

## OPTIMASI ELEKTRODA PASTA KARBON (EPK) TERMODIFIKASI DALAM PENGUKURAN *BUTYLATED HYDROXYTOLUENE* (BHT)

Ahmad Ma'ruf

Kimia, Universitas Bakti Indonesia, Banyuwangi, Indonesia

Email: ahmad@ubibanyuwangi.ac.id

### ABSTRACT

BHT as an antioxidant is essential because it can prevent the rate of oxidative reactions from organic compounds present in the product. However, the use of BHT can have harmful effects on health because it can trigger a carcinogenic reaction. Therefore, precise and accurate instruments are needed to measure BHT concentrations. Carbon paste electrode is a renewable material that can analyze a compound currently being developed and attracts much attention. EPK has a stable response, low electrical resistance, a quickly renewable surface for electron exchange, and can be adapted for various chemical compound detection applications. EPK modified with MIP has high chemical and physical stability, an inexpensive preparation process, excellent selectivity, and sensitivity but also a fast response to the target compound. This study aims to improve the performance of MIP-modified EPK to measure BHT optimally in terms of pH, concentration, and solution components. Optimization of EPK in BHT measurement was carried out using an experimental method using voltammetry with the CV technique. The optimum composition obtained is 1:3, the optimum cycle for electropolymerization is five cycles, and the optimum pH for BHT measurement is pH 5 with a peak oxidation current of 18,937  $\mu\text{A}$ . EPK-MIP optimization results obtained can be used to measure BHT with optimal performance.

**Keywords:** Carbon paste electrode, Polymerly imprinted polymer, Butylated hydroxytoluene, Voltammetry, Optimization.

### PENDAHULUAN

*Butylated hydroxytoluene* (BHT) merupakan salah satu aditif antioksidan yang paling umum digunakan untuk meningkatkan stabilitas vitamin dan kosmetik yang larut dalam lemak (Yehye, dkk. 2015). BHT bertindak sebagai antioksidan fenolik sintesis untuk mempertahankan rasa dan bau yang tepat dalam obat-obatan dan kosmetik (Liu & Mabury, 2018). Pembahasan tentang toksisitas dan efek samping BHT kontradiktif karena beberapa penelitian telah menunjukkan efek positif dari BHT, seperti meningkatkan tingkat intraseluler glutathione dan enzim terkait pada tikus (Ahmad, dkk. 1992), melindungi terhadap kanker karena aktivitas antioksidannya (Botterweck, dkk. 2000) dan memiliki efek mengurangi tumor. Di sisi lain, telah terbukti menyebabkan kerusakan ginjal dan hati pada tikus, menurunkan aktivitas beberapa enzim hati, dan menunjukkan efek toksik pada jaringan paru-paru (Lanigan & Yamarik, 2002). Toksisitas BHT terutama disebabkan oleh metabolisemenya.

Nagai dkk (1993) melaporkan bahwa BHT-quinone, salah satu metabolit utama BHT, memotong untai DNA. Kupfer dkk (2002) menunjukkan bahwa toksisitas paru-paru dan produksi tumor dapat disebabkan oleh metabolit BHT yang terhidroksilasi. Ada kekhawatiran di mana BHT memiliki potensi efek toksikologi dan karsinogen (Liang, dkk. 2020). Di Indonesia, penggunaan BHT dalam produk memiliki jumlah yang diizinkan yaitu 0 – 0,3 mg/kg berat badan (BPOM, 2019). Berdasarkan hal tersebut, maka perlu dilakukan analisis terhadap kandungan BHT menggunakan instrumen yang tepat dan optimal.

Pengukuran yang selama ini digunakan dalam analisis BHT yaitu *Gas Chromatography* digabungkan dengan *Mass Spectrometry* (GC-MS) (Wang & Kannan, 2019) dan *High-Performance Liquid Chromatography* (HPLC) (Lanigan & Yamarik, 2002). Belum banyak yang menganalisis BHT menggunakan Elektroda Pasta Karbon (EPK) sehingga dibutuhkan pengukuran dengan metode lain sebagai perbandingan. EPK menjadi alternatif instrumen yang dipakai untuk menganalisis BHT dengan batas deteksi rendah dan selektif.

Sensor pasta karbon termodifikasi yang dikembangkan di bawah kondisi yang dioptimalkan menghasilkan kemiringan Nernstian senilai 19,4 mV/dekade dengan jangkauan pengukuran dari  $7,5 \times 10^{-9}$  hingga  $1,5 \times 10^{-3}$  M dan batas deteksi rendah  $5,4 \times 10^{-9}$  M. Spesifikasi sensor diselidiki menurut komposisi pasta karbon, suhu dan kisaran pH yang sesuai, dan selektivitas (Arabhalvaei, dkk. 2022). EPK telah banyak dimodifikasi untuk mendapatkan hasil analisis yang lebih akurat. Pengembangan elektroda pasta karbon dengan *Molecularly Imprinted Polymer* (MIP) dapat memiliki waktu respon kurang dari 2 menit, lama penyimpanan 8 minggu dengan 104 kali penggunaan (Darmokoesoemo, dkk. 2017).

Untuk meningkatkan selektivitas sensor kimia, banyak struktur semikonduktor yang berbeda dirancang (Naseri, dkk. 2018). Polimer konduktor sering diterapkan dalam desain struktur pendeteksi zat kimia karena dapat meningkatkan selektivitas metode analitik terhadap senyawa target (Ramanavicius, 2020). Sensor elektrokimia yang dikombinasikan dengan MIP menjadi area yang menarik untuk diriset karena selain memiliki stabilitas kimia dan fisik yang tinggi, proses persiapan yang murah, selektivitas yang sangat baik, dan sensitif namun juga memiliki respons yang cepat terhadap senyawa target (Mostafiz, dkk. 2021).

*Voltammetry* merupakan salah satu instrumen yang digunakan dalam mengembangkan MIP melalui teknik elektro analitis dengan prinsip dasar elektrolisis. Elektro analisis merupakan suatu teknik yang berfokus pada hubungan antara besaran listrik dengan reaksi kimia, yaitu menentukan satuan-satuan listrik seperti arus, potensial, atau tegangan, dan hubungannya dengan parameter-parameter kimia. Dalam sensor elektrokimia, deteksi analit didasarkan pada variasi pada permukaan elektroda dalam hal perubahan arus atau tegangan

(Ahmad, dkk. 2019). Voltametri telah digunakan secara luas di bidang kimia anorganik, kimia fisika, dan biologi dengan tujuan untuk mempelajari proses reaksi reduksi dan oksidasi, proses adsorpsi pada permukaan, dan mekanisme transfer elektron yang termodifikasi secara kimia (Skoog, 1997).

Penelitian yang dilaporkan oleh EIFadil (2021) menyebutkan penggunaan teknik elektrokimia sebagai metode deteksi yang dikombinasikan dengan sensor MIP menyimpulkan bahwa voltametri memiliki nilai respon yang sangat baik yaitu 82% jika dibandingkan dengan instrumen lain seperti spektroskopi dan amperemeter dimana masing-masing hanya memiliki nilai respon 7% dan 8%. Kelebihan voltametri adalah selektivitas dan sensitivitas dengan rentang konsentrasi yang luas terhadap beberapa analit, waktu analisis yang cepat, dan kemampuan untuk menentukan parameter kinetik dan memperkirakan mekanisme reaksi kimia.

Salah satu teknik voltametri yang sering dipakai dalam optimasi EPK-MIP yaitu *Cyclic Voltammetry* (CV) yang merupakan siklus potensial yang membentuk gelombang segitiga di mana kurva arus-potensial yang dihasilkan disebut voltammogram siklik (Khalafi, 2017). Zhao, dkk (2013) melaporkan MIP yang dikembangkan menggunakan teknik CV berhasil mendeteksi sampel dengan *Limit of Detection* (LOD) senilai  $6 \times 10^{-9}$  mol/L. CV merupakan yang paling banyak digunakan sebagai metode elektrokimia untuk menentukan aktivitas antioksidan. CV menunjukkan kemampuan senyawa untuk menyumbangkan elektron pada potensial gelombang anodik. Dalam beberapa tahun terakhir, CV telah terbukti sangat praktis dan efisien dalam menentukan komposisi fenolik dan mengurangi kekuatan matriks kompleks (de Oliveira Neto, dkk. 2017 dan Jiao, dkk. 2018). Berdasarkan hal tersebut, CV adalah teknik yang paling sesuai untuk optimasi EPK-MIP dalam mengukur zat antioksidan fenolik seperti BHT.

## **METODE PENELITIAN**

Optimasi EPK dalam pengukuran BHT dilakukan menggunakan metode eksperimen menggunakan voltametri dengan teknik CV yang didukung oleh instrumen eDAQ Potentiostats dengan software Echem versi 2.1.0 dan software Origin untuk proses pengolahan data, EPK-MIP poly (asam glutamat) sebagai elektroda kerja, elektroda Ag/AgCl sebagai elektroda pembanding, dan elektroda platina sebagai elektroda pembantu, neraca analitis Mettler, pipet mikro Eppendorf, dan pH meter Hanna Instrument.

### **Pengaruh variasi komposisi analit : monomer**

Elektroda pasta karbon termodifikasi MIP dibuat dengan memvariasikan komposisi analit: monomer (1:1, 1:2, 1:3, 1:4) mM kemudian diukur dengan teknik CV dalam larutan BHT

1 mM yang dilakukan pada rentang potensial -2,0 sampai dengan 1,5 V dengan laju pindai potensial 100 mV/detik sebanyak 5 siklus.

### **Pengaruh variasi siklus**

Elektroda pasta karbon termodifikasi MIP di elektropolimerisasi dengan teknik CV dengan memvariasikan jumlah siklus (5, 10, 15) dalam larutan BHT 1 mM yang dilakukan pada rentang potensial -2,0 sampai dengan 1,5 V dengan laju pindai potensial 100 mV/detik sebanyak 5 siklus.

### **Pengaruh pH larutan**

Elektroda pasta karbon termodifikasi MIP di elektropolimerisasi dengan teknik CV dengan memvariasikan larutan pH (2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9) dalam larutan BHT 1 mM yang dilakukan pada rentang potensial -2,0 sampai dengan 1,5 V dengan laju pindai potensial 100 mV/detik sebanyak 5 siklus.

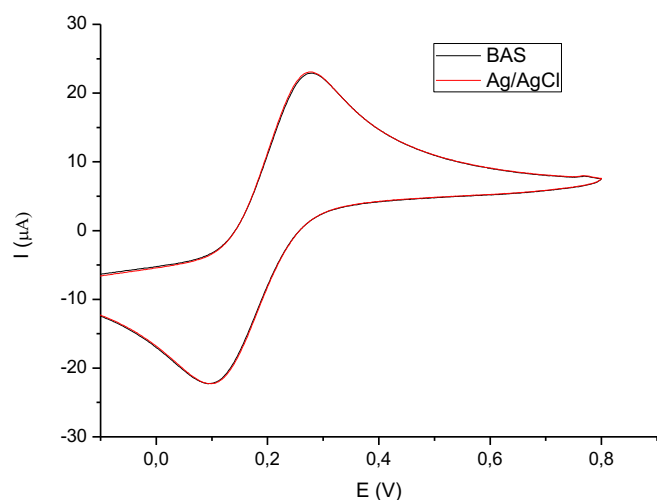
## **HASIL DAN PEMBAHASAN**

Elektroda pasta karbon dibuat dari bubuk grafit, ionofor untuk mengikat analit, cairan pasta, dan *modifier* lain yang memfasilitasi mobilitas serta pengikatan spesies analitis dalam larutan sampel dengan permukaan aktif elektroda. EPK yang dibuat dapat digunakan sebagai detektor dengan respon yang cepat (Abdel-Haleem, dkk. 2019). Namun pada kenyataannya, EPK saja tidak cukup untuk mendeteksi berbagai macam zat. Oleh karena itu, EPK perlu dikembangkan agar dapat diaplikasikan dengan luas. Pada penelitian ini, EPK dimodifikasi dengan MIP poli (asam glutamat) dengan analit BHT. Mekanisme kerja EPK termodifikasi MIP sebagai sensor pendeteksi zat yaitu polimer yang sangat terikat silang dimana situs pengenalan dibuat khusus dan dicetak untuk molekul target spesifik yang dikenal sebagai molekul *template* (Wulff, 2013).

Proses pencetakan didasarkan pada kompleksasi awal dari molekul *template* dan monomer dalam pelarut yang sesuai melalui berbagai jenis interaksi kovalen, non-kovalen dan semi-kovalen. Setelah kompleksasi, monomer difiksasi pada posisinya di sekitar molekul *template* dengan metode polimerisasi. Setelah molekul *template* dihilangkan, situs pengenalan yang tercetak tetap berada di dalam matriks polimer yang sangat terikat silang dan memiliki ukuran, bentuk, dan posisi spasial yang saling melengkapi dari gugus fungsi menuju *template* (Beyazit, dkk. 2016). Berdasarkan hal ini, poly(asam glutamat) digunakan sebagai polimer tercetak untuk mengenali BHT yang telah memiliki ruang khusus pada permukaan elektroda.

Pada penelitian ini, dilakukan karakterisasi elektroda pembanding Ag/AgCl yang merupakan bagian terpenting dalam pengukuran secara elektrokimia. Respon elektroda kerja

pada pengukuran elektrokimia ini sangat bergantung pada kondisi elektroda pembanding. Elektroda pembanding Ag/AgCl dibuat dengan melakukan elektrolisis pada kawat Ag dalam larutan elektrolit NaCl 0,1 M selama 30 detik dengan potensial 2,3 V. Elektroda pembanding Ag/AgCl yang telah dibuat dikarakterisasi terlebih dahulu sebelum digunakan. Karakterisasi ini bertujuan untuk mencegah adanya pergeseran puncak oksidasi maupun reduksi dari analit. Hasil karakterisasi dibandingkan dengan elektroda Ag/AgCl komersial yang dibuat oleh BAS (*Bioanalytical System*). Adapun hasil voltammogram karakterisasi elektroda pembanding Ag/AgCl yang telah dibuat dan elektroda pembanding BAS dapat dilihat pada Gambar 1.

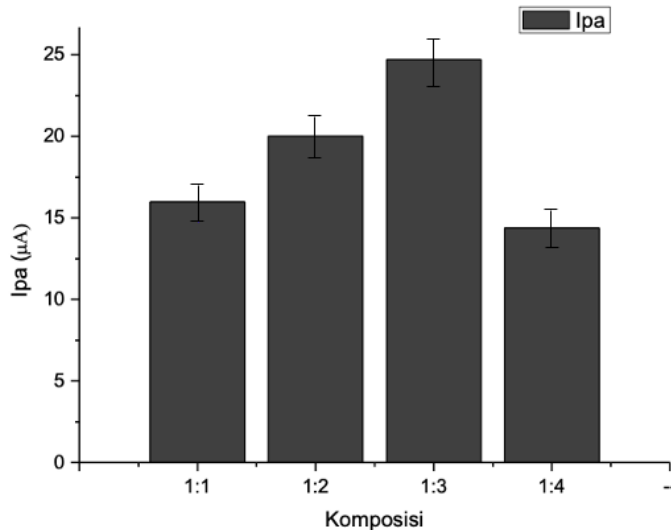


**Gambar 1.** Karakterisasi elektroda pembanding Ag/AgCl dan elektroda pembanding BAS

Pada Gambar 1 di atas terlihat bahwa voltammogram elektroda Ag/AgCl yang telah dibuat berimpit dengan voltammogram elektroda Ag/AgCl komersial (BAS) memiliki perbandingan antara arus puncak anodik dan katodiknya sebesar 1,20. Selisih antara potensial puncak anodik dengan katodik dari elektroda Ag/AgCl buatan dan elektroda Ag/AgCl BAS senilai 0,003 V. Dari hasil tersebut diketahui bahwa elektroda pembanding Ag/AgCl yang dibuat memiliki kinerja yang baik dan dapat digunakan untuk pengukuran.

#### **Komposisi Analit : Monomer**

Untuk mengetahui komposisi optimum pada pembuatan larutan MIP maka dilakukan variasi komposisi analit dengan monomer. Larutan MIP dibuat dengan memvariasikan komposisi analit : monomer (1:1, 1:2, 1:3, 1:4) mM kemudian diukur dengan teknik CV yang dilakukan pada rentang potensial -2,0 sampai dengan 1,5 V dengan laju pindai potensial 100 mV/detik sebanyak 5 siklus. Kemudian masing-masing elektroda digunakan untuk pengukuran BHT 1 mM. Data hasil pengukuran dapat dilihat pada Gambar 2.



**Gambar 2.** Kurva arus vs komposisi

Perbandingan komposisi monomer dan analit selama elektropolimerisasi akan mempengaruhi bentuk dan kinerja elektroda. Sebagaimana diketahui bahwa sensitivitas sensor ditentukan oleh jumlah sisi efektif dari cetakan analit yang terbentuk pada permukaan elektroda. Perbandingan monomer dan analit memiliki peran penting dalam kinerja sensor karena akan menentukan jumlah sisi pengikatan yang tersedia agar pengikatan kembali molekul BHT akan lebih selektif. Oleh karena itu, konsentrasi monomer dan analit harus proporsional sehingga dihasilkan lapisan yang sesuai dengan cetakan analit yang diinginkan pada polimer. Permukaan elektroda termodifikasi diharapkan membentuk rongga yang dapat mengenali molekul analit berdasarkan bentuk dan ukuran yang sesuai (Darmokoesoemo dkk., 2017 dan Wu, dkk., 2013).

Berdasarkan Gambar 2, diperoleh bahwa komposisi analit:monomer optimum untuk MIP yaitu 1:3. Hasil pengukuran menunjukkan bahwa komposisi analit:monomer (1:3) mampu menghasilkan arus puncak sebesar 24,71  $\mu\text{A}$  dan potensial senilai 0,4500 V. Komposisi optimum mengindikasikan bahwa slope telah mendekati faktor Nernst yang berarti polimer bercetakan telah terbentuk dengan baik. Pada komposisi dimana komposisi analit yang terlalu besar akan menyebabkan pembentukan lapisan yang tebal sehingga sensitivitas terhadap BHT akan menurun. Sementara pada komposisi analit yang sedikit menyebabkan BHT akan susah untuk berikatan pada rantai polimer.

### **Siklus pada EPK-MIP**

Untuk menentukan kinerja elektroda termodifikasi, maka dilakukan variasi jumlah siklus elektropolimerisasi. Elektroda pasta karbon termodifikasi MIP di elektropolimerisasi dengan teknik CV dengan memvariasikan jumlah siklus (5, 10, 15) yang dilakukan pada rentang potensial -2,0 sampai dengan 1,5 V dengan laju pindai potensial 100 mV/detik sebanyak 5

siklus. Kemudian dilakukan pengukuran BHT 1 mM dengan menggunakan EPK-MIP yang sudah dilakukan variasi jumlah siklus. EPK termodifikasi MIP memiliki kinerja terbaik dengan jumlah siklus elektropolimerisasi sebanyak 5 siklus dan arus puncak yang dihasilkan yaitu sebesar 10,953  $\mu\text{A}$  dan potensial sebesar 0,4250 V. Nilai potensial yang kecil pada EPK-MIP menunjukkan bahwa EPK-MIP bersifat elektrokatalitik. Dari hasil tersebut, dapat disimpulkan bahwa modifikasi polimer asam glutamat dapat mengkatalisis proses transfer elektron selama proses pengukuran. Hasil pengukuran BHT 1 mM dengan EPK yang sudah dilakukan variasi siklus dapat dilihat pada Tabel 1.

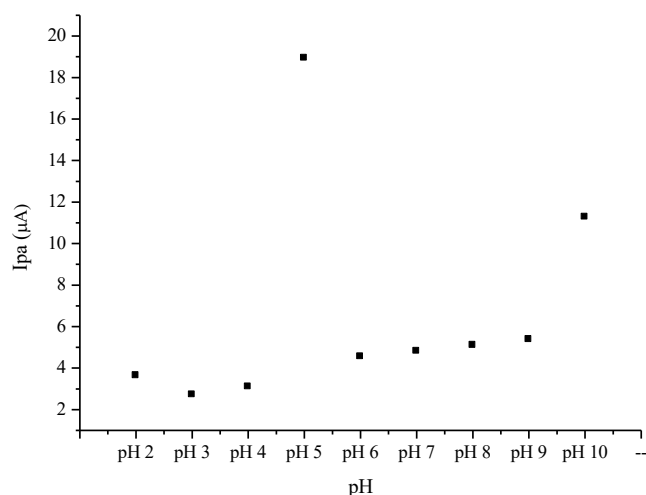
**Tabel 1.** Pengukuran arus dan potensial EPK-MIP

<b>Jumlah siklus</b>	<b>I<sub>pa</sub> (<math>\mu\text{A}</math>)</b>	<b>E<sub>a</sub> (V)</b>
5	10.953	0,4250
10	6,894	0,4150
15	6,016	0,4150

Siklus optimum yang diterapkan selama elektropolimerisasi akan mempengaruhi sensitivitas dan linieritas elektroda termodifikasi MIP. Jumlah siklus optimum selama proses elektropolimerisasi dipelajari untuk meningkatkan sensitivitas dan stabilitas sensor elektroda (Shekarchizadeh, dkk. 2013). Matriks yang terbentuk pada permukaan elektroda tidak cukup untuk mengenali analit setelah dilakukan pelepasan BHT jika siklus polimerisasi terlalu sedikit, sehingga akan sulit untuk mendeteksi analit. Di sisi lain, jika siklus terlalu banyak akan menyebabkan lapisan polimer bercetakan yang terbentuk akan sangat tebal karena elektropolimerisasi berlebih. Hal ini menyebabkan transfer elektron menjadi lambat dan sisi pengenalan analit berkurang (Özcan dan Şahin, 2007).

### **pH larutan**

Kinerja elektroda dipengaruhi oleh pH larutan dimana pH larutan menunjukkan menunjukkan spesi kimia monomer dan analit yang terlibat. Pada perlakuan ini, elektroda pasta karbon termodifikasi MIP di elektropolimerisasi dengan teknik CV dengan memvariasikan larutan pH (2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9) kemudian elektroda digunakan untuk mengukur larutan BHT 1 mM yang dilakukan pada rentang potensial -2,0 sampai dengan 1,5 V dengan laju pindai potensial 100 mV/detik sebanyak 5 siklus. Hasil pengukuran pengaruh pH ditunjukkan pada Gambar 3.



**Gambar 3.** Kurva arus vs pH

Berdasarkan hasil pengukuran di atas, pH optimum untuk pengukuran BHT ditunjukkan pada pH 5 dengan arus puncak oksidasi yang dihasilkan sebesar 18,937  $\mu\text{A}$ . Pada pH rendah, BHT berada dalam bentuk molekul dan monomer asam glutamat berada dalam bentuk terprotonasi. Akibatnya, interaksi yang terjadi antara analit dengan monomer sangat terbatas dan pembentukan sisi pengenalan tidak selektif. Sementara pada pH yang sangat tinggi, BHT yang terbentuk menunjukkan konduktivitas rendah yang menyebabkan potensial yang dihasilkan juga rendah. Sebagaimana diketahui bahwa nilai pKa asam glutamat yaitu 3,31. Di bawah nilai pKa, Asam glutamat berada dalam bentuk terprotonasi sementara di atas nilai pKa akan terdeprotonasi dengan muatan negatif, dengan muatan negatif tersebut maka monomer asam glutamat akan lebih mudah berinteraksi hidrogen dengan analit BHT. Menurut Karimian, dkk (2018) ikatan hidrogen ganda mampu memberikan interaksi yang cukup antara analit target dan tulang punggung polimer. Pada pH optimal, gugus anionik terikat pada tulang punggung hidrofobik yang relatif kecil.

Fitur terpenting dari polimer tercetak adalah selektivitasnya terhadap target atau sekelompok senyawa kimia. Selektivitas dari polimer tercetak dapat ditingkatkan melalui proses optimasi. Penelitian ini menunjukkan hasil yang serupa dengan beberapa penelitian terdahulu yang menyatakan bahwa EPK termodifikasi MIP yang optimal terbukti dapat menjadi elemen pengenalan yang sangat selektif (Takeda, dkk. 2020). Faradilla, dkk (2022) juga melaporkan bahwa optimasi sensor MIP yang dimodifikasi menggunakan teknik CV menawarkan portabilitas, sensitivitas, dan reproduktifitas yang cocok untuk pemantauan produk.



## KESIMPULAN

Optimalisasi elektroda pasta karbon merupakan hal yang penting dipelajari untuk mendapatkan sensor yang responsif. Pada penelitian ini, EPK termodifikasi MIP poli (asam glutamat) dapat digunakan dalam mengukur BHT menggunakan teknik CV. Komposisi optimum dari EPK-MIP yang dihasilkan yaitu komposisi analit 1 mM : komposisi asam glutamat 3 mM, siklus optimum saat elektropolimerisasi yaitu 5 siklus, dan pH optimum untuk pengukuran BHT ditunjukkan pada pH 5 dengan arus puncak oksidasi yang dihasilkan sebesar 18,937  $\mu$ A. Hasil optimasi EPK-MIP yang diperoleh diharapkan dapat mengukur BHT dengan performa yang optimal. Pada penelitian selanjutnya, EPK-MIP yang telah dibuat optimal dapat digunakan sebagai referensi untuk pengujian kinerja elektroda dan analisis BHT pada sampel nyata.

## DAFTAR PUSTAKA

- Abdel-Haleem, F. M., Salah, A., Rizk, M. S., Moustafa, H., Bechelany, M., & Barhoum, A. (2019). Carbon-based Nanosensors for Salicylate Determination in Pharmaceutical Preparations. *Electroanalysis*, 31(4), 778-789.
- Ahmad, H., Sharma, R., Mansour, A., & Awasthi, Y. C. (1992). t-Butylated hydroxytoluene enhances intracellular levels of glutathione and related enzymes of rat lens in vitro organ culture. *Experimental eye research*, 54(1), 41-48.
- Ahmad, O. S., Bedwell, T. S., Esen, C., Garcia-Cruz, A., & Piletsky, S. A. (2019). Molecularly imprinted polymers in electrochemical and optical sensors. *Trends in biotechnology*, 37(3), 294-309.
- Arabhalvaei, N., Soleymanpour, A., & Shafaatian, B. (2022). Highly sensitive carbon paste electrode modified with a synthesized ferrocenyl Schiff base for trace determination of Ce (III) in real samples. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 69(2), 339-348.
- Beyazit, S., Bui, B. T. S., Haupt, K., & Gonzato, C. (2016). Molecularly imprinted polymer nanomaterials and nanocomposites by controlled/living radical polymerization. *Progress in Polymer Science*, 62, 1-21.
- Botterweck, A. A., Verhagen, H., Goldbohm, R. A., Kleinjans, J., & Van den Brandt, P. A. (2000). Intake of butylated hydroxyanisole and butylated hydroxytoluene and stomach cancer risk: results from analyses in the Netherlands cohort study. *Food and Chemical Toxicology*, 38(7), 599-605.
- BPOM. (2019). *Bahan Tambah Pangan [Food Additives]*. Jakarta: Badan Pengawas Obat dan Makanan.
- Darmokoesoemo, H., Khasanah, M., Widayanti, N., Kadmi, Y., Elmsellem, H., & Kusuma, H. S. (2017). Development of carbon paste electrodes modified by molecularly imprinted polymer as potentiometry sensor of uric acid. *Results in Physics*, 7, 1833-1844. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2017.05.013>

- Darmokoesoemo, H., Khasanah, M., Sari, N. M., Kadmi, Y., Elmsellem, H., dan Kusuma, H. S. (2017). Development of electrode carbon paste modified by molecularly imprinted polymer as sensor for analysis of creatinine by potentiometric, *Results in Physics*, 1808 – 1817.
- de Oliveira Neto, J. R., Rezende, S. G., Lobón, G. S., Garcia, T. A., Macedo, I. Y. L., Garcia, L. F., ... & de Souza Gil, E. (2017). Electroanalysis and laccase-based biosensor on the determination of phenolic content and antioxidant power of honey samples. *Food Chemistry*, 237, 1118-1123.
- Elfadil, D., Lamaoui, A., Della Pelle, F., Amine, A., & Compagnone, D. (2021). Molecularly imprinted polymers combined with electrochemical sensors for food contaminants analysis. *Molecules*, 26(15), 4607.
- Faradilla, P., Setiyanto, H., Manurung, R. V., & Saraswaty, V. (2022). Electrochemical sensor based on screen printed carbon electrode–zinc oxide nano particles/molecularly imprinted-polymer (SPCE–ZnONPs/MIP) for detection of sodium dodecyl sulfate (SDS). *RSC advances*, 12(2), 743-752.
- Jiao, Y., Kilmartin, P. A., Fan, M., & Quek, S. Y. (2018). Assessment of phenolic contributors to antioxidant activity of new kiwifruit cultivars using cyclic voltammetry combined with HPLC. *Food Chemistry*, 268, 77-85.
- Karimian, N., Stortini, A. M., Moretto, L. M., Costantino, C., Bogialli, S., & Ugo, P. (2018). Electrochemosensor for trace analysis of perfluorooctanesulfonate in water based on a molecularly imprinted poly (o-phenylenediamine) polymer. *ACS sensors*, 3(7), 1291-1298.
- Khalafi, L., & Rafiee, M. (2017). *Cyclic Voltammetry*. Department of Chemistry, University of Wisconsin-Madison, Madison, WI, USA. [https://www.researchgate.net/publication/313673407\\_Cyclic\\_Voltammetry](https://www.researchgate.net/publication/313673407_Cyclic_Voltammetry)
- Kupfer, R., Dwyer-Nield, L. D., Malkinson, A. M., & Thompson, J. A. (2002). Lung toxicity and tumor promotion by hydroxylated derivatives of 2, 6-di-tert-butyl-4-methylphenol (BHT) and 2-tert-butyl-4-methyl-6-iso-propylphenol: correlation with quinone methide reactivity. *Chemical research in toxicology*, 15(8), 1106-1112.
- Lanigan, R. S., & Yamarik, T. A. (2002). Final report on the safety assessment of BHT (1). *International journal of toxicology*, 21, 19-94.
- Liang, X., Zhao, Y., Liu, W., Li, Z., Souders II, C. L., & Martyniuk, C. J. (2020). Butylated hydroxytoluene induces hyperactivity and alters dopamine-related gene expression in larval zebrafish (*Danio rerio*). *Environmental Pollution*, 257, 113624.
- Liu, R., & Mabury, S. A. (2018). Synthetic phenolic antioxidants and transformation products in human sera from United States donors. *Environmental Science & Technology Letters*, 5(7), 419-423.
- Mostafiz, B., Bigdeli, S. A., Banan, K., Afsharara, H., Hatamabadi, D., Mousavi, P., & Ghorbani-Bidkorbeh, F. (2021). Molecularly imprinted polymer-carbon paste electrode (MIP-CPE)-based sensors for the sensitive detection of organic and

inorganic environmental pollutants: A review. *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, 32, e00144.

- Nagai, F., Ushiyama, K., & Kano, I. (1993). DNA cleavage by metabolites of butylated hydroxytoluene. *Archives of toxicology*, 67(8), 552-557.
- Naseri, M., Fotouhi, L., & Ehsani, A. (2018). Recent Progress in the development of conducting polymer-based nanocomposites for electrochemical biosensors applications: a mini-review. *The Chemical Record*, 18(6), 599-618.
- Özcan, L., & Şahin, Y. (2007). Determination of paracetamol based on electropolymerized-molecularly imprinted polypyrrole modified pencil graphite electrode. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 127(2), 362-369.
- Ramanavicius, S., & Ramanavicius, A. (2020). Conducting polymers in the design of biosensors and biofuel cells. *Polymers*, 13(1), 49.
- Shekarchizadeh, H., Ensafi, A. A., & Kadivar, M. (2013). Selective determination of sucrose based on electropolymerized molecularly imprinted polymer modified multiwall carbon nanotubes/glassy carbon electrode. *Materials Science and Engineering: C*, 33(6), 3553-3561.
- Skoog, H. N. (1997). *Principal of Instrumental Analysis*. Brooks: Canada, 7th edition, 640 – 644.
- Takeda, Y., Kanai, M., Hatano, A., Yoshimi, Y., & Kida, M. (2020). A “single-use” ceramic-based electrochemical sensor chip using molecularly imprinted carbon paste electrode. *Sensors*, 20(20), 5847.
- Wang, W., & Kannan, K. (2019). Quantitative identification of and exposure to synthetic phenolic antioxidants, including butylated hydroxytoluene, in urine. *Environment international*, 128, 24-29.
- Wu, D., Li, H., Xue, X., Fan, H., Xin, Q., dan Wei, Q. (2013). Sensitive and selective determination of dopamine by electrochemical sensor based on molecularly imprinted electropolymerization of o-phenylenediamine, *Analytical Method*, 5, 1469 – 1473.
- Wulff, G. (2013). Forty years of molecular imprinting in synthetic polymers: origin, features and perspectives. *Microchimica acta*, 180(15), 1359-1370.
- Yehye, W. A., Rahman, N. A., Ariffin, A., Abd Hamid, S. B., Alhadi, A. A., Kadir, F. A., & Yaeghoobi, M. (2015). Understanding the chemistry behind the antioxidant activities of butylated hydroxytoluene (BHT): A review. *European journal of medicinal chemistry*, 101, 295-312.
- Zhao, L., Zhao, F., & Zeng, B. (2013). Electrochemical determination of methyl parathion using a molecularly imprinted polymer–ionic liquid–graphene composite film coated electrode. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 176, 818-824.