas concentraciones añadidas, que pueden llegar hasta el 60%. En la corteza no hay desorción en las dos concentraciones más bajas en el sistema simple, encontrándose entre el 20 y el 40% en el resto de las concentraciones, mientras que, en el sistema ternario, la desorción es del 100% para la concentración añadida más baja disminuyendo según aumenta la concentración añadida (en torno al 10% para 400 $\mu\text{mol L}^{-1}$). Con respecto a la concha, existe una alta desorción en ambos sistemas a bajas concentraciones, que puede estar cerca del 100%; a medida que aumenta la concentración añadida la desorción es más baja (menos del 10% con la máxima dosis). En general, no solo la presencia del ciprofloxacino y del trimetoprim dificultan la adsorción de amoxicilina, como se vio anteriormente, sino que, observando estos resultados, parece favorecer su desorción, sobre todo a bajas concentraciones añadidas.

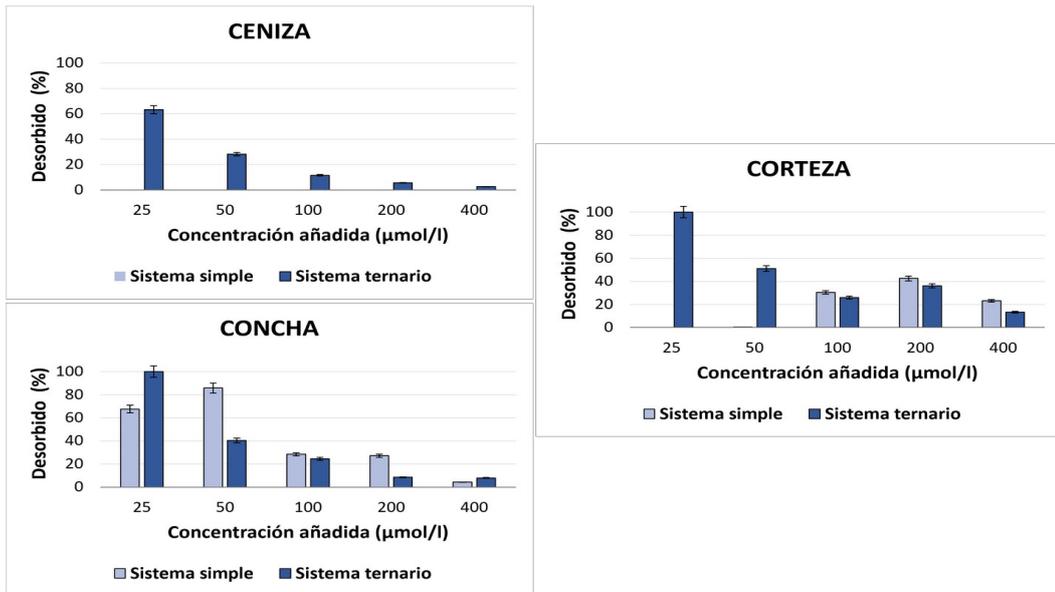


Figura 4. Porcentaje de desorción de amoxicilina en el sistema simple (azul claro) y ternario (azul oscuro) en función de la concentración añadida (µmol/l).

En la *Figura 5* se presenta la desorción de ciprofloxacino donde se observa claramente que la tasa de desorción de ciprofloxacino en ambos sistemas va disminuyendo al aumentar la concentración añadida, al igual que sucedía en la amoxicilina. Además, el comportamiento de los tres bioadsorbente es similar, presentando, en general, una desorción total (100%) para la concentración más baja, siendo inferior al 20% para la concentración más elevada en los dos sistemas. En la concha y en la corteza, el sistema simple tiende a desorber más que el ternario (exceptuando con la dosis más baja añadida), mientras que para la ceniza es el sistema ternario el que presenta una ligera mayor desorción.

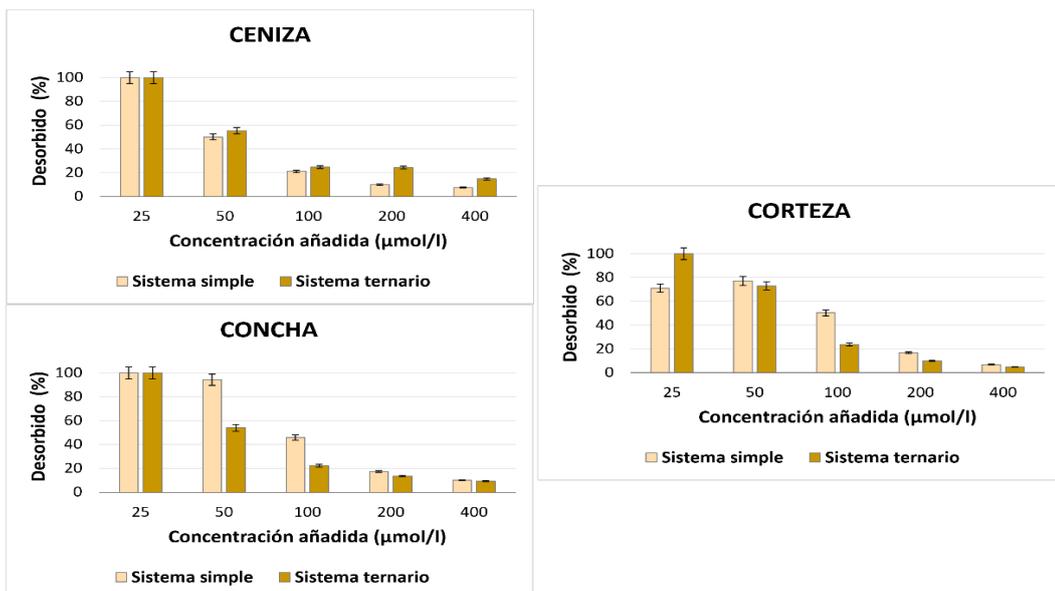


Figura 5. Porcentaje de desorción de ciprofloxacino en el sistema simple (amarillo claro) y ternario (amarillo oscuro) en función de la concentración añadida (µmol/l).

En la *Figura 6* se representa la desorción de trimetoprim. Tal y como se puede ver, la corteza presenta una desorción muy baja en todos los casos, siendo <10% en el sistema simple y <5 % para el ternario. El segundo bioadsorbente que menores tasas de desorción presenta es la ceniza, siendo mayor en el sistema simple (<40%) que en el ternario (en general <20%). En cuanto a la concha, las tasas de liberación de trimetoprim son altas, especialmente en el sistema simple donde alcanza porcentajes del 100% en la mayoría de las concentraciones añadidas; en el sistema ternario la desorción va disminuyendo claramente según aumenta la concentración de antibiótico añadido (del 100% al 20% para la dosis más alta y la más baja, respectivamente, al igual que lo indicado para amoxicilina y para ciprofloxacino en todos los bioadsorbentes. Estos resultados parecen indicar que la mayor adsorción obtenida en los sistemas ternarios producida por el efecto sinérgico al aumentar la concentración de los antibióticos, estaría asociada a zonas de alta energía que explican la menor desorción obtenida en esas condiciones.

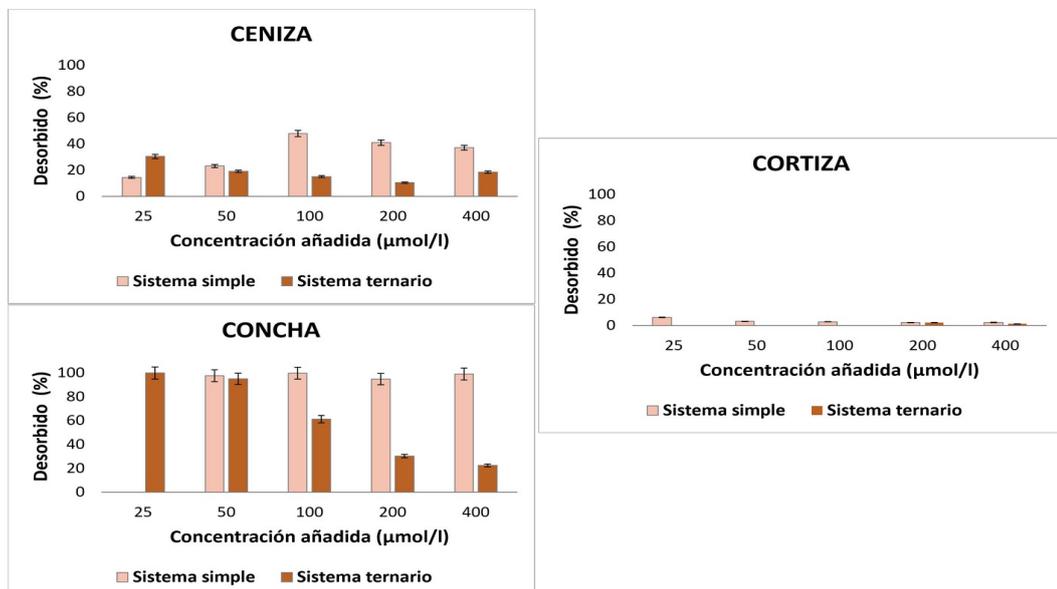


Figura 6. Porcentaje de desorción de trimetoprim en el sistema simple (naranja claro) y ternario (naranja oscuro) en función de la concentración añadida (µmol/l).

5. Discusión

Los resultados indican que el mejor adsorbente de la amoxicilina es la ceniza, sobre todo en el sistema simple (*Figura 1*). Esto se debe a que al pH de la ceniza (11,31) el antibiótico adquiere una elevada carga negativa ($pK_a3=9,63$) al desprotonarse sus grupos amino, carboxilo y fenol (PEZOTI et al., 2016) de forma que puede emplear el alto contenido en calcio que presenta la ceniza como puente catiónico para unirse a las cargas asociadas a los elevados contenidos de óxidos de Fe y Al, negativas también a estos altos pHs. En cuanto a la concha, aunque su pH es también alto (9,39), es ligeramente inferior al pK_a3 del antibiótico y, además, presenta menor contenido de no cristalinos de hierro y aluminio y de calcio cambiante que la ceniza, además, la concha no tiene un pH tan alcalino como la ceniza, lo que implica la existencia de menos cargas negativas en sus componentes. En cuanto a la corteza, la menor adsorción obtenida, principalmente respecto a la se puede deber a que presenta un pH muy ácido (3,99) y a ese pH los componentes

orgánicos y los minerales no cristalinos del bioadsorbente estarán cargados positivamente; además, a ese valor de pH la amoxicilina actuaría como un zwitterion, con grupos amino protonados y grupos carboxilo desprotonados, predominando posiblemente los primeros dada la acidez del medio, existiendo repulsiones electrostáticas que justificarían esta baja adsorción.

El ciprofloxacino (*Figura 2*), se adsorbe más por la corteza que por el resto de los materiales sobre todo en el sistema simple. Esto se debe a que la corteza está formada por una gran cantidad de grupos carboxilo e hidroxilo que pueden formar puentes de hidrógeno con los grupos carbonilo e hidroxilo del ciprofloxacino. Además, este antibiótico posee un anillo de benceno que puede actuar como aceptor de electrones, particularmente debido a la alta electronegatividad del flúor disponible que contiene en su estructura (MOVASAGHI et al., 2019), de forma que recibe los electrones donados por parte de los grupos hidroxilo de los componentes orgánicos de la corteza. Además, en las condiciones ácidas de la corteza (pH= 3,99), los H⁺ libres en el medio pueden contribuir a la formación de enlaces de hidrógeno entre la superficie del adsorbente y las moléculas de este antibiótico (PENG et al., 2015). En el caso de la ceniza y la concha, la adsorción en ambos sistemas también es importante. En la ceniza el mecanismo de adsorción más probable son los puentes catiónicos entre el calcio cambiante, al igual que en la amoxicilina, puesto que, al pH de la ceniza (11,31), el ciprofloxacino también actúa mayoritariamente como anión (pkas= 5,9 y 8,9) y la ceniza también estará cargada negativamente. Por último, en la concha los mecanismos de adsorción serán similares a los que existen en el caso de la ceniza. En el sistema ternario existe una relación de competencia por los sitios de adsorción de la concha y de la corteza puesto que la adsorción es menor que en el sistema simple. Este efecto antagónico del resto de antibióticos sobre el ciprofloxacino fue descrito por varios autores (MANJUNATH et al., 2020; AHMED y HAMEED, 2019). Contrariamente, la ceniza, se observa que el sistema ternario tiene mayor adsorción que el simple, de modo que se describe un modelo cooperativo de adsorción señalado por varios autores (RINGOT et al., 2007; FOO y HAMEED, 2010).

Con respecto al trimetoprim, el bioadsorbente más eficaz es la corteza para ambos sistemas (*Figura 3*). Su alta adsorción se debe a que la corteza posee un gran número de grupos carboxilo e hidroxilo que se unen a los grupos NH₂ en el anillo aromático heterocíclico del trimetoprim (LI y ZHANG, 2017). Además, en condiciones ácidas como las del presente caso, los H⁺ libres en el medio pueden contribuir a la formación de enlaces de hidrógeno entre la superficie del adsorbente y las moléculas de este antibiótico tal y como sucedía con el ciprofloxacino (PENG et al., 2015). A mayores, también puede haber interacciones del tipo π - π entre los anillos aromáticos del trimetoprim y de los grupos funcionales de la corteza, lo que favorecería la adsorción del fármaco (BERGES et al., 2021). En la ceniza, el trimetoprim se adsorbe más en el sistema ternario, lo que indica un efecto sinérgico de la amoxicilina y ciprofloxacino sobre el trimetoprim. Contrariamente, en la concha hay cierta competencia, al igual que en las concentraciones bajas en la corteza, por los sitios de adsorción de estos bioadsorbentes. Resultados similares los describen otros autores empleando carbón activado para la adsorción de trimetoprim en sistema competitivo (AHMED



y HAMEED, 2019). En general, se puede apreciar en los sistemas ternarios que el ciprofloxacino y el trimetoprim tienen un efecto sinérgico sobre la adsorción de amoxicilina en la corteza y la concha, mientras que en la ceniza tienen un efecto antagónico.

Respecto a la desorción de la amoxicilina (*Figura 4*), en la ceniza sólo hay desorción en el sistema ternario, especialmente con las dosis más bajas añadidas. Tal y como se comentó, la adsorción de amoxicilina en la ceniza disminuye en los sistemas competitivos, provocado por el efecto antagónico con los otros dos antibióticos, así, el ciprofloxacino y el trimetoprim ocuparían algunos espacios más estables del bioadsorbente, dejando los de menor energía para la amoxicilina. En la corteza (para el sistema ternario) y en la concha (para ambos sistemas), la desorción disminuye al aumentar la concentración añadida, lo que se puede deber a una energía de retención mayor al añadir concentraciones elevadas.

En cuanto a la desorción del ciprofloxacino (*Figura 5*), el comportamiento de los tres bioadsorbentes es parecido; dado que la desorción de nuevo también disminuye al aumentar la concentración añadida en ambos sistemas, también indicaría la ocupación de sitios más energéticos con el aumento del antibiótico añadido.

En relación con el trimetoprim, la corteza es el bioadsorbente que más lo retiene en ambos sistemas (*Figura 6*) lo cual indica fuertes atracciones electrostáticas entre ellos. Además, se pueden establecer interacciones del tipo π - π entre los anillos aromáticos de trimetoprim y los grupos funcionales de la corteza, como ya se comentó (BERGES et al., 2021). El segundo bioadsorbente con menos desorción es la ceniza, sobre todo en el sistema ternario, lo que probablemente se deba al incremento de la fuerza de retención por la adsorción cooperativa, que deriva en una menor liberación (RINGOT et al., 2007; FOO y HAMEED, 2010). La concha presenta altas desorciones de trimetoprim por lo que se puede decir que no es idóneo para la de este antibiótico.

Con estos resultados se podría aconsejar a la ceniza para la retención de amoxicilina, al tener altas adsorciones en ambos sistemas, siendo bajas las desorciones (sobre todo en el sistema simple). La corteza sería un bioadsorbente muy adecuado para el trimetoprim en ambos sistemas y para el ciprofloxacino, en este último caso para altas concentraciones de antibióticos. Finalmente, se observa que la amoxicilina ejerce un efecto sinérgico en la adsorción del trimetoprim y ciprofloxacino, mientras que estos influyen de forma antagónica sobre la primera

6. Conclusiones

- Los datos evidencian la utilidad de la ceniza para adsorber amoxicilina sin existir apenas desorción tanto a nivel individual como en el sistema ternario.
- La ceniza y la concha podrían ser utilizadas para adsorber ciprofloxacino en ambos sistemas, ya que adsorben importantes cantidades del fármaco y desorben muy poco pero sólo a altas concentraciones de los



- antibióticos.
- La corteza de pino retiene prácticamente la totalidad del ciprofloxacino y del trimetoprim añadido, tanto a nivel individual como en sistema competitivo, y desorbe muy poco trimetoprim, siendo un adsorbente idóneo para este antibiótico.
 - En conjunto, los resultados obtenidos en este estudio indican que la competencia entre distintos antibióticos es escasa, mientras que son frecuentes los efectos sinérgicos entre ellos, especialmente del ciprofloxacino y el trimetoprim sobre la amoxicilina.
 - Los residuos forestales tienen una elevada capacidad de adsorción de los tres antibióticos de modo individual y también cuando llegan al suelo conjuntamente, mientras que la concha de mejillón no tiene un efecto tan evidente.

7. Agradecimientos

Este trabajo fue financiado por la Agencia Estatal de Investigación de España [PID2021-122920OB-C21]. Cela-Dablanca, R. recibió una beca predoctoral del Campus Terra (Universidad de Santiago de Compostela).

8. Bibliografía

AHMED, M.J.; HAMEED, B.H.; 2019. Insights into the isotherm and kinetic models for the coadsorption of pharmaceuticals in the absence and presence of metal ions: A review. *J. Environ. Manage.* 252, 109617.

ANDREOZZI, R.; CANTERINO, M.; MAROTTA, R.; PAXEUS, N.; 2005. Antibiotic removal from wastewaters: The ozonation of amoxicillin. *J. Hazard Mater.* 243-250.

AZHAR, S.H.M.; ABDULLA, R., JAMBO, S.A.; MARBAWI, H.; GANSAU, J.A.; FAIK, A.A.M.; RODRIGUES, K.F.; 2017. Yeasts in sustainable bioethanol production: A review. *Biochem. Biophys. Rep.* 52-61.

BERGES, J.; MOLES, S.; ORMAD, M.P.; MOSTEO, R.; GÓMEZ, J.; 2021. Antibiotics removal from aquatic environments: adsorption of enrofloxacin, trimethoprim, sulfadiazine, and amoxicillin on vegetal powdered activated carbon. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 8442-8452.

BROWN, E.D.; WRIGHT, G.D.; 2016. Antibacterial drug discovery in the resistance era. *Nature*, 336-343.

CALVET, R.; 1989. Adsorption of organic chemicals in soils. *Environ. Health Perspect.* 145-177.

CHENG, D.; NGO, H.H.; GUO, W.; LIU, Y.; CHANG, S.W.; NGUYEN, D.D.; NGHIEM, L.D.; ZHOU, J.; NI, B.; 2018. Anaerobic membrane bioreactors for antibiotic wastewater treatment: Performance and membrane fouling issues. *Bioresour.*



Technol. 714-724.

CRISAFULLY, R.; MILLHOME, M.A.L.; CAVALCANTE, R.M.; SILVEIRA, E.R.; DE KEUKELEIRE, D.; NASCIMENTO, R.F.; 2008. Removal of some polycyclic aromatic hydrocarbons from petrochemical wastewater using low-cost adsorbents of natural origin. *Bioresour. Technol.* 4515-4519.

CUKIERMAN, A.L.; NUNELL, G.V.; BONELLI, P.R.; 2019. Removal of emerging pollutants from water through adsorption onto carbon-based materials. *EMNC* 159-213.

DE OLIVEIRA, T.; FERNANDEZ, E.; FOUGÈRE, L.; DESTANDAU, E.; BOUSSAFIR, M.; SOHMIYA, M.; SUGAHARA, Y.; GUÉGAN, R.; 2018. Competitive association of antibiotics with a clay mineral and organoclay derivatives as a control of their lifetimes in the environment. *ACS Omega*, 15332-15342.

DIAS, I.; SOUZA, B.; PEREIRA, J.; MOREIRA, F.; DEZOTTI, M.; BOAVENTURA, R.; VILAR, V.; 2014. Enhancement of the photo-Fenton reaction at near neutral pH through the use of ferrioxalate complexes: A case study on trimethoprim and sulfamethoxazole antibiotics removal from aqueous solutions. *Chem. Eng. J.* 302-313.

DÍAZ-CRUZ, M. S.; BARCELÓ, D.; 2007. Analysis of antibiotics in aqueous samples. *Compr. Anal. Chem.* 61-93.

DING, H.; WU, Y.; ZOU, B.; LOU, Q.; ZHANG, W.; ZHONG, J.; LU, L.; DAI, G.; 2016. Simultaneous removal and degradation characteristics of sulfonamide, tetracycline, and quinolone antibiotics by laccase-mediated oxidation coupled with soil adsorption. *J. Hazard Mater.* 307-350.

DU, L.; LIU, W.; 2012. Occurrence, fate, and ecotoxicity of antibiotics in agroecosystems. A review. *Agron. Sustainable Dev.* 309-327.

DUAN, H.; LI, X.; MEI, A.; LI, P.; LIU, Y.; LI, X.; LI, W.; WANG, C.; XIE, S.; 2021. The diagnostic value of metagenomic next-generation sequencing in infectious diseases. *BMC Infect. Dis.* 62.

ECDC (European Centre for Disease Prevention and Control); 2022. Antimicrobial consumption in the EU/EEA (ESAC-Net).

ETEBU, E.; ARIKEKPAR, I.; 2016. Antibiotics: Classification and mechanisms of action with emphasis on molecular perspectives. *Int. J. App. Microbiol. Biotechnol. Res.* 90-101.



FISCHER, A.; LAAK, T.; BRONDERS, J.; DESMET, N.; CHRISTOFFELS, E.; VAN WEZWL, A.; VAN DER HOEK, J.P.; 2017. Decision support for water quality management of contaminants of emerging concern. *J. Environ. Manage.* 360-372.

FOO, K.Y.; HAMEED, B.H.; 2010. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chem. Eng. J.* 2-10.

GENÇ, N.; CAN DOĞAN, E.; YURTSEVER, M.; 2013. Bentonite for ciprofloxacin removal from aqueous solution. *Water. Sci. Technol.* 848-855.

GOGOI, A.; MAZUMDER, P.; TYAGI, V.; CHAMINDA, T.; KYOUNGJIN AN, A.; KUMAR, M.; 2018. Occurrence and fate of emerging contaminants in water environment: A review. *Groundwater Sustainable Dev.* 169-180.

GUITIÁN OJEA, E.; CARBALLAS, T.; 1976. Técnicas de análisis de suelos. Ed. Pico Sacro. 288 Santiago de Compostela.

IANNACONE, J.; ALVARIÑO, L.; 2009. Evaluación del riesgo acuático de siete productos farmacéuticos sobre *Daphnia magna*. *Ecol. Apl.*, 71-80.

KAMPRATH, E. J.; 1970. Exchangeable aluminum as a criterion for liming leached mineral soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 252-254.

KIDAK, R; DOĞAN, Ş.; 2018. Medium-high frequency ultrasound and ozone based advanced oxidation for amoxicillin removal in water. *Ultrason Sonochem.* 131-139.

KÜMMERER, K.; 2004. Resistance in the environment. *J. Antimicrob. Chemother.* 311-320.

KÜMMERER, K.; 2009. Antibiotics in the aquatic environment. A review. Part I. *Chemosphere.* 417-434.

KUPPUSAMY, S.; KAKARLA, D.; VENKATESWARLU, K.; MEGHARAJ, M.; YOON, Y.E.; LEE, Y.B.; 2018. Veterinary antibiotics (VAs) contamination as a global agro-ecological issue: A critical view. *Agric. Ecosyst. Environ.* 47-59.

LI, J.,; ZHANG, H.; 2017. Factors influencing adsorption and desorption of trimethoprim on marine sediments: mechanisms and kinetics. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 21929-21937.

MANJUNATH, S. V.; BAGHEL, R. S.; KUMAR, M.; 2020. Antagonistic and synergistic analysis of antibiotic adsorption on *Prosopis juliflora* activated carbon in multicomponent systems. *Chem. Eng. J.* 122713.



MOHAMMED, A. A.; AL-MUSAWI, T. J.; KAREEM, S. L.; ZARRABI, M.; AL-MA'ABREH, A. M.; 2020. Simultaneous adsorption of tetracycline, amoxicillin, and ciprofloxacin by pistachio shell powder coated with zinc oxide nanoparticles. *Arabian J. Chem.* 4629-4643.

MOVASAGHI, Z.; YAN, B.; NIU, C.; 2019. Adsorption of ciprofloxacin from water by pretreated oat hulls: Equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies. *Ind. Crops Prod.* 237-250.

PEECH, M.; 1947. Methods of soil analysis for soil-fertility investigations. US Department of Agriculture.

PENG, X.; HU, F.; LAM, F. L.; WANG, Y.; LIU, Z.; DAI, H.; 2015. Adsorption behavior and mechanisms of ciprofloxacin from aqueous solution by ordered mesoporous carbon and bamboo-based carbon. *J. Colloid. Interface Sci.* 349-360.

PEZOTI, O.; CAZETTA, A.L.; BEDIN, K.C.; SOUZA, L.S.; MARTÍNS, A.C.; SILVA, T.L.; SANTOS JUNIOR, O.O.; VISENTAINER, J.V.; ALMEIDA, V.C.; 2016. NaOH-activated carbon of high surface area produced from guava seeds as a high-efficiency adsorbent for amoxicillin removal: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies. *Chem. Eng. J.* 778-788.

PIKKEMAAT, M.G.; YASSIN, H.; VAN-DER-FELS-KLERX, H.J.; BERENDSEN, B.J.A.; 2016. Antibiotic Residues and Resistance in the Environment. RIKILT report 2016.009. RIKILT Wageningen UR, Wageningen, Netherlands.

RICHARDSON, S. D.; KIMURA, S. Y.; 2017. Emerging environmental contaminants: Challenges facing our next generation and potential engineering solutions. *Environ. Technol. Innovation.* 40-56.

RINGOT, D.; LERZY, B.; CHAPLAIN, K.; BONHOURE, J. P.; AUCLAIR, E.; LARONDELLE, Y.; 2007. In vitro biosorption of ochratoxin A on the yeast industry by-products: Comparison of isotherm models. *Bioresour. Technol.* 1812-1821.

ZHANG, X.; ZHAO, H.; DU, J.; QU, Y.; SHEN, C.; TAN, F.; QUAN, X.; 2017. Occurrence, removal, and risk assessment of antibiotics in 12 wastewater treatment plants from Dalian, China. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* 16478-16487.

ZHAO, Z.; NIE, T.; YANG, Z.; ZHOU, W.; 2018. The role of soil components in the sorption of tetracycline and heavy metals in soils. *RSC.* 32178-32187.