

# BAB I

## PENDAHULUAN

### 1.1 Latar Belakang

Ftalat seperti dibutil ftalat (DBP) sering digunakan sebagai pemlastis dalam berbagai bahan, termasuk kemasan makanan dan minuman, untuk meningkatkan fleksibilitas, daya tahan, dan ketahanan terhadap retak atau pecah selama penggunaan (Groh dkk., 2019; Onghena dkk., 2016). Bahan-bahan ini mencakup polivinil klorida (PVC) dan berbagai jenis plastik fleksibel lainnya, di mana DBP berperan dalam meningkatkan kelenturan produk akhir dan memperpanjang masa pakainya. Namun, sifat DBP yang tidak terikat kuat pada matriks polimer membuat DBP rentan mengalami migrasi ke dalam makanan atau minuman, terutama ketika terkena suhu tinggi selama pemrosesan atau penyimpanan (Guo dan Kannan, 2013).

Migrasi DBP ke dalam kopi kemasan dapat terjadi melalui interaksi langsung antara plastik dan minuman, serta melalui proses pelepasan yang dipengaruhi oleh faktor eksternal seperti suhu tinggi atau komposisi lemak dalam kopi yang mempercepat kontaminasi ftalat (Serrano dkk., 2014). Akumulasi DBP dalam tubuh manusia menimbulkan risiko kesehatan yang signifikan, termasuk efek toksik pada sistem reproduksi, gangguan perkembangan, serta disrupsi endokrin yang dapat mengganggu keseimbangan hormon (Costa dkk., 2021). Beberapa studi juga menunjukkan bahwa paparan DBP dalam jangka panjang berpotensi meningkatkan risiko karsinogenesis dan gangguan metabolisme, menjadikan DBP sebagai salah satu bahan kimia yang diatur ketat dalam industri pangan dan farmasi (Anggarkasih, 2015; Wittassek dkk., 2011).

Data Euromonitor menunjukkan peningkatan penjualan produk kopi siap minum sejak 2013, yang umumnya dikemas dalam plastik polietilen atau kombinasi kertas dengan plastik. Proses pengemasan kopi pada suhu tinggi berpotensi menyebabkan pemlastis seperti DBP larut ke dalam minuman, meningkatkan risiko kesehatan pada konsumen (EFSA, 2005). Mohamed dan Ammar (2008) menemukan bahwa konsentrasi DBP lebih tinggi pada kopi yang disajikan dalam *cup* plastik dibandingkan cangkir, menggunakan metode ekstraksi fase padat diikuti dengan kromatografi gas kapiler dan spektrometri massa (SPE-GC-MS). Selain itu, penelitian lain menunjukkan bahwa faktor seperti lama penyimpanan, paparan sinar matahari, dan jenis material kemasan turut memengaruhi migrasi DBP ke dalam minuman kemasan, termasuk kopi siap minum (Liao dan Kannan, 2014). Kontaminasi DBP dalam minuman dapat berdampak buruk pada kesehatan, seperti gangguan endokrin, toksisitas reproduksi, dan efek karsinogenik pada paparan jangka panjang (Meeker dkk., 2009).

Salah satu alternatif yang menjanjikan adalah penggunaan sensor elektrokimia berbasis polimer bercetakan molekul (MIP). MIP adalah polimer sintesis yang memiliki afinitas dan stabilitas tinggi terhadap molekul cetakan spesifik, serta dapat digunakan kembali dan selektif dalam deteksi (Limthin dkk., 2019; Uygun dkk., 2015). Fauziah dkk. (2021) telah mensintesis MIP menggunakan asam metakrilat

sebagai monomer, etilen glikol dimetakrilat sebagai pengikat silang, dan DBP sebagai molekul cetakan, yang menunjukkan kemampuan adsorpsi DBP yang lebih baik dibandingkan NIP (*Non Imprinted Polymers*).

Pengembangan lebih lanjut mencakup penggabungan MIP dengan *Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles* (SPIONs) untuk membentuk *Magnetic Molecularly Imprinted Polymers* (MMIP). MMIP memiliki keunggulan signifikan, seperti luas permukaan spesifik yang tinggi, resistansi massa transfer yang rendah, serta kecepatan pemisahan yang tinggi, menjadikan MMIP sangat efektif untuk *pretreatment* sampel dalam analisis (Wu dkk., 2016; Bagheri dkk., 2019). Selain itu, karakteristik magnetiknya memungkinkan pemisahan cepat dan mudah dari matriks sampel, sehingga meningkatkan efisiensi deteksi dan mengurangi waktu analisis (Zhang dkk., 2018).

Limthin dkk. (2021) telah membuktikan keunggulan MMIP dalam deteksi gluten dengan sensitivitas dan selektivitas tinggi melalui proses polimerisasi MIP-gluten yang dikombinasikan dengan nanopartikel magnetik  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Hasil penelitian menunjukkan bahwa MMIP memberikan sinyal arus relatif tertinggi dan memiliki hubungan linear antara konsentrasi gluten dengan peningkatan sinyal arus, yang menunjukkan potensi penggunaannya sebagai bahan elektroda sensor elektrokimia.

Keunggulan MMIP sebagai bahan sensor elektrokimia juga terletak pada kemampuannya untuk meningkatkan sensitivitas deteksi melalui peningkatan area aktif elektroda serta interaksi spesifik antara cetakan molekuler dan analit target. Modifikasi MMIP pada elektroda dapat meningkatkan stabilitas sinyal elektrokimia dan meminimalkan gangguan dari senyawa lain dalam sampel kompleks, seperti yang telah dibuktikan dalam deteksi berbagai zat aditif dalam pangan dan polutan kimia (Gao dkk., 2020). Selain itu, MMIP memiliki kapasitas adsorpsi yang lebih tinggi dibandingkan polimer bercetakan molekuler konvensional (MIP) karena adanya interaksi elektrostatis dan hidrofobik yang lebih kuat dengan target analit, sehingga meningkatkan sensitivitas dan batas deteksi sensor (Wang dkk., 2021). Dengan keunggulan ini, sensor berbasis MMIP sangat cocok untuk aplikasi analisis DBP dalam kopi kemasan, karena mampu mendeteksi kadar rendah dengan akurasi tinggi dan proses yang lebih cepat dibandingkan metode konvensional.

## 1.2 Perumusan Masalah

Berdasarkan latar belakang yang telah diuraikan, rumusan masalah dalam penelitian ini adalah sebagai berikut:

1. Bagaimana karakteristik morfologi, komposisi unsur, gugus fungsi, dan parameter fisik (luas permukaan, volume, diameter pori) MMIP yang disintesis?
2. Bagaimana kapasitas adsorpsi MMIP terhadap DBP dipengaruhi oleh variasi waktu dan konsentrasi?
3. Bagaimana penerapan MMIP sebagai sensor elektrokimia untuk mendeteksi keberadaan DBP pada minuman kopi kemasan?

### **1.3 Tujuan dan Manfaat Penelitian**

#### **1.3.1 Tujuan Penelitian**

Berdasarkan rumusan masalah, tujuan penelitian ini adalah sebagai berikut:

1. Melakukan karakterisasi MMIP yang disintesis melalui analisis SEM, EDS, FTIR, dan SAA.
2. Menentukan kapasitas adsorpsi MMIP terhadap DBP berdasarkan variasi waktu dan konsentrasi.
3. Mengaplikasikan MMIP sebagai elektroda sensor elektrokimia untuk mendeteksi DBP pada minuman kopi kemasan.

#### **1.4 Manfaat Penelitian**

Hasil penelitian ini diharapkan dapat memberikan kontribusi signifikan dalam ilmu pengetahuan dan teknologi dengan menyediakan informasi rinci mengenai sintesis MMIP yang ditargetkan untuk dibutil ftalat (DBP). Material cerdas yang dihasilkan diharapkan dapat diimplementasikan dalam berbagai aplikasi, termasuk sebagai alat pemurnian dan sensor kimia yang efektif untuk mendeteksi kontaminan dalam makanan dan minuman, sehingga dapat meningkatkan keamanan pangan dan kualitas produk yang dikonsumsi.

## BAB II

### SINTESIS DAN KARAKTERISASI MMIP DAN MNIP UNTUK ADSORPSI DBP

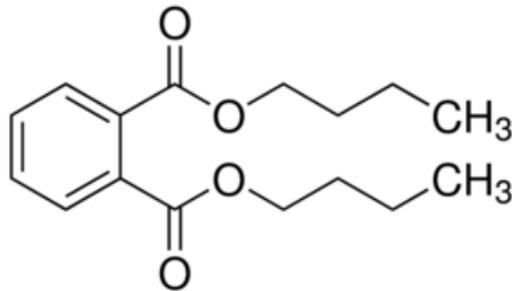
#### 2.1 Abstrak

Penelitian ini menganalisis sintesis dan karakterisasi *Magnetic Molecularly Imprinted Polymer* (MMIP) dan *Magnetic Non-Imprinted Polymer* (MNIP) terhadap adsorpsi *Dibutyl Phthalate* (DBP). MMIP disintesis melalui pencetakan molekuler dari molekul DBP, dengan metode sintesis yang melibatkan polimerisasi dengan partikel magnetik  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , molekul cetakan DBP, serta monomer MAA dan EGDMA sebagai pengikat silang. Tujuannya adalah untuk menghasilkan polimer yang spesifik terhadap DBP dan memiliki sifat magnetik untuk memudahkan proses pemisahan dan ekstraksi. Analisis kuantitatif menunjukkan kapasitas adsorpsi MMIP lebih unggul dibandingkan MNIP, dengan selisih jumlah DBP teradsorpsi ( $\Delta q_e$ ) sebesar 0,0312 mg/g. Hal ini menunjukkan efisiensi MMIP yang lebih tinggi dalam menangkap DBP dalam larutan. Karakterisasi menggunakan SEM-EDS menunjukkan perbedaan signifikan dalam morfologi dan komposisi unsur antara MNIP, MMIP\_DBP<sub>(BE)</sub>, dan MMIP\_DBP<sub>(TE)</sub>, menunjukkan keberhasilan pencetakan dan ekstraksi DBP dari matriks polimer. Analisis FTIR menunjukkan perubahan komposisi yang berbeda pada MMIP dibandingkan dengan MNIP, dengan pergeseran posisi puncak menunjukkan interaksi antara monomer, molekul cetakan dan partikel magnetik selama polimerisasi. Selain itu, karakterisasi SAA menghasilkan luas permukaan, volume pori, dan radius pori rata-rata MMIP\_DBP<sub>(TE)</sub> yang memadai untuk mengadsorpsi DBP. Penelitian ini memperkuat potensi MMIP dalam aplikasi eliminasi atau penentuan DBP dari suatu larutan.

#### 2.2 Pendahuluan

Dibutyl phthalate (DBP) merupakan salah satu senyawa dari golongan ester ftalat, yang berbentuk cairan berminyak, tidak berbau, dan tidak berwarna. Senyawa ini dihasilkan melalui reaksi antara n-butanol dengan ftalat anhidrida (U.S. Consumer Product Safety Commission, 2010). Ester ftalat, termasuk DBP, telah ditemukan dalam berbagai matriks biologis manusia, seperti darah, urin, air liur, cairan ketuban, air susu ibu (ASI), dan jaringan pembuluh darah (Mankidy dkk., 2012).

DBP memiliki aplikasi luas dalam industri polimer, terutama sebagai bahan pemlastis yang berfungsi meningkatkan fleksibilitas plastik. Peran ini menjadikannya salah satu aditif penting dalam produk plastik, memungkinkan material ini lebih mudah dibentuk sesuai kebutuhan (Rosyanie, 2008). Penggunaan berbagai senyawa ftalat seperti DMP, DEHP, dan DBP dalam proses industri serta produk konsumen telah menyebabkan penyebarannya di berbagai lingkungan (Shi dkk., 2011). Dengan rumus kimia  $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_4$ , struktur kimia DBP dapat dilihat pada Gambar 2.1 (ATSDR, 1990).



**Gambar 2.1.** Struktur senyawa dibutil ftalat (ATSDR, 1990).

Dibutyl phthalate (DBP) digunakan secara luas sebagai bahan pemlastis dalam berbagai produk, termasuk pernis nitroselulosa, elastomer, bahan peledak, cat kuku, dan propelan roket padat. Selain itu, DBP juga dimanfaatkan sebagai pelumas tekstil, tinta cetak, dan perekat (David, 2005). DBP diproduksi melalui reaksi antara n-butanol dan ftalat anhidrida dengan katalis asam sulfat pekat, kemudian dimurnikan menggunakan distilasi vakum atau pemurnian melalui arang aktif.

Migrasi ftalat dari kemasan makanan dan minuman berbasis plastik telah menjadi perhatian global, sehingga banyak negara seperti Uni Eropa (UE), Amerika Serikat, Cina, dan Jepang telah menetapkan batas maksimum migrasi DBP dari bahan kontak makanan (EFSA Panel on Food Contact Materials dkk., 2019). Pada prinsipnya, tidak ada jenis plastik yang sepenuhnya aman untuk kemasan makanan atau minuman. Keamanan penggunaan plastik sebagai kemasan ditentukan oleh jumlah migran atau monomer plastik yang bermigrasi ke dalam makanan. Faktor-faktor yang memengaruhi jumlah migran meliputi konsentrasi migran, kekuatan ikatan kimia dalam kemasan, ketebalan kemasan, sifat makanan yang berinteraksi dengan kemasan (kering, berair, berlemak, asam, beralkohol), kelarutan bahan kimia dalam makanan, dan suhu kontak. Beberapa jenis plastik yang relatif aman digunakan sebagai kemasan makanan adalah PP (*Polypropylene*), HDPE (*High-Density Polyethylene*), LDPE (*Low-Density Polyethylene*), dan PET (BPOM, 2011).

*Phthalates* diketahui dapat menyebabkan efek endokrin pada hewan. Studi oleh Lara dkk. (2017) menunjukkan bahwa paparan DBP dapat mengakibatkan gangguan reproduksi pada pria, seperti sindrom disgenik testis (TDS). *Tolerable Daily Intake* (TDI) untuk DBP ditetapkan sebesar 0,01 mg/kg berat badan per hari berdasarkan studi toksikologi (EFSA, 2005).

Untuk mengidentifikasi dan mengevaluasi dampak merugikan dari paparan DBP, diperlukan pengembangan metode deteksi yang lebih akurat. Berbagai teknik telah dilaporkan, termasuk kromatografi gas yang dipadukan dengan spektrometri massa (GC-MS) dan kromatografi cair kinerja tinggi (HPLC) (Serodio dan Nogueira, 2006; Zhang dkk., 2008; Jen dan Liu, 2006). Penelitian oleh Mohamed dan Ammar (2008) mengembangkan metode ekstraksi fase padat yang diikuti dengan kromatografi gas kapiler dan spektrometri massa (SPE-GC-MS) untuk analisis kuantitatif jejak ftalat dalam minuman kopi hitam instan. DEHP (*di-2-ethylhexyl phthalate*) dan DBP berhasil diidentifikasi dalam kopi hitam instan, dengan konsentrasi lebih tinggi terdeteksi pada kopi instan dalam *cup* (gelas kertas) dibandingkan yang disajikan dalam cangkir (Mohamed dan Ammar, 2008).

Sehubungan dengan migrasi senyawa kimia dari bahan kemasan, polimer memainkan peran penting. Polimer adalah salah satu kelas zat yang dapat ditemukan baik secara alami maupun sintesis, terdiri dari molekul yang sangat besar yang dikenal sebagai makromolekul. Makromolekul ini merupakan hasil pengulangan unit kimia yang lebih sederhana yang disebut monomer. Dalam organisme hidup, polimer membentuk struktur dasar banyak bahan alami, seperti DNA, selulosa, protein, sutra, dan wol. Sementara itu, polimer sintetik, seperti nilon, polietilen, dan epoksi, telah menjadi dasar bagi banyak bahan buatan manusia yang digunakan dalam berbagai aplikasi industri, termasuk sebagai bahan kemasan (Namazi, 2017).

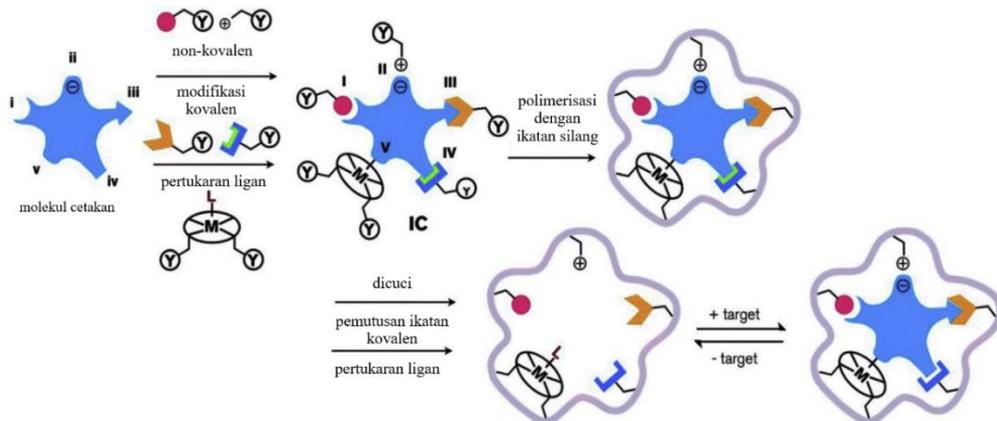
Istilah 'polimer' berasal dari bahasa Yunani klasik, yaitu '*poly*' yang berarti 'banyak' dan '*meros*' yang berarti 'bagian,' yang kemudian membentuk kata 'polimer' atau kadang-kadang disebut 'makromolekul.' Pandangan modern tentang polimer ini diperkenalkan pada 1920-an oleh kimiawan Jerman, Hermann Staudinger (Namazi, 2017; Rasmussen, 2018). Polimer memiliki berat molekul yang tinggi, biasanya antara 10.000 hingga 1.000.000 g/mol, dan terdiri dari beberapa unit struktural yang terhubung melalui ikatan kovalen. Pembentukan polimer terjadi ketika monomer dihubungkan bersama melalui reaksi kimia untuk membentuk rantai panjang. Proses ini dapat terjadi secara alami, menghasilkan polimer alami, atau dapat dilakukan oleh manusia untuk menghasilkan polimer sintetik (Namazi, 2017).

Pengembangan aplikasi polimer telah menghasilkan sintesis *Molecularly Imprinted Polymers* (MIP), yang dalam beberapa dekade terakhir menjadi alternatif sintetik yang menarik. MIP menawarkan stabilitas kimia dan fisik jangka panjang, serta biaya sintesis yang relatif rendah. Secara umum, MIP dihasilkan melalui polimerisasi monomer fungsional dan agen pengikat silang di sekitar molekul cetakan. Setelah molekul cetakan dikeluarkan dari polimer, terbentuk rongga-rongga spesifik yang mampu secara selektif mengikat kembali molekul cetakan tersebut (Lowdon dkk., 2020). MIP juga dikenal karena ketahanan fisiknya, kemampuan bertahan pada suhu dan tekanan tinggi, serta efisiensi biaya dalam proses sintesis (Vasapollo dkk., 2011).

Teknologi pencetakan molekuler, yang mendasari pembuatan MIP, memungkinkan penciptaan polimer dengan selektivitas yang telah ditentukan untuk molekul cetakan tertentu. Struktur ikatan silang yang tinggi pada MIP membantu mempertahankan karakteristik rongga bahkan setelah molekul cetakan dilepaskan, menjadikannya ideal untuk penyerapan molekul target dalam berbagai proses analisis (He dkk., 2010).

MIP telah banyak digunakan sebagai reseptor pengenalan molekul biomimetik, menawarkan situs pengenalan spesifik untuk struktur molekul tertentu (Zhang, 2014). Sifat pengenalan spesifik MIP didasarkan pada pembentukan kompleks antara monomer fungsional dan molekul cetakan, yang dapat berinteraksi melalui ikatan kovalen atau non-kovalen. Interaksi non-kovalen antara monomer fungsional dan molekul cetakan sering dianggap lebih fleksibel untuk berbagai aplikasi (Turiel dan Esteban, 2010). Setelah kopolimerisasi dengan ikatan silang, molekul cetakan dihilangkan, meninggalkan situs pengikatan yang sesuai dengan bentuk, ukuran, dan fungsionalitas molekul target. Situs pengikatan ini memungkinkan MIP tidak hanya mengenali bentuk dan ukuran molekul cetakan,

tetapi juga merespons gugus fungsi spesifik yang ada pada molekul (Ansari dan Karimi, 2017). Proses persiapan MIP ini dirangkum dalam Gambar 2.2.



**Gambar 2.2.** Representasi skematis dari sintesis, pengenalan, dan pemisahan MIP (Ansari, 2017)

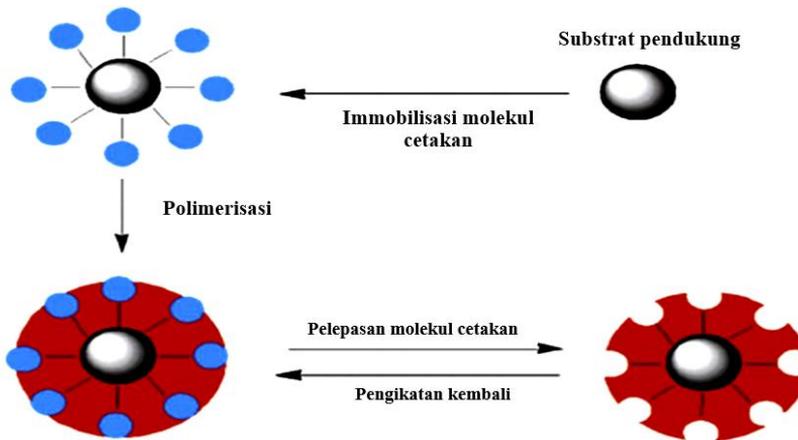
Proses pencetakan molekuler, yang berperan penting dalam pengembangan *Molecularly Imprinted Polymers* (MIP), terdiri dari lima jenis utama: (i) non-kovalen; (ii) elektrostatis/ionik; (iii) kovalen; (iv) semi-kovalen; dan (v) koordinasi pusat logam. Dalam proses ini, molekul cetakan dan monomer fungsional dengan gugus fungsi tertentu bergabung melalui ikatan silang, membentuk jaringan polimer tiga dimensi. Setelah polimerisasi selesai, molekul cetakan dihilangkan melalui pencucian, pertukaran ligan, atau pemutusan ikatan kovalen, meninggalkan rongga yang secara spesifik menyerupai bentuk, ukuran, dan interaksi molekul cetakan. Penambahan senyawa kiral memungkinkan enansiomer yang mirip dengan molekul cetakan berinteraksi lebih kuat dengan rongga yang terbentuk (Lofgreen dan Ozin, 2014).

Keunggulan MIP memberikan potensi luas dalam berbagai aplikasi kimia, termasuk pemisahan dan deteksi senyawa. MIP memiliki aplikasi signifikan dalam ilmu pemisahan (Lofgreen dan Ozin, 2014; Roszko dkk., 2015), analisis makanan (Pardeshi dkk., 2014), analisis biologis dan lingkungan (Ansari dan Karimi, 2017), serta bidang lainnya (Keciili dkk., 2014; Hu dkk., 2013). MIP yang telah disintesis menunjukkan stabilitas tinggi dan ketahanan terhadap berbagai kondisi pH, suhu, serta pelarut, dan dapat berinteraksi dengan molekul target secara selektif. Fitur-fitur praktis ini membuat MIP banyak digunakan sebagai sorben selektif untuk ekstraksi fase padat (SPE), yang dikenal sebagai *Molecularly Imprinted Solid-Phase Extraction* (MISPE), menjadikannya teknik MIP yang paling canggih hingga saat ini (Esteban, 2013). Namun, ada beberapa kelemahan yang membatasi penerapan MIP secara luas, termasuk perpindahan massa yang lambat, bentuk polimer yang tidak beraturan, penghapusan molekul cetakan yang tidak sempurna, aksesibilitas situs pengikatan yang terbatas, dan distribusi situs pengikatan yang heterogen (Chen dkk., 2011).

Pencetakan molekuler mencakup berbagai teknik, termasuk pencetakan permukaan (*surface imprinting*), yang diterapkan dalam sistem polimerisasi presipitasi dengan menggunakan bahan tertentu sebagai substrat pendukung.

Polimerisasi presipitasi, sebagai metode klasik dalam preparasi MIP, dilakukan dalam pelarut berlebih dan seringkali menghasilkan polimer dengan ukuran partikel yang seragam tanpa memerlukan tahap peleburan dan pengayakan seperti pada polimerisasi massal konvensional (Ebrahimzadeh dkk., 2013). Berbagai bahan seperti nanopartikel magnetik (Wang dkk., 2009), partikel silika (Jin dkk., 2011), *nanotube* karbon (Kan dkk., 2008), pendukung polimer (Xu dkk., 2011), dan partikel semikonduktor (*quantum dots*) (Zhang dkk., 2012) telah digunakan sebagai substrat pendukung dalam teknik pencetakan permukaan.

Seiring dengan perkembangan partikel magnetik (MP) (Rembaum dkk., 1982), pemisahan magnetik telah menjadi inovasi signifikan dalam pemisahan bahan biologis. Berbagai jenis bahan magnetik, termasuk *nanotube* magnetik, *nanosheet* magnetik, magnetik pori berongga, dan nanopartikel magnetik ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), telah digunakan dalam teknik ini. Di antara substrat-substrat tersebut, nanopartikel magnetik  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  paling sering digunakan dalam MIP karena biokompatibilitasnya yang baik, toksisitas rendah, kerentanan magnetik yang tinggi, luas permukaan yang besar, serta kemudahan preparasi (Lv dkk., 2013; Marfa dkk., 2021). MIP yang memiliki sifat magnetik menawarkan keunggulan dalam pemisahan molekul target secara cepat dan penanganan matriks yang lebih mudah menggunakan medan magnet eksternal, tanpa memerlukan filtrasi atau sentrifugasi tambahan. Skema proses teknik *surface imprinting* dapat dilihat pada Gambar 2.3.



**Gambar 2.3.** Proses teknik *surface imprinting* (Ansari, 2017).

Pemisahan magnetik memanfaatkan bahan magnetik untuk menarik molekul target dari campuran, sebuah metode yang menawarkan efisiensi tinggi dalam proses pemisahan (Lin dkk., 2012). Dalam teknik ini, bahan magnetik dicampur dengan sampel yang mengandung analit target, kemudian ikatan antara partikel magnetik dan analit terbentuk selama inkubasi. Selanjutnya, kompleks magnet dipisahkan dari sampel menggunakan medan magnet eksternal, dan analit yang telah diisolasi dapat dielusi untuk analisis lebih lanjut (Toh dkk., 2012).

Keunggulan teknik pemisahan magnetik dibandingkan metode standar meliputi minimnya kerusakan pada analit biologis seperti peptida atau protein, serta kemudahan aplikasinya pada sampel biologis mentah dengan beberapa langkah

sederhana. Selain itu, teknik ini mempercepat proses pemurnian dan pemisahan serta mengintegrasikan dengan prosedur analisis biologis lainnya (Ansari dan Karimi, 2017).

Nanopartikel magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) telah banyak digunakan dalam aplikasi analitis karena sifat biokompatibilitasnya, toksisitas rendah, dan kemudahan preparasi (Lv dkk., 2013; Marfa dkk., 2021). Nanopartikel ini, yang sering dimodifikasi dengan MIP, menawarkan efisiensi tinggi dalam pemisahan molekul target dari sampel lingkungan berkat kombinasi sifat magnetik dan teknologi pencetakan molekuler. MMIP tidak hanya menyediakan sifat magnetik yang dibutuhkan untuk pemisahan cepat tetapi juga kemampuan ikatan selektif terhadap molekul cetakan, meningkatkan performa dalam aplikasi pemisahan dan analisis (Chang dkk., 2012; Li dkk., 2015).

Teknik pemisahan magnetik dengan menggunakan MMIP menawarkan keuntungan tambahan dalam hal kemudahan isolasi dari sampel dan efisiensi tinggi dalam proses ekstraksi tanpa memerlukan filtrasi atau sentrifugasi tambahan (Kubo dan Otsuka, 2016). MMIP, yang menggabungkan MIP dengan nanopartikel magnetik, menunjukkan karakteristik unggul seperti pengikatan cepat dan efektif terhadap analit, serta stabilitas yang baik untuk pemakaian berulang (Zhang dkk., 2011). Proses preparasi MMIP melibatkan pembentukan lapisan MIP pada inti magnetik melalui polimerisasi kompleks monomer dengan pengikat silang, yang meningkatkan luas permukaan spesifik dan polaritas MIP (Chen dkk., 2011).

## 2.3 Metode Penelitian

### 2.3.1 Bahan dan Alat Penelitian

Bahan-bahan yang digunakan untuk sintesis dalam penelitian ini adalah dibutil ftalat (DBP) 99,5 %, asam metakrilat 99 % (MAA), etilenglikol dimetakrilat (EGDMA), 2,2'-azobisisobutironitril (AIBN), toluena, aseton, metanol (Grade HPLC), asam asetat p.a, gas nitrogen,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$ , kertas *Whatman* no. 41, aluminium foil dan akuades.

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini meliputi peralatan gelas yang lazim, neraca analitik, *shaker*, *water bath*, sonikator, oven, botol, *hotplate magnetic stirrer*, spektrofotometer *Fourier Transform Infrared* (FTIR), spektrofotometer *Ultra Violet Visible* (UV-Vis), *Surface Area Analyzer* (SAA) dan *Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive Spectroscopy* (SEM-EDS).

### 2.3.2 Pembuatan Larutan Standar DBP 100 $\text{mgL}^{-1}$

Cairan DBP dipipet sebanyak 0,95  $\mu\text{L}$  ke dalam labu ukur 10 mL, ditambahkan dengan metanol sampai tanda batas dan dihomogenkan. Kemudian larutan standar divariasikan konsentrasinya menjadi 6, 9, 12, 21 dan 24 ppm.

### 2.3.3 Sintesis Nanopartikel Magnetik Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

Nanopartikel Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> disintesis menggunakan metode kopresipitasi. Bahan utama yang digunakan adalah FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O dan FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O dengan perbandingan massa masing-masing 4,0234 g dan 8,0696 g, yang dilarutkan dalam 30 ml aquades. Larutan ini kemudian ditambahkan secara perlahan dengan 60 ml larutan NH<sub>4</sub>OH 10% sambil diaduk menggunakan *magnetic stirrer* pada kecepatan 450 rpm selama 90 menit pada suhu 60°C. Proses sintesis ini menghasilkan endapan berwarna hitam, yang menandakan terbentuknya besi oksida Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Endapan tersebut dipisahkan dan dicuci dengan aquades hingga bau NH<sub>4</sub>OH hilang. Sampel Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> yang telah dicuci kemudian dikeringkan dalam oven pada suhu 80°C selama kurang lebih 3 jam, sebelum disimpan dalam desikator.

### 2.3.4 Sintesis MMIP dan MNIP

Cairan DBP sebanyak 0,2651 mL (1 mmol) dipipet dan dicampurkan dengan 0,3278 mL (4 mmol) monomer MAA dalam labu alas bulat. Campuran tersebut dibiarkan selama 5 menit sebelum ditambahkan 0,25 g Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> dan 3,7756 mL (20 mmol) pengikat silang EGDMA, yang kemudian dilarutkan dalam 50 mL pelarut porogen toluena. Campuran ini kembali didiamkan selama 5 menit. Larutan prapolimerisasi tersebut disonikasi selama 10 menit, diikuti oleh pengaliran gas nitrogen selama 10 menit untuk menghilangkan oksigen. Setelah itu, 5 mL larutan inisiator AIBN (1 mmol) ditambahkan dan disonikasi lagi selama 15 menit, disertai dengan pengaliran gas nitrogen selama 15 menit secara berturut-turut.

Tahap selanjutnya adalah proses polimerisasi, di mana labu alas bulat yang berisi larutan prapolimerisasi ditempatkan di dalam *water bath* pada suhu 60°C selama 24 jam. Setelah polimerisasi selesai, polimer yang dihasilkan dicuci secara berurutan dengan aseton, metanol, dan aquades. Sebagian polimer ini dipisahkan dan dinamai MMIP\_DBP<sub>(BE)</sub>, sedangkan bagian lainnya diekstraksi lebih lanjut dan dinamai MMIP\_DBP<sub>(TE)</sub>. Molekul cetakan (senyawa DBP) pada polimer diekstraksi dengan cara sonikasi menggunakan campuran pelarut metanol dan asam asetat (9:1 v/v) selama 30 menit. MMIP yang telah diekstraksi dipisahkan, dikeringkan, dan disimpan dalam desikator. Ekstrak kemudian dianalisis menggunakan spektrofotometer UV untuk mendeteksi keberadaan senyawa DBP. Proses ekstraksi ini diulang hingga nilai absorbansi ekstrak mencapai nol.

Setelah itu, MMIP dicuci dengan metanol dan aquades hingga mencapai pH netral, kemudian dikeringkan dalam oven pada suhu 60°C selama 12 jam sebelum dilakukan karakterisasi lebih lanjut. Untuk sintesis *Magnetic Non-Imprinted Polymers* (MNIP), dilakukan dengan prosedur yang sama seperti pada MMIP, namun tanpa menggunakan molekul cetakan dan tanpa proses ekstraksi (Tabarestani, 2016; Yang dkk., 2015; Gao dkk., 2019).

### 2.3.5 Karakterisasi Permukaan Material dan Unsur Penyusun dengan SEM-EDS

Sebelum analisis, MNIP, MMIP\_DBP<sub>(BE)</sub> dan MMIP\_DBP<sub>(TE)</sub> harus dipastikan dalam keadaan kering dan bebas uap air. Ketiga sampel tersebut masing-masing ditempelkan pada sel holder menggunakan perekat ganda, lalu dilapisi dengan logam emas dalam kondisi vakum. Setelah itu, sampel ditempatkan di dalam SEM (*Scanning Electron Microscope*). Kemudian gambar topografi diamati dengan perbesaran 3000 kali.

Sedangkan komposisi unsur yang membentuk ketiga polimer tersebut, dianalisis menggunakan instrumen *Energy Dispersive Spectroscopy* (EDS).

### 2.3.6 Karakterisasi Gugus Fungsi dengan FTIR

Karakterisasi gugus fungsi dilakukan menggunakan FTIR model Shimadzu 820 IPC di Laboratorium Kimia Terpadu, Prodi Kimia FMIPA Unhas. Preparasi sampel dilakukan dengan metode pelet KBr, di mana 1-10 mg MNIP dihaluskan dan dicampur dengan 100 mg KBr, kemudian dicetak menjadi cakram tipis atau pelet untuk analisis.

Prosedur yang sama juga digunakan untuk analisis gugus fungsi pada MMIP\_DBP<sub>(BE)</sub> dan MMIP\_DBP<sub>(TE)</sub>.

### 2.3.7 Karakterisasi dengan SAA

Luas permukaan, volume, dan diameter pori pada MMIP\_DBP<sub>(TE)</sub> diukur menggunakan *Surface Area Analyzer* (SAA) di Laboratorium IRLC, Universitas Indonesia.

### 2.3.8 Uji Kemampuan Adsorpsi MMIP dan MNIP

Sebanyak 30 mg masing-masing MMIP\_DBP dan MNIP dimasukkan ke dalam vial yang telah disiapkan secara terpisah. Kemudian, 5 mL larutan DBP 10 mg/L ditambahkan ke masing-masing vial. Campuran diaduk menggunakan alat *shaker* selama 120 menit pada suhu ruang, lalu disaring. Konsentrasi DBP dalam filtrat kemudian dianalisis menggunakan spektrofotometer UV dengan panjang gelombang maksimum yang didapatkan. Kemudian, jumlah DBP yang teradsorpsi dalam setiap gram sampel dihitung menggunakan persamaan (1).

$$Q = \frac{(C_o - C_e) V}{W} \quad (1)$$

Keterangan:

- Q = Jumlah zat yang diadsorpsi oleh adsorben (mg/g)
- C<sub>o</sub> = Konsentrasi awal (mg/L)
- C<sub>e</sub> = Konsentrasi akhir (mg/L)
- W = Berat adsorben (g)

## 2.4 Hasil dan Pembahasan

### 2.4.1 Sintesis *Magnetic Molecularly Imprinted Polymer (MMIP)*

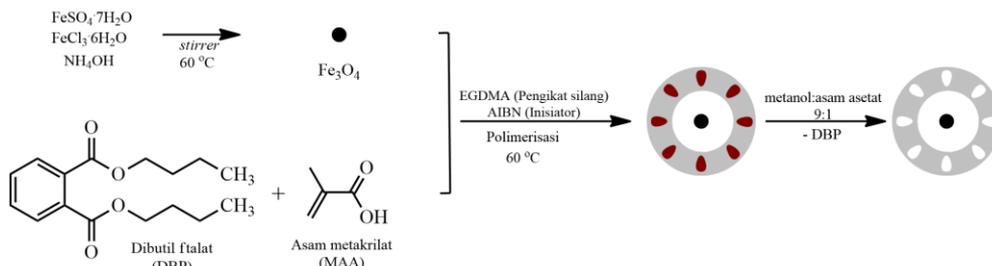
Pada penelitian ini, *Magnetic Molecularly Imprinted Polymer (MMIP)* berhasil disintesis dengan mencetak molekul dibutil ftalat (DBP) secara spesifik. Hasil sintesis berupa padatan halus berwarna putih hingga kecoklatan ini diperoleh melalui proses polimerisasi yang melibatkan partikel magnetik  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , molekul cetakan DBP, monomer metakrilat asam (MAA), pengikat silang etilen glikol dimetakrilat (EGDMA), dan inisiator azobisisobutironitril (AIBN). Tujuan utama dari sintesis ini adalah menghasilkan polimer yang memiliki afinitas tinggi terhadap senyawa DBP dan sifat magnetik yang memudahkan proses pemisahan dan ekstraksi.

Proses sintesis MMIP\_DBP ini melibatkan beberapa tahapan penting yang dapat digambarkan melalui skema reaksi yang ditunjukkan pada Gambar 2.4. Pada tahap awal, monomer MAA berinteraksi dengan molekul cetakan DBP melalui pembentukan ikatan hidrogen antara gugus hidroksil (O-H) pada MAA dan gugus karbonil (C=O) pada DBP. Pembentukan kompleks ini sangat penting untuk menciptakan cetakan molekular yang spesifik.

EGDMA kemudian ditambahkan sebagai pengikat silang, yang berperan dalam menghubungkan rantai-rantai polimer dan memperkuat struktur polimer, memastikan stabilitas mekanik dari MMIP yang dihasilkan. Partikel magnetik  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  berfungsi sebagai inti magnetik, menarik molekul target (DBP) dan memberikan sifat magnetik pada polimer MMIP, memungkinkan pemisahan yang cepat dan efisien menggunakan medan magnet eksternal. Selama proses sintesis, pembentukan ikatan kovalen terjadi antara monomer MAA dan pengikat silang EGDMA. Ikatan kovalen ini memberikan stabilitas struktural pada polimer dan memastikan bahwa cetakan molekular yang terbentuk memiliki afinitas tinggi terhadap DBP, memungkinkan interaksi yang kuat selama proses adsorpsi.

Setelah proses polimerisasi selesai, polimer MMIP\_DBP dicuci secara berurutan dengan pelarut aseton dan metanol, diikuti dengan sonikasi berulang. Pencucian ini bertujuan untuk menghilangkan molekul DBP dari rongga polimer, meninggalkan rongga spesifik yang cocok dengan molekul DBP. Proses ini penting untuk memastikan bahwa MMIP dapat digunakan kembali untuk menangkap dan mengekstrak DBP dari larutan dengan efisiensi tinggi. Aseton dan metanol dipilih sebagai pelarut karena efektif dalam melarutkan DBP tanpa merusak struktur polimer.

Setelah pencucian dan sonikasi, MMIP\_DBP yang dihasilkan berbentuk partikel padat halus dan siap digunakan untuk proses adsorpsi dan ekstraksi DBP dari larutan. Analisis kualitatif terhadap hasil pencucian dan ekstraksi dilakukan menggunakan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang tertentu yang disesuaikan dengan pelarut yang digunakan. Hasil pencucian dan ekstraksi ini disajikan pada Tabel 2.1 dan 2.2, yang menunjukkan efektivitas MMIP\_DBP dalam menghilangkan DBP dari larutan.



**Gambar 2.4.** Skema untuk sintesis *Magnetic Molecularly Imprinted Polymer* (MMIP).

**Tabel 2.1.** Uji kualitatif senyawa DBP pada pelarut pencucian dilakukan menggunakan spektrofotometer UV pada panjang gelombang 246,2 nm untuk aseton dan 237,6 nm untuk methanol

Pelarut Pencuci	Absorbansi
Aseton	4,483
Metanol	4,463

**Tabel 2.2.** Uji kualitatif senyawa DBP pada ekstrak pelarut campuran metanol:asam asetat (9:1) dengan menggunakan spektrofotometer UV pada panjang gelombang 254 nm

Ekstraksi	Absorbansi
Ekstrak 1	2,923
Ekstrak 2	1,482
Ekstrak 3	1,012
Ekstrak 4	0,692
Ekstrak 5	0,467
Ekstrak 6	0,124
Ekstrak 7	0,109
Ekstrak 8	0,103
Ekstrak 9	0,055
Ekstrak 10	-0,039

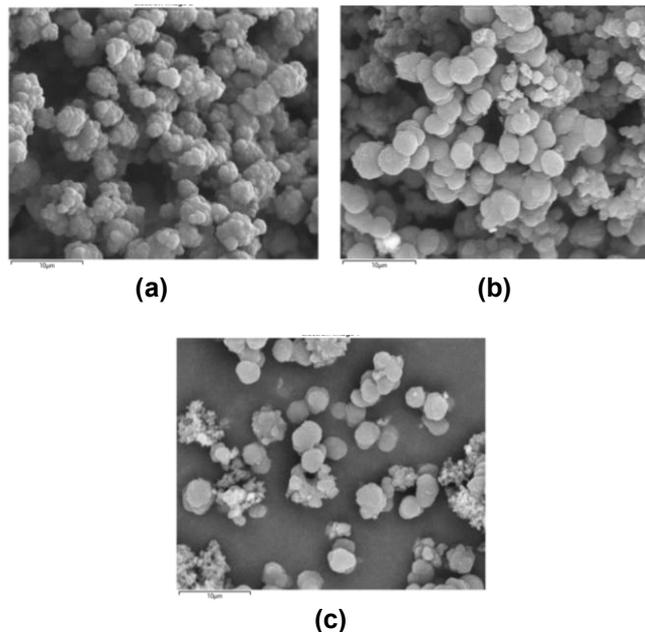
Absorbansi yang dihasilkan menunjukkan penurunan hingga mencapai nilai -0,039 pada tahap ekstraksi yang ke sepuluh, yang menandakan ekstraksi senyawa DBP yang signifikan dari larutan. Nilai negatif ini menunjukkan pengurangan konsentrasi DBP secara drastis, yang mengindikasikan bahwa seluruh senyawa DBP dalam MMIP telah terekstraksi.

Proses sintesis melalui polimerisasi menghasilkan polimer *Magnetic Molecularly Imprinted Polymer* (MMIP\_DBP) dengan struktur berpori, di mana molekul DBP berfungsi sebagai 'molekul cetakan' untuk menciptakan rongga yang sesuai dengan ukuran dan bentuk molekul DBP. Tahap pembentukan rongga ini sangat penting untuk memastikan spesifisitas polimer terhadap molekul target DBP. Adanya rongga ini memungkinkan MMIP\_DBP untuk mengenali dan mengikat DBP secara selektif di dalam campuran yang kompleks. Keberhasilan proses polimerisasi tidak hanya menciptakan struktur berpori yang diinginkan, tetapi juga memastikan bahwa MMIP\_DBP dapat menangkap dan mengisolasi DBP dengan efisiensi tinggi,

yang penting untuk aplikasi praktis dalam pemurnian dan deteksi molekul target dari sampel yang kompleks.

#### 2.4.2 Karakterisasi MNIP dan MMIP menggunakan SEM-EDS

Gambar 2.5 menunjukkan hasil morfologi permukaan tiga polimer berbeda, yaitu MNIP, MMIP\_DBP<sub>(BE)</sub>, dan MMIP\_DBP<sub>(TE)</sub>, yang telah dikarakterisasi menggunakan SEM.



**Gambar 2.5.** Morfologi Permukaan: (a) MNIP, (b) MMIP\_DBP<sub>(BE)</sub>, (c) MMIP\_DBP<sub>(TE)</sub> dengan Perbesaran 3.000x

Morfologi permukaan dari tiga jenis polimer MNIP, MMIP\_DBP<sub>(BE)</sub>, dan MMIP\_DBP<sub>(TE)</sub> menunjukkan karakteristik yang berbeda dalam hal ukuran, distribusi, dan kerapatan partikel seperti yang terlihat pada Gambar 2.5. MNIP (Gambar 2.5 (a)) memperlihatkan struktur partikel berbentuk bulat dengan ukuran yang relatif sama dan membentuk kumpulan-kumpulan partikel yang rapat.

MMIP\_DBP<sub>(BE)</sub> (Gambar 2.5 (b)) menunjukkan morfologi partikel yang juga berbentuk bulat namun dengan tingkat kerapatan yang lebih tinggi dibandingkan MNIP. Partikel-partikel tersebut membentuk gumpalan yang lebih besar dengan distribusi ukuran yang lebih bervariasi, yang disebabkan oleh adanya interaksi antara partikel magnetik Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> dan molekul cetakan DBP dalam matriks polimer. Sedangkan, MMIP\_DBP<sub>(TE)</sub> (Gambar 2.5(c)) memperlihatkan struktur morfologi yang lebih terdispersi dengan tingkat kerapatan yang lebih rendah dibandingkan kedua sampel lainnya. Partikel-partikel terlihat lebih terpisah satu sama lain dengan distribusi yang lebih merata pada permukaan. Hal ini diakibatkan oleh proses penghilangan molekul cetakan yang menciptakan ruang kosong dan menandakan

keberhasilan proses ekstraksi molekul DBP, di mana penghilangan molekul cetakan telah menciptakan rongga yang sesuai untuk pengikatan molekul target.

Analisis menggunakan *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy* (EDS) menunjukkan distribusi unsur dalam polimer MNIP, MMIP\_DBP<sub>(BE)</sub>, dan MMIP\_DBP<sub>(TE)</sub>. Data EDS, yang terdapat pada Tabel 2.3, menunjukkan distribusi unsur dengan persentase massa dan atom dari unsur karbon (C), oksigen (O), nitrogen (N), dan besi (Fe).

**Tabel 2.3.** Data EDS dari MNIP, MMIP\_DBP<sub>(BE)</sub> dan MMIP\_DBP<sub>(TE)</sub>

Unsur	% Massa			% Atom		
	MNIP	MMIP <sub>(BE)</sub>	MMIP <sub>(TE)</sub>	MNIP	MMIP <sub>(BE)</sub>	MMIP <sub>(TE)</sub>
C	52,74	50,76	54,82	59,70	57,27	61,06
O	31,08	35,46	31,20	26,42	30,03	26,09
N	13,67	12,91	13,28	13,27	12,49	12,69
Fe	2,51	0,86	0,71	0,61	0,21	0,17

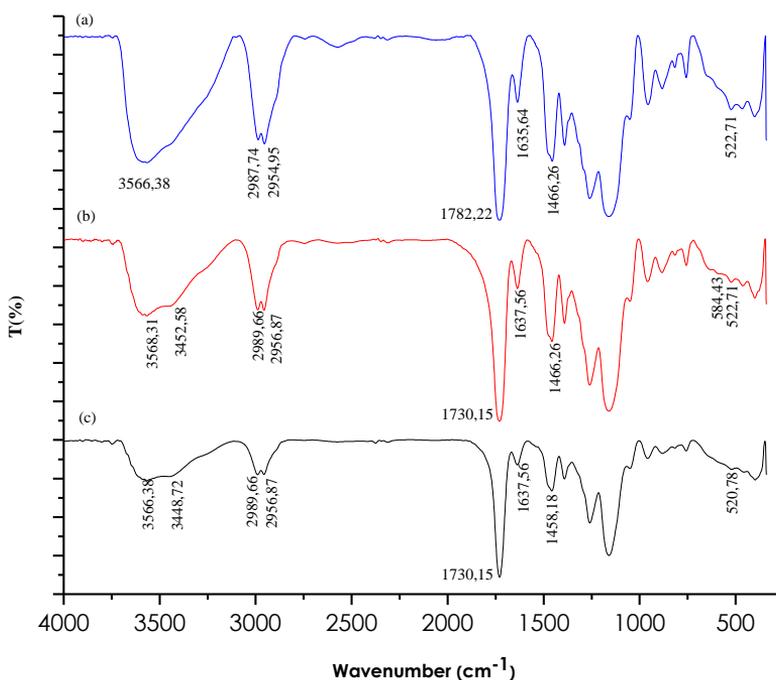
Analisis EDS menunjukkan bahwa polimer MNIP memiliki distribusi unsur dengan persentase massa karbon (C) sebesar 52,74%, oksigen (O) sebesar 31,08%, nitrogen (N) sebesar 13,67%, dan besi (Fe) sebesar 2,51%. Persentase massa karbon dan atom yang relatif tinggi mengindikasikan bahwa polimer ini memiliki komponen dasar karbon yang dominan. Kadar oksigen, nitrogen, dan besi juga mencerminkan keberadaan kelompok fungsional dan partikel magnetik di dalam polimer.

Pada polimer MMIP\_DBP<sub>(BE)</sub>, analisis EDS menunjukkan bahwa persentase massa karbon sedikit menurun menjadi 50,76%, sedangkan oksigen meningkat menjadi 35,46%. Peningkatan massa oksigen ini menunjukkan adanya interaksi dengan molekul cetakan DBP, yang memperkenalkan gugus oksigen tambahan ke dalam struktur polimer. Penurunan massa besi menjadi 0,86% mengindikasikan bahwa sebagian partikel Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> berinteraksi dengan DBP, sehingga kandungan besi dalam polimer berkurang.

Analisis EDS untuk MMIP\_DBP<sub>(TE)</sub> menunjukkan peningkatan persentase massa karbon menjadi 54,82% dan penurunan persentase massa besi menjadi 0,71%. Peningkatan massa karbon menunjukkan bahwa setelah proses ekstraksi, sisa struktur polimer mengandung lebih banyak karbon, karena molekul cetakan DBP yang sebelumnya ada telah dihilangkan. Persentase massa oksigen sedikit menurun menjadi 31,20%, yang mengindikasikan bahwa sebagian gugus oksigen yang sebelumnya terikat dengan molekul cetakan DBP telah dikeluarkan bersama dengan DBP selama proses ekstraksi. Hal ini menunjukkan bahwa meskipun beberapa gugus oksigen tetap berada dalam struktur polimer, jumlahnya berkurang karena molekul cetakan dan interaksi terkaitnya telah dihapus.

### 2.4.3 Karakterisasi MNIP dan MMIP menggunakan FTIR

Analisis hasil karakterisasi menggunakan *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (FTIR) menunjukkan pergeseran bilangan gelombang antara ketiga sampel, yaitu MNIP, MMIP\_DBP<sub>(BE)</sub>, dan MMIP\_DBP<sub>(TE)</sub>. Spektrum FTIR dari MNIP, MMIP\_DBP<sub>(BE)</sub>, dan MMIP\_DBP<sub>(TE)</sub> ditunjukkan pada Gambar 2.6, memperlihatkan perbedaan karakteristik yang penting dalam konteks sintesis dan karakterisasi MMIP.



**Gambar 2.6.** Spektrum FTIR (a) MNIP, (b) MMIP\_DBP<sub>(BE)</sub>, (c) MMIP\_DBP<sub>(TE)</sub>

Gugus-gugus fungsi yang berperan dalam pembentukan MNIP, MMIP\_DBP<sub>(BE)</sub>, dan MMIP\_DBP<sub>(TE)</sub> ditunjukkan pada Tabel 2.4.

**Tabel 2.4.** Data bilangan gelombang hasil analisis FTIR untuk MNIP, MMIP\_DBP<sub>(BE)</sub> dan MMIP\_DBP<sub>(TE)</sub>

Gugus Fungsi	Bilangan Gelombang (cm <sup>-1</sup> )		
	MNIP	MMIP_DBP <sub>(BE)</sub>	MMIP_DBP <sub>(TE)</sub>
–OH <i>stretching</i>	3566,38	3568,31	3566,38
		3452,58	3448,72
–CH <i>stretching</i>	2987,74	2989,66	2989,66
	2954,95	2956,87	2956,87
–C=O <i>stretching</i>	1728,22	1730,15	1730,15
–C=C <i>stretching</i>	1635,64	1637,56	1637,56
–Fe-O <i>stretching</i>	522,71	584,43	520,78
		522,71	

Hasil analisis FTIR menunjukkan variasi spektrum pada beberapa gugus fungsi antara MNIP, MMIP\_DBP<sub>(BE)</sub>, dan MMIP\_DBP<sub>(TE)</sub>, yang menggambarkan perbedaan struktur dan interaksi kimia di dalam masing-masing sampel. Pada gugus  $\text{-OH stretching}$ , bilangan gelombang  $3566,38 \text{ cm}^{-1}$  terdeteksi pada MNIP dan MMIP\_DBP<sub>(TE)</sub>. Namun, meskipun bilangan gelombangnya sama, puncak serapan pada MNIP lebih lebar dibandingkan dengan MMIP\_DBP<sub>(TE)</sub>. Puncak serapan yang lebih lebar pada MNIP menunjukkan adanya variasi lingkungan kimia yang lebih besar di sekitar gugus  $\text{-OH}$ , yang disebabkan oleh interaksi yang lebih acak dalam matriks polimer tanpa adanya molekul cetakan. Di sisi lain, puncak serapan yang lebih sempit pada MMIP\_DBP<sub>(TE)</sub> mengindikasikan bahwa setelah ekstraksi DBP, gugus  $\text{-OH}$  berada dalam lingkungan yang lebih teratur dan spesifik, berkat situs pengenalan molekuler yang terbentuk selama polimerisasi.

Pada MMIP\_DBP<sub>(BE)</sub>, bilangan gelombang untuk gugus  $\text{-OH}$  sedikit bergeser ke  $3568,31 \text{ cm}^{-1}$  dan  $3452,58 \text{ cm}^{-1}$ , menunjukkan perubahan interaksi akibat adanya DBP yang masih terperangkap dalam matriks. Selain itu, pergeseran kecil pada bilangan gelombang untuk gugus  $\text{-CH stretching}$  dari MNIP ke MMIP\_DBP<sub>(BE)</sub> dan MMIP\_DBP<sub>(TE)</sub> menunjukkan adanya perubahan komposisi atau lingkungan kimia di sekitar gugus  $\text{-CH}$ , yang disebabkan oleh interaksi spesifik antara monomer MAA dan molekul cetakan DBP.

Gugus  $\text{-C=O stretching}$  juga mengalami pergeseran dari  $1728,22 \text{ cm}^{-1}$  pada MNIP menjadi  $1730,15 \text{ cm}^{-1}$  pada MMIP\_DBP<sub>(BE)</sub> dan MMIP\_DBP<sub>(TE)</sub>, yang mengindikasikan keberhasilan pembentukan ikatan ester antara gugus karbonil dan molekul cetakan DBP dalam struktur polimer. Pergeseran serupa terjadi pada gugus  $\text{-C=C stretching}$ , di mana bilangan gelombang bergeser dari  $1635,64 \text{ cm}^{-1}$  pada MNIP menjadi  $1637,56 \text{ cm}^{-1}$  pada MMIP\_DBP<sub>(BE)</sub> dan MMIP\_DBP<sub>(TE)</sub>, menunjukkan interaksi yang kuat antara monomer MAA dan DBP selama proses polimerisasi.

Terakhir, gugus  $\text{-Fe-O stretching}$  pada MNIP menunjukkan serapan pada  $522,71 \text{ cm}^{-1}$ , yang mengindikasikan interaksi partikel  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  dengan matriks polimer. Pada MMIP\_DBP<sub>(BE)</sub>, terjadi peningkatan serapan pada bilangan gelombang  $584,43 \text{ cm}^{-1}$ , yang menunjukkan interaksi lebih kompleks antara partikel  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  dan DBP. Sebaliknya, pada MMIP\_DBP<sub>(TE)</sub>, serapan terjadi pada  $520,78 \text{ cm}^{-1}$ , yang mengindikasikan perubahan dalam distribusi atau susunan partikel  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  setelah ekstraksi DBP, yang mempengaruhi sifat magnetik dan kemampuan pengenalan molekuler target dari MMIPs. Perbedaan ini menggarisbawahi bagaimana kehadiran atau ketiadaan molekul cetakan dan partikel magnetik memengaruhi struktur dan sifat polimer yang dihasilkan.

#### 2.4.4 Karakterisasi MMIP menggunakan SAA (*Surface Area Analyzer*)

Hasil karakterisasi MMIP\_DBP<sub>(TE)</sub> menggunakan *Surface Area Analyzer* (SAA) memberikan informasi mengenai sifat struktural material, yang penting untuk aplikasi penangkapan molekul DBP. Karakteristik yang dianalisis meliputi luas permukaan, volume total pori, dan distribusi ukuran pori. Data terkait luas permukaan, volume total pori, dan diameter pori yang diperoleh terdapat pada Tabel 2.5.

**Tabel 2.5.** Hasil analisis dengan menggunakan SAA

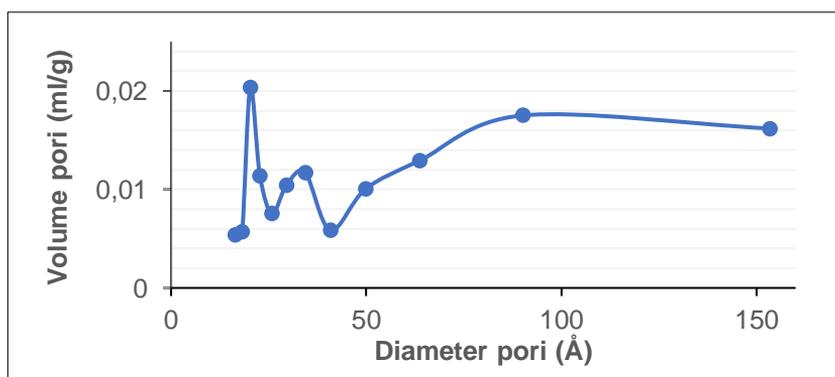
Sampel	Luas Permukaan (m <sup>2</sup> /g)	Total Volume Pori (ml/g)	Radius Pori Rata-rata (Å)
MMIP_DBP <sub>(TE)</sub>	16,0952	0,0194	24,1487

Luas permukaan adalah salah satu parameter penting dalam karakterisasi material karena luas permukaan yang lebih besar dapat meningkatkan kemampuan material untuk berinteraksi dengan molekul target, seperti dibutil ftalat (DBP). Berdasarkan Tabel 2.5 yang diperoleh dari data Lampiran 7, luas permukaan MMIP\_DBP<sub>(TE)</sub> sebesar 16,0952 m<sup>2</sup>/g menunjukkan bahwa material ini memiliki kemampuan yang memadai untuk berinteraksi dengan DBP, memberikan area kontak yang cukup besar untuk proses adsorpsi.

Selain itu, total volume pori sebesar 0,0194 ml/g mengindikasikan adanya ruang kosong yang tersedia dalam struktur material untuk menangkap dan menyimpan molekul DBP. Meskipun volume pori ini tampak relatif kecil, keberadaannya tetap berperan penting dalam memaksimalkan interaksi antara material dan molekul target, karena setiap molekul DBP yang terperangkap di dalam pori-pori tersebut akan berkontribusi terhadap kapasitas adsorpsi keseluruhan.

Radius pori rata-rata sebesar 24,1487 Å memberikan gambaran tentang distribusi ukuran pori dalam material. Dengan diameter molekul DBP berkisar antara 7 hingga 8 Å, pori-pori dengan radius rata-rata sekitar 24 Å pada MMIP\_DBP<sub>(TE)</sub> cukup besar untuk menangkap dan menahan molekul-molekul DBP secara efisien. Hal ini menunjukkan bahwa struktur pori material ini sangat sesuai untuk aplikasi yang membutuhkan penjerapan molekul DBP.

Lebih lanjut, variasi ukuran pori pada material MMIP\_DBP<sub>(TE)</sub> dapat dianalisis melalui grafik BJH (*Barrett-Joyner-Halenda*), seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2.7. Puncak-puncak pada grafik tersebut menggambarkan ukuran pori yang paling dominan dalam material, sementara bentuk dan tinggi puncak menunjukkan kontribusi setiap ukuran pori terhadap volume total nitrogen yang teradsorpsi. Informasi ini penting untuk memahami distribusi pori yang berpengaruh langsung pada kinerja adsorpsi material.

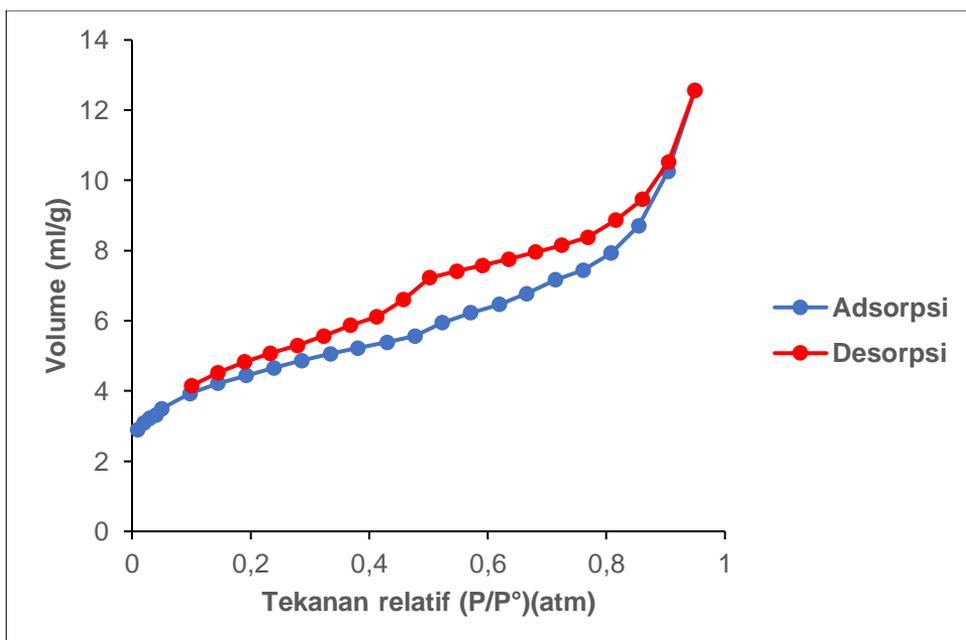


**Gambar 2.7.** Hubungan diameter pori terhadap volume N<sub>2</sub> yang teradsorpsi pada MMIP\_DBP<sub>(TE)</sub>

Kisaran diameter pori yang terukur pada MMIP\_DBP<sub>(TE)</sub> adalah antara 16,3311 Å hingga 153,4193 Å, yang menunjukkan variasi signifikan dalam struktur pori material. Dalam kisaran ini, kapasitas adsorpsi gas nitrogen (N<sub>2</sub>) berbeda-beda, mencerminkan kemampuan material untuk menangkap gas di berbagai ukuran pori. Pori-pori dengan diameter 16,3311 Å menunjukkan kapasitas adsorpsi N<sub>2</sub> sebesar 0,005 ml/g, sedangkan pori-pori dengan diameter 153,4193 Å menunjukkan kapasitas adsorpsi yang jauh lebih tinggi, yaitu 0,1619 ml/g. Hal ini mengindikasikan bahwa pori-pori yang lebih besar memiliki kapasitas adsorpsi yang lebih tinggi karena ruang yang lebih besar memungkinkan lebih banyak molekul gas untuk diadsorpsi.

Pada Gambar 2.7, puncak tertinggi pada ukuran pori dengan diameter 20,2755 Å menunjukkan bahwa pori dengan ukuran ini memiliki kapasitas adsorpsi N<sub>2</sub> tertinggi, dengan jumlah adsorpsi sebesar 0,0203 ml/g. Pori-pori dengan diameter ini ideal untuk proses adsorpsi, karena ukuran ini memberikan keseimbangan yang optimal antara luas permukaan dan volume pori, memungkinkan penjerapan gas yang efisien.

Gambar 2.8 menunjukkan isotermal adsorpsi nitrogen (N<sub>2</sub>) pada MMIP\_DBP<sub>(TE)</sub>, yang menggambarkan hubungan antara tekanan relatif dan volume nitrogen yang diadsorpsi oleh material pada suhu konstan. Isotermal adsorpsi memberikan wawasan penting mengenai mekanisme interaksi antara gas dan material adsorben. Melalui analisis ini, dapat dipahami bagaimana tekanan mempengaruhi penjerapan gas, serta mengidentifikasi kapasitas adsorpsi maksimum material pada kondisi tertentu. Membantu dalam mengidentifikasi tipe pori material, apakah termasuk mikropori, mesopori, atau makropori, yang semuanya berperan penting dalam efektivitas material sebagai adsorben.



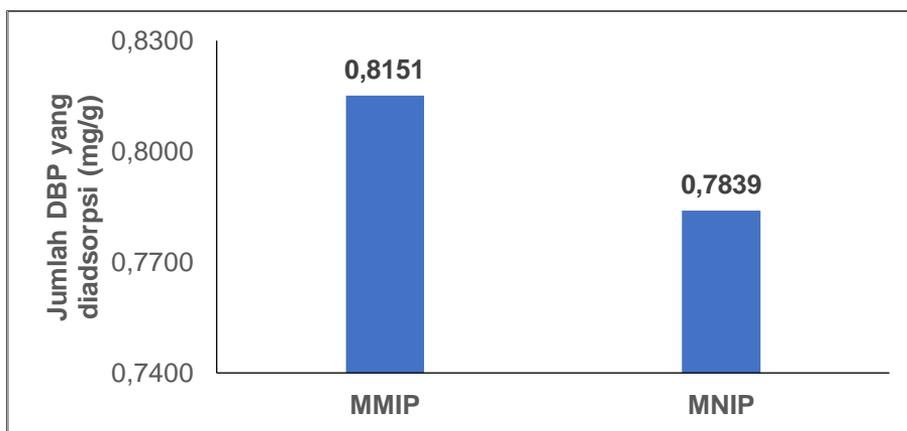
**Gambar 2.8.** Hubungan tekanan relatif terhadap volume N<sub>2</sub> yang terserap pada MMIP\_DBP<sub>(TE)</sub>

Gambar 2.8 menunjukkan bahwa kurva bagian bawah menggambarkan proses adsorpsi, di mana volume nitrogen yang diadsorpsi bertambah seiring dengan meningkatnya tekanan relatif. Sebaliknya, kurva bagian atas menggambarkan proses desorpsi, di mana volume nitrogen yang dilepaskan dari material berkurang seiring dengan penurunan tekanan relatif. MMIP\_DBP<sub>(TE)</sub> mampu menyerap gas N<sub>2</sub> hingga 12,5638 ml/g pada tekanan maksimum 0,95 atm, yang menunjukkan bahwa material ini telah mencapai titik jenuh adsorpsi. Pada titik ini, kapasitas penjerapan nitrogen oleh MMIP\_DBP<sub>(TE)</sub> telah mencapai batas maksimum, yang berarti semua situs aktif pada permukaan dan dalam pori-pori material telah terisi oleh molekul nitrogen.

Penentuan titik jenuh penting karena menunjukkan sejauh mana material dapat dimanfaatkan dalam aplikasi praktis, terutama dalam proses yang memerlukan penjerapan molekul spesifik pada skala besar. Kapasitas jenuh ini juga berkorelasi dengan distribusi ukuran pori dan luas permukaan efektif material, seperti yang dijelaskan pada paragraf sebelumnya. Dengan kata lain, kemampuan MMIP\_DBP<sub>(TE)</sub> untuk menyerap nitrogen hingga batas maksimum ini menunjukkan bahwa material memiliki struktur pori dan luas permukaan yang sesuai untuk mencapai penjerapan optimal. Analisis isothermal ini memberikan wawasan penting tentang efisiensi dan batasan material sebagai adsorben, serta membantu dalam memahami bagaimana material ini dapat dioptimalkan untuk aplikasi yang lebih spesifik.

#### 2.4.5 Karakterisasi Kemampuan Adsorpsi MMIP dan MNIP

Analisis karakterisasi kemampuan adsorpsi material MMIP\_DBP dan MNIP merupakan langkah penting dalam mengevaluasi potensi aplikatif kedua jenis polimer dalam menghilangkan DBP dari suatu larutan. Gambar 2.9 menunjukkan perbandingan jumlah DBP yang diadsorpsi oleh kedua polimer tersebut.



**Gambar 2.9.** Kemampuan adsorpsi DBP oleh MMIP dan MNIP

Hasil menunjukkan bahwa MMIP memiliki kemampuan yang lebih baik dalam mengadsorpsi DBP dibandingkan dengan MNIP, dengan perbedaan jumlah DBP yang teradsorpsi ( $\Delta q_e$ ) sebesar 0,0312 mg/g. Perbedaan ini mengindikasikan bahwa MMIP memiliki kapasitas adsorpsi yang lebih tinggi, yang disebabkan oleh

keberadaan situs spesifik yang dibentuk selama proses pencetakan molekuler. Situs aktif dalam MMIP telah dioptimalkan untuk menargetkan dan mengikat molekul DBP secara lebih efisien dibandingkan dengan polimer non-cetak magnetik (MNIP), yang tidak memiliki kemampuan selektif yang sama.

Perbedaan dalam kapasitas adsorpsi antara MMIP dan MNIP menunjukkan bahwa MMIP adalah pilihan yang lebih unggul untuk aplikasi penghilangan DBP dari larutan. Namun, untuk memperoleh pemahaman yang lebih mendalam tentang mekanisme yang mendasari perbedaan kemampuan adsorpsi ini, serta faktor-faktor lain yang mungkin mempengaruhi kinerja material, evaluasi lebih lanjut diperlukan. Analisis tambahan dapat mencakup studi tentang interaksi spesifik antara DBP dan situs aktif dalam polimer, serta variabel proses yang dapat mempengaruhi efektivitas adsorpsi dalam aplikasi praktis.

## 2.5 Kesimpulan

Hasil analisis kuantitatif dalam penelitian ini menunjukkan bahwa Magnetic Molecularly Imprinted Polymer (MMIP) memiliki kapasitas adsorpsi yang lebih tinggi dibandingkan dengan Non-Imprinted Polymer (MNIP), dengan perbedaan jumlah DBP teradsorpsi ( $\Delta q_e$ ) sebesar 0,0312 mg/g antara kedua polimer. Meskipun perbedaan ini tampak kecil, namun signifikansi ilmiahnya dapat meningkat tergantung pada skala aplikasi dan kebutuhan spesifik.

Karakterisasi melalui SEM-EDS menunjukkan perbedaan morfologi dan komposisi unsur antara MNIP, MMIP\_DBP<sub>(BE)</sub>, dan MMIP\_DBP<sub>(TE)</sub>, yang mengindikasikan keberhasilan proses pencetakan dan ekstraksi DBP dari matriks polimer. Analisis FTIR menunjukkan perubahan signifikan pada komposisi MMIP dibandingkan MNIP, dengan pergeseran posisi puncak yang mencerminkan interaksi kompleks antara monomer, molekul cetakan, dan partikel magnetik selama proses polimerisasi. Selain itu, karakterisasi SAA memperlihatkan bahwa MMIP\_DBP<sub>(TE)</sub> memiliki luas permukaan, volume pori, dan radius pori rata-rata yang memadai untuk mengadsorpsi DBP secara efektif. Dengan demikian, penelitian ini memperkuat potensi MMIP sebagai material yang efektif dalam aplikasi eliminasi atau penentuan DBP dari suatu larutan.

## 2.6 Daftar Pustaka

- Ansari, S., 2017. Application of Magnetic Molecularly Imprinted Polymer as A Versatile and Highly Selective Tool in Food and Environmental Analysis: Recent Developments and Trends. *Trends in Analytical Chemistry*, 90: 89-106.
- Ansari, S. and Karimi, M., 2017. Recent Configurations and Progressive Uses of Magnetic *Molecularly Imprinted Polymers* for Drug Analysis. *Talanta*, 167: 470-485.
- Ansari, S. and Karimi, M., 2017. Recent Progress, Challenges and Trends in Trace Determination of Drug Analysis Using Molecularly Imprinted Solid-Phase Microextraction Technology. *Talanta*, 164: 612-625.

- ATSDR, 1990, *Toxicological profile for di-n-butylphthalate*. US Department of Health & Human Services. Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease Registry.
- Badan POM RI., 2011. Peraturan Kepala Badan POM Nomor HK.03.1.23.07.11.6664 tentang Pengawasan Kemasan Pangan.
- Chang, L., Chen, S. and Li, X., 2012, Synthesis and Properties of Core-Shell Magnetic Molecular Imprinted Polymers, *Appl. Surf. Sci.* 258, (2012): 6660 – 6664.
- Chen, L., Xu, S. and Li, S., 2011. *Chem. Soc. Rev.*, 40, 2922.
- David, R.W., 2005, *Encyclopedia of Toxicology (Second Edition)*.
- Ebrahimzadeh, H., Dehghani, Z., Asgharinezhad, A.A., Shekari, N. and Molaei, K., 2013. Determination of Haloperidol in Biological Samples Using Molecular Imprinted Polymer Nanoparticles Followed by HPLC-DAD Detection, *Int. J. Pharm.* 453: 601-609.
- EFSA Panel on Food Contact Materials, Enzymes and Processing Aids (CEP), Silano, V. et.al., 2019, Update of The Risk Assessment of *di-butylphthalate* (DBP), *butyl-benzyl-phthalate* (BBP), *bis(2-ethylhexyl) phthalate* (DEHP), *di-isononylphthalate* (DINP) and *di-isodecylphthalate* (DIDP) for Use in Food Contact Materials, *EFSA Journal*, 17(12): 5838.
- Esteban, M., 2013, A. Molecularly-Imprinted Polymers as A Versatile, Highly Selective Tool in Sample Preparation, *Trends Anal. Chem.*, (45): 169–181.
- European Food Safety Authority, 2005, Opinion of the Scientific Panel on Food Additives, Flavourings, Processing Aids and Material in Contact with Food (AFC) on A Request from The Commission Related to Di-Butylphthalate (DBP) for Use in Food Contact Materials, *European Food Safety Authority Journal*, 242:1–17. doi: 10.2903/j.efsa.2005.242
- Gao, W., Li, J., Li, P., Huang, Z., Cao, Y. and Liu, X., 2019. Preparation of Magnetic Molecularly Imprinted Polymer (MMIP) Nanoparticles (NPs) for the Selective Extraction of Tetracycline from Milk. *Analytical Letters*.
- Hu, Y. Pan, J. Zhang, K. Lian, H. Li, G., 2013. Novel applications of molecularly-imprinted polymers in sample preparation. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 43: 37-52. doi: <https://doi.org/10.1016/j.trac.2012.08.014>
- He, J., Lv, R., Zhu, J. and Lu, K., 2010. Selective Solid-Phase Extraction of Dibutyl Phthalate from Soybean Milk Using Molecular Imprinted Polymers. *Analytica Chimica Acta* 661: 215–221.
- Jen, J.F. and Liu, T.C., 2006. Determination of Phthalate Esters from Food-Contacted Materials by On-Line microdialysis and Liquid Chromatography. *J.Chromatography A*. 1130(1): 28–33.
- Jin, G., Zhang, B., Tang, Y., Zuo, X., Wang, S. and Tang, J., 2011. Imprinted Functionalized Silica Sol-Gel for Solid-Phase Extraction of Triazolamin. *Talanta*. 84: 644-650.

- Kan, X., Zhao, Y., Geng, Z., Wang, Z. and Zhu, J.J., 2008. Composites of Multiwalled Carbon Nanotubes and *Molecularly Imprinted Polymers* for Dopamine Recognition, *J. Phys. Chem. C* 112: 4849-4854.
- Kecili, R. Billing, J. Nivhede, D. Sellergren, B. Rees, A. Yilmaz, E., 2014. Fast identification of selective resins for removal of genotoxic aminopyridine impurities via screening of molecularly imprinted polymer libraries. *Journal of Chromatography A*. 1339: 65-72. doi: <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2014.02.073>
- Kubo, T. and Otsuka, K., 2016. Recent Progress in Molecularly Imprinted Media by New Preparation Concepts and Methodological Approaches for Selective Separation of Targeting Compounds. *TrAC Trends Anal. Chem.*, 81: 102-109.
- Lara, N.L.M., Sander V.D.D., Sheila M., Luis R.F. and Richard M.S., 2017. Dibutyl Phthalate Induced Testicular Dysgenesis Originates After Seminiferous Cord Formation in Rats. *Scientific Reports*, 7:2521. doi: 10.1038/s45198-017-02684-2.
- Li, X., Wang, X., Duan, H. and Luo, C., 2015. Electrochemical Sensor Based on Magnetic Graphene Oxide@ Gold Nanoparticles-Molecular Imprinted Polymers for Determination of Dibutyl Phthalate. *Talanta*, 131: 354 – 360.
- Lin, Z.K., Cheng, W.J., Li, Y.Y., Liu, Z.R., Chen, X.P. and Huang, C.J., 2012, A Novel Superparamagnetic Surface Molecularly Imprinted Nanoparticle Adopting Dummy Template: An Efficient Solid-Phase Extraction Adsorbent for Bisphenol A, *Anal. Chim. Acta*, 720(2012): 71-76.
- Lofgreen, J.E. and Ozin, G.A., 2014. Controlling Morphology and Porosity to Improve Performance of Molecularly Imprinted Sol-Gel Silica. *Chem. Soc. Rev.*, 43: 911-933.
- Lowdon, J.W., Dillien, H., Singla, P., Peeters, M., Cleij, T.J., Grinsven, B.V. and Eersels, K., 2020. MIPs for Commercial Application in Low-Cost Sensors and Assays – An Overview of The Current Status Quo. *Sensors & Actuators: B. Chemical* (325): 128973.
- Lv, Y., Tan, T. and Svec, F., 2013. Molecular Imprinting of Proteins in Polymers Attached to The Surface of Nanomaterials for Selective Recognition of Biomacromolecules, *Biotechnol. Adv.* 31: 1172-1186.
- Namazi, H., 2017. Polymers in Our Daily Life. *BiImpacts*, 7(2): 73-74. doi: <https://doi.org/10.15171/bi.2017.09>.
- Mankidy, Rishikesh., Wiseman, Steve., Ma, Hong., Giesy., John P., 2012. Biological Impact of Phthalates. *Toxicology Letters*, 217: 50-58.
- Marfà, J., Pupin, R.R., Sotomayor, M.P.T. and Pividori, M.I., 2021. *Magnetic-Molecularly Imprinted Polymers* in Electrochemical Sensors and Biosensors. Review: Analytical and Bioanalytical Chemistry, Springer-Verlag GmbH, Germany. doi: <https://doi.org/10.1007/s00216-021-03461-x>

- Mohamed, M.A. and Ammar, A.S., 2008. Quantitative Analysis of Phthalates Plasticizers in Traditional Egyptian Foods (Koushary and Foul Medams), Black Tea, Instant Coffee and Bottled Waters by Solid Phase Extraction-Capillary Gas Chromatography-Mass Spectroscopy. *Am. J. Food. Technol.* 3(5): 341–346.
- Pardeshi, S. Dhodapkar, R. and Kumar, A., 2014, Molecularly imprinted microspheres and nanoparticles prepared using precipitation polymerisation method for selective extraction of gallic acid from *Embllica of canalis*. *Food Chemistry*. 146: 385-393. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.09.084>
- Rasmussen, S.C., 2018. Revisiting The Early History of Synthetic Polymers: Critiques and New Insights. *Ambix*, 65(4): 1-17. doi: <https://doi.org/10.1080/00026980.2018.1512775>.
- Rembaum, A., Yen, R.C.K. and Kempner, D.H., 1982, Ugelstad J. Cell Labeling and Magnetic Separation by Means of Immunoreagents Based on Polyacroleinmicrospheres, *J. Immunol Methods*, 1982(52): 341–51.
- Rosyianie, Y., Pangaribuan, D. dan Hutapea. R., 2008, Pemlastis (Plasticiser) dalam Plastik untuk Kemasan Pangan, *Buletin Keamanan Pangan BPOM RI. Volume 13/Tahun VII/2008*, Direktorat Surveilans dan Penyuluhan Keamanan Pangan.
- Roszko, M., K. Szymczyk, and R. Jędrzejczak. 2015. Simultaneous separation of chlorinated/brominated dioxins, polychlorinated biphenyls, polybrominated diphenyl ethers and their methoxylated derivatives from hydroxylated analogues on *Molecularly Imprinted Polymers* prior to gas/liquid chromatography and mass spectrometry. *Talanta*. 144:171–83. doi: 10.1016/j.talanta.2015.04.070.
- Serodio, P. and Nogueira J.M.F, 2006, Considerations on Ultra-Trace Analysis of Phthalates in Drinking Water, *Water Res*, 40(13): 2572–2582.
- Shi W, Hu XX, Zhang FX, Hu GJ, Hao YQ, Zhang XW, Liu HL, Wei S, Wang XR, Giesy JP, Yu HX., 2012, Occurrence of thyroid hormone activities in drinking water from Eastern China: contributions of phthalate esters. *Environ Sci Technol*, 46(3):1811–1818.
- Tabarestani, M.S., Rahnema, K., Jahanshahi, M., Nasrollanejad, S., dan Fatemi, M.H., 2016, Synthesis of a Nanoporous *Molecularly Imprinted Polymers* for Dibutyl Phthalate Extracted from *Trichoderma harzianum*, *Journal Nanostructure*, 6(3): 245-249.
- Toh, P.Y., Yeap, S.P., Kong, L.P., Ng, B.W., Chan, D.J.C., Ahmad, A.L. and Lim, J.K., 2012, Magnetophoretic Removal of Microalgae from Fishpond Water: Feasibility of High Gradient and Low Gradient Magnetic Separation, *Chem. Eng. J.*, 211-212(2012): 22-30.
- Turiel, E. and Esteban, A.M., 2010, *Molecularly Imprinted Polymers* for Sample Preparation: A Review, *Anal. Chim. Acta*, 668(2010): 87-99.

- U.S. Consumer Product Safety Commission, 2010, Toxicity Review of Di-*n*-butyl Phthalate, *Memorandum*, East West Highway, Bethesda.
- Vasapollo, G., Sole, R.D., Mergola, L., Lazzoi, M.R., Scardino, A., Scorrano, S. and Mele, G., 2011, *Molecularly Imprinted Polymers: Present and Future Prospective*, *Int J Mol Sci.*, 12(9): 5908–5945.
- Wang, X., Wang, L., He, X., Zhang, Y. and Chen, L., 2009. A Molecularly Imprinted Polymercoated Nanocomposite of Magnetic Nanoparticles for Estrone Recognition, *Talanta* 78: 327-332.
- Xu, W.Z., Zhou, W., Xu, P.P., Pan, J.M., Wu, X.Y. and Yan, Y.S., 2011. A Molecularly Imprinted Polymer Based on TiO<sub>2</sub> as A Sacrificial Support for Selective Recognition of Dibenzothiophene, *Chem. Eng. J.* 172: 191-198.
- Yang, J., Li, Y., Wang, Y., Ruan, J., Zhang, J. and Sun, C., 2015. Recent Advances in Analysis of Phthalate Esters in Foods. *Trac-Trend Anal Chem.* 72:10–26.
- Zhang, K., Noonan, G.O and Begley, T.H., 2008. Determination of 2,6-diisopropylinaphthalene (DIPN) and n-dibutylphthalate (DBP) in Food and Paper Packaging Materials from US Marketplaces. *Food Addit Contam Part A Chem Anal Control Expo Risk Assess*, 11: 1416–1423.
- Zhang, Z.M., Tan, W., Hu, Y.L. and Li, G.K., 2011, Simultaneous Determination of Trace Sterols in Complicated Biological Samples by Gas Chromatography-mass Spectrometry Coupled with Extraction Using B-Sitosterol Magnetic Molecularly Imprinted Polymer Beads, *J. Chromatogr. A*, 1218(2011): 4275-4283.
- Zhang, W., He, X.W., Li, W.Y. and Zhang, Y.K., 2012. Thermo-Sensitive Imprinted Polymer Coating Cdte Quantum Dots for Target Protein Specific Recognition, *Chem. Commun.* 48: 1757-1759.
- Zhang, H., 2014, Water-Compatible *Molecularly Imprinted Polymers: Promising Synthetic Substitutes for Biological Receptors*, *Polymer*, 55: 699-714.