



ANALISIS PENCIRI SPEKTRAL BIJI KOPI HIJAU ARABIKA DAN ROBUSTA MENGGUNAKAN *LASER- INDUCED BREAKDOWN SPECTROSCOPY (LIBS)*

KARINA ANGGRAENI

NRP. 2414105021

Dosen Pembimbing

Dr.rer.nat.Ir. Aulia M. T. Nasution M.Sc. (Teknik Fisika ITS)

Dr. Hery Suyanto (FMIPA Universitas Udayana, Bali)

Latar Belakang

- Hampir 2 miliar cangkir kopi dikonsumsi oleh penduduk dunia setiap harinya (AEKI, 2014).
- Konsumsi kopi meningkat dari tahun ke tahun (International Coffee Organization).

Perbandingan harga komoditas di dunia

CRB Index = -4.1%			
Energy		Food	
Oil - WTI	-35.40%	CPO	-12.30%
Oil - Brent	-39.40%	Soy Bean Oil	-20.30%
Coal	-25.50%	Corn	-12.30%
Natural Gas	-26.70%	Wheat	-6.90%
Metal		Soy Bean	-11.60%
Gold	-2.70%	Soy Bean Meal	-5.90%
Silver	-20.30%	Coffee	36.60%
Tin	-16.80%	Sugar	-14.50%
Nickel	6.30%	Cocoa	5.90%
Copper	-11.40%	Cotton	-23.00%
Platinum	-11.80%	Rubber	-31.80%
Palladium	11.30%	Rice	-26.00%

Sumber: Bloomberg

Coffee-producing countries, top consumers and prices

Coffee is grown in almost 50 countries from Central America to Southeast Asia. Brazil is the world's largest coffee producer with an output of over 49 million 60-kg bags in 2013, according to the International Coffee Organization.



Latar Belakang

- Produksi kopi di Indonesia menempati peringkat ke 4 di bawah Brazil, Vietnam dan Colombia (United States Department of Agriculture (USDA), 2015).

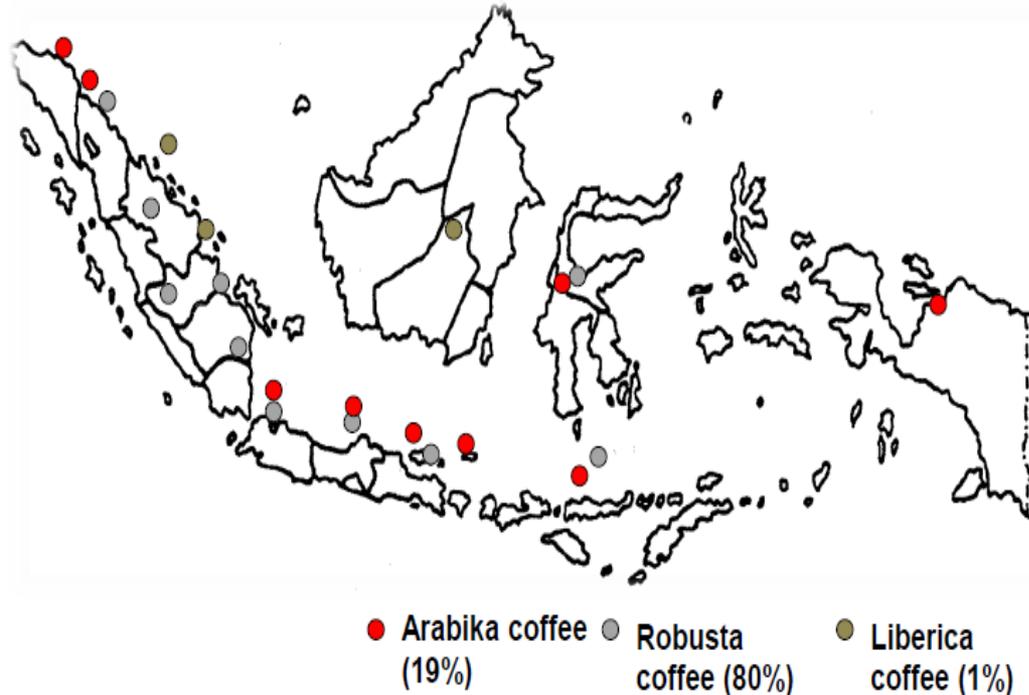
Coffee Summary
Thousand 60-Kilogram Bags

	2011/12	2012/13	2013/14	2014/15	Jun 2015/16	Dec 2015/16
Production						
Brazil	49,200	57,600	57,200	54,300	52,400	49,400
Vietnam	26,000	26,500	29,833	27,400	28,600	29,300
Colombia	7,655	9,927	12,075	13,300	13,000	13,400
Indonesia	8,300	10,500	9,500	8,800	11,000	10,605
Bean Exports						
Brazil	26,556	27,143	30,600	33,051	30,000	30,000
Vietnam	23,950	23,783	27,269	20,333	25,500	26,667
Colombia	6,675	8,100	10,300	11,350	11,500	11,500
Indonesia	4,950	6,900	6,000	5,100	6,500	5,500

Latar Belakang

- Kopi yang dibudidayakan di dunia secara umum ada dua jenis yaitu kopi arabika dan kopi robusta.
- Provinsi Jawa Timur merupakan salah satu sentra produksi kopi di Indonesia yang menempati posisi ke 4 di bawah Provinsi Sumatera Selatan, Lampung dan Bengkulu. (AEKI, 2014).

Indonesia Coffee Production Area

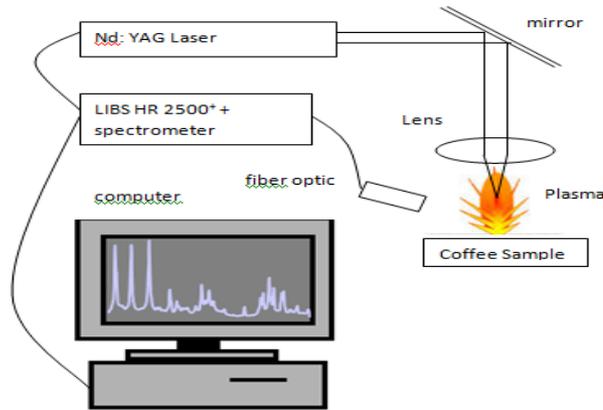


Coffee Production Area in Indonesia by Regions (Tonnes)

1	South Sumatera	161.491
2	Lampung	159.418
3	Bengkulu	60.932
4	East Java	59.702

Latar Belakang

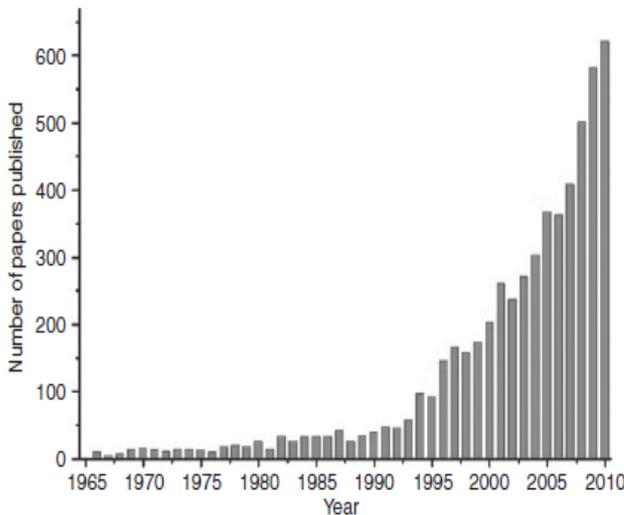
Laser Induced Breakdown Spectroscopy



Kelebihan (Yamani, Z. 2004) :

- Berbagai jenis sampel dapat diuji
- Tidak memerlukan perlakuan awal/persiapan sampel
- Sampel yang dikenai laser sedikit
- Tidak ada limbah kimia
- Cepat
- *Non destructive*
- Sensitivitasnya tinggi

Paper terkait LIBS meningkat dari tahun ke tahun



Kekurangan (Lie, T.J., Kurniawan, 2005):

- Menghasilkan lubang yang dalam (*depth crater*) untuk sampel organik yang bersifat lunak (*soft samples*).
- Emisi plasma unsur ringan, seperti hidrogen dan karbon, yang terkandung dalam sampel akan lemah pada kondisi tekanan atmosfer.

Latar Belakang

Adnan, dkk. 2013. Prediction Of Coffee Varieties Using Near Infrared Spectroscopy. Gottingen : University of Göttingen.

Pada penelitian ini menjelaskan tentang prediksi varietas kopi yaitu biji hijau kopi arabika dan robusta dengan menggunakan NIR Spectroscopy. Kopi arabika dan robusta berasal dari beberapa daerah di Indonesia yaitu Aceh, Mandheling, Java, Sulawesi Kalosi dan Flores, dan Kawista.

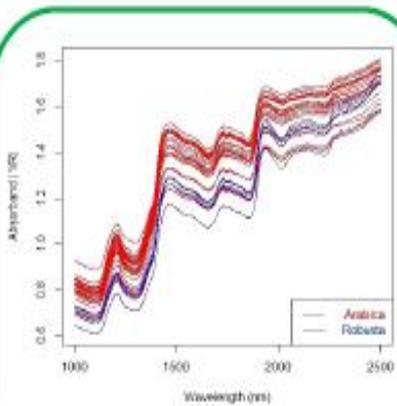


Fig 1. Original Spectra

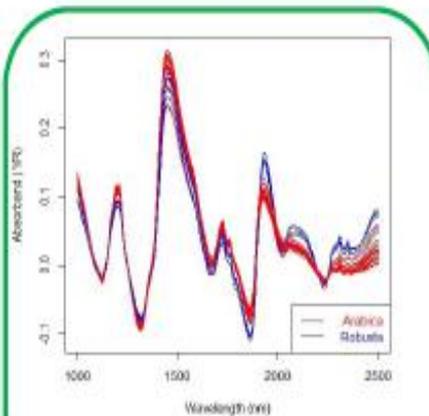


Fig 2. Baseline Correction

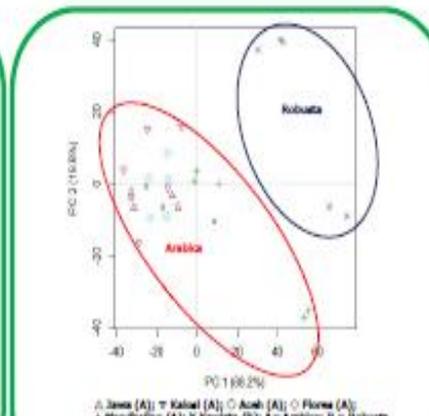


Fig 3. Score Plot

Wavelength (nm)	Possibility Of Chemical Composition*
1128	Caffeine, Trigoneline
1298	Caffeine
1477	Chlorogenic Acid, Lipid, Carbohydrate
1672	Caffeine
1726	Caffeine, Chlorogenic Acid, Lipid, Sucrose
1850	Sucrose
1934	Caffeine, Chlorogenic Acid, Protein and Amino Acids, Lipid, Water, Carbohydrate
2128	Chlorogenic Acid, Lipid, Carbohydrate

Latar Belakang

Santos. 2012. Evaluation of green coffee beans quality using near infrared spectroscopy: A quantitative approach. Porto : Universidade Católica Portuguesa.

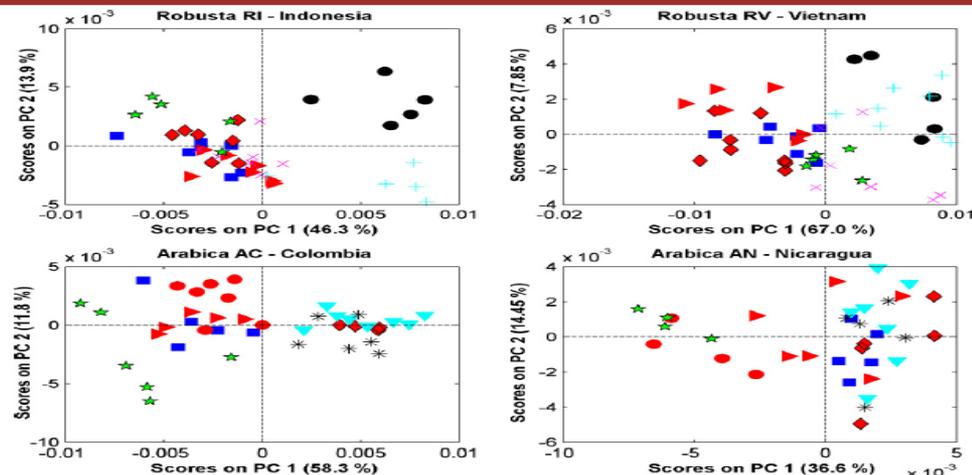


Fig. 3. PCA score plots of the coffee beans qualities for each coffee provenance: ●-black; ■-broken; ◆-non-defective; ▲-insect damage; + -moldy; ×-partially black; ★-sour; ●-faded; ▲-immature; * -silver skin. Spectral range: 9980.9–7229.6, 7085.0–5590.3 and 5108.1–4184.0 cm^{-1} (removal of water bands). Spectral pre-processing: Savitzky-Golay 15 points filter fitted with a second-order polynomial and a first derivative followed by mean-centre.

Yamani, Z. 2004. Compositional Study of Different Currency Coins Using Non-Destructive Laser Induced Breakdown Spectroscopy. Jeddah : KSA

Pada penelitian ini menjelaskan mengenai LIBS, kelebihan LIBS, perbandingan LIBS dengan metode lain, aplikasi LIBS di berbagai bidang, set up LIBS. Hasil spektral LIBS konsisten dan dapat digunakan untuk membedakan beberapa jenis koin dan mengetahui unsur yang terkandung di dalam koin.

Rumusan Masalah

- Bagaimana mendapatkan penciri spektral yang mampu digunakan secara akurat untuk membedakan kopi arabika dan robusta?

Tujuan Penelitian

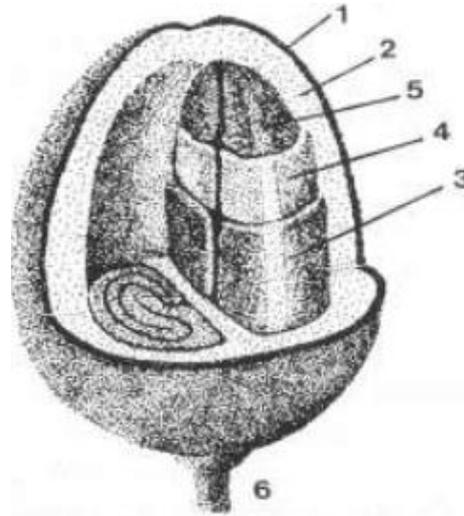
- Mengetahui penciri dari informasi spektral yang bisa digunakan secara akurat untuk membedakan kopi arabika dan robusta.

Batasan Masalah

- Penelitian dilakukan menggunakan *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*.
- Laser yang digunakan Nd:YAG laser (model CRF 200 mJ, 1.064nm, 7 ns)
- Perangkat lunak yang digunakan OOLIBS dan AddLIBS.
- Sampel berupa biji kopi hijau.
- Sampel kopi arabika dan robusta berasal dari daerah Malang, Bondowoso, Pasuruan, Prigen di Jawa Timur.

Dasar Teori

Kopi



1. Kulit buah
2. Daging buah
3. Kulit tanduk
4. Kulit ari
5. Biji
6. Tangkai

- **Kingdom Kopi**

- | | |
|---------|---|
| Kingdom | : Plantae |
| Divisi | : Magnoliophyta |
| Kelas | : Magnoliopsida |
| Ordo | : Gentianacea |
| Famili | : Rubiaceae |
| Genus | : Coffea |
| Spesies | : Coffea arabica; Coffea robusta; Coffea liberica |

Dasar Teori

- **Jenis Kopi**

Menurut (Najiyati dan Danarti, 2004) terdapat empat jenis kopi yang telah dibudidayakan, yakni:

1. Kopi Arabika
2. Kopi Liberika
3. Kopi Canephora (Robusta)
4. Kopi Hibrida



	Arabika	Robusta
Tahun ditemukan	1753	1895
Kromosom	44	22
Waktu dari berbunga menjadi buah matang	9 bulan	10-11 bulan
Hasil panen	1500-3000	2300-4000 (kg / ha)
Temperatur Optimal (rata-rata/tahun)	15-24° C	24-30° C
Curah hujan optimal	1500-2000 mm	2000-3000 mm
Tumbuh di ketinggian	1000-2000 mdpl	400 – 800m mdpl
Kandungan kafein	0,9-1,2%	1,6-2,4%
Karakter rasa	Asam	Pahit

- **Kopi Arabika dan Robusta**

Dasar Teori

- **Sampel Kopi**

Daerah Prigen
Kebun kopi
arabika dan
robusta di lereng
Gunung Welirang



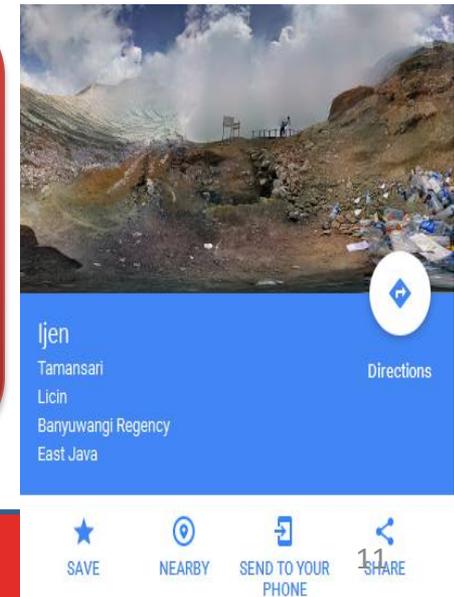
Daerah Malang
Kebun kopi
arabika di lereng
Gunung Kawi,
Malang
Kebun kopi
robusta di Dampit



Daerah Pasuruan
Kebun kopi
arabika dan
robusta di lereng
Gunung Arjuno,
Pasuruan

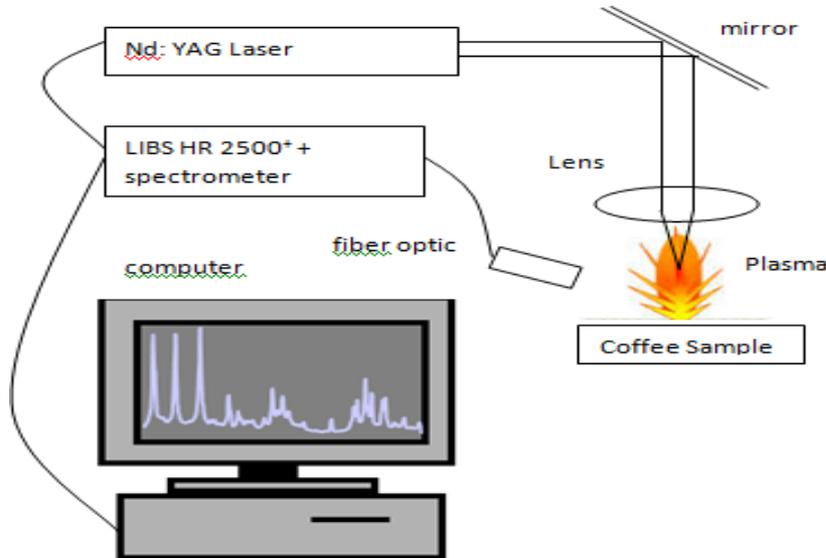


Daerah
Bondowoso
Kebun kopi
arabika dan
robusta di lereng
Gunung Ijen,
Bondowoso

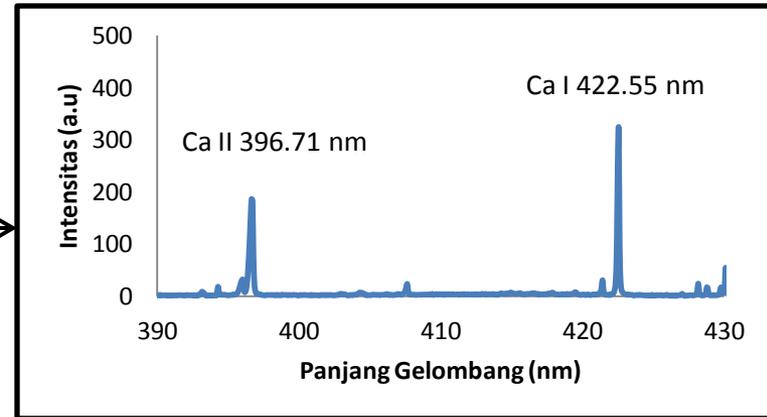


Dasar Teori

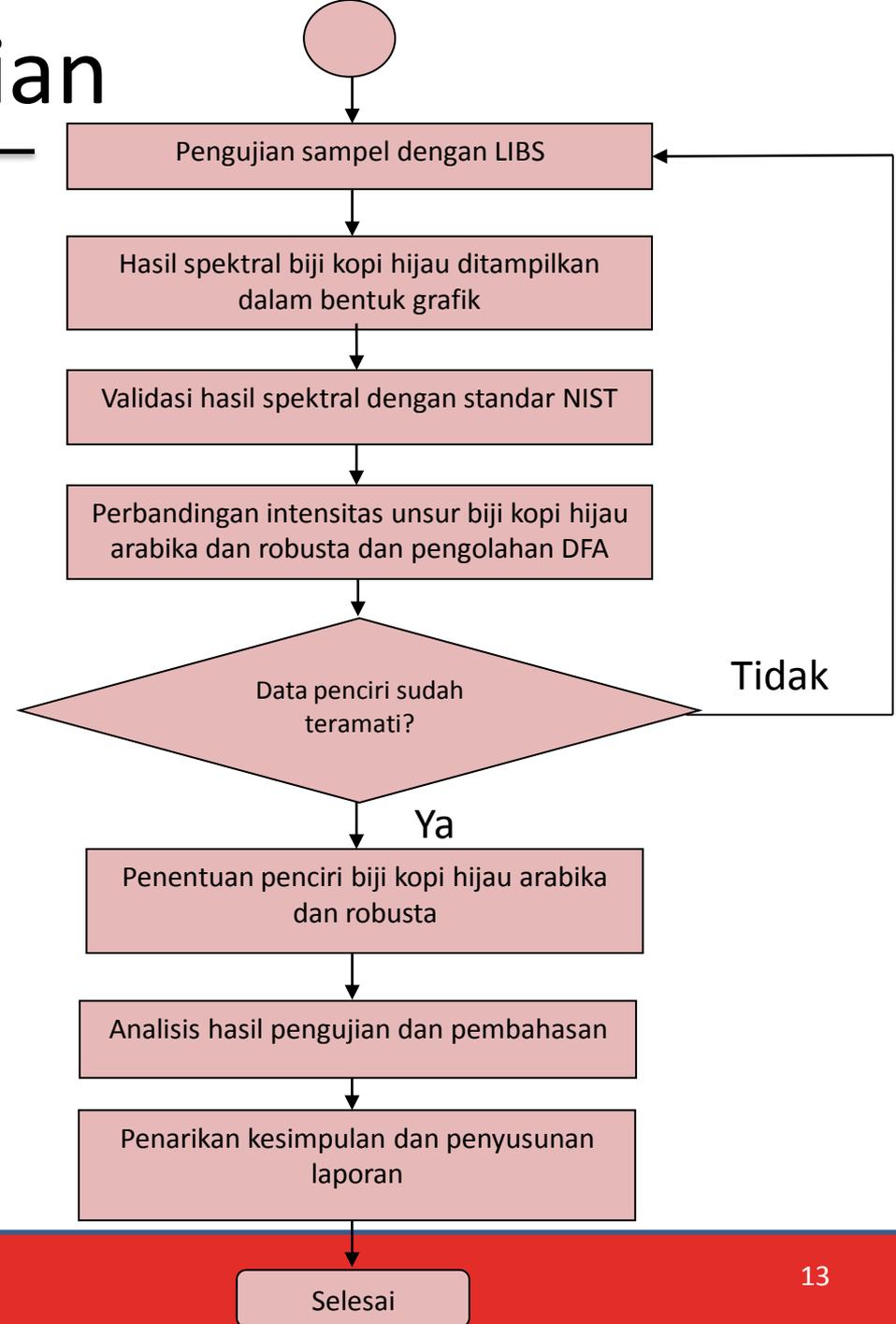
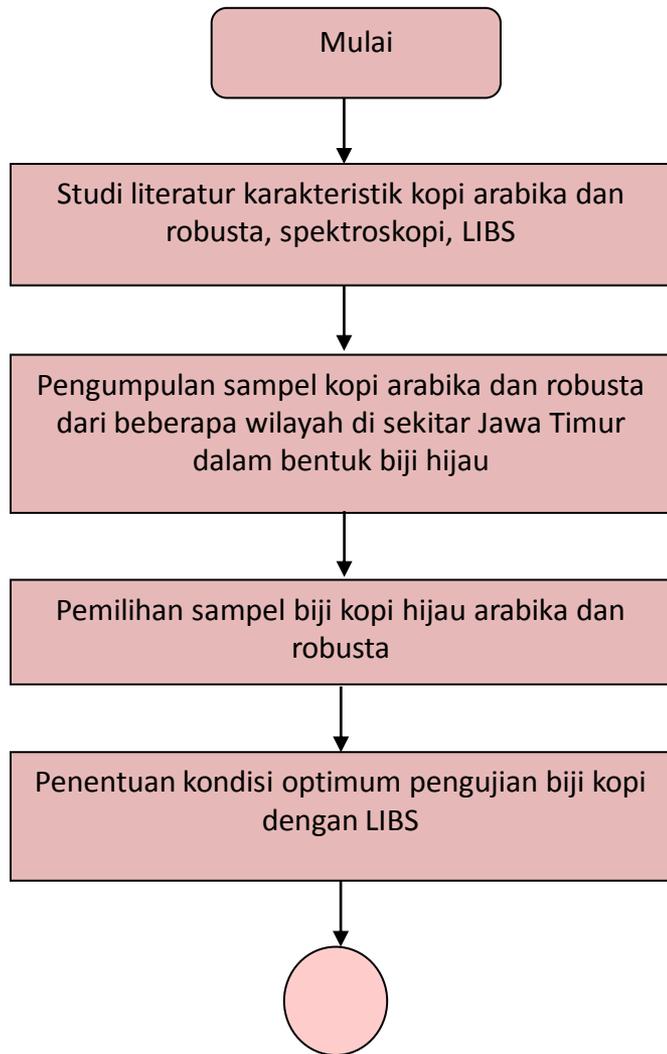
Laser-Induced Breakdown Spectroscopy



LIBS adalah singkatan dari *Laser Induced Breakdown Spectroscopy* yang merupakan peralatan spektroskopi emisi atomik yang menggunakan laser sebagai energi ablasi dan dapat digunakan untuk menganalisis secara kualitatif dan kuantitatif.

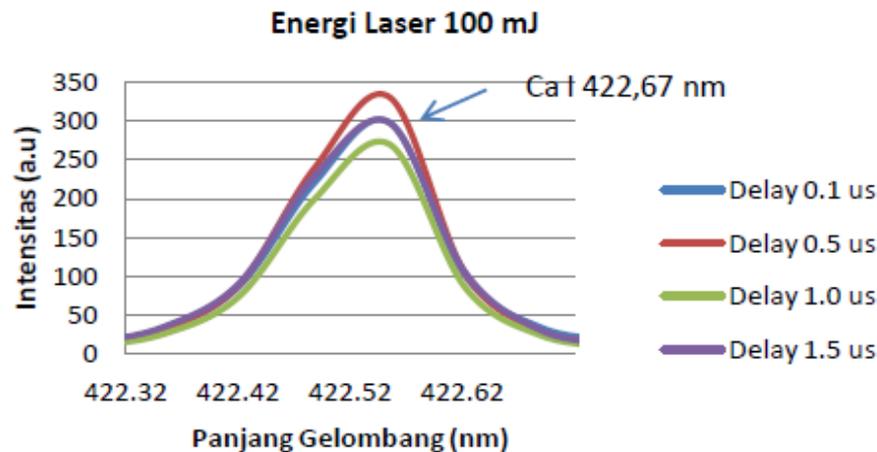
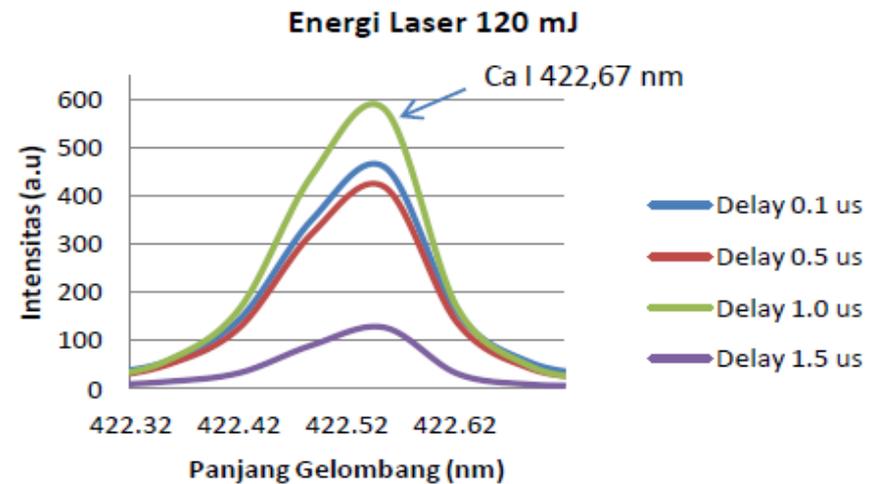
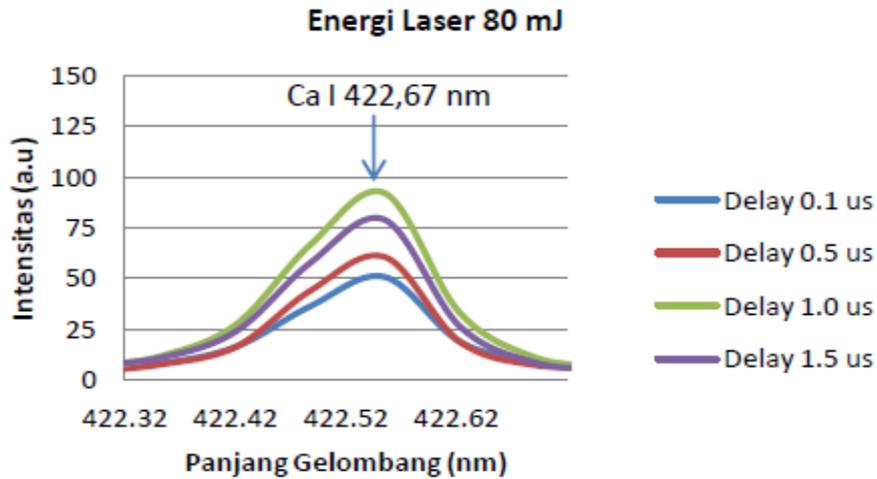


Metodologi Penelitian



Hasil Penelitian

- Karakterisasi Energi Laser dan *Delay Time Detection* pada LIBS

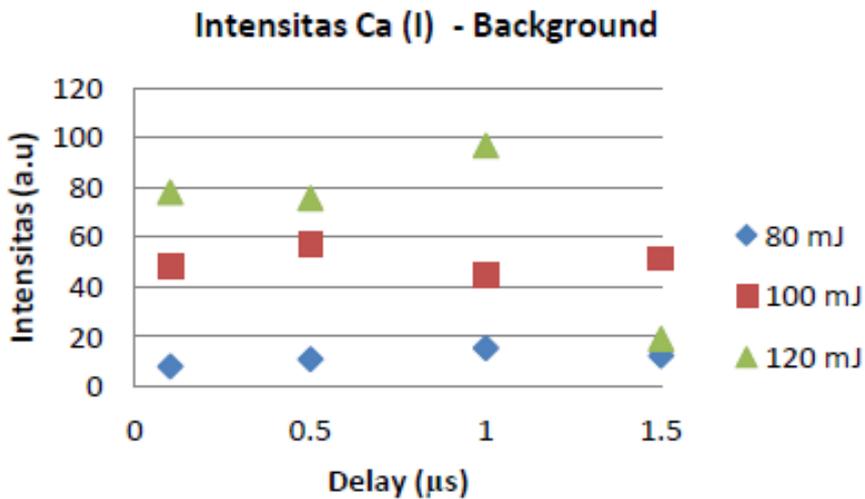


- Berdasarkan data pada gambar tersebut bahwa energi laser 120 mJ menghasilkan intensitas emisi paling tinggi dan sinyal latar (*background*) rendah dibandingkan yang energi lainnya.

Hasil Penelitian

- Karakterisasi Energi Laser dan *Delay Time Detection* pada LIBS

Energi 80 mJ	Delay 0.1 μ s	Delay 0.5 μ s	Delay 1.0 μ s	Delay 1.5 μ s
Intensitas Ca (I) - Bg	7.979133	10.8551	15.3726	12.2728
Energi 100 mJ	Delay 0.1 μ s	Delay 0.5 μ s	Delay 1.0 μ s	Delay 1.5 μ s
Intensitas Ca (I) - Bg	48.5276	56.8723	44.5027	51.5195
Energi 120 mJ	Delay 0.1 μ s	Delay 0.5 μ s	Delay 1.0 μ s	Delay 1.5 μ s
Intensitas Ca (I) - Bg	78.0532	75.6733	96.8096	19.0807

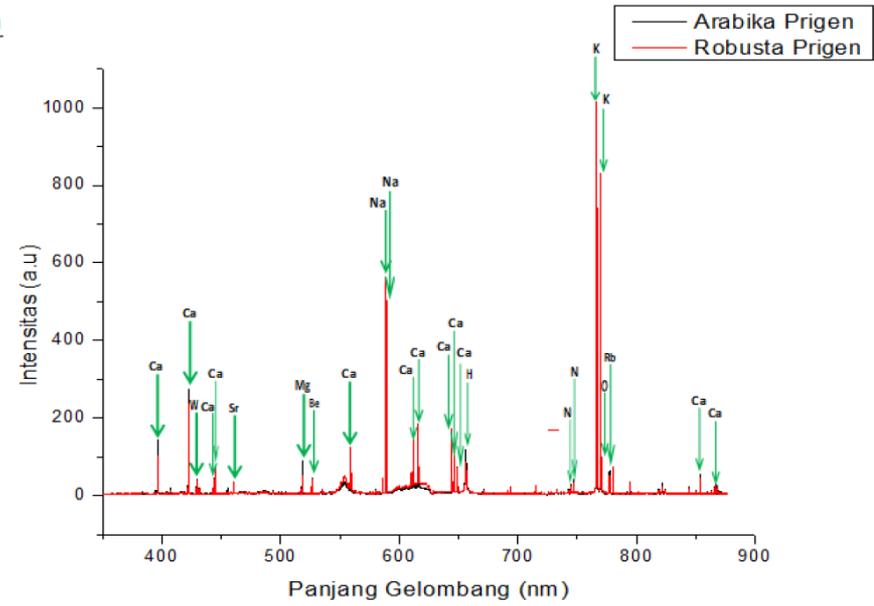
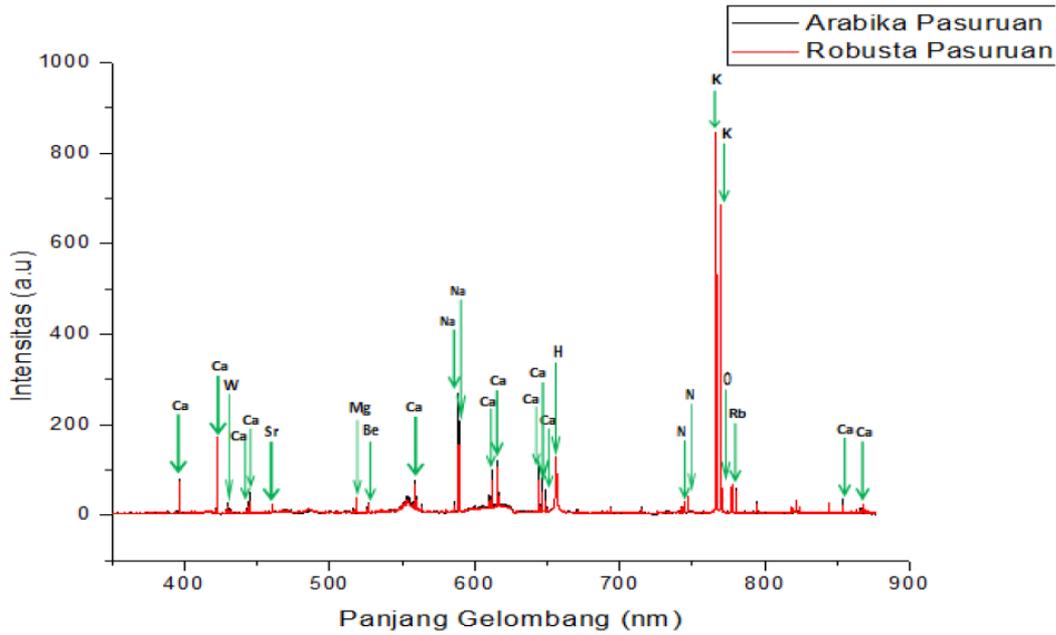
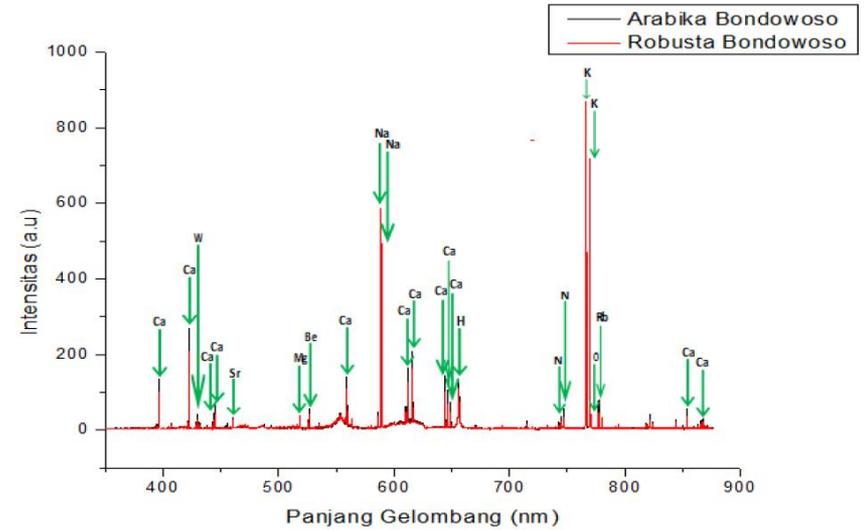
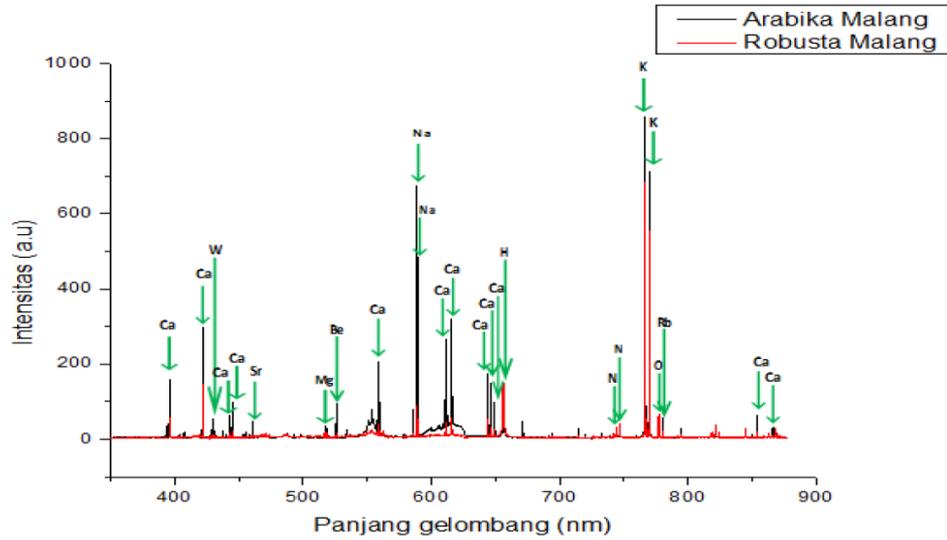


Energi	Delay (μ s)	Intensitas Puncak	Spektrum (nm)	FWHM
120 mJ	0,1 μ s	460,4442	422,42-422,62	0,20
120 mJ	0,5 μ s	419,2222	422,42-422,63	0,21
120 mJ	1,0 μ s	580,8889	422,43-422,61	0,18
120 mJ	1,5 μ s	126,6664	422,35-422,69	0,34

- Pengujian menunjukkan bahwa kondisi optimum eksperimen yang digunakan untuk mencari penciri antara kopi arabika dan robusta adalah energi laser 120 mJ dan *delay time detection* 1,0 μ s.

Hasil Penelitian

- Hasil Spektral Biji Kopi Hijau Arabika dan Robusta



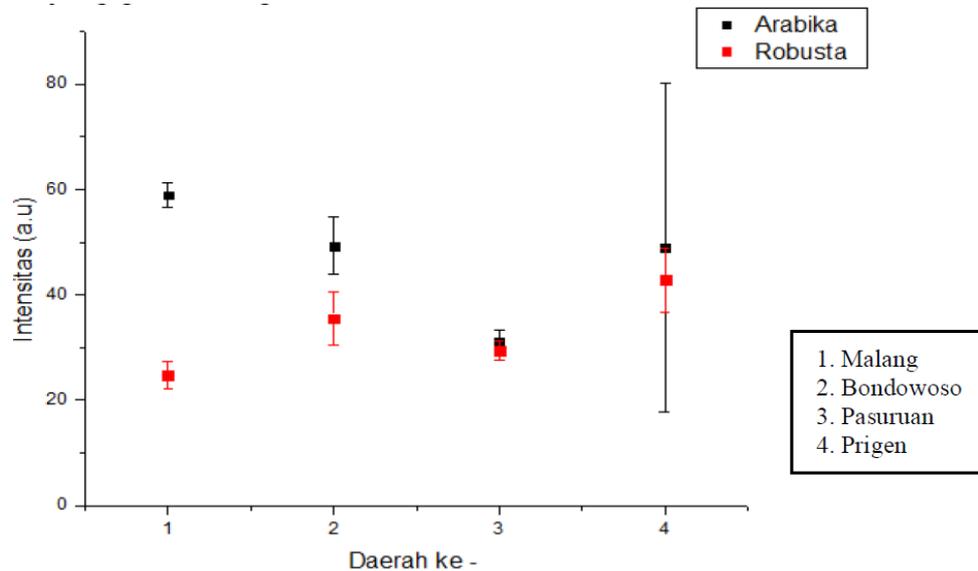
Hasil Penelitian

- **Unsur yang Terkandung dalam Biji Kopi Hijau Arabika dan Robusta**

Unsur	Panjang Gelombang (nm)	Unsur	Panjang Gelombang (nm)
Ca(II)	396.7100365	Mg(I)	518.2626059
Ca (I)	422.5549519	Be(I)	526.9227049
Ca(I)	443.3713954	Na(I)	588.8928568
Ca (I)	445.3185586	Na(I)	589.5021065
Ca (I)	558.7668446	Sr(I)	460.605
Ca (I)	612.1364148	H(I)	656.1509885
Ca (I)	616.1374022	N(I)	744.1906915
Ca (I)	646.101034	K(I)	766.4968635
Ca (I)	649.2403987	K(I)	769.918176
Ca (I)	854.1255822	Rb(I)	780.0279656
Ca(II)	866.160033	O(I)	777.2091226
W (I)	430.099582		

Hasil Penelitian

- Unsur Ca (I) pada Biji Kopi Hijau Arabika dan Robusta



Tabel Kandungan unsur Ca (I) pada biji kopi hijau arabika dan robusta

Daerah	Malang	Bondowoso	Pasuruan	Prigen
Arabika	58.93977 (± 2.39164)	49.31500 (± 5.44172)	31.12242 (± 2.23836)	48.94583 (± 31.16771)
Robusta	24.74025 (± 2.64509)	35.49026 (± 5.0768)	29.43959 (± 1.85076)	42.80139 (± 6.11837)

- Unsur Ca sebagai unsur utama karena sebagian besar unsur yang terkandung dalam kopi adalah Ca.
- Ca (I) pada panjang gelombang 422,67 nm digunakan karena Ca pada panjang gelombang ini memiliki Log Arc paling tinggi dibandingkan Ca pada panjang gelombang lain dengan nilai sebesar 2,76.
- Angka di dalam kurung adalah standar deviasi dari intensitas yang ditentukan dari rata-rata 3 tembakan laser pulsa di 3 lokasi berbeda pada masing-masing sampel kopi.

Hasil Penelitian

- Unsur Biji Kopi Hijau Arabika dan Robusta dengan Metode Diskriminan

Tests of Equality of Group Means

	Wilks' Lambda	F	df1	df2	Sig.
Ca	.601	3.986	1	6	.093
W	.683	2.784	1	6	.146
Mg	.970	.187	1	6	.681
Be	.701	2.555	1	6	.161
Na	.960	.253	1	6	.633
Sr	.759	1.903	1	6	.217
H	.973	.169	1	6	.695
N	.999	.004	1	6	.950
K	.973	.165	1	6	.699
Rb	.980	.122	1	6	.739
O	.986	.085	1	6	.781

- Hipotesis :

Ho: *group means* dari masing-masing kelompok adalah relatif sama

H₁: *group means* dari masing-masing kelompok memiliki perbedaan secara nyata

Taraf signifikan : $\alpha = 0,05$

Jika Sig < 0,05, maka Ho ditolak, yang berarti ada perbedaan antar grup. Jika Sig > 0,05, maka Ho tidak ditolak yang berarti masing-masing kelompok/grup relatif sama.

Hasil Penelitian

- Unsur Biji Kopi Hijau Arabika dan Robusta dengan Metode Diskriminan

Canonical
Discriminant Function
Coefficients

	Function
	1
Ca	-.285
W	.269
Sr	.087
Mg	.083
Be	.034
Na	.096
(Constant)	4.631

Unstandardized
coefficients

Functions at Group
Centroids

	Function
	1
Kopi	
.00	-1.116
1.00	1.116

- Fungsi diskriminan untuk kasus biji kopi hijau arabika dan robusta adalah :

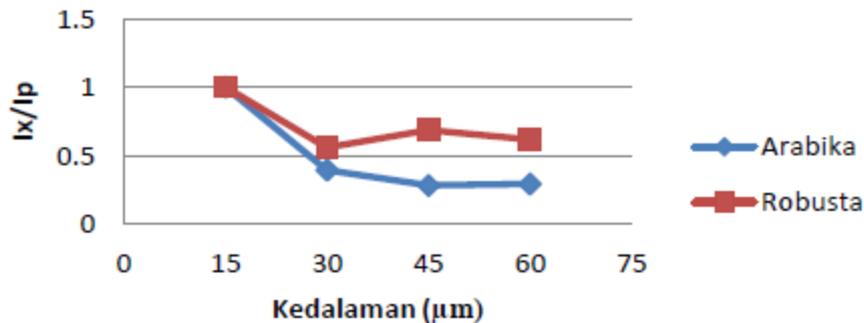
$$D = 4,631 + (-0,285 \times \text{Intensitas Ca}) + (0,269 \times \text{Intensitas Area W}) + (0,087 \times \text{Intensitas Area Sr}) + (0,083 \times \text{Intensitas Mg}) + (0,034 \times \text{Intensitas Area Be}) + (0,096 \times \text{Intensitas Area Na})$$

- Dari hasil diskriminan ini dapat disimpulkan bahwa unsur yang membedakan biji kopi hijau arabika dan robusta adalah Ca, W, Sr, Mg, Be, dan Na.
- Penerapan :
Bila ada sampel sembarang kopi dianalisis dengan LIBS dan diperoleh intensitas dari unsur-unsur Ca, W, Sr, Mg, Be, dan Na yang kemudian dimasukkan ke persamaan fungsi diskriminan bila hasilnya lebih besar nol maka kopi tersebut adalah robusta dan jika hasilnya lebih kecil dari nol maka kopi tersebut adalah arabika.

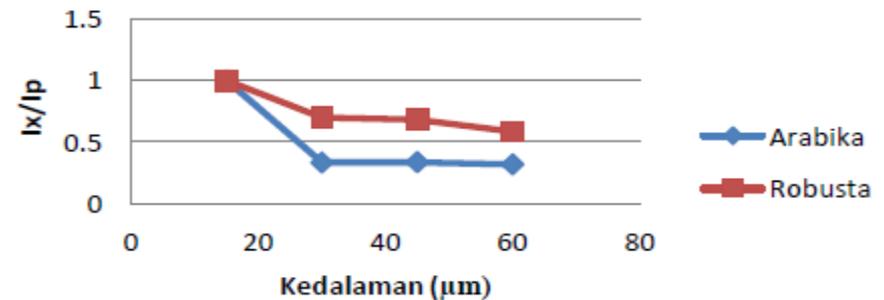
Hasil Penelitian

- Homogenitas Unsur Biji Kopi Hijau

Perbandingan Intensitas Ca (I) pada 422,67 nm di Kedalaman (Ix) terhadap Intensitas di Permukaan (Ip) Biji Kopi Hijau Arabika dan Robusta Malang



Perbandingan Intensitas Ca (I) pada 422,67 nm di Kedalaman (Ix) terhadap Intensitas di Permukaan (Ip) Biji Kopi Hijau Arabika dan Robusta Bondowoso

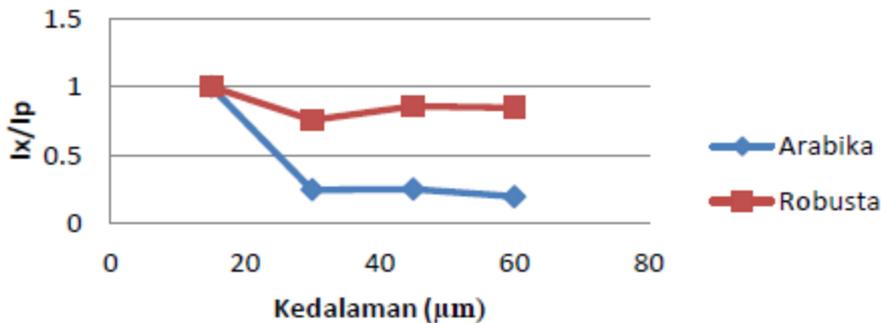


- *Depth profile* adalah suatu metode dalam LIBS yang digunakan untuk menganalisis homogenitas unsur pada tiap sampel biji kopi hijau di tiap daerah. Konsentrasi suatu unsur utama penyusun suatu bahan seharusnya konstan (homogen) di semua posisi sampel baik di permukaan maupun di dalam sampel.
- Eksperimen dilakukan dengan menembakan (shot) laser sebanyak 3 kali yang kemudian datanya dirata-rata dan penembakan pada tempat yang sama di sampel pada kedalaman 15 μm , 30 μm , 45 μm dan 60 μm .

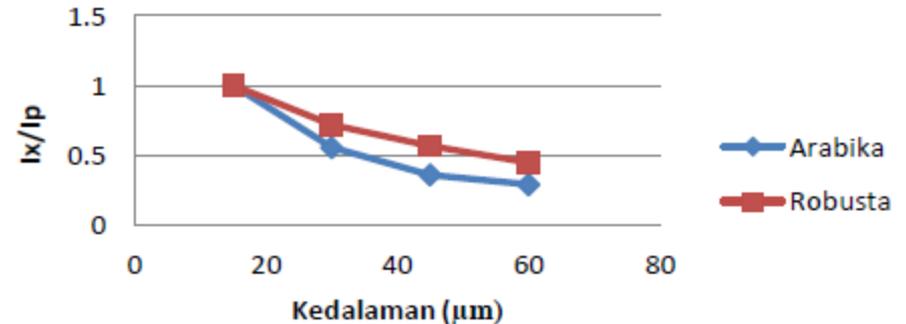
Hasil Penelitian

- Homogenitas Unsur Biji Kopi hijau

Perbandingan Intensitas Ca (I) pada 422,67 nm di Kedalaman (Ix) terhadap Intensitas di Permukaan (Ip) Biji Kopi Hijau Arabika dan Robusta Pasuruan



Perbandingan Intensitas Ca (I) pada 422,67 nm di Kedalaman (Ix) terhadap Intensitas di Permukaan (Ip) Biji Kopi Hijau Arabika dan Robusta Prigen



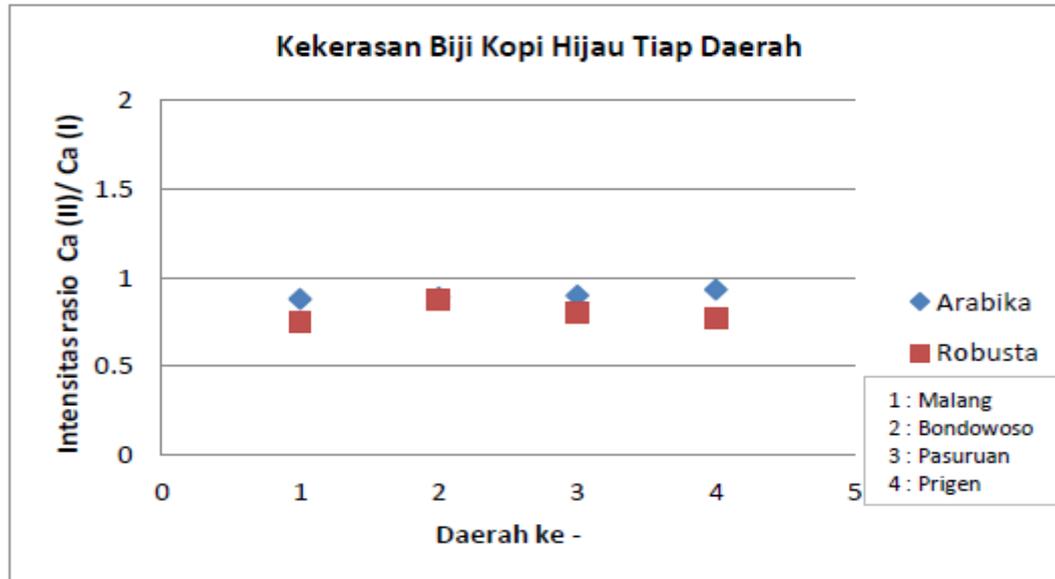
- Kopi arabika mempunyai kandungan Ca lebih tinggi di permukaan sampel kopi hingga 15 μm setelah penembakan ke 2 hingga penembakan ke 4 (30-60 μm) unsur Ca mulai homogen/stabil dengan grafik mendatar.
- Unsur Ca pada biji kopi hijau robusta di permukaan dan di dalam sampel kandungannya hampir sama dan homogen.

Hasil Penelitian

- **Tingkat Kekerasan Biji Kopi Hijau Arabika dan Robusta**

Daerah	Intensitas Ca (I) (a.u)		Intensitas Ca (II) (a.u)		Rasio Intensitas Ca (II) dan Ca (I)	
	Arabika	Robusta	Arabika	Robusta	Arabika	Robusta
Malang	58.9397799	24.74025987	51.63593794	18.42254997	0.87608	0.744638
Bondowoso	49.31500968	35.49026254	43.67897824	30.9671091	0.885714	0.872552
Pasuruan	31.12242617	29.43959588	27.87862478	23.56733327	0.895773	0.800532
Prigen	48.94583683	42.80139162	45.52288926	32.7066109	0.930067	0.764148
Rata-rata	47.08076314	33.11787748	42.17910756	26.41590081	0.895888	0.797633

- Biji kopi hijau arabika memiliki kekerasan lebih tinggi dibandingkan biji kopi hijau robusta di semua daerah.
- Kekerasan paling tinggi untuk kopi arabika dari Prigen sedangkan kopi robusta dari Bondowoso.



Kesimpulan

Berdasarkan hasil penelitian dapat disimpulkan bahwa :

1. Kondisi optimum untuk pengujian biji kopi hijau menggunakan LIBS dengan energi 120 mJ dan *delay time detection* 1,0 μ s.
2. Pada biji kopi hijau mengandung unsur Ca, W, Sr, Mg, Be, Na, H, N, K, Rb dan O. Unsur dengan intensitas tertinggi pada biji hijau kopi adalah K. Unsur yang paling banyak terkandung dalam biji hijau kopi adalah Ca sehingga unsur Ca merupakan unsur utama penyusun dalam biji kopi hijau.
3. Metode analisis diskriminan dapat digunakan untuk membedakan biji kopi hijau arabika dan robusta. Hasil analisis diskriminan yang membedakan antara kopi arabika dan robusta adalah unsur-unsur Ca, W, Sr , Mg, Be, dan Na.
4. Hasil pengujian *depth profile* menunjukkan bahwa Ca di permukaan biji kopi hijau sangat banyak dibandingkan di bagian dalam dan secara umum kandungan Ca pada biji kopi hijau homogen.
5. Biji kopi hijau arabika memiliki kekerasan lebih tinggi dibandingkan biji kopi hijau robusta di semua daerah. Kekerasan paling tinggi untuk kopi arabika dari Prigen sedangkan kopi robusta dari Bondowoso.

DAFTAR PUSTAKA

1. Adnan, Hörsten, D.V, Mörlein, D.,Wegener, J.K. 2013. "Prediction of Coffee Varieties Using Near Infrared Spectroscopy". **Articles of Department für Nutzpflanzenwissenschaften Abteilung Agrartechnik Gutenbergstraße 33 37075 Göttingen.** <<https://www.uni-goettingen.de>>
2. Anwar, I.(Asosiasi Exportir dan Industri Kopi Indonesia (AEKI)), **Indonesia Coffee Market, 7 November 2014,** <http://www.probat.com/fileadmin/user_upload/Files/1st_Probat-Day_Indonesia/20141107_AICE_Irfan-Anwar.pdf>
3. Arianti. 2014. "Pengaruh Nilai Potensial Standar Reduksi Unsur Cr, Fe, dan Cu Terhadap Kemampuan Elektrodeposisi Dengan Analisis *Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS)*". Jurusan Fisika Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam. **Tugas Akhir Universitas Udayana Bali.**
4. David A. Cremers, Leon J Radziemski. 2013. **Handbook Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. USA : John Wiley & Sons, Ltd.**
5. Direktorat Jendral Perkebunan, Kementrian Pertanian. 2012., **Peraturan Menteri Pertanian Nomor 52/Permentan/OT.140/9/2012 Tentang Pedoman Penanganan Pascapanen Kopi.**
6. Hondrogianis, E., Erin E., Andrzej W. M.2013., "Spectroscopy Methods for Identifying the Country of Origin," **Journal of SPIE, Vol. 8726, 87260Q.**
7. International Coffee Organization (ICO). 2014. **Arabica and Robusta,**<<http://www.ico.org/>>
8. Kaiser, J., Karel, N., Madhavi, Z. M., Ales, H., Radomir, M., Martin H., Votjeh A., Rene K.,2012. "Trace elemental analysis by laser-induced breakdown spectroscopy-Biological applications," **Journal of Surface Science Reports 67, 233–243.**
9. Khumaeni, Ali, W. Setia Budi , K. S. Firdaus., 2006. "Penghitungan Rasio Intensitas Ca (II) 396,8 nm dan Ca (I) 422,6 nm pada Sampel Tasbih Asli dan Imitasi menggunakan Metode *Laser Induced Shock wave plasma (LISPS)*". **Jurnal Berkala Fisika ISSN : 1410–9662, Vol.9, No.2, April 2006, hal 55-62.**
10. Liu, Y., Lionel G., Matthieu B., Martin R., 2012."Correlation between laser-induced breakdown spectroscopy signal and moisture content". **Article in press SAB-04454; No of Pages 4 of Spectrochimica Acta Part B.**
11. Najiyati, Sri., Danarti, 2004. **Budidaya Tanaman Kopi dan Penanganan Pasca Panen. Jakarta : Penebar Swadaya.**
12. Santos, João Rodrigo, Mafalda C. Sarraguça, António O.S.S. Rangel, João A. Lopes. 2012. "Evaluation of green coffee beans quality using near infrared spectroscopy: A quantitative approach". **Journal of Food Chemistry 135, 1828–1835.**
13. Suyanto, Hery. 2013. "Identifikasi Unsur Utama Penyusun Permukaan Bahan Baja Ringan Dengan Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS)". **Jurnal Energi dan Manufaktur Vol.6, No.2, Oktober 2013: 95-205.**
14. Trevizan, Lilian Cristina, Dário Santos Jr., Ricardo Elgul Samad , Nilson Dias Vieira Jr., Lidiane Cristina Nunes, Iolanda Aparecida Rufini, Francisco José Krug. 2009. "Evaluation of laser induced breakdown spectroscopy for the determination of micronutrients in plant materials". **Journal of Spectrochimica Acta Part B 64, 369–377.**
15. Trevizan, Lilian Cristina, Dário Santos Jr., Ricardo Elgul Samad, Nilson Dias Vieira Jr. ,Cassiana Seimi Nomura, Lidiane Cristina Nunes, Iolanda Aparecida Rufini, Francisco José Krug.2008. "Evaluation of laser induced breakdown spectroscopy for the determination of macronutrients in plant materials". **Journal of Spectrochimica Acta Part B 63, 1151–1158**
16. United States Department of Agriculture (USDA). 2015.**Coffee:World Markets and Trade** <<http://apps.fas.usda.gov/psdonline/circulars/coffee.pdf>>
17. Utomo, Aji Priyo., 2014. "Analisis Kuantitatif Unsur Logam Berat Ag, Pb, Cr Dengan Batu Zeolit Melalui *Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS)*". Jurusan Fisika Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam. **Tugas Akhir Universitas Udayana Bali.**
18. Yamani, Z., 2004. "**Compositional Study of Different Currency Coins Using Non-Destructive Laser Induced Breakdown Spectroscopy**". **Proceedings 2nd Saudi Science Conference., Faculty Science,. KAU, 15-17 March 2004.Part II, 139-146.**

TERIMA KASIH
