Biochar procedente de residuos agrícolas: en busca de materiales alternativos de bajo coste para la eliminación de antibióticos en agua.

*S. Moles, N. Miguel, M.P. Ormad, M.C. Hidalgo, F. Romero, **Rosa Mosteo***
Instituto de Ciencias Ambientales de Aragón. Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente.
Grupo Agua y Salud Ambiental. Universidad de Zaragoza
Instituto de Ciencias Materiales de Sevilla. Centro Mixto SCIC-Universidad de Sevilla.
Grupo Fotocatálisis Heterogénea: Aplicaciones

agua y salud ambiental
Universidad Zaragoza

OBJETIVO

Investigar en la aplicación de diferentes materiales para la eliminación de **antibióticos** mediante:

- **Procesos de adsorción**, basados en biochar obtenido de la gasificación de residuos agrícolas con activación física mediante CO_2

ICB INSTITUTO DE CARBOQUIMICA

- **Procesos de oxidación avanzada** basados en catalizadores soportados en biocarbón procedente de la pirolisis de residuos agrícolas

.us-csic.es
INSTITUTO DE CIENCIA DE MATERIALES DE SEVILLA

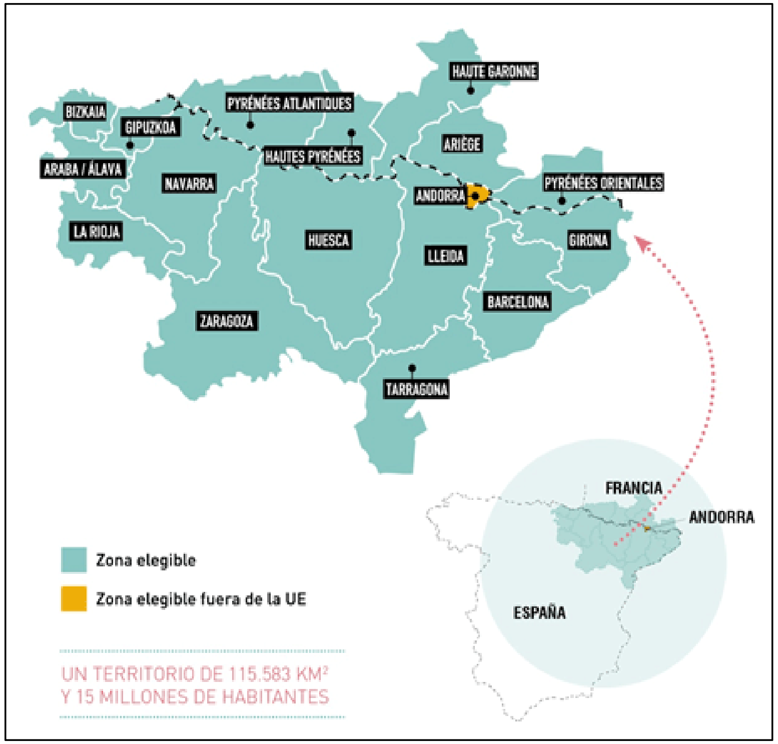
agua y salud ambiental
Universidad Zaragoza

ANTECEDENTES

Tesis doctoral Universidad de Zaragoza (S. Moles, 2021)

Antibióticos de uso ganadero

ÁMBITO: TERRITORIO POCTEFA



- ✓ Diseño de red de muestreo
- ✓ Análisis de antibióticos en distintas masas de agua (superficiales, residuales urbanas e industriales)

- ✓ Tratamiento de efluentes reales procedentes de EDARs y de mataderos

Planta a escala piloto de fotocatálisis y adsorción con Carbón activo comercial

ANTECEDENTES

Tesis doctoral Universidad de Zaragoza (S. Moles, 2021)

OUT bioTICs

POCTEFA

water

MDPI

Article

Long-Term Study of Antibiotic Presence in Ebro River Basin (Spain): Identification of the Emission Sources

Samuel Moles [1,*], Sebastiano Gozzo [1], María P. Ormad [2], Rosa Mosteo [2], Jairo Gómez [3], Francisco Laborda [4] and Joanna Szpunar [1]

1. Institute of Analytical Sciences and Physico-Chemistry for Environment and Materials (IPREM), Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS), CEDEX 9, 64053 Pau, France; sebastiano.gozzo@univ-pau.fr (S.G.); joanna.szpunar@univ-pau.fr (J.S.)
2. Water and Environmental Health Research Group, c/María de Luna 3, 50018 Zaragoza, Spain; mpormad@unizar.es (M.P.O.); mosteo@unizar.es (R.M.)
3. Navarra de Infraestructuras Locales SA, av. Barañain 22, 31008 Pamplona, Spain; jgomez@nilsa.com
4. Analytical Spectroscopy and Sensors Group, Science Faculty, Environmental Science Institute, University of Zaragoza, 50009 Zaragoza, Spain; flaborda@unizar.es

* Correspondence: smoles@unizar.es

Abstract: Water monitoring is key to determining the presence of potentially hazardous substances related to urban activities and intensive farming. This research aimed to perform a long-term (four years) quantitative monitoring of selected antibiotics (azithromycin, enrofloxacin, trimethoprim and sulfadiazine) both in rivers and wastewaters belonging to the Ebro River basin (North of Spain). The target antibiotics were chosen on the basis of a preliminary multispecies screening. The analysis of the antibiotics was carried out by LC-MS/MS on wastewater-treatment plant (WWTP) effluent, effluents of a slaughterhouse and hospital, rivers downstream and upstream of these WWTPs, and rivers close to extensive farming areas. The ANOVA test was performed to study the significant differences between the points exposed to concrete emission sources and antibiotic concentration. The monitoring, carried out from 2018 to 2020, has been essential to illustrating the presence of the most abundant antibiotics that were detected in the Ebro River basin. Enrofloxacin has appeared in river waters in significant concentrations, especially near intensive farming, meanwhile azithromycin has been frequently detected in wastewaters.

Keywords: antibiotics; wastewater-treatment plants; Ebro River basin; hospital effluent; slaughterhouse effluent

check for updates

Citation: Moles, S.; Gozzo, S.; Ormad, M.P.; Mosteo, R.; Gómez, J.; Laborda, F.; Szpunar, J. Long-Term Study of Antibiotic Presence in Ebro River Basin (Spain): Identification of the Emission Sources. *Water* **2022**, *14*, 1033. https://doi.org/10.3390/w14071033

Academic Editor: Chengyun Zhou

water

MDPI

Article

Screening for Antibiotics and Their Degradation Products in Surface and Wastewaters of the POCTEFA Territory by Solid-Phase Extraction-UPLC-Electrospray MS/MS

Sebastiano Gozzo [1], Samuel Moles [2,*], Katarzyna Kińska [1], María P. Ormad [2], Rosa Mosteo [2], Jairo Gómez [3], Francisco Laborda [4] and Joanna Szpunar [1]

1. Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS), Institute of Analytical and Physical Chemistry for the Environment and Materials (IPREM), UMR 5254, Université de Pau et des Pays de l'Adour, E2S, Hélioparc, 2, av. Pr. Angot, 64053 Pau, France
2. Water and Environmental Health Research Group, Institute of Environmental Sciences (IUCA), University of Zaragoza, Pedro Cerbuna 12, 50009 Zaragoza, Spain
3. Navarra de Infraestructuras Locales SA, av. Barañain 22, 31008 Pamplona, Spain
4. Group of Analytical Spectroscopy and Sensors (GEAS), Institute of Environmental Sciences (IUCA), University of Zaragoza, Pedro Cerbuna 12, 50009 Zaragoza, Spain

* Correspondence: smoles@unizar.es

Abstract: A method based on UPLC-MS/MS (ultraperformance liquid chromatography—tandem mass spectrometry) was optimized for the analysis of a broad set of antibiotics and their metabolites in surface and wastewaters after their preconcentration by solid-phase extraction (SPE). The method was applied to the monitoring of the river basin of the POCTEFA (Interregional Programme Spain-France-Andorra) territory (Spain and France) in frame of a sampling campaign (2020–2021) including 40 sampling points, 28 of them corresponding to surface waters and 12 to wastewaters. In total, 21 antibiotics belonging to different families, i.e., ciprofloxacin, sulfamethoxazole, trimethoprim, azithromycin, and their metabolites were detected. A higher overall antibiotic contamination was observed in the Spanish part of the POCTEFA territory. Several metabolites of the target antibiotics, some of them supposed to be more toxic than their parent compounds, were identified in the entire sampling network. Fluoroquinolones and sulfamethoxazole, as well as their metabolites, presented the highest detection frequency both in wastewaters and surface waters, and, consequently, should be considered as target compounds in the monitoring of the water resources of the POCTEFA territory.

Keywords: antibiotics; solid phase extraction; LC-MS; metabolites; surface water; wastewater; POCTEFA

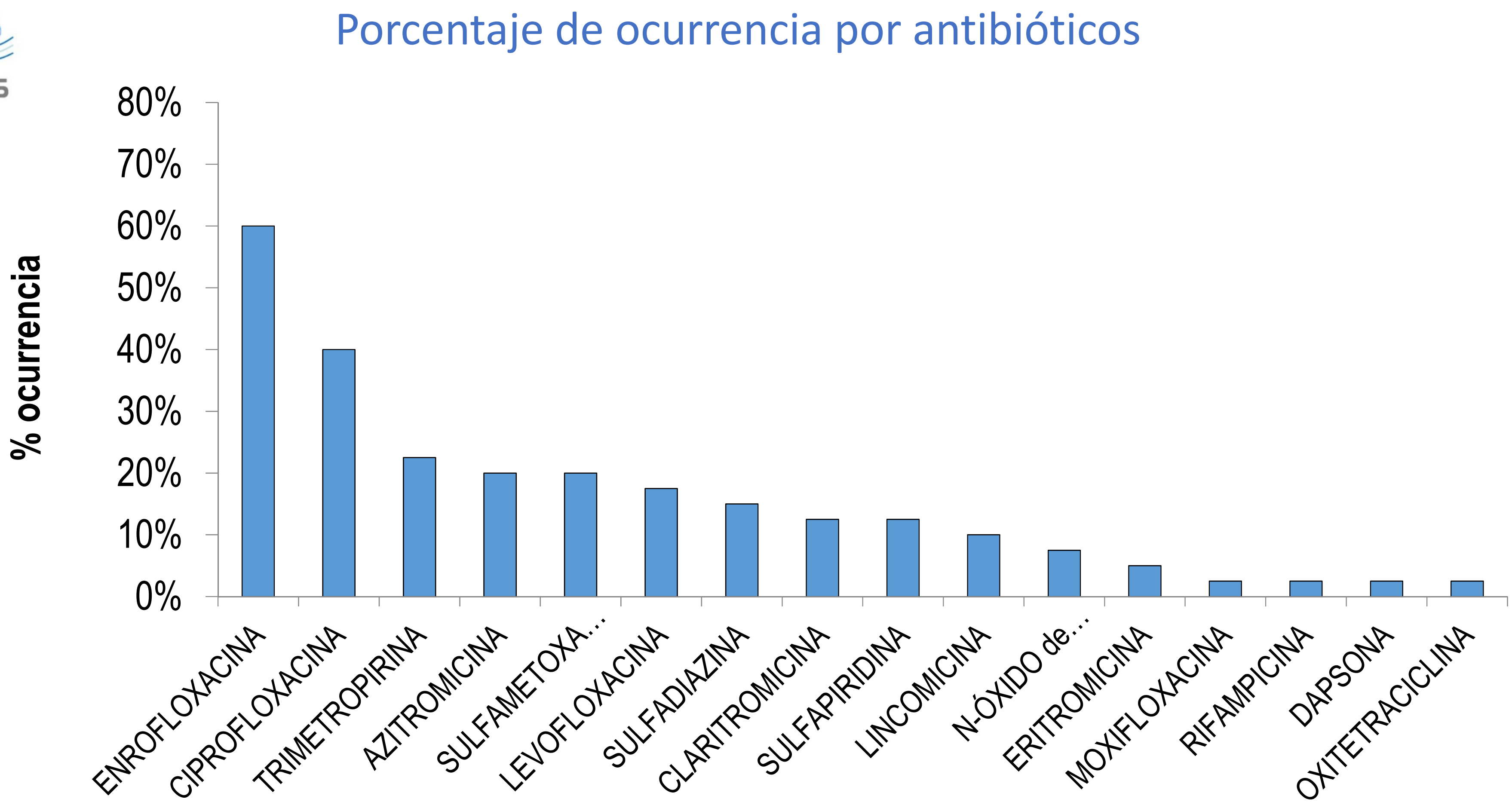
check for updates

Citation: Gozzo, S.; Moles, S.; Kińska, K.; Ormad, M.P.; Mosteo, R.; Gómez, J.; Laborda, F.; Szpunar, J. Screening for Antibiotics and Their Degradation Products in Surface and Wastewaters of the POCTEFA Territory by Solid-Phase Extraction-UPLC-Electrospray MS/MS. *Water* **2023**, *15*, 14.

agua y salud ambiental

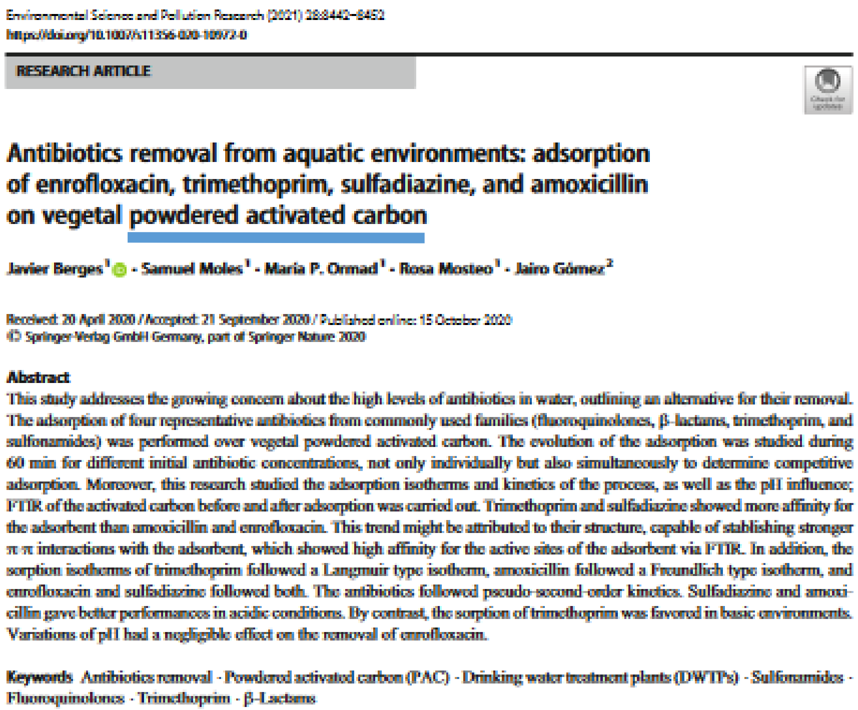
Universidad Zaragoza

Tesis doctoral Universidad de Zaragoza (S. Moles, 2021)



ANTECEDENTES

Tesis doctoral Universidad de Zaragoza (S. Moles, 2021)



Environmental Science and Pollution Research (2021) 28:8442–8452
https://doi.org/10.1007/s11356-020-10972-0

RESEARCH ARTICLE

Antibiotics removal from aquatic environments: adsorption of enrofloxacin, trimethoprim, sulfadiazine, and amoxicillin on vegetal powdered activated carbon

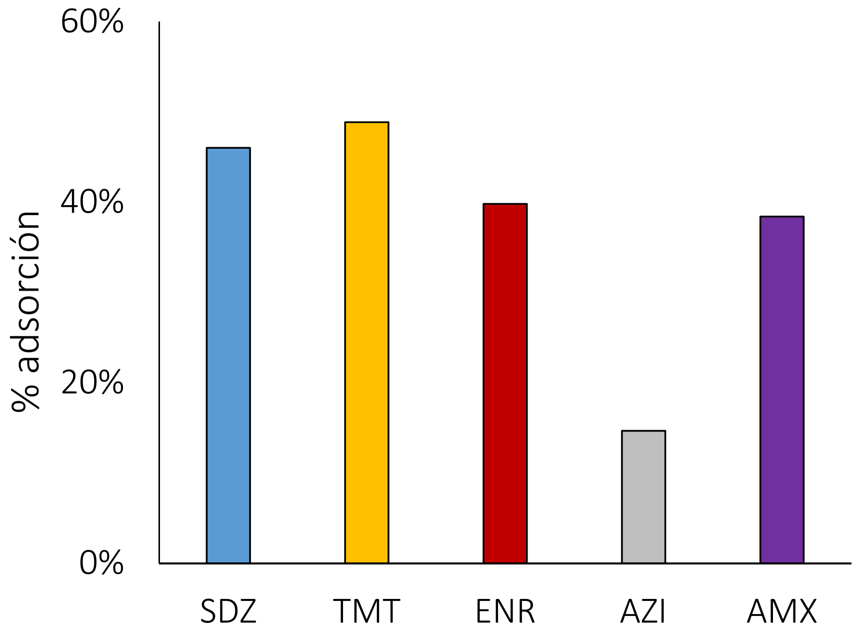
Javier Berges[1] · Samuel Moles[1] · María P. Ormad[1] · Rosa Mosteo[1] · Jairo Gómez[2]

Received: 20 April 2020 / Accepted: 21 September 2020 / Published online: 15 October 2020
© Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature 2020

Abstract
This study addresses the growing concern about the high levels of antibiotics in water, outlining an alternative for their removal. The adsorption of four representative antibiotics from commonly used families (fluoroquinolones, β-lactams, trimethoprim, and sulfonamides) was performed over vegetal powdered activated carbon. The evolution of the adsorption was studied during 60 min for different initial antibiotic concentrations, not only individually but also simultaneously to determine competitive adsorption. Moreover, this research studied the adsorption isotherms and kinetics of the process, as well as the pH influence; FTIR of the activated carbon before and after adsorption was carried out. Trimethoprim and sulfadiazine showed more affinity for the adsorbent than amoxicillin and enrofloxacin. This trend might be attributed to their structure, capable of stablishing stronger π-π interactions with the adsorbent, which showed high affinity for the active sites of the adsorbent via FTIR. In addition, the sorption isotherms of trimethoprim followed a Langmuir type isotherm, amoxicillin followed a Freundlich type isotherm, and enrofloxacin and sulfadiazine followed both. The antibiotics followed pseudo-second-order kinetics. Sulfadiazine and amoxicillin gave better performances in acidic conditions. By contrast, the sorption of trimethoprim was favored in basic environments. Variations of pH had a negligible effect on the removal of enrofloxacin.

Keywords Antibiotics removal · Powdered activated carbon (PAC) · Drinking water treatment plants (DWTPs) · Sulfonamides · Fluoroquinolones · Trimethoprim · β-Lactams

NILSA



(C_0 = 1 mg/l, adsorción competitiva, efluente de depuradora, dosis de PAC= 100 mg/l, t= 30 min, T= 12ºC)

- ✓ Al menos no pierde capacidad de adsorción durante 7 ciclos de tratamiento

Sulfadiazina (SDZ) Enrofloxacina (ENR)
Trimetropina (TMT) Azitromicina (AZI)
Amoxicilina (AMX)

agua y salud ambiental
Universidad Zaragoza

Tesis doctoral Universidad de Zaragoza (M.E. Peñafiel, 2021)

Valorización de residuos agroindustriales como adsorbentes para la remoción de fármacos de uso común de aguas contaminadas

UNIVERSIDAD DE CUENCA

1. Preparación adsorbente

Bagazo

Zuro

Lavado

Secado al sol

Molienda

Tamizado

Bagazo
2.55 m^2/g

Zuro
1.22 m^2/g

2. Fármacos seleccionados

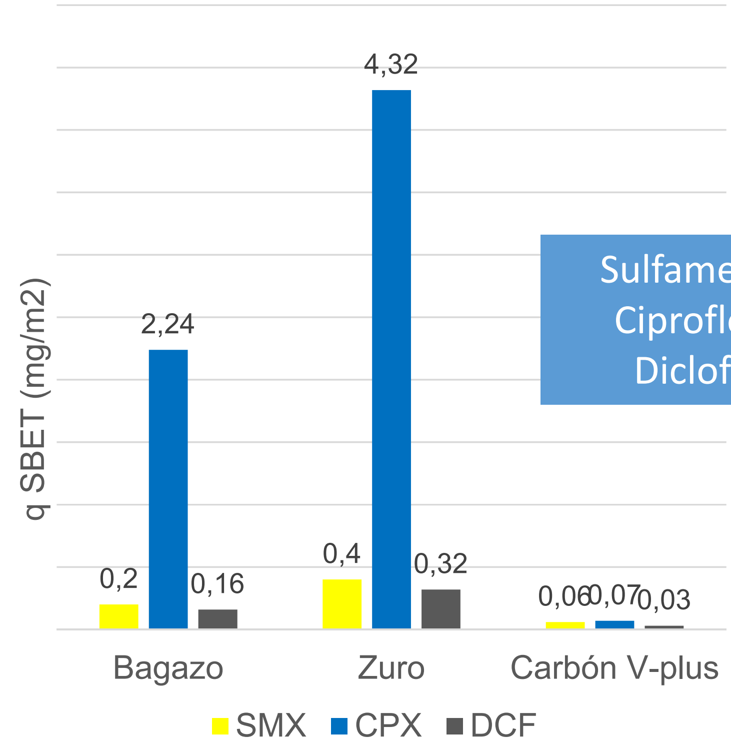
- CIPROFLOXACINA (antibiótico)
- SULFAMETOXAZOL (antibiótico)
- DICLOFENACO (antiinflamatorio)

Tesis doctoral Universidad de Zaragoza (M.E. Peñafiel, 2021)

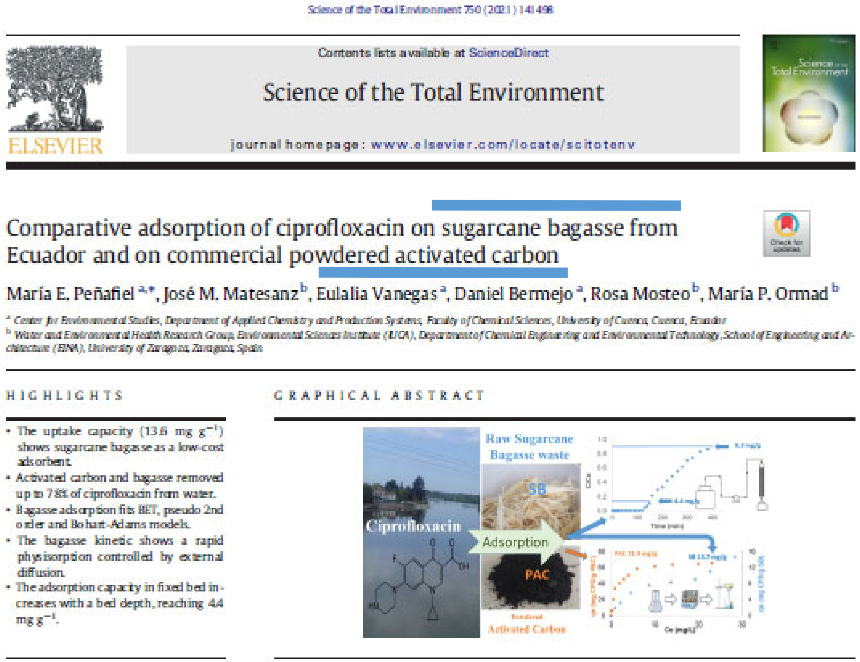
Valorización de residuos agroindustriales como adsorbentes para la remoción de fármacos de uso común de aguas contaminadas

Universidad de Cuenca

3. Capacidad de adsorción de los materiales



Sulfametoxazol (SMX)
Ciprofloxacina (CPX)
Diclofenaco (DCF)



Science of the Total Environment 750 (2021) 141498

Contents lists available at ScienceDirect

Science of the Total Environment

journal homepage: www.elsevier.com/locate/scitotenv

Comparative adsorption of ciprofloxacin on sugarcane bagasse from Ecuador and on commercial powdered activated carbon

María E. Peñafiel [a,*], José M. Matesanz [b], Eulalia Vanegas [a], Daniel Bermejo [a], Rosa Mosteo [b], María P. Ormad [b]

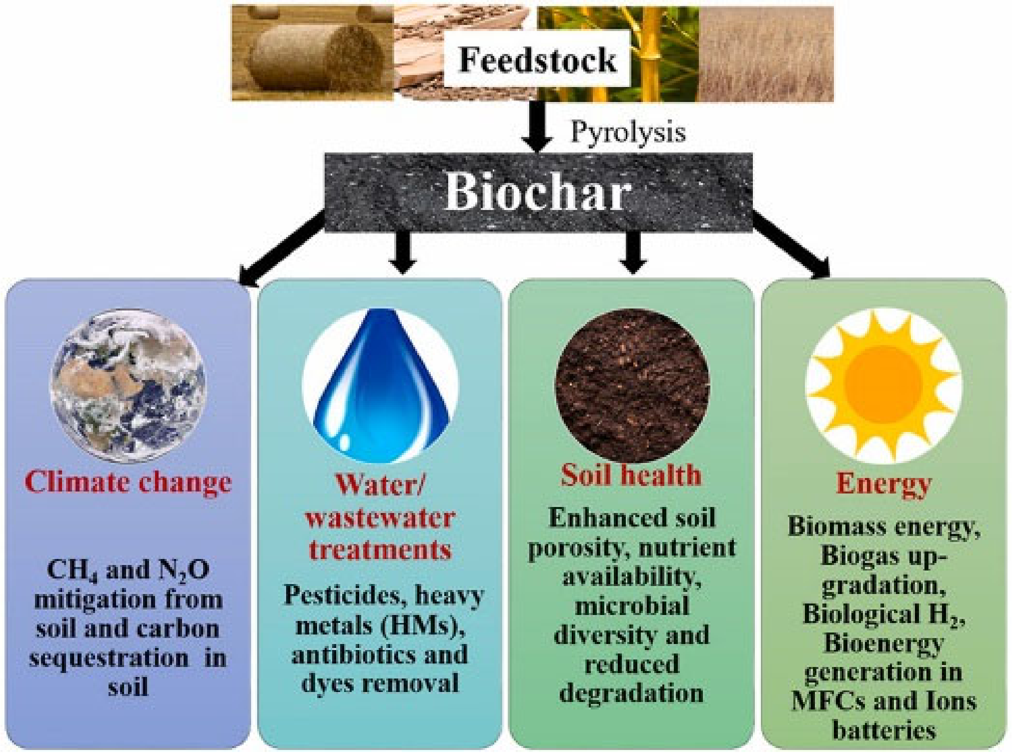
[a] Center for Environmental Studies, Department of Applied Chemistry and Production Systems, Faculty of Chemical Sciences, University of Cuenca, Cuenca, Ecuador
[b] Water and Environmental Health Research Group, Environmental Sciences Institute (IUCA), Department of Chemical Engineering and Environmental Technology, School of Engineering and Architecture (EINA), University of Zaragoza, Zaragoza, Spain

HIGHLIGHTS

- The uptake capacity (13.6 mg g^{-1}) shows sugarcane bagasse as a low-cost adsorbent.
- Activated carbon and bagasse removed up to 78% of ciprofloxacin from water.
- Bagasse adsorption fits BET, pseudo 2nd order and Bohart-Adams models.
- The bagasse kinetic shows a rapid physisorption controlled by external diffusion.
- The adsorption capacity in fixed bed increases with a bed depth, reaching 4.4 mg g^{-1}.

GRAPHICAL ABSTRACT

Procesos de adsorción, basados en biochar obtenido de la gasificación de residuos agrícolas con activación física mediante CO_2



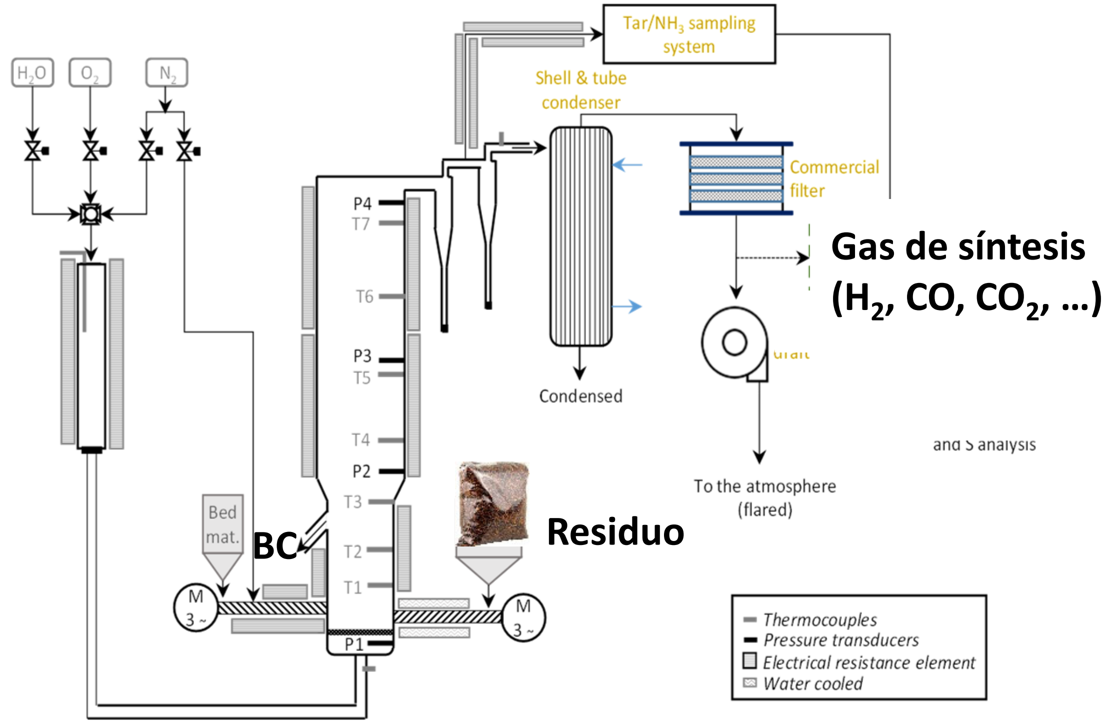
Sandeep K. et al. (2021) "Biochar for environmental sustainability in the energy-water-agroecosystem nexus"

agua y salud ambiental
Universidad Zaragoza

1. Obtención del biochar a partir de residuo de granilla de uva

Granilla de uva

Diagrama de la planta de gasificación:



Lecho fluidizado

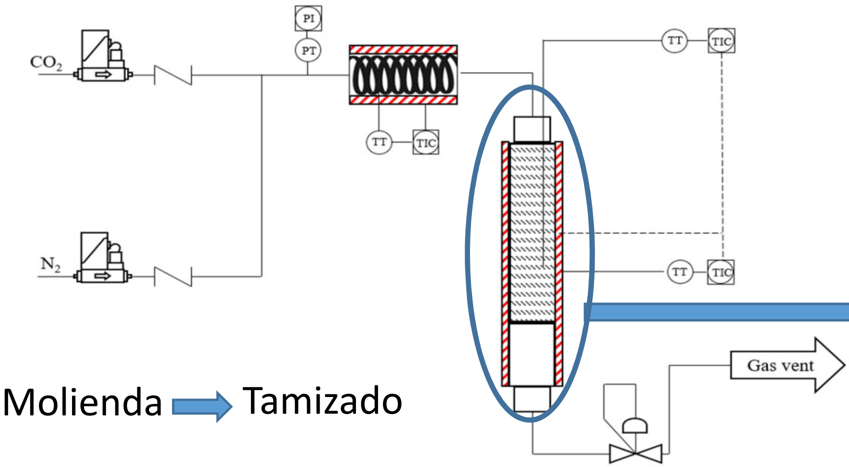
Entrada: residuo agrícola
Salidas: Gas de síntesis y biochar

INSTITUTO DE CARBOQUIMICA

agua y salud ambiental
Universidad Zaragoza

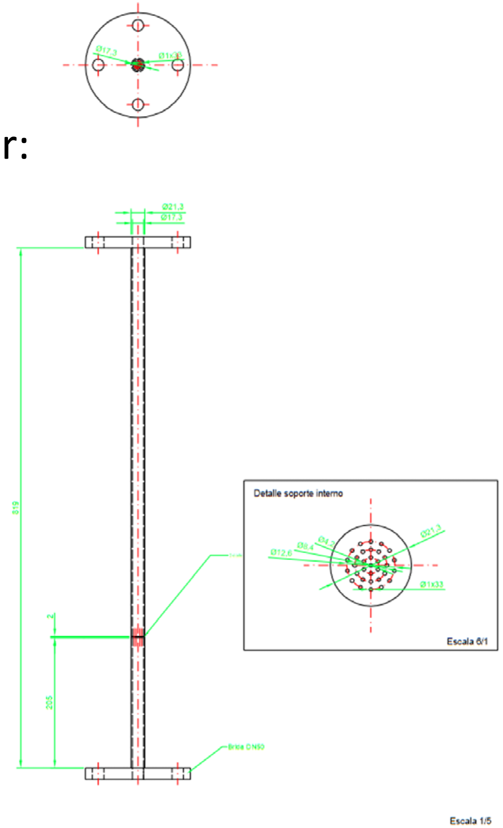
2. Activación del biochar con CO_2

Diagrama de la planta de activación física del biochar:



Molienda → Tamizado

Lecho fijo



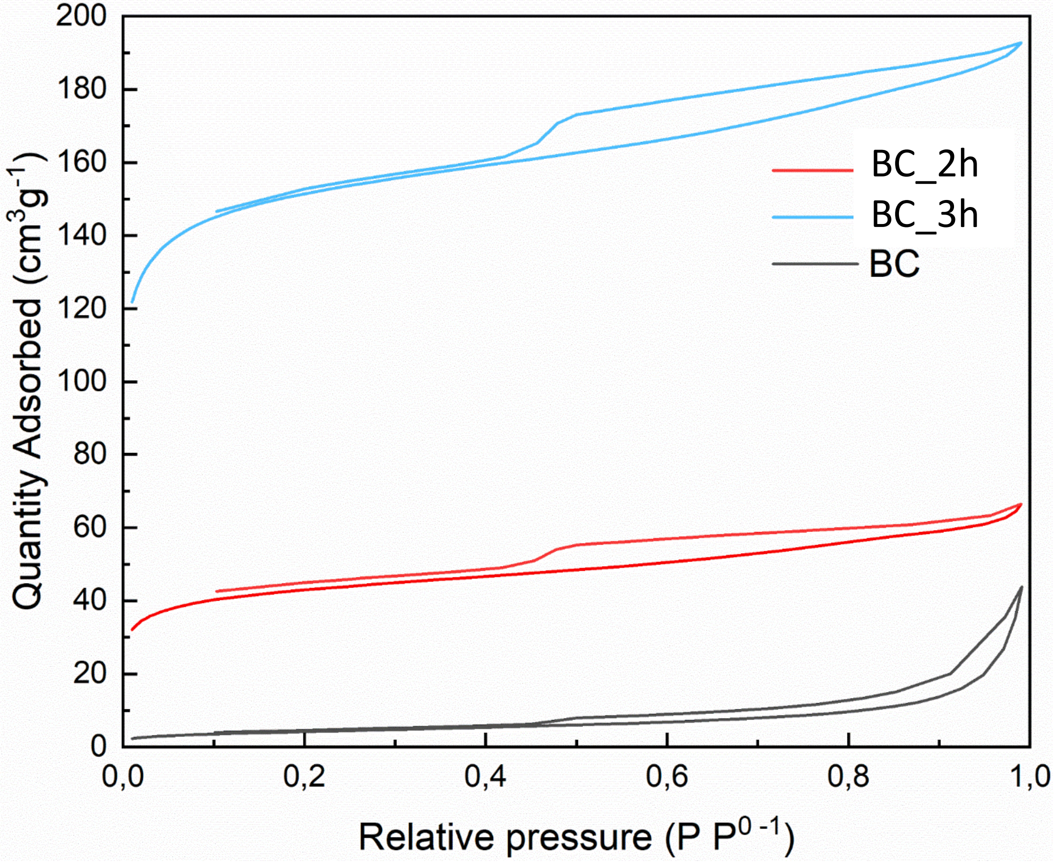
Diseño en el marco de la investigación

INSTITUTO DE CARBOQUIMICA

agua y salud ambiental
Universidad Zaragoza

2. Activación del biochar con CO_2

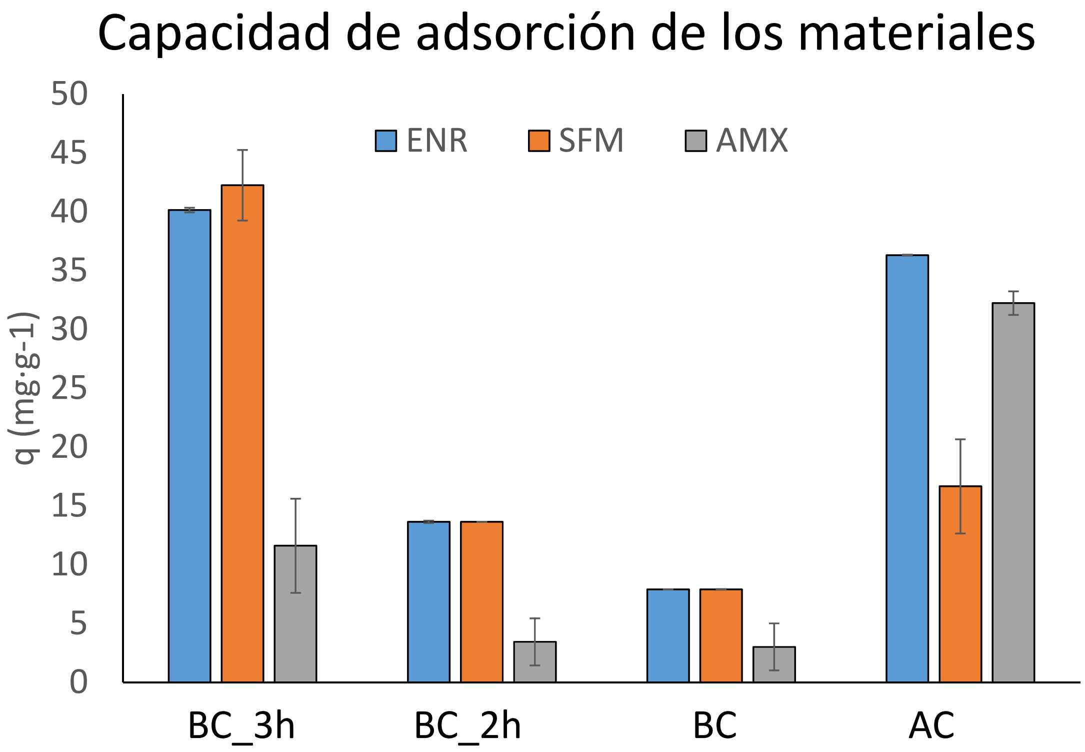
Material/Unidades	BET N_2	V_t	V_{mic}	V_{mes}
	$cm^2 \cdot g^{-1}$	$cm^3 \cdot g^{-1}$	$cm^3 \cdot g^{-1}$	$cm^3 \cdot g^{-1}$
Biochar_3h activación (BC_3h)	585	0,3	0,17	0,07
Biochar_2h activación (BC_2h)	162	0,1	0,04	0,04
Biochar	14	0,1	0	0,05
Carbón activo comercial (AC)	646	0,35	0,10	0,06



INSTITUTO DE CARBOQUIMICA

agua y salud ambiental Universidad Zaragoza

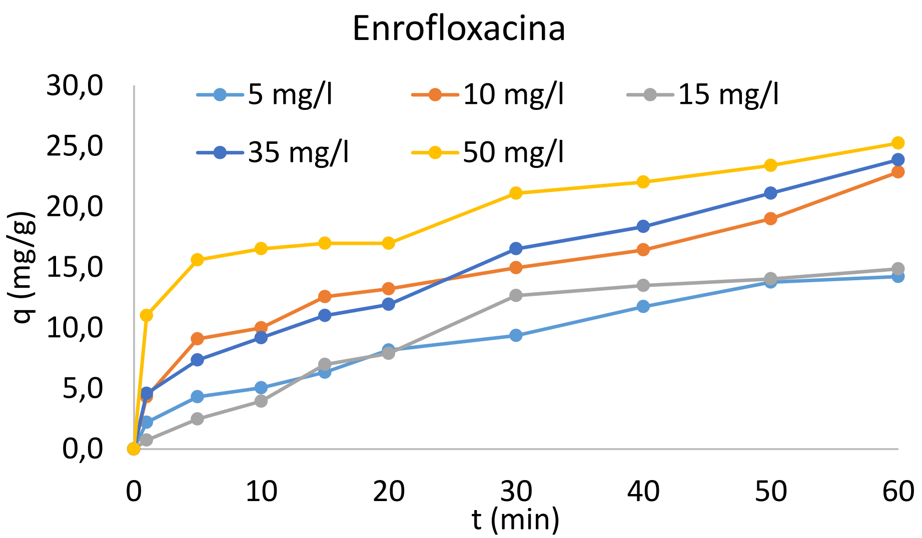
3. Adsorción de antibióticos seleccionados en OUT bioTICs



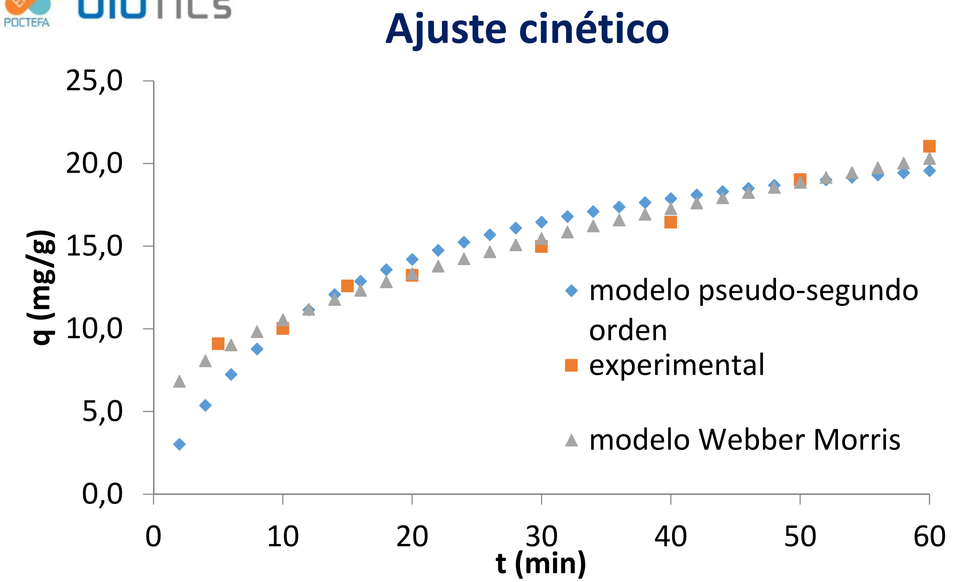
Enrofloxacina (ENR)
Sulfametoxazol (SFM)
Amoxicilina (AMX)

(C_0 = 15 mg/l, agua ultrapura , dosis de adsorbente= 100 mg/l, t= 30 min; Tª=20 ºC)

3. Adsorción en **BC_3h** de antibióticos seleccionados en



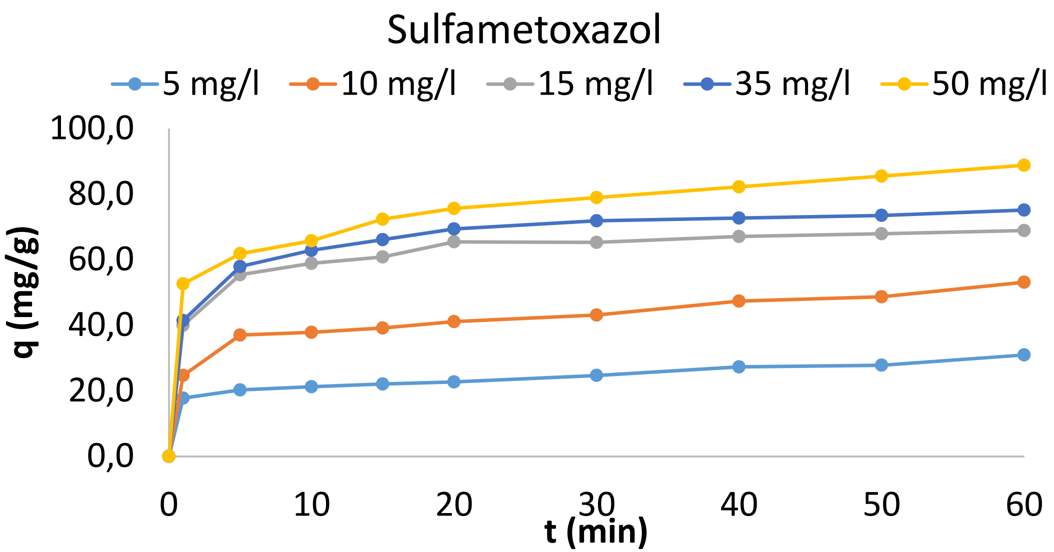
(C_0 = 5-50 mg/l, agua ultrapura , dosis de BC_3h= 100 mg/l, t= 60 min, T= 20ºC)



Modelo de Webber-Morris: etapa limitante es la difusión intraparticular

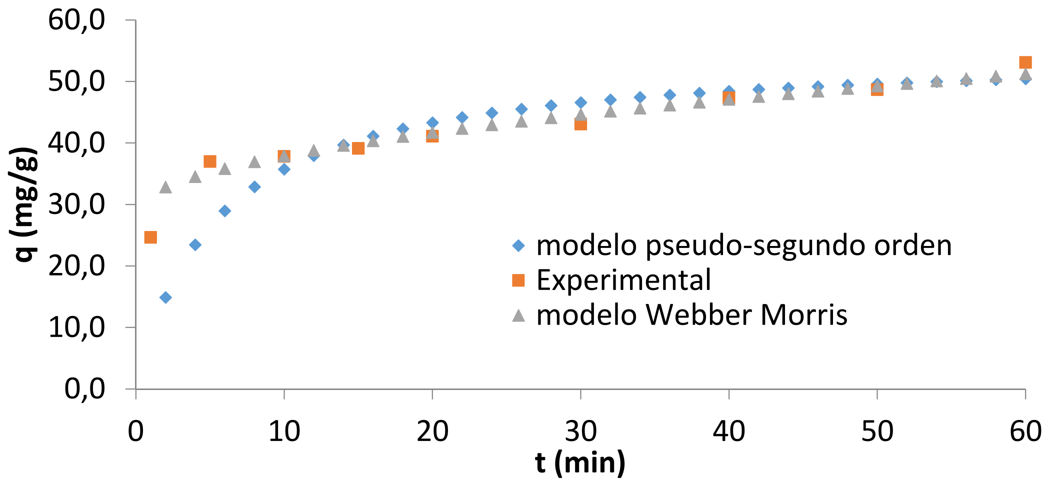
Modelo	Webber-Morris	Pseudo-segundo orden
Coef. Ajuste R^2	0,97	0,93

3. Adsorción en **BC_3h** de antibióticos seleccionados en



(C_0 = 5-50 mg/l, agua ultrapura , dosis de BC_3 h= 100 mg/l, t= 60 min, T= 20ºC)

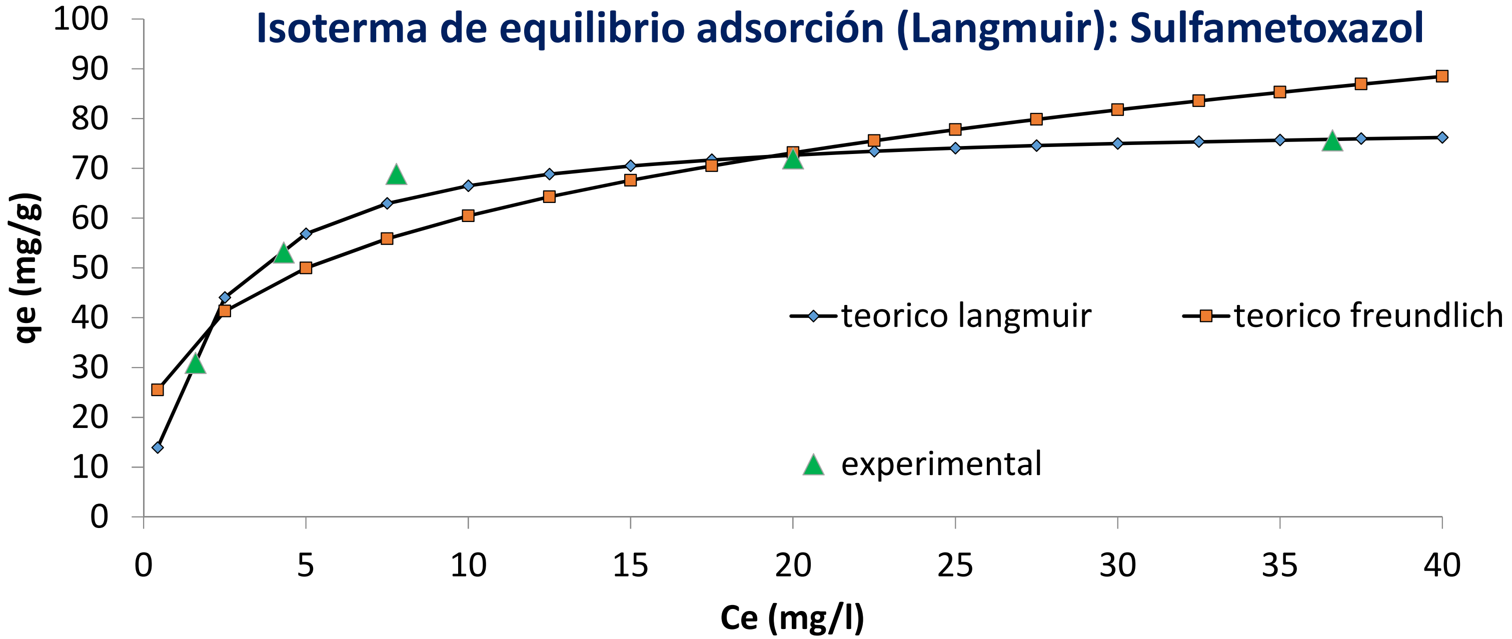
Ajuste cinético



Modelo de Webber-Morris: etapa limitante es la difusión intraparticular

Modelo	Webber-Morris	Pseudo-segundo orden
Coef. Ajuste R^2	0,98	0,92

3. Adsorción en **BC_3h** de antibióticos seleccionados en OUT bioTICs



(C_0 = 5-50 mg/l, agua ultrapura, dosis de BC_3h= 100 mg/l, t= 240 min, T= 20ºC)

Experimentación en desarrollo....efecto matriz, concentraciones reales, uso como fotocatalizadores

MARCO DE LA INVESTIGACIÓN: DESARROLLO DE MATERIALES HETEROESTRUCTURADOS BASADOS EN BIOCARBONES CON PROPIEDADES FOTOFUNCIONALES PARA APLICACIONES EN DESCONTAMINACIÓN DE AGUAS Y DESINFECCIÓN (PID2021-122413NB-I00)

1. Preparación del residuo agrícola (rama de olivo)

.us-csic.es
INSTITUTO DE CIENCIA DE MATERIALES DE SEVILLA
MINISTERIO DE CIENCIA E INNOVACIÓN
PEICTI

Lavado → Secado en estufa → Molienda → Tamizado

Muestra	%C	%H	%N	%S	%O	%ash	%moisture	O/H	C/H	HHV
Rama Olivo	49,61	7,21	0,66	<0,1	42,52	3,2	8,1	5,9	6,9	18,3

2. Tratamiento térmico de pirolisis del residuo agrícola

Condiciones de la planta de pirolisis: temperatura máxima de 500ºC, velocidad de calentamiento de 10ºC/min, atmósfera de Ar, sobrepresión de 1,5 bares y flujo de 200 cc/min.

Obtención de dos biochar:
- Material a 500 ºC → Biochar
- Material a 500ºC (60 min) → Biochar calcinado

3. Activación química del biochar

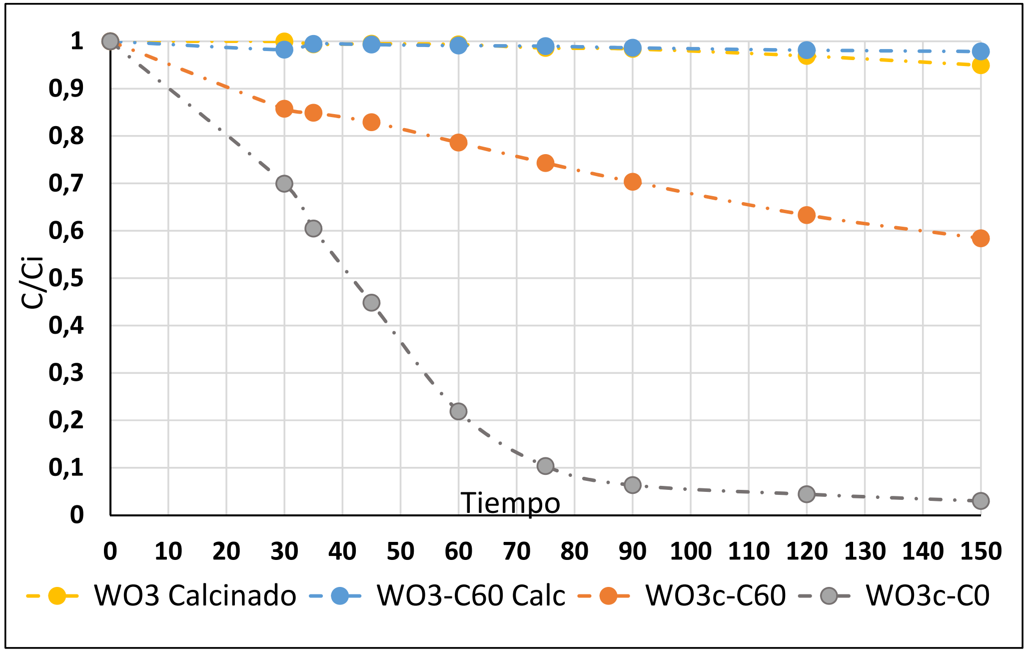
Tratamiento químico con H_2O_2 a una temperatura de 90ºC (60 min)

4. Síntesis catalizador biochar/WO_3

Método 1: unión física de los dos sólidos→ suspensión en agua e introducción en baño de ultrasonido por 20 min.

Método 2: unión mediante calcinación del precursor de WO_3 junto al biocarbón.

5. Degradación de contaminante modelo mediante fotocatálisis



6. Degradación de antibióticos mediante fotocatálisis y síntesis de nuevos fotocatalizadores

Siguiente etapa

CONCLUSIONES

Respecto a la adsorción con Carbón activo comercial y residuos agrícolas sin tratamiento:

- El Cactivo comercial presenta altas capacidades de adsorción para antibióticos presentes en aguas reales en 7 ciclos
- Los residuos agrícolas también muestras buenas capacidades de adsorción a pesar de su baja superficie específica

Respecto a la adsorción de antibióticos mediante biochar por activación física con CO_2:

- El proceso de activación facilita la producción de biochar con características comparables a las del Cactivo comercial
- Es especialmente eficaz en la adsorción de enrofloxacina y sulfametoxazol. El rendimiento en la adsorción ha superado al del carbón activo comercial
- Este uso alternativo del CO_2 tiene un doble beneficio, contribuye a la reducción de las emisiones medioambientales y facilita la obtención de un producto útil para adsorber antibióticos y otros contaminantes de preocupación ambiental

Respecto a la de degradación de contaminantes mediante procesos de fotocatálisis con catalizadores biocarbones/WO_3:

- Los sistemas WO_3-biocarbón formados mediante unión física son los que tienen mejores resultados en la degradación de Rodamina B, superando ampliamente al fotocatalizador WO_3 de partida

Biochar procedente de residuos agrícolas: en busca de materiales alternativos de bajo coste para la eliminación de antibióticos en agua.

*S. Moles, N. Miguel, M.P. Ormad, M.C. Hidalgo, F. Romero, **Rosa Mosteo***

Instituto de Ciencias Ambientales de Aragón. Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente.

Grupo Agua y Salud Ambiental. Universidad de Zaragoza

Instituto de Ciencias Materiales de Sevilla. Centro Mixto SCIC-Universidad de Sevilla.

Grupo Fotocatálisis Heterogénea: Aplicaciones

agua y salud ambiental
Universidad Zaragoza