

**PEMANFAATAN PIROPILIT SEBELUM DAN SESUDAH AKTIVASI
SEBAGAI ADSORBEN PADA PROSES PENURUNAN BILANGAN
PEROKSIDA DAN KADAR ASAM LEMAK BEBAS MINYAK JELANTAH**
*(The Utilization of Pyrophilite Before and After Activation as an Adsorbent
on Decreased Level Process of Peroxide Number and
Free Fatty Acid in Used Cooking Oil)*

***Sari Dewi Cahyaning Tyas, ** Siti Tjahjani**
***,** Jurusan Kimia, FMIPA Universitas Negeri Surabaya**
Alamat : Kampus Ketintang Surabaya
e-mail : siti_tjahjani@yahoo.com

Diterima: 12 September 2011

Disetujui: 21 Oktober 2011

Abstrak

Telah dilakukan penelitian dengan tujuan : 1). Mengetahui perubahan karakteristik piropilit meliputi intensitas serapan gugus aktif OH⁻ dan luas permukaan. 2). Mengetahui ada tidaknya pengaruh variasi jenis dan masa adsorben terhadap penurunan kadar asam lemak bebas dan bilangan peroksida minyak jelantah. Penelitian ini terdiri atas dua tahap : 1). Pembuatan adsorben yakni piropilit sebelum dan sesudah aktivasi. 2). Adsorpsi asam lemak bebas dan senyawa peroksida minyak jelantah. Analisis hasil penelitian tahap 1) dilakukan dengan Spektrofotometer IR dan "Surface area analyzer", tahap 2) dengan metode statistik analisis varian dua arah. Hasil penelitian tahap 1) menunjukkan ada perubahan karakteristik piropilit yakni peningkatan intensitas serapan gugus aktif OH⁻ dan luas permukaan sebelum dan sesudah aktivasi berturut-turut 10-20 % menjadi 20-30 % dan 8,374 m²/g menjadi 11,790 m²/g. Untuk penelitian tahap 2) menunjukkan tidak ada interaksi antara jenis dan masa adsorben sedangkan dari masing-masing variabel ternyata ada pengaruh yang signifikan. Hal ini ditunjukkan bahwa pada masa adsorben 5 gram, sebelum dan sesudah aktivasi asam lemak bebas mengalami penurunan dari 0,6693 % menjadi 0,4131 % dan 0,3731 % sedangkan bilangan peroksida dari 1,1889 meq/Kg menjadi 0,4973 meq/Kg dan 0,4632 meq/Kg

Kata kunci: jelantah, piropilit, asam lemak bebas, bilangan peroksida

Abstract

Has been studied with the aim of: 1). Knowing the characteristic changes in absorption intensity piropilit include active OH-groups and surface area. 2). Determine whether there is the influence of adsorbent type and period of decreased levels of free fatty acid and peroxide numbers used cooking oil. Study consisted of two stages: 1). Making the piropilit adsorbent before and after activation. 2). Adsorption of free fatty acid and peroxide compound used cooking oil. Analysis of the results of the study phase 1) performed with IR spectrophotometer and "Surface area analyzer", phase 2) with statistical methods of two-way analysis of variance. The results of stage 1) showed no change in the characteristics of the increased intensity of the absorption piropilit active OH-groups and surface area before and after activation respectively 10-20% to 20-30% and 8.374 m²/g to 11.790 m²/g. For the study phase 2) showed no interaction between species and the adsorbent while each variable there was a significant influence. It is shown that during the adsorbent 5 grams, before and after activation of free fatty acids decreased from 0.6693% to 0.4131% and 0.3731%, while the number of 1.1889 meq peroxide/kg to 0.4973 meq/Kg and 0.4632 meq/Kg.

Keywords: used cooking oil, pyrophilite, free fatty acid, peroxide number

PENDAHULUAN

Ditinjau secara kimiawi minyak jelantah mengandung senyawa karsinogenik antara

lain asam lemak bebas dan senyawa peroksida, yang disebabkan proses oksidasi dan panas. Untuk meningkatkan kualitas minyak jelantah dilakukan upaya penyerapan

asam lemak bebas dan senyawa peroksida yang menjadi parameter tingkat kerusakan minyak.

Salah satu cara yang telah banyak dikembangkan untuk menghilangkan asam lemak bebas dan senyawa peroksida adalah adsorpsi menggunakan adsorben seperti karbon aktif atau bentonit.

Mineral piropilit seperti bentonit, dapat dimanfaatkan sebagai adsorben karena memiliki situs aktif pada permukaan yaitu gugus hidroksil (-OH) terikat pada Al (III) dan -OH pada Si (IV) (Karen dan Spark, 1995). Piropilit dengan rumus kimia $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$ merupakan mineral alam yang termasuk ke dalam klas silikat, sub klas phyllosilikat yang berbentuk kristal. Struktur piropilit secara umum adalah S-G-S (silikat-gibbsite-silikat).

Pada kondisi di alam situs OH^- piropilit berada dalam keadaan kurang aktif karena masih mengandung komponen-komponen pengotor antara lain: CaO , Na_2O , MgO , Fe_2O_3 yang menempati lapisan antara struktur tetrahedral dan oktahedral sehingga kemampuan sebagai adsorben masih kurang. Upaya untuk meningkatkan kemampuan piropilit dalam mengadsorpsi dapat dilakukan dengan aktivasi menggunakan asam sehingga menghasilkan situs aktif yang lebih besar dan kemampuan adsorpsi menjadi lebih tinggi (Komadel, 2003).

Lestari (2009) melakukan penelitian tentang karakterisasi piropilit sebelum dan sesudah aktivasi dengan H_2SO_4 meliputi gugus fungsi, luas permukaan, volume pori dan ukuran pori, diperoleh konsentrasi H_2SO_4 optimum sebesar 1,2 M. Pada penelitian tersebut belum dilakukan uji kemampuan piropilit sebagai adsorben. Untuk itu perlu dilakukan penelitian adsorpsi asam lemak bebas dan senyawa peroksida oleh piropilit sebelum dan sesudah aktivasi dengan asam sulfat.

Penelitian ini bertujuan untuk:

1. Mengetahui karakteristik piropilit sebelum dan sesudah aktivasi dengan asam sulfat;
2. Mengetahui pengaruh jenis dan masa adsorben terhadap penurunan kadar asam lemak bebas dan bilangan peroksida minyak jelantah.

PROSEDUR

Alat dan Bahan

Alat yang digunakan

Labu ukur, Erlenmeyer, Ayakan 120 dan 150 mesh, Gelas kimia, Blender elektrik, Alat pengocok, Neraca analitik, Sentrifuge Centurion, Eksikator, oven, Pipet ukur, Buret, Spektrofotometer Inframerah, pengaduk magnetik, penangas air.

Bahan yang digunakan

Piropilit alam, H_2SO_4 1,2 M, Minyak jelantah, Alkohol 95 persen, Larutan pati, Aquades, Natrium tiosulfat, Larutan KI, Larutan asam-kloroform (3:2), $NaOH$ 0,1 M, Indikator larutan phenolphtalein 1 persen

Prosedur Penelitian

Pembuatan adsorben piropilit, meliputi:

Pengambilan Piropilit Alam;

Sampel piropilit diambil dari tempat penambangan piropilit di Sumbermanjing-Malang Selatan

Pemurnian Piropilit Alam

Piropilit alam yang berupa bongkahan dipecah hingga berukuran kerikil, kemudian dicuci dengan aquades untuk menghilangkan lumpur. Setelah dicuci dikeringkan dalam oven pada suhu $105^\circ C$ selama 2 jam, lalu dihaluskan dengan blender elektrik dan diayak dengan ayakan 120 mesh. Padatan yang lolos diayak kembali dengan ayakan berukuran 150 mesh, selanjutnya padatan yang tertahan pada ayakan kedua diambil sebanyak 50 gram dan didispersikan dalam 100 ml aquades, lalu disentrifuge selama 15 menit dengan kecepatan 3000 rpm. Filtrat dibuang, endapan terdiri dari tiga lapisan, diambil lapisan tengah dan dikeringkan dalam oven (Mutrofin, dkk, 2006).

Aktivasi Piropilit

3 gram piropilit murni dimasukkan kedalam Erlenmeyer 250 ml, kemudian ditambahkan 50 ml H_2SO_4 1,2 M. Campuran dikocok selama 3 jam pada kecepatan 100 rpm kemudian didekantasi. Endapan disaring dan dicuci dengan aquades hingga pH netral lalu dikeringkan selama 2 jam pada suhu $105^\circ C$, kemudian disimpan dalam eksikator (Mutrofin, dkk, 2006).

Karakteristik Padatan Piropilit

Piropilit sebelum dan sesudah diaktivasi dengan H_2SO_4 yang berada dalam keadaan

kering dianalisis gugus fungsinya menggunakan spektrofotometer inframerah dan luas permukaannya menggunakan *surface area analyzer*.

Tahap adsorpsi asam lemak bebas dan senyawa peroksida dengan menggunakan piropilit, meliputi:

Preparasi minyak jelantah

Sampel minyak jelantah diambil dari minyak goreng bekas yang telah dipakai pedagang gorengan untuk menggoreng pisang, tahu, dan tempe sebanyak 3 kali, kemudian dipisahkan dari pengotor padat.

Perendaman piropilit dalam minyak jelantah

100 gram minyak jelantah dan piropilit dimasukkan kedalam gelas beker kemudian diaduk dengan pengaduk magnetik dan sesuai rancangan penelitian yakni kombinasi dua jenis sebelum dan sesudah aktivasi dengan masa adsorben berturut-turut 1,2,3,4 dan 5 gram lalu disaring dan selanjutnya dilakukan pengujian terhadap kadar asam lemak bebas dan bilangan peroksida.

Penentuan kadar asam lemak bebas

Minyak yang akan diuji ditimbang 10 gram didalam erlenmeyer 250 ml. Ditambahkan 50 ml alkohol netral 95 persen, kemudian dipanaskan selama 10 menit dalam penangas air sambil diaduk.

Larutan ini kemudian dititrasikan dengan KOH 0,1 M dengan indikator larutan phenolphthalein 1 persen didalam alkohol, sampai tepat terlihat warna merah jambu. Setelah itu dihitung jumlah milligram KOH yang digunakan untuk menetralkan asam lemak bebas dalam 1 gram minyak (Ketaren, 2008).

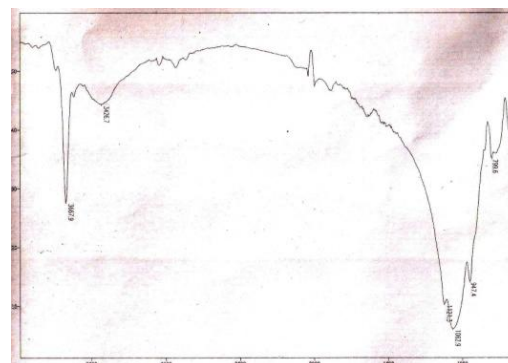
Penentuan bilangan peroksida

5 gr minyak dalam 250 ml Erlenmeyer ditambah 30 ml larutan asam-kloroform (3:2). Larutan digoyang sampai bahan terlarut semua. Menambahkan 0,5 ml larutan KI dan mengaduk larutan selama 2 menit dengan kadang kala digoyang kemudian ditambahkan 30 ml akuades dan 0,5 ml larutan pati, titrasi dengan natrium tiosulfat sampai warna biru tepat hilang. Prosedur sama untuk penentuan blanko, tetapi contoh minyak diganti dengan akuades (Ketaren, 2008).

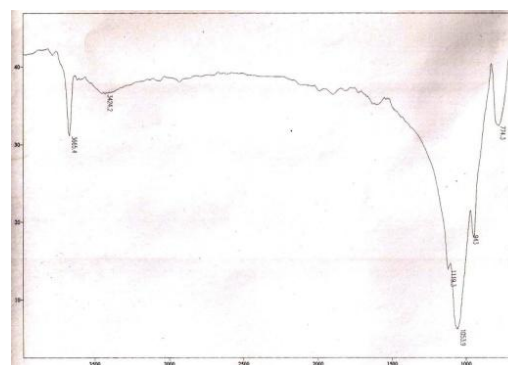
HASIL DAN PEMBAHASAN

Pembuatan Adsorben Piropilit Karakterisasi gugus fungsi.

Hasil karakterisasi piropilit disajikan pada gambar dan tabel berikut :



Gambar 1. Spektrum piropilit sebelum diaktivasi



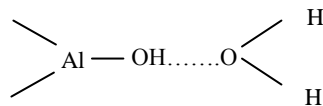
Gambar 2. Spektrum piropilit sesudah diaktivasi dengan H₂SO₄ 1,2 M

Tabel 1. Data Spektrum Piropilit Sebelum Diaktivasi dengan H₂SO₄

No.	Teori	Standar	Bilangan Gelombang (cm ⁻¹)	%T	Gugus Fungsional
1	450-900 cm ⁻¹		799,6-681,3	± 30-50	Simetri 0-Si-0,0-Al-0-Al-0-Si
2	950-1250 cm ⁻¹	1122,67-949,06	1121,3-947,4	± 0-20	Asimetri 0-Si-0,0-Al-0 Al-0-Si
3	3200-3500 cm ⁻¹	3477,97-3674,73	3426,7	± 40-50	Adanya gugus OH dari air
4	3500-3800 cm ⁻¹	3674,73	3667,9	± 20-30	Adanya Gugus OH dari Gibsit

Dari tabel 1 terlihat bahwa spektra infra merah mineral piropilit sebelum aktivasi memiliki daerah spesifik pada bilangan gelombang sekitar 3667 cm^{-1} yang menunjukkan adanya gugus OH dari gibsit. Kedua spektra menguatkan adanya gugus hidroksil pada piropilit (Spark, 1995) bahwa pada piropilit terdapat gugus fungsi paling reaktif pada permukaan yaitu -OH yang terikat pada situs Al(III) .

Terdapatnya puncak melebar ada pada daerah sekitar bilangan gelombang $3426,7\text{ cm}^{-1}$ diidentifikasi terkait dengan adanya gugus OH dari hidrat. Adanya OH hidrat disebabkan oleh terbentuknya ikatan hidrogen antara gibsit dengan air sehingga kandungan air tidak terlepas seluruhnya melalui pemanasan.



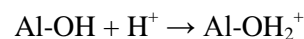
Puncak pada pita nomor 3-7 masing-masing pada bilangan gelombang $1120\text{-}680\text{ cm}^{-1}$ yang terkait dengan asimetri dan simetri O-Si-O, mendukung adanya ikatan O-Si-O yang berasal dari lapisan tetrahedral SiO_4 . Pita-pita tersebut juga menunjukkan adanya ikatan O-Al-O dari lapisan oktahedral serta mendukung adanya ikatan yang menghubungkan Al-O-Si pada struktur piropilit.

Tabel 2. Data Spektrum Piropilit Sesudah Diaktivasi Dengan H_2SO_4 .

No	Teori	Bilangan Gelombang (cm^{-1})	%T	Gugus Fungsional
1	450-900 cm^{-1}	774,3-676,8	$\pm 30\text{-}40$	Simetri O-Si-O, O-Al-O Al-O-Si
2	950-1250 cm^{-1}	1119,3-943	$\pm 0\text{-}30$	Asimetri O-Si-O, O-Al-O Al-O-Si
3	3200-3500 cm^{-1}	3424,2	$\pm 30\text{-}40$	Adanya gugus OH dari air
4	3500-3800 cm^{-1}	3665,4	$\pm 30\text{-}40$	Adanya gugus OH dari gibsit

Pada bilangan gelombang $3665,4\text{ cm}^{-1}$ yang merupakan serapan dari -OH gibsit terjadi penurunan intensitas spectra

Seperti yang ditunjukkan gambar 1 dan 2 didukung data pada tabel 1 serta 2, terlihat adanya penurunan intensitas serapan pada daerah bilangan gelombang sekitar 3600 cm^{-1} . Terjadinya penurunan intensitas serapan dari OH gibsit ini sebagai akibat dari peristiwa protonasi yang terjadi ketika proses aktivasi berlangsung untuk membentuk muatan positif.



Pada pH rendah $<4,2$ gugus OH dari gibsit akan mengalami protonasi dan berubah menjadi situs asam Lewis. Peristiwa protonasi ini akan menghasilkan muatan positif yang bertambah besar ketika pH yang ditambahkan juga semakin tinggi.

Karakterisasi Luas Permukaan Spesifik.

Data luas permukaan spesifik piropilit sebelum dan sesudah diaktivasi diukur dengan alat *surface area analyzer* disajikan dalam tabel 3.

Terjadinya peningkatan luas permukaan spesifik disebabkan oleh adanya protonasi gugus OH menjadi OH_2^+ yang disertai terikatnya kation H^+ . Terjadinya peristiwa protonasi juga didukung dengan data spektra infra merah yang menunjukkan gejala penurunan intensitas untuk serapan gugus OH. Adanya jumlah kation H^+ yang semakin banyak dengan penambahan H_2SO_4 dapat mendesak keluar kation-kation antara (Ca, Mg, Fe, K dan Na) yang menempati rongga-rongga pada lapisan alumina silikat. Pengotor-pengotor yang telah larut tersebut kemudian akan ikut keluar melalui tahap pencucian sehingga luas permukaan spesifik piropilit mengalami kenaikan.

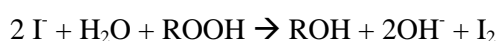
Tabel 3. Data luas permukaan spesifik piropilit sebelum dan sesudah diaktivasi dengan H_2SO_4 1,2 M

Kondisi piropilit	Luas permukaan spesifik (m^2/gr)
Sebelum aktivasi	8,374
Sesudah aktivasi	11,790

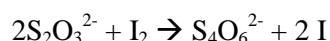
Struktur piropilit yang berupa lembaran berlapis tetrahedral silikat dan oktahedral alumina mengakibatkan proses pelepasan pengotor keluar dari sistem piropilit menjadi lebih sulit. Pengotor-pengotor yang telah larut tersebut tidak dapat terlepas seluruhnya melalui proses pencucian akan tetapi sebagian tertahan pada lapisan atas permukaan piropilit.

Adsorpsi Piropilit Sebelum dan Sesudah Aktivasi terhadap Bilangan Peroksida serta Asam Lemak bebas dalam Minyak Jelantah

Bilangan peroksida ditentukan dengan mengukur jumlah iodium (I_2) yang terbentuk akibat reaksi ion iodida (I^-) dengan peroksida berdasarkan reaksi sebagai berikut :



Berdasarkan reaksi tersebut, jumlah peroksida (ROOH) sama dengan jumlah iodium (I_2) yang terbentuk. Untuk mengukur jumlah iodium (I_2) yang terbentuk, maka perlu direaksikan dengan ion tiosulfat ($S_2O_3^{2-}$) sesuai dengan reaksi sebagai berikut :



Sebagai sumber ion tiosulfat ($S_2O_3^{2-}$), digunakan larutan natrium tiosulfat ($Na_2S_2O_3$). Iodium (I_2) yang tidak berwarna akan menjadi berwarna biru-kehitaman jika dicampur dengan kanji yang mengandung amilum. Proses titrasi menggunakan tiosulfat ($S_2O_3^{2-}$), maka iodium akan perlahan-lahan diubah menjadi ion iodida (I^-) sehingga warna biru-kehitaman akan berubah menjadi bening. Jumlah peroksida yang terbentuk dihitung dengan menggunakan rumus :

$$POV = S \times N \times 1000/\text{gram sampel}$$

S (volume titran, mL), N (normalitas Larutan Natrium Tiosulfat, N).

Hasil pengukuran bilangan peroksida disajikan dalam tabel 4.

Berdasarkan tabel 4, nilai rata-rata bilangan peroksida minyak jelantah yang ditambah dengan piropilit teraktivasi lebih

kecil dibanding dengan penambahan piropilit tanpa aktivasi. Hal ini berkaitan dengan terserapnya senyawa peroksida pada situs aktif dan luas permukaan yang lebih besar dalam piropilit teraktivasi.

Tabel 4. Data rata-rata bilangan peroksida dalam minyak jelantah

Massa (gram)	Penambahan piropilit (meq/Kg)	Penambahan piropilit teraktivasi (meq/Kg)
0	1,1889	1,1889
2	0,8620	0,7280
3	7,7626	0,6639
4	0,6646	0,5642
5	0,4973	0,4632

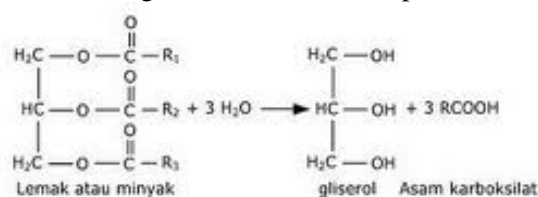
Penurunan bilangan peroksida menunjukkan terjadinya pemutusan ikatan rangkap oleh piropilit, selain itu peroksida yang mengandung oksigen merupakan senyawa polar sehingga lebih mudah terikat pada adsorben yang berbahan dasar lempung. Bilangan peroksida merupakan nilai terpenting dalam menentukan derajat kerusakan pada minyak, semakin kecil kandungannya dalam minyak maka semakin baik kualitas minyak tersebut. Perlakuan adsorpsi yang paling banyak menurunkan kandungan bilangan peroksida adalah penambahan piropilit teraktivasi H_2SO_4 sebanyak 5 gram. Untuk membuktikan hipotesis penelitian yakni mengetahui adanya pengaruh yang signifikan antara kelompok kontrol dan perlakuan maka digunakan analisa statistik anava dua arah.

Hasil analisis tidak ada pengaruh interaksi antara penggunaan adsorben dan penambahan massa terhadap penyerapan peroksida. Penggunaan piropilit teraktivasi memperoleh rata-rata penyerapan lebih baik dibandingkan dengan piropilit tanpa aktivasi.

Signifikansi penurunan bilangan peroksida terbesar ditunjukkan oleh penambahan massa 5 gram baik dengan penambahan piropilit sebelum maupun sesudah ativasi.

Angka asam dinyatakan sebagai jumlah mg KOH yang dibutuhkan untuk menetralkan asam lemak bebas dari 1 gr

minyak. Minyak dapat menjadi tengik karena adanya asam lemak bebas dan senyawa aldehida sebagai akibat terjadinya pemutusan ikatan rangkap melalui pembentukan peroksida oleh oksidasi udara atau hidrolisis oleh mikroorganisme. Asam lemak bebas dapat dihasilkan dari proses hidrolisis trigliserida oleh enzim lipase. Enzim lipase ini terdapat pada hampir semua jaringan yang mengandung minyak. Jumlah asam lemak bebas yang terdapat dalam minyak dapat menunjukkan umur penyimpanan dan kualitas minyak tersebut. Berikut reaksi hidrolisis trigliserida oleh enzim lipase:



Kadar asam lemak bebas dapat menunjukkan kualitas dari minyak tersebut, makin tinggi kadarnya, maka makin jelek kualitas dari minyak.

Hasil pengukuran kadar asam lemak bebas pada minyak jelantah dapat dilihat dalam tabel 5.

Berdasarkan tabel 5, nilai rata-rata kadar asam lemak bebas minyak jelantah yang ditambah dengan piropilit teraktivasi lebih kecil dibanding dengan penambahan piropilit tanpa aktivasi. Hal ini berkaitan dengan terserapnya senyawa asam lemak bebas pada situs aktif dan luas permukaan yang terdapat lebih banyak dalam piropilit teraktivasi. Adanya penurunan kadar asam lemak bebas, menunjukan terjadinya pemutusan ikatan rangkap oleh piropilit.

Tabel 5. Data rata-rata kadar asam lemak bebas dalam minyak jelantah

Massa (gram)	Penambahan piropilit (%)	Penambahan piropilit teraktivasi (%)
0	0,6693	0,6693
2	0,4632	0,4365
3	0,4498	0,4165
4	0,4232	0,3965
5	0,4131	0,3731

Kadar asam lemak bebas merupakan nilai terpenting yang menunjukkan tingkat ketengikan pada minyak, semakin besar kandungannya dalam minyak maka semakin jelek kualitas minyak tersebut. Dari hasil penelitian, perlakuan adsorpsi yang paling banyak menurunkan kandungan asam lemak bebas adalah penambahan piropilit teraktivasi H_2SO_4 sebanyak 5 gram.

Berdasarkan hasil analisis tidak terdapat pengaruh interaksi antara penggunaan adsorben dan penambahan massa terhadap penyerapan asam lemak bebas.

Berdasarkan hasil analisis data terlihat bahwa penggunaan piropilit teraktivasi memperoleh rata-rata penyerapan lebih baik dibandingkan dengan piropilit tanpa aktivasi.

Terjadi penurunan kadar asam lemak bebas sebesar 38% untuk penambahan piropilit tanpa aktivasi dan 44% pada penambahan piropilit teraktivasi H_2SO_4 1,2 M. Analisis anava menunjukkan tidak adanya interaksi antara jenis adsorben dan massa, namun faktor perlakuan adsorpsi yang diamati secara satu arah menunjukkan hasil yang cukup berpengaruh dengan perbedaan terbesar pada penambahan 5 gram piropilit.

KESIMPULAN

Karakteristik piropilit sebelum dan sesudah aktivasi dengan asam sulfat berturut-turut ialah : serapan IR pada bilangan gelombang 3667 cm^{-1} untuk gugus aktif OH gibbsite dengan intensitas serapan sebesar 10-20% menjadi 20-30%. Luas permukaan spesifiknya sebesar $8,374 \text{ m}^2/\text{gr}$ dan sesudah menjadi $11,790 \text{ m}^2/\text{gr}$.

Ada pengaruh jenis adsorben maupun masa adsorben masing-masing sebelum dan sesudah aktivasi dengan asam sulfat terhadap penurunan bilangan peroksida dan kadar asam lemak bebas minyak jelantah.

DAFTAR PUSTAKA

- .Keren dan Spark. 1994. Equilibrium and Kinetics Of Borate Adsorption-Desorption On Pyrophilite In Aqueous Suspensions. *Soil Science Society Of America Journal*, No.58: 1116-1122.

- Ketaren, S. 2008. *Pengantar Teknologi Minyak dan Lemak Pangan*. Jakarta: Penerbit Universitas Indonesia (UI-Press).
- Komadel, P., 2003, Chemically Modified Smectites, Slovak Academy of Sciences, Slovakia, *Clay Mineral*, 38, 127 -138
- Lestari, S.F. 2009. *Karakterisasi Adsorben Piropilit Sebelum dan Sesudah Aktivasi dengan H₂SO₄ Meliputi Gugus Fungsi, Luas Permukaan, Volume Pori dan Ukuran Pori*. Skripsi tidak dipublikasikan. Surabaya: Universitas Negeri Surabaya.
- Mutrofin, dkk. 2006. Karakterisasi Mineral Piropilit Dari Sumbermanjing Malang Selatan. *Natural Journal*, Vol.II, No.2.
- Mutrofin, dkk. 2007. Pengaruh Aktivasi HCl Pada Mineral Piropilit Sumbermanjing Malang Selatan. *Natural Journal*, Vol.II, No.2.