

USO DE BIOCARVÃO DE AGUAPÉ COMO POTENCIAL ADSORVENTE NA EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA DE RESÍDUOS DE PESTICIDAS EM CERVEJA PILSEN E ANÁLISE POR CROMATOGRAFIA LÍQUIDA/ESPECTROMETRIA DE MASSAS

Roseane D. S. Nascimento¹; Luís F. S. Santos²; Sandro Navickiene³

^{1,2,3} Departamento de Química, Universidade Federal de Sergipe, Av. Marcelo Déda Chagas S/N, 49107-230, São Cristóvão, Sergipe, Brasil.

Palavras-Chave: Jacinto-de-água, Lager, Adsorção

Introdução

A cerveja é uma das bebidas mais apreciadas e consumidas no mundo (Statista 2022). O malte da cerveja é composto por cereais como cevada, milho e arroz que são capazes de fornecer um sabor característico à bebida (Mega et al. 2011). Esses cereais são muito utilizados na cerveja Pilsen brasileira por proporcionarem uma bebida mais leve e refrescante (Statista 2022).

Para controlar pragas e aumentar a produção são utilizadas formulações de pesticidas nas culturas. Esses produtos químicos podem permanecer após a etapa de processamento das culturas, podendo afetar a saúde dos consumidores. No caso de bebidas alcoólicas como a cerveja a presença de resíduos de pesticidas pode ser atribuída ao seu uso durante o cultivo dos cereais, que são matéria-prima para a produção de cerveja (Jha et al., 2018).

Uma das maneiras de se avaliar a presença desses contaminantes na bebida é por meio do uso de métodos de preparo de amostras associados a técnicas instrumentais de análise. Dentre esses métodos de preparo de amostras está a extração em fase sólida (SPE), que é utilizada para a determinação de analitos em amostras líquidas (Dusek e Jandovskál, 2023; Pérez-Lucas e Navarro 2023; Kaczynski et al. 2024; Hack et al. 1997; Jones et al. 1988).

A SPE é um dos métodos mais utilizados devido proporcionar rapidez, simplicidade e boa repetibilidade nas análises, caracterizando-se pela utilização de materiais adsorventes com diferentes propriedades físico-químicas. Dentre os materiais comerciais mais utilizados como suporte sólido na SPE têm-se octadecilsilano (C₁₈), Florisil, Oasis HLB, resinas de troca iônica entre outras, que são selecionadas com base nas características estruturais e nas propriedades dos analitos.

Outrossim, materiais alternativos como nanomateriais, nanotubos de carbono, impressão magnética, dentre outros vêm sendo utilizados na SPE, apresentando eficiência na extração de analitos em diferentes matrizes (Shahryari et al. 2022; Augusto et al. 2013; Liu et al. 2012; Valverde et al. 2014; Wen et al. 2014; Wierucka e Bizuik 2014; Birniwa et al. 2020; Haq et al. 2023). O biocarvão de aguapé (planta aquática do gênero *Eichhornia crassipes*) é um material alternativo que demonstra ter potencialidade no uso como material adsorvente para a determinação de contaminantes orgânicos em matrizes aquosas (Madikizela 2021; Xu et al. 2020; Ponnam et al. 2020; Okoya et al. 2020; Baharum et al. 2020).

Esse material é um produto do processo de pirólise da biomassa do aguapé, sendo que as características do biocarvão dependem da temperatura de aquecimento e do tempo do processo de obtenção (Baharum et al. 2020; Taha et al. 2014). A capacidade de adsorção decorre de suas propriedades físico-químicas, como tamanho de poros, presença de grupos funcionais, capacidade de troca iônica, interação hidrofóbica, e de ligação de hidrogênio (Mohan et al.

2014; Gai et al. 2014; Wang e Wang 2019, Zhou et al. 2017, 2019; Xiang et al. 2019; Suo et al. 2019).

A aguapé foi selecionada para ser a biomassa de origem do biocarvão por se tratar de uma planta aquática daninha de ocorrência generalizada e de rápido crescimento e disponibilidade. Logo, foi avaliado a eficiência desse material em comparação com o adsorvente comercial C₁₈. Portanto, o objetivo desse trabalho foi desenvolver um método por SPE com o biocarvão de aguapé como material adsorvente para extração dos pesticidas acetamiprido, ametrina, atrazina, carbendazim, azoxistrobina, atrazina, clorpirifós, deltametrina, diuron, esfenvalerato, epoxiconal, flutriafol, haloxifope, lufenuron, malationa, propanil, tiametoxam, tiofanato-metílico e simazina em cerveja do tipo Pilsen e análise por cromatografia líquida/espectrometria de massas (LC/MS).

Material e Métodos

Os padrões de pesticidas (pureza >98%) foram adquiridos da Dr. Ehrenstorfer (Augsburgo, Alemanha). O metanol de grau HPLC foi obtido da Merck (Darmstadt, Alemanha); o formiato de amônio foi adquirido da PanReac (Barcelona, Espanha), e o biocarvão de aguapé (BC) (*Eichhornia crassipes*) foi produzido e fornecido pelo Grupo de Pesquisa em Petróleo e Energia de Biomassa-PEB, da Universidade Federal de Sergipe. As soluções estoque (1000 µg mL⁻¹) foram preparadas em metanol.

As análises foram realizadas em um sistema Nexera UC acoplado a um espectrômetro de massas com analisador do tipo quadrupolo e fonte de ionização electrospray (ESI). A separação dos analitos foi realizada em uma coluna C₁₈ (150 mm x 2,1 mm e tamanho da partícula 2,5 µm). A fase móvel foi composta por água (A) e metanol (B) com 5 mmol (v/v) de formiato de amônio e eluição em modo gradiente: (0-1 min) 30% B; (1-15 min) 100% B; (15-18 min) 30% B; (18-20 min) 30% B, com fluxo de 0,5 mL min⁻¹, temperatura da coluna de 40 °C e volume de injeção de 5,0 µL. Para o espectrômetro de massas as condições de análise otimizadas foram: voltagem capilar a 1,2 kV, temperatura de interface a 350 °C e DL 250 °C e usando nitrogênio como gás de nebulização e secagem (1,5 mL min⁻¹). O software LabSolution foi usado para as análises qualitativa e quantitativa.

Para o processo de extração em fase sólida (SPE), uma quantidade de 100 mL de cerveja tipo Pilsen foi degaseificada em banho ultrassônico por 10 min para eliminar o dióxido de carbono. O procedimento de extração foi realizado em um cartucho com biocarvão de aguapé (150 mg), o qual foi condicionado com 2 mL de água e uma mistura metanol/água (60:40, v/v), respectivamente, e como solvente de eluição foram utilizados 3 mL de metanol/diclorometano na proporção 60:40 (v/v).

Resultados e Discussão

Condições instrumentais para análise no LC/MS

O modo de monitoramento seletivo de íons (SIM) foi usado para obter seletividade e sensibilidade para análise quantitativa dos pesticidas. Varreduras na ionização por electrospray foram realizadas no modo positivo e negativo para seleção dos íons precursores adequados (Tabela 1).

Tabela 1- Modo de ionização, relação m/z obtidos através da análise exploratória de soluções padrão dos pesticidas.

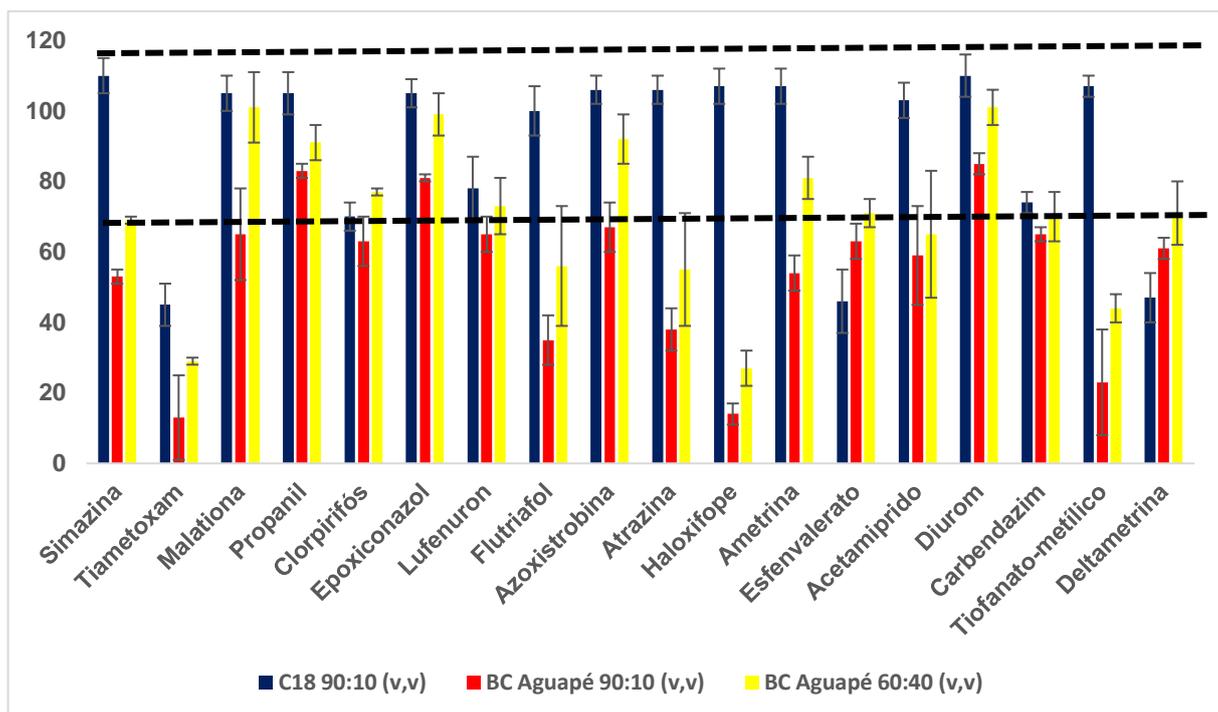
Pesticidas	Modo de Ionização	m/z
Tiametoxam	+	$[M+H]^+ / 292$
Acetamiprido	+	$[M+H]^+ / 223$
Carbendazim	+	$[M+H]^+ / 192$
Simazina	+	$[M+H]^+ / 202$
Haloxifope	-	$[M-H]^- / 360$
Tiofanato-metílico	+	$[M+H]^+ / 343$
Atrazina	+	$[M+H]^+ / 216$
Flutriafol	+	$[M+H]^+ / 302$
Diuron	+	$[M+H]^+ / 233$
Ametrina	+	$[M+H]^+ / 228$
Azoxistrobina	+	$[M+H]^+ / 404$
Malationa	+	$[M+NH_4]^+ / 348$
Propanil	-	$[M-H]^- / 216$
Epoxiconazol	+	$[M+H]^+ / 330$
Clorpirifós	+	$[M+H]^+ / 350$
Lufenuron	-	$[M-H]^- / 509$
Esfenvalerato	+	$[M+NH_4]^+ / 437$
Deltametrina	+	$[M+NH_4]^+ / 523$

Otimização da Extração

Foram realizados estudos preliminares para otimização do método de extração em amostras de cerveja Pilsen contaminadas com $1 \mu\text{g mL}^{-1}$ dos pesticidas em estudo. Os resultados foram avaliados com base nos ensaios de recuperação. Otimizações foram realizadas em termos de variação da proporção do solvente de eluição para que fosse possível realizar o processo de dessorção dos analitos ligados à superfície do biocarvão e, posteriormente, fornecer resultados tão satisfatórios quanto ao utilizar o adsorvente comercial C_{18} .

O procedimento de extração com o BC foi otimizado sob condições que foram adequadas ao utilizar o C_{18} . A força de eluição do meio foi aumentada para melhor dessorção dos analitos, alterando a proporção dos solventes. A condição adequada para o BC foi ao utilizar a mistura de metanol/diclorometano na proporção 60:40 (v/v). Os resultados mostraram porcentagens de recuperação acima de 70% para 12 dos 18 pesticidas pertencentes a diferentes grupos químicos (Figura 1).

Figura 1- Comparação da eficiência de extração do BC com o adsorvente comercial C_{18} usando como solvente de eluição a mistura de 3 mL de metanol/diclorometano.



A partir dos resultados obtidos, foi verificado que o BC como adsorvente alternativo para a SPE apresentou uma eficiência similar ao adsorvente comercial C₁₈ na recuperação dos analitos em cerveja.

A recuperação abaixo de 70% para alguns analitos como o flutriafol, atrazina, haloxifope e tiofanato-metilico, mesmo após alteração da força eluente do meio, pode ser indicativo de grupos presentes nestes compostos ou impedimento estérico que dificultou a adsorção desses analitos a superfície do BC. Além disso, esses analitos apresentaram uma melhor adsorção em C₁₈ devido a sua área superficial de 500 m² g⁻¹ que é superior a do BC, que apresentou uma área em torno de 116 m² g⁻¹. Por outro lado, a recuperação inadequada de tiofanato-metilico pode estar relacionada à possibilidade de degradação, formando o seu metabólito carbendazim (Dong et al. 2018).

Validação do método SPE

O método foi validado com base em diferentes parâmetros de validação. A linearidade de resposta instrumental para os analitos foi avaliada a partir da curva analítica obtida no extrato da matriz nas concentrações de 0,25; 0,5; 1,0; 2,5; 5; 10; 25; 50; 75 e 500 µg L⁻¹. A sensibilidade do método foi avaliada através do coeficiente de determinação e os resultados mostraram r² acima de 0,99. O efeito matriz indicou supressão de sinal que pode estar relacionado a interferentes da matriz e/ou do próprio adsorvente próximo ao tempo de retenção dos analitos, competindo com a resposta com o sinal dos analitos (Tabela 2).

Tabela 2- Curva linear, curva de calibração e efeito matriz do método usando o LC-MS

Analitos	Curva linear (µg L ⁻¹)	Curva matriz	Curva solvente	r ²	Efeito matriz
Acetamiprido	0,25-500	y = 6.10 ⁶ x + 128321	y = 1.10 ⁷ x + 317952	0,999	0,60
Ametrina	0,5-500	y = 1.10 ⁷ x + 222159	y = 2.10 ⁷ x + 269098	0,999	0,50

Atrazina	0,5-500	$y = 4.10^6x + 31231$	$y = 9.10^6x + 568035$	0,998	0,44
Azoxistrobina	0,5-500	$y = 2.10^7x + 137881$	$y = 3.10^7x + 525861$	0,998	0,66
Carbendazim	0,25-500	$y = 3.10^7x + 61267$	$y = 9.10^7x + 684800$	0,990	0,33
Clorpirifós	0,1-500	$y = 1.10^6x - 132761$	$y = 3.10^6x - 27327$	0,988	0,66
Deltametrina	0,25-500	$y = 3.10^6x + 14476$	$y = 5.10^6x - 42697$	0,995	0,60
Diuron	0,1-500	$y = 3.10^6x + 18940$	$y = 6.10^6x + 191223$	0,998	0,50
Epoxiconazol	0,5-500	$y = 5.10^6x + 23595$	$y = 8.10^6x - 52664$	0,997	0,62
Esfenvalerato	0,25-500	$y = 2.10^6x + 62016$	$y = 3.10^6x + 555.12$	0,995	0,66
Flutriafol	0,25-500	$y = 3.10^6x - 21776$	$y = 7.10^6x + 246370$	0,997	0,42
Haloxifope	0,25-500	$y = 278264x - 5239.6$	$y = 401438x - 2083.8$	0,995	0,69
Lufenuron	0,1-500	$y = 1.10^6x - 4377.6$	$y = 1.10^6x - 19085$	0,996	1
Malationa	0,1-500	$y = 2.10^6x + 123281$	$y = 2.10^7x + 341836$	0,996	0,15
Propanil	0,25-500	$y = 2.10^6x + 50286$	$y = 3.10^6x + 174362$	0,996	0,66
Simazina	0,25-500	$y = 3.10^6x - 45675$	$y = 7.10^6x + 207802$	0,998	0,47
Tiametoxan	0,5-500	$y = 3.10^6x + 55768$	$y = 6.10^6x + 192552$	0,998	0,50
Tiofanato-metílico	0,25-500	$y = 6.10^6x + 12227$	$y = 2.10^7x + 373166$	0,998	0,30

A precisão foi avaliada em quintuplicata com três níveis de concentração. Os resultados foram adequados, com exceção de simazina, tiametoxam, flutriafol, haloxifope e tiofanato-metílico que apresentaram valores de recuperação abaixo de 70%, mas com desvio padrão relativo (DPR) abaixo de 20%.

A repetibilidade foi avaliada em base na precisão intradia com testes realizados em quintuplicata ao longo de um dia e precisão intermediária em três dias não consecutivos, os quais apresentaram DPR < 20%.

O limite de detecção (LD) do método foi avaliado com base na curva de calibração através da relação S/N em 3 e o limite de quantificação através de S/N em 10. Os valores de LD variaram entre 0,05 e 0,08 $\mu\text{g L}^{-1}$ e os valores de LQ entre 0,1 e 0,25 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Tabela 3).

Tabela 3- Recuperação média (n=5), desvio padrão relativo em diferentes níveis de concentração, LD e LQ

Pesticidas	Nível de concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Recuperação (%) \pm RSD (%)	LD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Acetamiprido	0,25	68 \pm 8	0,08	0,25
	0,5	72 \pm 4		
	1	76 \pm 3		
Ametrina	0,1	72 \pm 6	0,05	0,1
	0,25	82 \pm 3		
	0,5	89 \pm 1		
Atrazina	0,25	53 \pm 7	0,05	0,1
	0,5	56 \pm 5		
	0,1	52 \pm 7		
Azoxistrobina	0,1	81 \pm 5	0,05	0,1
	0,25	85 \pm 3		
	0,5	77 \pm 2		
Carbendazim	0,25	44 \pm 6	0,05	0,1
	0,5	61 \pm 4		
	0,1	66 \pm 6		
Clorpirifós	0,25	93 \pm 6	0,05	0,1
	0,5	88 \pm 3		
	0,1	87 \pm 2		
Deltametrina	0,1	69 \pm 9	0,05	0,1
	0,25	67 \pm 4		
	0,5	77 \pm 3		
Diuron	0,25	88 \pm 4	0,05	0,1
	0,5	94 \pm 3		
	0,1	102 \pm 5		
Epoconazol	0,1	89 \pm 4	0,05	0,1
	0,25	93 \pm 2		
	0,5	94 \pm 1		
Esfenvalerato	0,1	80 \pm 12	0,05	0,1
	0,25	68 \pm 4		
	0,5	81 \pm 4		
Flutriafol	0,1	51 \pm 10	0,05	0,1
	0,25	60 \pm 7		
	0,5	55 \pm 7		
Haloxifope	0,1	18 \pm 14	0,05	0,1
	0,25	26 \pm 19		
	0,5	19 \pm 15		
Lufenuron	0,1	83 \pm 7	0,05	0,1
	0,25	73 \pm 6		
	0,5	76 \pm 4		
Malationa	0,1	81 \pm 9	0,05	0,1
	0,25	84 \pm 3		
	0,5	89 \pm 2		
Propanil	0,25	91 \pm 6	0,05	0,1
	0,5	89 \pm 2		
	0,1	87 \pm 4		
Simazina	0,1	59 \pm 9	0,05	0,1

	0,25	64 ± 4		
	0,5	63 ± 5		
Tiametoxam	0,1	25 ± 6	0,05	0,1
	0,25	33 ± 5		
	0,5	35 ± 7		
Tiofanato - metílico	0,25	34 ± 2	0,05	0,1
	0,5	38 ± 8		
	0,1	50 ± 8		

Logo, foi possível validar o método SPE utilizando o BC como adsorvente alternativo, sendo capaz de proporcionar resultados satisfatórios e consistentes ao comparar com os demais métodos propostos na literatura (Tabela 4). Após validação, o método SPE foi aplicado em 13 rótulos de cerveja tipo Pilsen, comercializadas em São Cristóvão, Sergipe. No entanto, não foram encontrados resíduos dos pesticidas em estudo acima do limite de detecção do método.

Tabela 4- Comparação do método desenvolvido nesse trabalho com os demais propostos na literatura

Técnica de preparo da amostra/ Adsorvente	Técnica analítica	Grupos químicos	Recuperação (%)	LD/LQ	Referência
SPE / Oasis HLB	GC/MS	Quinolina Análogo de Pirazol Triazol Pirimidinil Carbinol Piridazinona Morfolina	66 - 139	0,0002/0,0005 mg L	Hengel and Shibamoto 2002
QuEChER S/ Magnésio silicato	GC-MS/MS	Neonicotinóide Organofosfato Cloroacetanilida Triazina Estrobilurina Carbamato Piretróide Triazol	73 - 101/ 65 - 103	0,0001-0,0007/ 0,001-0,006 µg/mL	Silva et al. 2019

QuEChER S	LC/MS	Anilida Carboxamida Mandelamide ether Piretróide Anilina pirimidina Estrobilurina Organofosfato	58 -112	1-200 µg/kg/ 5-1000 µg/kg	Pires et al. 2021
SPE / Biocarvão de Aguapé	LC/MS	Neonicotinóide Triazina Estrobilurina Organofosfato Piretróide Fenilamida Triazol Ariloxifenox propionato Benzoilureia Anilida Benzimidazol	72 - 102	0,009-0,05/ 01-0,5 µg/L	Este trabalho

Conclusões

Foi desenvolvido um método por SPE com biocarvão de aguapé como material adsorvente alternativo para determinar resíduos dos pesticidas acetamiprido, ametrina, atrazina, azoxistrobina, carbendazim, clorpirifós, deltametrina, diuron, esfenvalerado, epoxiconazol, flutriafol, haloxifope, lufenuron, malationa, propanil, tiametoxam, tiofanato-metílico e simazina em cervejas tipo Pilsen. O método foi validado, mostrando-se linear, preciso e exato. Após validação, foi aplicado em diferentes rótulos de cerveja, mas não foram detectados resíduos dos pesticidas em estudo.

Portanto, foi possível desenvolver um método SPE com o biocarvão de aguapé como adsorvente alternativo, econômico, sustentável e ecológico para extração de resíduos de pesticidas em cerveja do tipo Pilsen.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CLQM (Centro de Laboratórios de Química Multiusuários), da UFS, ao PEB (Grupo de Pesquisa em Petróleo e Energia da Biomassa) pelo BC de aguapé e a CAPES pela bolsa concedida.

Referências

STATISTA (2022) Bebidas alcoólicas. <https://www.statista.com/outlook/100000000/100/bebidasalcoolicas/mundial#volumedemercado>. Acessado em 20 de dezembro de 2022.



MEGA JF, NEVES E, ANDRADE CJ. Cerveja artesanal: matérias primas, processamento, fermentação e desenvolvimento tecnológico de fabricação. *Revista Citino* 1(1):34–42, 2011.

JHA RR, SINGH N, KUMARI R, PATEL DK. Dispersion-assisted quick and simultaneous extraction of 30 pesticides from alcoholic and non-alcoholic drinks with the aid of experimental design *J Sep Sci* 41:1625–1634, 2018. <https://doi.org/10.1002/jssc.201701155>.

DUSEK M, JANDOVSKA V. Variability in the levels of fungicide residues in final beer as they are influenced by various sequences of agrochemicals used for treatment on hops *Food Addit Contam Part A Chem Anal Control Expo. Risk Assess* 40(5):655–666, 2023. <https://doi.org/10.1080/19440049.2023.2202773>.

PEREZ-LUCAS G, NAVARRO S. Comprehensive Review on Monitoring, Behavior, and Impact of Pesticide Residues during Beer-Making *J Agric Food Chem* 71(4):1820–1836, 2023. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.2c07830>.

KACZYNSKI P, IWANIUK P, HRYNKO I, TUNIEWSKI S, TOZOWICKA B. The effect of the multi-stage process of wheat beer brewing on the behavior of pesticides according to their physicochemical properties. *Food Control* 160:110356, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2024.110356>.

HACK M, NITZ S, PARLAR H Behavior of [¹⁴C]Atrazine, [¹⁴C]Terbutylazine, and Their Major Metabolites in the Brewing Process *J Agric Food Chem* 45:1375–1380, 1997. <https://doi.org/10.1021/jf9605411>.

JONES RD, KAVANAGH TE, CLARKE BJ. Determination of Carbaryl Residues in Malt and Beer and Their Impact on Beer Quality *J Am Soc Brew Chem* 46:43–50, 1988. <https://doi.org/10.1094/ASBCJ-46-0043>. Footnote

SHARHYARI T, SINGH P, RAIZADA P, DAVIDYANTS A, THANGAVELU L, SILVAMANI S, NASERI A, VAHIDIPOUR F, IVANETS A, BANDEGHARAEI AH. Adsorption properties of Danthron-impregnated carbon nanotubes and their usage for solid phase extraction of heavy metal ions *Col Surf A: Physic Eng Asp* 641:128528, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.128528>.

AUGUSTO F, HANTAO LW, MOGOLLON NGS, BRAGA SCGN New materials and trends in sorbents for solid-phase extraction *Trend Anal Chem* 43:14–23, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2012.08.012>.

LIU Q, SHI JB, JIANG GB. Adsorption characteristics and removal mechanism of malathion in water by high and low temperature calcium-modified water hyacinth-based biochar *Trend Anal Chem* 37:1–11, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2012.03.011>.

VALVERDE MTG, LUCENA R, CARDENAS S, VALCARCEL M Titanium-dioxide nanotubes as sorbents in (micro)extraction techniques *Trend Anal Chem* 62:37–45, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2014.06.015>.

WEN YY, CHEN L, LI JH, LIU DY, CHEN LX Recent advances in solid-phase sorbents for sample preparation prior to chromatographic analysis *Trend Anal Chem* 59:26–41, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2014.03.011>.

WIERUCKA M, BIZUIK M Application of magnetic nanoparticles for magnetic solid-phase extraction in preparing biological, environmental and food samples *Trend Anal Chem* 59:50–58, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2014.04.007>.

BIRNIWA AH, ABUBAKAR AS, HUG AO, Mahmud HNME Polypyrrole-polyethyleneimine (PPy-PEI) nanocomposite: an effective adsorbent for nickel ion adsorption from aqueous solution *J Macromol Sci Part A* 58:206–217, 2020. <https://doi.org/10.1080/10601325.2020.184092>.

HAQ N, IQBAL M, HUSSAIN A, SHAKEEL F, AHMAD A, ALSARRA IA, ALAJMI MF, MAHFOOZ A, ABOUZADEH M Utilization of Waste Biomaterial as an Efficient and Eco-Friendly Adsorbent for Solid-Phase Extraction of Pantoprazole Contaminants in Wastewater *J Sep* 10:253, 2023. <https://doi.org/10.3390/separations10040253>.

MADIKIZELA LM Removal of organic pollutants in water using water hyacinth (*Eichhornia crassipes*) J Environ Manag 295:113153, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jenvm.2021.113153>.

PONNAM V, KATARI NK, MANDAPATI RN, NANNAPANESI S, TONDEPU S, JONNALAGADDA SB Efficacy of biochar in removal of organic pesticide, Bentazone from watershed systems J Env Sci Health Part B 1–10, 2020. <https://doi.org/10.1080/03601234.2019.1707008>.

OKOYA AA, ADEGBAJU OS, AKINOLA OE, AKINYELE AB, AMUDA OS Comparative Assessment of the Efficiency of Rice Husk Biochar and Conventional Water Treatment Method to Remove Chlorpyrifos from Pesticide Polluted Water Cur J Appl Sci Tech 1–11, 2020. <https://doi.org/10.9734/cjast/2020/v39i230491>.

BAHARUM NA, NASIR HM, ISHAK MY, ISA NM, HASSAN MA, ARIS AZ. Highly efficient removal of diazinon pesticide from aqueous solutions by using coconut shell-modified biochar Arab J Chem 13:6106–6121. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2020.05.011>.

TAHA SM, AMER ME, ELMARSAFY AE, ELKADY MY Adsorption of 15 different pesticides on untreated and phosphoric acid treated biochar and charcoal from water. J Env Chem Eng 2:2013–2025, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2014.09.001>.

MOHAN D, SARSWAT A, OK YS Jr PC Organic and inorganic contaminants removal from water with biochar, a renewable, low cost and sustainable adsorbent – A critical review Biores Tech 160:191–202, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.01.120>.

GAI X, WANG H, LIU J, ZHAI L, LIU S, REN T, LIU H. Effects of Feedstock and Pyrolysis Temperature on Biochar Adsorption of Ammonium and Nitrate PLoS ONE 9:113888, 2014. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0113888>.

WANG J, WANG S. Preparation, modification and environmental application of biochar: A review J Clean Prod 227:1002–1022, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.04.282>.

ZHOU YY, LIU XC, XIANG YJ, WANG P, ZHANG JC, ZHANG FF. Modification of biochar derived from sawdust and its application in removal of tetracycline and copper from aqueous solution: Adsorption mechanism and modelling. Biores Tech 245:266–273, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.08.178>.

ZHOU YY, HE YZ, XIANG YJ, MENG SJ, LIU XC, YU JF, YANG J, ZHANG JC, QIN PF, LUO L. Single and simultaneous adsorption of pefloxacin and Cu(II) ions from aqueous solutions by oxidized multiwalled carbon nanotube. Sci Total Envir 646:29–36, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.07.267>.

XIANG YJ, XUA ZY, WEI YY, ZHOU YY, YANG X, YANG Y, YANG J, ZHANG JC, LUO L, ZHOU Z. Carbon-based materials as adsorbent for antibiotics removal: Mechanisms and influencing factors J Environ Manag 237:128–138, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jenvm.2019.02.068>.

SUO F, YOU X, MA Y, LI Y. Rapid removal of triazine pesticides by P doped biochar and the adsorption mechanism Chemosphere 235:918–925, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.06.158>.

XU Z, XING Y, REN A, MA D, LI Y, HU S. Study on adsorption properties of water hyacinth-derived biochar for uranium (VI). J Radioanal Nuc Chem 324:1317–1327, 2020. <https://doi.org/10.1007/s10967-020-07160-2>.

DONG BZ, YANG YP, PANG NN, HU JY. Residue dissipation and risk assessment of tebuconazole, thiophanate-methyl and its metabolite in table grape by liquid chromatography-tandem mass spectrometry. J Food Chem 260:66–72, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.03.062>.