PEMBUATAN PUPUK ORGANIK CAIR DARI KULIT BIJI KAKAO *(SHELL)*

SKRIPSI

TASMAN MAIL

1522060428

PROGRAM STUDI AGROINDUSTRI
JURUSAN TEKNOLOGI PENGOLAHAN HASIL PERIKANAN
POLITEKNIK PERTANIAN NEGERI PANGKAJENE KEPULAUAN
2019

HALAMAN PENGESAHAN

PEMBUATAN PUPUK ORGANIK CAIR DARI KULIT BIJI KAKAO *(SHELL)*

SKRIPSI

OLEH:

TASMAN MAIL

1522060428

Skripsi ini sebagai syarat untuk menyelesaikan studi pada Program Studi Agroindustri Jurusan Teknologi Pengolahan Hasil Perikanan Politeknik Pertanian Negeri Pangkajene Kepulauan

Telah Diperiksa dan Disetujui Oleh :

Pembimbing I	Pembimbing II
Nur Fitriani Usdyana Attahmid, S.Pt., M.Si	Gusni Sushanti, S.T., M.T
NIP. 19830625 201012 2 001	NIP. 19820803 201404 2 001

Diketahui Oleh :

Direktur	Ketua Jurusan
Dr. Ir. Darmawan, M.P	Dr. Andi Ridwan Makkulawu, S.T., M.Si
NIP. 19670202 199803 1 002	NIP. 19750626 200112 1 001

Tanggal Lulus :

HALAMAN PERSETUJUAN PENGUJI

Judul	:	Pembuatan Pupuk Organik Cair dari Kulit Biji Kakao *(Shell)*
Nama Mahasiswa	:	Tasman Mail
NIM	:	1522060428
Program Studi	:	Agroindustri
Jurusan	:	Teknologi Pengolahan Hasil Perikanan

Menyetujui :

Tim Penguji

1. Nur Fitriani Usdyana Attahmid, S.Pt., M.Si (.....)
2. Gusni Sushanti, S.T., M.T (.....)
3. Ir. Imran Muhtar, M.Si (.....)
4. Dr. Andi Ridwan Makkulawu, S.T., M.Si (.....)

SURAT PERNYATAN KEASLIAN

Yang bertanta tangan dibawah ini,

Nama Mahasiswa : Tasman Mail

Nim : 1522060428

Program Studi : Agroindustri

Perguruan Tinggi : Politeknik Pertanian Negeri Pangkep

Dengan ini saya menyatakan bahwa dalam tugas akhir/skripsi dengan judul : "Pembuatan Pupuk Organik Cair dari Kulit Biji Kakao *(Shell)*" tidak terdapat karya yang pernah diajukan untuk memperoleh gelar kesarjanaan di suatu perguruan tinggi, dan sepanjang pengetahuan saya juga tidak terdapat karya atau pendapat yang pernah ditulis atau diterbitkan oleh orang lain, kecuali yang secara tertulis diacu dalam naskah ini dan disebutkan dalam daftar pustaka dengan sebenarnya.

Pangkep, Agustus 2019

Penulis

ABSTRAK

Kulit biji kakao *(shell)* merupakan salah satu hasil samping pengolahan biji kakao menjadi suatu produk, di perusahaan hanya menjadi limbah buangan dan menjadi masalah. Ketersedian kulit biji kakao juga berbanding lurus dengan biji kakao sehingga perlu cara untuk meningkatkan nilai tambahnya agar lebih bermanfaat baik pada perusahaan maupun lingkungan sekitarnya. Salah satunya adalah mengolah limbah kulit biji kakao menjadi pupuk organik cair/ mikroorganisme lokal.

Tujuan penelitian ini adalah 1. Untuk menganalisis kadar nitrogen (N), fosfor (P_2O_5) dan kalium (K_2O) pada pupuk organik cair yang berbahan dasar kulit biji kakao *(shell)* 2. Untuk menentukan kombinasi terbaik konsentrasi penggunaan Em4 dan lama fermentansi pada pembuatan pupuk organik cair berbahan dasar kulit biji kakao *(shell)*.

Penelitian ini menggunakan Rancangan Acak Lengkap (RAL) dengan dua perlakuan. Perlakuan pertama yaitu konsentrasi dekomposer EM4 yang berbeda (A_1 = 20 ml dan A_2= 40 ml), perlakuan kedua yaitu lama fermentasi yang berbeda (B_1 = 7 hari dan B_2 = 10 hari). Tahap dari penelitian ini dibagi menjadi dua tahap yaitu, tahap pertama adalah tahap pembuatan pupuk organik cair berbahan dasar kulit biji kakao dan tahap kedua adalah menganalisis kandungan hara makro (NPK) dengan alat analisis EDXRF (*Energy-dispersive X-ray Fluorescence*) spektrometri.

Berdasarkan hasil analisa EDXRF, hasil yang diperoleh Kandungan N tertinggi yang dihasilkan pada sampel A2B1 yaitu 0,448 m/m%, kandungan P tertinggi yang dihasilkan yaitu pada sampel A1B1 yaitu 14,88 m/m%, kandungan K tertinggi yang dihasilkan pada sampel A1B2 yaitu 67,64 m/m%.

Kata kunci : *kulit biji kakao, mikrooganisme lokal/pupuk organik cair, NPK*

ABSTRACT

The shell of the cocoa bean (shell) is one of the byproducts of processing cocoa beans into a product, in the company only becomes waste and becomes a problem. The availability of cocoa bean skin is also directly proportional to the cocoa bean so it needs a way to increase its added value to make it more useful both to the company and the surrounding environment. One of them is processing cocoa bean waste into liquid organic fertilizer/local microorganisms.

The purpose of this study is 1. To analyze the levels of nitrogen (N), phosphorus (P_2O_5) and potassium (K_2O) in liquid organic fertilizer based on cocoa shell shell (shell) 2. To determine the best combination of the use of Em4 concentration and fermentation time in making liquid organic fertilizer based on cocoa bean shell.

This study uses a completely randomized design (CRD) with two treatments. The first treatment is different EM4 decomposer concentrations (A1 = 20 ml and A2 = 40 ml), the second treatment is different fermentation time (B1 = 7 days and B2 = 10 days). The stage of this research is divided into two stages namely, the first stage is the stage of making liquid organic fertilizer based on cocoa bean shells and the second stage is analyzing the macro nutrient content (NPK) with the EDXRF (Energy-dispersive X-ray Fluorescence) spectrometry analyzer.

Based on EDXRF analysis results, the highest N content obtained in the A2B1 sample was 0.448 m/m%, the highest P content produced was in the A1B1 sample which was 14.88 m/m%, the highest K content produced in the A1B2 sample was 67.64 m/m%.

Keywords:*cocoa bean shells, local microorganisms/liquid organic fertilizer, NPK*

KATA PENGANTAR

Puji syukur senantiasa penulis panjatkan atas kehadirat Allah SWT yang telah melimpahkan rahmat dan karunia-Nya, kepada kita semua, sehingga penulis dapat menyelesaikan penelitian "Pembuatan Pupuk Organik Cair dari Kulit Biji Kakao *(Shell)*". Salam serta shalawat kepada junjungan nabi besar kita Muhammad SAW, Nabi sebagai rahmatan lilalamin. Skripsi ini merupakan salah satu persyaratan untuk menyelesaikan studi pada Program Studi Agroindustri Politeknik Pertanian Negeri Pangkep.

Penulis mengucapkan banyak terima kasih kepada Ayahanda Mail T dan Ibunda Kartini tercinta yang dengan penuh ketulusan dan kasih sayang yang selama ini telah membimbing serta senantiasa memberikan dukungan moral maupun dukungan moril kepada penulis yang tak ternilai harganya.

Ucapan terima kasih dan penghargaan sebesar-besarnya kepada pembimbing penulis Nur Fitriani Usdyana Attahmid S.Pt., M.Si dan Gusni Sushanti, ST., MT yang telah membantu serta mendidik dengan ikhlas hingga skripsi ini dapat terselesaikan.

Secara khusus penulis juga mengucapkan banyak terima kasih kepada:

1) Dr. Ir. H. Darmawan, M.P, selaku Direktur Politeknik Pertanian Negeri Pangkep.
2) Dr. Andi Ridwan Makkulawu, S.T., M.Si, selaku ketua jurusan Teknologi Pengolahan Hasil Perikanan.
3) Zulfitriany Dwiyanti Mustaka, S.P., M.P, selaku ketua program studi Agroindustri.

4) Dosen beserta Staf Akademik Program Studi Agroindustri Politeknik Pertanian Negeri Pangkep.
5) Heryanto selaku analis laboratorium XRF dan XRD FMIPA Universitas Hasanuddin.
6) Seluruh rekan-rekan mahasiswa Program Studi Agroindustri.

Penulis sepenuhnya menyadari bahwa skripsi ini masih memerlukan saran dan kritikan yang bersifat membangun demi kesempurnaan skripsi ini. Akhirnya dengan segala kerendahan hati penulis berharap semoga skripsi ini dapat bermanfaat bagi semua pihak.

Wabillahi taufik walhidayah, Assalamualaikum Wr. Wb

Pangkep, Agustus 2019

Penulis

DAFTAR ISI

Halaman

HALAMAN JUDUL i

HALAMAN PENGESAHAN ii

HALAMAN PERSETUJUAN PENGUJI iii

SURAT PERNYATAAN KEASLIAN iv

ABSTRAK v

ABSTRACT vi

KATA PENGANTAR vii

DAFTAR ISI ix

DAFTAR TABEL xi

DAFTAR GAMBAR xii

I. PENDAHULUAN

1.1. Latar Belakang 1

1.2. Rumusan Masalah 2

1.3. Tujuan Penelitian 3

1.4. Manfaat Penelitian 3

II. TINJAUAN PUSTAKA

2.1. Kakao 4

2.2. Kulit Biji Kakao 9

2.3. Pupuk Organik Cair 11

2.4. Mikroorganisme Lokal 15

2.5. Unsur Hara Tanaman 19

2.5.1. Unsur Hara Makro 20

2.5.2. Unsur Hara Mikro 22

2.6. XRF (*X-Ray Fluorescenc*) 22

2.6.1. Kelebihan dan Kekurangan XRF 25

2.6.2. Jenis XRF 25

III. METODOLOGI PENELITIAN

3.1. Waktu dan Tempat 28

3.2. Alat dan Bahan 28
3.3. Rancangan Penelitian 28
3.4. Prosedur Penelitian 29
3.4.1. Pembuatan Molase 29
3.4.2. Pembuatan Pupuk Organik Cair 29
3.5. Parameter Pengujian 31
IV. HASIL DAN PEMBAHASAN
4.1. Hasil Penelitian 33
4.1.1. Nitrogen 33
4.1.2. Fosfor 34
4.1.3. Kalium 35
4.2. Pembahasan 36
V. PENUTUP
5.1. Kesimpulan 40
5.2. Saran 40
DAFTAR PUSTAKA 41
LAMPIRAN 43
RIWAYAT HIDUP 50

DAFTAR TABEL

No.	*Teks*	Halaman
1.	Persyaratan Umum Biji Kakao	7
2.	Komposisi Kimia Biji Kakao Sebelum dan Setelah Fermentasi	8
3.	Komposisi Kimiawi Kulit Biji dan Nib	10
4.	Peryaratan Teknis Pupuk Organik Cair	14
5.	Rancangan Penelitian	28
6.	Kandungan Nitrogen POC	33
7.	Kandungan Fosfor POC	34
8.	Kandungan Kalium POC	35

DAFTAR GAMBAR

No. *Teks* Halaman

1. Buah Kakao dan Bagianya 6
2. Pembagian Panjang Gelombang..... 23
3. Prinsip Pengukuram XRF 24
4. Prinsip Kerja WDXRF 26
5. Ilustrasi Prinsip Kerja EDXRF 27
6. Diagram Alir Proses 30
7. Grafik Analisis NPK 36

I. PENDAHULUAN

1.1. Latar Belakang

Indonesia merupakan negara yang kaya akan hasil bumi. Salah satu komoditas hasil perkebunan yang besar di Indonesia adalah kakao. Kakao *(Theobroma cacao L.)* merupakan salah satu komoditas perkebunan yang berperan penting dalam pembangunan di Indonesia karena memberikan kontribusi cukup besar bagi pendapatan masyarakat. Selain itu, komoditi kakao memiliki prospek pasar yang lebih besar jika dibandingkan dengan komoditi perkebunan lainnya. Kakao dapat memberikan berbagai manfaat dalam berbagai bidang seperti industri makanan dan farmasi. Pada pengolahan kakao diperoleh beberapa hasil samping yaitu daging buah *(husk)*, *juice* dan kulit biji. Daging dan kulit diperoleh ketika kakao diolah menjadi biji kakao kering. Sedangkan kulit biji diperoleh ketika biji kakao akan diolah menjadi produk-produk coklat.

Kulit biji kakao *(shell)* merupakan salah satu hasil samping pengolahan biji kakao menjadi suatu produk, di perusahaan hanya menjadi limbah buangan dan menjadi masalah. Ketersedian kulit biji kakao juga berbanding lurus dengan biji kakao sehingga perlu cara untuk meningkatkan nilai tambahnya agar lebih bermanfaat baik pada perusahaan maupun lingkungan sekitarnya. Salah satunya adalah mengolah limbah kulit biji kakao menjadi pupuk organik cair/ mikroorganisme lokal.

Mikroorganisme lokal (MOL) adalah mikroorganisme yang dimanfaatkan sebagai starter dalam pembuatan pupuk organik padat maupun pupuk cair. Adapun bahan utama MOL terdiri dari beberapa komponen, yaitu karbohidrat,

glukosa dan sumber mikroorganisme (Selly Salma dan Joko Purnomo, 2015). MOL kulit biji kakao *(shell)* adalah mikroorganisme lokal yang dibuat dari limbah kulit biji kakao yang telah mengalami proses fermentasi dapat digunakan sebagai dekomposer dan pupuk organik cair untuk meningkatkan kesuburan tanah dan sumber unsur hara bagi pertumbuhan tanaman. Kandungan utama pada pupuk yang dibutuhkan tanah umumnya adalah unsur nitrogen, fosfor dan kalium.

Unsur nitrogen (N) merupakan salah satu unsur hara utama dalam tanah yang sangat berperan dalam merangsang pertumbuhan. Nitrogen diserap dalam tanah. Nitrogen termasuk unsur yang paling banyak dibutuhkan oleh tanaman karena 16-18% protein terdiri dari nitrogen. Unsur Fosfor (P_2O_5) adalah hara makro esensial yang memegang peranan penting dalam berbagai proses, seperti fotosintesis, asimilasi, dan respirasi. Fosfat dibutuhkan oleh tanaman untuk pembentukan sel pada jaringan akar dan tunas yang sedang tumbuh serta memperkuat batang, sehingga tidak mudah rebah pada ekosistem alami. Unsur kalium (K_2O) berperan memperkuat dinding sel dan terlibat di dalam proses lignifikasi jaringan *sclerenchym*. Kalium dapat meningkatkan ketahanan tanaman terhadap penyakit tertentu (Fageria et al., 2009). Tanaman memerlukan kalium dalam jumlah berkisar antara 50-300 kg/Ha/musim tanam (Laegreid et al.,1999).

1.2. Rumusan Masalah

Dari uraian diatas timbul permasalahan yang menarik untuk diteliti yaitu, bagaimana kandungan NPK pupuk organik cair (POC) dari kulit biji kakao dengan konsentrasi Em4 dan lama fermentasi yang berbeda?

1.3. Tujuan Penelitian

Penelitian ini bertujuan untuk menganalisis kadar nitrogen (N), fosfor (P_2O_5) dan kalium (K_2O) pada pupuk organik cair dari kulit biji kakao *(shell)*.

1.4. Manfaat Penelitian

Maanfaat penelitian ini sebagai berikut:

1. Menambah ilmu pengetahuan kepada penulis dan menginformasikan kepada masyarakat tentang kadar nitrogen (N), fosfor (P_2O_5) dan kalium (K_2O) yang terkandung dalam pupuk organik cair dari kulit biji kakao *(shell)*.
2. Sebagai salah satu alternatif baru dalam pembuatan pupuk organik cair (POC) asal limbah perkebunan. Sebagai salah satu referensi dalam penelitian lebih lanjut pada pembuatan pupuk organik cair (POC).

II. TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Kakao

Kakao *(Theobroma cacao L.)* adalah pohon budidaya di perkebunan yang berasal dari Amerika Selatan. Tanaman kakao termasuk golongan tanaman tahunan (*perennial*) yang tergolong dalam kelompok tanaman *caulofloris*, yaitu tanaman yang berbunga dan berbuah pada batang dan cabang, di alam dapat mencapai ketinggian 10 m. Meskipun demikian, dalam budidaya tanaman ini tingginya dibuat tidak lebih dari 5 m tetapi dengan tajuk menyamping yang meluas hal ini dilakukan untuk memperbanyak cabang.

Lingkungan hidup alami tanaman kakao adalah hutan hujan tropis yang didalam pertumbuhannya membutuhkan naungan untuk mengurangi pencahayaan penuh. Ketinggian tempat di Indonesia yang ideal untuk penanaman kakao adalah tidak lebih tinggi dari 800 m dari permukaan laut. Areal penanaman kakao yang ideal adalah daerah-daerah bercurah hujan 1.100-3.000 mm per tahun, serta temperatur ideal bagi tumbuhan kakao yaitu 30^{o}-32^{o}C (maksimum) dan 18^{o}-21^{o}C (minimum). (Asia, 2006). Kedududukan tanaman kakao dalam taksonomi tumbuhan diklasifikasikan sebagai berikut:

Kingdom : Plantae
Divisio : Spermatophyta
Suvdivisio : Angioospermae
Kelas : Dicotyledoneae
Ordo : Malvales
Familia : Streculiaceae
Genus : Theobroma
Spesies : Theobroma cacao L

Kakao dibagi atas tiga kelompok besar yaitu *Criollo*, *Forestero*, dan *Trinitario*. Sifat kakao *Criollo* adalah pertumbuhannya kurang kuat, daya hasil lebih rendah daripada *Forestero*, relatif gampang terserang hama dan penyakit, permukaan kulit buah *Criollo* kasar, berbenjol dan alurnya jelas. Kulit ini tebal tetapi lunak sehingga mudah dipecah. Kadar lemak dalam biji lebih rendah daripada *Forestero* tetapi ukuran bijinya besar, bulat, dan memberikan citarasa khas yang baik. Lama fermentasi bijinya lebih singkat daripada tipe *Forestero*. Berdasarkan tata niaga, kakao *Criollo* termasuk kelompok kakao mulia (*fine flavoured*), sementara itu kakao *Forestero* termasuk kelompok kakao lindak (*bulk*). Kelompok kakao *Trinitario* merupakan hibrida *Criollo* dengan *Forestero*. Sifat morfologi dan fisiologinya sangat beragam demikian juga daya dan mutu hasilnya (Wood, 1975 dalam Prawoto dan Sulistyowati. 2001).

Kakao di Indonesia dikenal dua jenis, yaitu kakao mulia atau edel kakao (*fine/flavor cocoa)* berasal dari varietas *Criollo* dengan buah berwarna merah dan kakao lindak *(bulk cocoa)* berasal dari varietas *Forestero* dan *Trinitario* dengan warna buah hijau. Kakao lindak merupakan kakao kualitas kedua dan digunakan sebagai bahan komplementer (pelengkap) dalam mengolah kakao mulia.

Buah kakao berupa buah buni yang daging bijinya sangat lunak. Kulit buah mempunyai sepuluh alur dan tebalnya 12 cm, Warna buah kakao sangat beragam, tetapi pada dasarnya hanya ada dua macam warna. Buah yang ketika muda berwarna hijau atau hijau agak putih jika sudah masak akan berwarna kuning. Sementara itu, buah yang ketika muda berwarna merah, setelah masak berwarna jingga (oranye) (Franky, 2011).

Buah tanaman kakao berbentuk lonjong dengan ujung bawah berbentuk lancip dan ujung atasnya terdapat batang buah. Buah tanaman kakao yang muda memiliki warna hijau tua dan ada juga kakao yang memiliki warna buah kemerahan. Dan warna buah kakao yang sudah matang memiliki warna hijau kekuningan sampai kuning pekat. Kematangan yang baik untuk buah kakao adalah yang berwarna hijau kekuningan (Franky, 2011). Anatomi Buah Kakao adalah sebagai berikut:

1. Komposisi kulit buah *(cocoa pod)* 73,73 %.
2. Plasenta 2,0 %.
3. Biji 24,2 %.
4. Buah kakao yang sudah masak mempunyai kulit tebal dan berisi 30 - 40 biji yang diselimuti *pulp*.
5. Biji terdiri dari dua bagian yaitu kulit biji dan keping biji.
6. Warna buah kakao pada dasarnya berwarna 2 macam, yaitu; buah muda berwarna hijau putih dan bila masak berwarna kuning; buah muda berwarna merah dan bila masak berwarna jingga.

Gambar buah kakao dapat di lihat pada gambar 2.1 berikut.



Gambar 2.1 Buah Kakao

Biji pada tanaman kakao tidak mempunyai masa dormansi, sehingga tidak mungkin menyimpan biji untuk benih dalam waktu yang lama. Biji Kakao ini diselimuti oleh lapisan lunak berwarna putih yang rasanya manis ketika sudah masak. Lapisan lunak berwarna putih ini disebut pulp. Pulp inilah yang akan menghambat proses perkecambahan, sehingga pulp ini harus dihilangkan terlebih dahulu sebelum biji kakao dijadikan benih. Jika pulp ini tidak dibuang, maka akan mengalami proses fermantasi dan hal ini merusak kualitas biji kakao.

Biji tanaman kakao berbentuk lonjong dan pipih, biji tersebut memiliki lendir yang mengandung glukosa, biji inilah yang selanjutnya akan diolah dan dijadikan serbuk coklat murni. Biji kakao tinggi akan berbagai giji yang banyak gunanya untuk tubuh manusia. Serbuk kakao di produksi sebagai bahan pembuatan berbagai makanan baik itu bahan pembuatan kue, maupun berbagai cemilan yang di konsumsi masyarakat dunia (Franky, 2011).

Standar mutu biji kakao Indonesia diatur dalam standar nasional indonesia biji kakao (SNI 01-2323-2002). Secara umum syarat umum biji kakao yang tertera ditentukan atas dasar ukuran biji, tingkat kekeringan, dan kontaminasi benda asing sebagaimana tertera pada tabel berikut:

Tabel 2.1.Persyaratan Umum Mutu Biji Kakao

No	Jenis Uji	Satuan	Persyaratan
1	Serangga hidup	-	Tidak ada
2	Serangga mati	-	Tidak ada
3	Kadar air (b/b)	-	Maksimum 7,0
4	Biji berbau asap dan atau abnormal dan atau berbau	-	Tidak ada
5	Kadar biji pecah dan atau pecah kulit	-	Maksimum 3
6	Kadar benda0benda asing (b/b)	-	Maksimum 0

Sumber: BSN, 2002

Biji kakao terdiri dari bagian utama yaitu kulit biji (testa) dan keping biji. Keping biji merupakan 86 – 90% sedangkan kulit biji mencapai 10 – 14%. Komposisi kimia menurut Raharjo, dkk (1987) dapat dilihat pada tabel berikut:

Tabel 2.2 Komposisi Kimia Biji Kakao Sebelum dan Setelah Fermentasi

Komposisi	Sebelum Fermentasi(%)	Setelah Fermentasi (%)
Kulit biji	9,63	10,71
Lembaga	0,77	0,70
Keping biji	89,60	-
Lemak	53,03	54,68
Air	3,69	2,13
Total abu	2,63	2,74
Nitrogen	5,78	-
Total N	2,28	2,16
Protein	1,50	1,34
Amonia	0,028	0,0024
Amida	0,199	0,336
Theobromin	0,71	1,42
Kafein	0,085	0,0068
Karbohidrat	14,31	-
Glukosa	0,30	0,10
Pati	6,10	6,14
Pectin	2,25	4,11
Serat	2,09	2,13
Sellulosa	1,92	1,90
Pentosa	1,27	1,21
Gum	0,38	1,84
Tannin	7,554	6,15
Asam- asam	0,304	-
Asetat	0,104	0,136
Oksalat	0,29	0,30

2.2 Kulit Biji Kakao

Pada pengolahan kakao diperoleh beberapa hasil samping yaitu daging buah *(husk)*, *juice* dan kulit biji. Daging dan kulit diperoleh ketika kakao diolah menjadi biji kakao kering. Sedangkan kulit biji diperoleh ketika biji kakao akan diolah menjadi produk-produk coklat. Ketersedian kulit biji kakao juga berbanding lurus dengan biji kakao sehingga perlu cara untuk meningkatkan nilai tambahnya agar lebih bermanfaat.

Kulit biji kakao adalah kulit tipis, lunak dan agak berlendir yang menyelubungi keping biji kakao. Persentasenya berkisar 10-16% dari keseluruhan bagian biji kakao kering (Fowler, 2009). Komponen atau senyawa utama terdapat dalam kulit biji kakao adalah serat kasar dan selulosa yang jumlahnya mencapai 18,6% dan 113,7%. Kulit biji juga mengandung karbohidrat, aldehid, polifenol, asam-asam amino dan lain-lainnya seperti yang terdapat dalam nib.

Pemisahan kulit dilakukan dengan mesin pemisah atau mesin winnowing. Prinsip pemisahan kulit dari nib pada alat tersebut adalah pemisahan kulit dannib berdasarkan perbedaan berat jenisnya, yang dapat dipisahkan dengan kombinasi ayakan dan hembusan udara. Nib berukuran besar yang diperoleh sekitar 82-83% dan masih tercampur kulit sebesar 1,5%. Kulit dan lembaga bersifat agak liat sehingga sulit digiling dan dapat menyebabkan adanya endapan pada minuman coklat. Oleh karena itu, banyaknya kulit dalam nib dibatasi jumlahnya maksimum 5% (Anonim, 2008).

Komposisi kimiawi kulit biji kakao dan nib menurut Minifie (1984) dapat dilihat pada tabel berikut:

Tabel 2.3 Komposisi Kimiawi Kulit Biji Kakao dan Nib

Komponen	Kulit biji (%)	Nib (%)
Air	3,80	2,10
Lemak	3,40	54,70
Abu	8,10	2,70
Nitrogen		
- nitrogen total	2,80	2,20
- nitrogen protein	2,10	1,30
- theobromin	1,30	1,40
- protein	-	-
- kafein	0,10	0,07
Karbohidrat		
- glukosa	0,10	0,10
- sukrosa	-	-
- pati	-	6,10
- pektin	8,00	4,10
- serat kasar	18,60	2,10
- selulosa	13,70	1,90
- pentosan	7,10	1,20
- mucilage/gum	9,00	1,80
Tannin		
- asam tannin	1,30	2,00
- kakao purple/ kakao brown	2,00	4,20
Asam organik		
- asetat	0,10	0,10
- sitrat	0,70	-
- oksalat	0,30	0,30

2.3 Pupuk Organik Cair (POC)

Pupuk merupakan bahan yang mengandung sejumlah nutrisi yang diperlukan bagi tanaman. Pemupukan adalah upaya pemberian nutrisi kepada tanaman guna menunjang kelangsungan hidupnya. Pupuk dapat dibuat dari bahan organik ataupun anorganik. Pemberian pupuk perlu memperhatikan takaran yang diperlukan oleh tumbuhan, jangan sampai pupuk yang digunakan kurang atau melebihi takaran yang akhirnya akan mengganggu pertumbuhan dan perkembangan tanaman. Pupuk dapat diberikan lewat tanah ataupun disemprotkan ke daun (Sutejo, 1990).

Pupuk organik merupakan pupuk yang berperan meningkatkan aktifitas biologi, kimia dan fisik tanah sehingga tanah menjadi subur dan baik untuk pertumbuhan tanaman. Saat ini sebagian besar petani masih tergantung pada pupuk anorganik karena mengandung beberapa unsur hara dalam jumlah yang banyak, padahal jika pupuk anorganik digunakan secara terus-menerus akan menimbulkan dampak negatif terhadap kondisi tanah (Indriani, 2004).

Samekto (2008) dan Yuliarti (2009), menyatakan bahwa pupuk organik merupakan hasil akhir dari penguraian bagian-bagian atau sisa-sisa tanaman dan binatang (Makhluk Hidup) mislanya pupuk kandang, biourine, pupuk hijau, kompos dan lain sebagainya

Huda (2013) menyatakan bahwa agar dapat disebut sebagai pupuk organik, pupuk organik yang dibuat dari bahan alami itu harus memenuhi berbagai persyaratan, diantaranya : 1). Zat N atau zat lemasnya harus tedapat dalam senyawa organik yang dapat dengan mudah diserap oleh tanah 2). Pupuk

tersebut tidak meninggalkan sisa asam organik di dalam tanah 3). Pupuk tersebut mempunyai kadar senyawa C organik yang lebih tinggi sepeti Hidrat Arang Pemberian pupuk organik dapat memperbaiki sifat fisika tanah yaitu memperbaiki struktur tanah yang awalnya padat menjadi gembur dan menyediakan ruang dalam tanah untuk air dan udara. Ruang yang berisi udara dalam tanah akan merangsang tumbuhnya bakteri aerob pada akar, air yang tersedia akan diserap tanaman.

Beberapa keunggulan pupuk organik (Pranata. As, 2004) adalah sebagai berikut:

1. Memperbaiki sifat kimia tanah.
2. Memperbaiki sifat fisika tanah.
3. Meningkatkan daya serap tanah terhadap air.
4. Meningkatakan aktifitas mikroorganisme tanah.
5. Sumber makanan bagi tanaman.
6. Ramah lingkungan dan murah.
7. Meningkatkan kualitas produksi.

Pupuk organik cair merupakan salah satu jenis pupuk yang banyak beredar di pasaran. Pupuk organik cair kebanyakan diaplikasikan melalui daun yang mengandung hara makro dan mikro esensial (N, P, K, S Ca, B, Mo, Cu, Fe, Mn, dan bahan organik lainnya). Pupuk organik cair mempunyai beberapa manfaat dianataranya dapat mendorong dan meningkatkan pembentukan klorofil daun (Huda, 2013).

Pupuk organik cair adalah pupuk yang kandungan bahan kimianya maksimum 5%. Pupuk organik cair memiliki beberapa keuntungan. Pertama, pupuk tersebut mengandung zat tertentu seperti mikroorganisme yang jarang terdapat dalam pupuk organik padat (Pranata. As, 2004). Secara tradisional petani telah banyak memanfaatkan pupuk organik cair dari urine hewan. Pada saat ini, telah beredar pupuk organik cair hasil pengolahan bioteknologi. Beberapa produk tersebut adalah Mukti Sari Asri, Organik Soil, Super Natural Nutrision, Kompos BMF dan Bio Sugih.

Pupuk cair lebih mudah terserap oleh tanaman karena unsur-unsur di dalamnya sudah terurai. Tanaman menyerap hara terutama melalui akar, namun daun juga punya kemampuan menyerap hara. Sehingga ada manfaatnya apabila pupuk cair tidak hanya diberikan di sekitar tanaman, tapi juga di bagian daun daun (Suhedi dan Bambang, 1995).

Menurut Yuanita (2010), yang menyatakan bahwa pupuk organik cair mempunyai beberapa manfaat diantaranya adalah sebagai berikut:

1. Dapat mendorong dan meningkatkan pembentukan klorofil daun dan pembentukan bintil akar pada tanaman leguminosae sehingga meningkatkan kemampuan fotosintesis tanaman dan penyerapan nitrogen dari udara.
2. Dapat meningkatkan vigor tanaman sehingga tanaman menjadi kokoh dan kuat, meningkatkan daya tahan tanaman terhadap kekeringan, cekaman cuaca dan serangan patogen penyebab penyakit.
3. Merangsang pertumbuhan cabang produksi.
4. Meningkatkan pembentukan bunga dan bakal buah.

Berikut adalah persyaratan teknis minimal pupuk cair organik yang ditetapkan oleh Departemen Pertanian Republik Indonesia.

Tabel 2.4 Persyaratan teknis minimal pupuk cair organik yang ditetapkan oleh Departemen Pertanian Republik Indonesia.

NO	PARAMETER	SATUAN	STANDAR MUTU
1.	C – organik	%	Min 6
2.	Bahan ikutan : (plastik, kaca, kerikil)	%	Maks 2
3.	Logam berat As Hg Pb Cd	 Ppm Ppm Ppm Ppm	 Maks 2,5 Maks 0,25 Maks 12,5 Maks 0,5
4.	Ph		4 – 9
5.	Hara makro N P_2O_5 K_2O	 % % %	 3 – 6 3 – 6 3 – 6
6.	Hara mikro Fe total Fe tersedia Mn Cu Zn B Co Mo	 Ppm Ppm Ppm Ppm Ppm Ppm Ppm Ppm	 90 – 900 5 – 50 250 – 5000 250 – 5000 250 – 5000 250 – 5000 5 – 20 2 – 10
8.	Unsur lain La Ce	 Ppm Ppm	 0 0

Sumber: (Peraturan Menteri Pertanian No.70/Permentan/SR.140/10/2011)

2.4 Mikrooganisme Lokal (MOL)

Mikroorganisme lokal (MOL) adalah mikroorganisme yang dimanfaatkan sebagai starter dalam pembuatan pupuk organik padat maupun pupuk organik padat maupun cair (Budiyani dkk., 2016). Bahan utama mikrooganisme lokal terdiri dari beberapa komponen yaitu karbohidrat, glukosa, dan sumber mikroorganisme. Bahan dasar untuk fermentasi larutan mikrooganisme lokal dapat berasal dari hasil pertanian, perkebunan, maupun limbah organik rumah tangga.

Larutan mikroorganisme lokal (MOL) merupakan larutan hasil fermentasi yang berbahan dasar dari berbagai sumber daya yang tersedia setempat. Unsur hara mikro dan makro pada larutan mikroorganisme lokal mengandung bakteri yang berpotensi sebagai perombak bahan organik, perangsang pertumbuhan, dan sebagai agen pengendali hama dan penyakit tanaman. sehingga mikroorganisme lokal dapat digunakan baik sebagai pupuk hayati, dekomposer, dan pestisida organik terutama sebagai fungisida (Nappu dkk., 2011).

Adapun bakteri yang termasuk perombak bahan organik adalah *Trichoderma reesei, T. harzianum, T. koningii, Phanerochaeta crysosporium, Cellulomonas, Psedumonas, dan Aspergillus niger* (Nisa dkk., 2016).

Terdapat 3 komponen utama dalam pembuatan mikroorganisme lokal (MOL) (Hadinata, 2008).

1. Karbohidrat sebagai sumber nutrisi untuk mikroorganisme dapat diperoleh dari limbah organik seperti air cucian beras, singkong, gandum, rumput gajah, dan daun gamal.

2. Sumber glukosa berasal dari cairan gula merah, gula pasir, dan air kelapa.
3. Sumber mikroorganisme berasal dari kulit buah yang sudah busuk, terasi, keong, nasi basi, dan urin sapi Sumber mikroorganisme dapat diperoleh dari sisa-sisa buah busuk, sisa ikan, terasi, berenuk, rebung bambu, rumen (cairan isi perut hewan) dan bonggol pisang.

Air cucian beras mengandung vitamin dan gizi yang diperlukan dalam metabolisme sel mikrobia (Hidayatullah, 2012). Hasil analisis unsur hara air limbah cucian beras mengandung hara NH_4 14,09 ppm, NO_3 194,18 ppm, P 114,6 ppm, K 60 ppm, Ca 13,4 ppm, Mg 40,9 ppm, Fe 0,07 ppm, Al 0,27 ppm, dan Mn 0,23 ppm (Elfarisna dkk., 2014). Beberapa penelitian menunjukkan bahwa air cucian beras yang disimpan 2 minggu pada beberapa jenis tanaman dapat menggantikan pupuk kimia/organik. Tanaman-tanaman tersebut antara lain anggrek *Dendrobium sp*. pada fasae vegetatif maupun generatif, Anggrek Bulan, Selada, Bayam, Kedelai Edamame, dan Bawang daun (Elfarisna dkk., 2014)

Air kelapa mengandung gula antara 1,7 sampai 2,6% dan protein 0,07 hingga 0,55%. Mineral lainnya antara lain natrium (Na), kalsium (Ca), magnesium (Mg), ferum (Fe), cuprum (Cu), fosfor (P) dan sulfur (S). Disamping kaya mineral, air kelapa juga mengandung berbagai macam vitamin seperti asam sitrat, asam nikotinat, asam pantotenal, asam folat, niacin, riboflavin, dan thiamin. Terdapat pula 2 hormon alami yaitu auksin dan sitokinin sebagai pendukung pembelahan sel embrio kelapa. Penelitian di *National Institute of Molecular Biology and Biotechnology (BIOTECH)* di *UP Los Baños* mengungkapkan bahwa dari air kelapa dapat diekstrak hormon yang kemudian

dibuat suatu produk suplemen disebut *cocogro*. Hasil penlitian menunjukkan bahwa produk hormon dari air kelapa ini mampu meningkatkan hasil kedelai hingga 64%, kacang tanah hingga 15% dan sayuran hingga 20-30%. Dengan kandungan unsur kalium yang cukup tinggi, air kelapa dapat merangsang pembungaan pada anggrek seperti *dendrobium* dan *phalaenopsis*

Molase adalah hasil samping yang berasal dari pembuatan gula tebu *(Saccharum officinarum L)*. Molase mengandung asam-asam organik sebagai sumber C bagi pertumbuhan mikroorganisme dan mengandung sukrosa yang cukup tinggi (45-55%). Fermentasi molase oleh mikroorganisme fermentatife yang berasal dari buah-buahan menghasilkan asam organik lainnya misalnya asam sitrat, sehingga pH MOL umumnya cenderung asam karena semakin lama waktu fermentasi nilai pH akan semakin menurun. Kondisi asam ini baik untuk produksi fitohormon (auksin, giberelin, dan sitokinin) yang diketahui berperan dalam meningkatkan pertumbuhan vegetatif, generatif, dan pemasakan buah (Salma dan Purnomo, 2015). Batas minimum pH yang baik untuk pertumbuhan mikroorganisme adalah 3 (Amaral, 2013).

Effective Microorganism (EM_4) merupakan bahan yang mengandung beberapa mikroorganisme yang sangat bermanfaat dalam proses fermentasi. Mikroorganisme yang terdapat dalam EM_4 terdiri dari bakteri fotosintesis *(Rhodopseudomonas sp)*, bakteri asam laktat, ragi *(Sacharomices sp.)*, *Actinomycetes*, dan *Aspergillus sp*. EM_4 dapat meningkatkan fermentasi limbah dan sampah organik, meningkatkan ketersedian unsur hara, serta menigkatkan aktivitas serangga, hama dan mikroorganisme patogen (Pranata. As, 2004).

Effective microorganism (EM_4) merupakan mikroorganisme (bakteri) pengurai yang dapat membantu dalam pembusukan sampah organik. EM_4 berisi sekitar 80 genus mikroorganisme fermentasi, di antaranya bakteri *fotositetik, Lactobacillus sp, Streptomyces sp, Actinomycetes sp* dan ragi. EM_4 digunakan untuk pengomposan modern, EM_4 diaplikasikan sebagai inokulan untuk meningkatkan keragaman dan populasi mikroorganisme di dalam tanah dan tanaman yang selanjutnya dapat meningkatkan kesehatan, pertumbuhan, kualitas dan kuantitas produksi tanaman. Kompos yang dihasilkan dengan cara ini ramah lingkungan berbeda dengan kompos anorganik yang berasal dari zat-zat kimia. Kompos ini mengandung zat-zat yang tidak dimiliki oleh pupuk anorganik yang baik bagi tanaman (Indriani, 2004).

Fermentasi merupakan proses mikrobiologi yang dikendalikan oleh manusia untuk memperoleh produk yang berguna, dimana terjadi pemecahan karbohidrat dan asam amino secara anaerob. Peruraian dari kompleks menjadi sederhana dengan bantuan mikroorganisme sehingga menghasilkan energi (Amaral, 2013). Pada proses fermentasi terjadi dekomposisi terhadap bentuk fisik padatan dan pembebasan sejumlah unsur penting dalam bentuk senyawa-senyawa kompleks maupun senyawa-senyawa sederhana ke dalam larutan fermentasi (Handayani dkk., 2015).

Fermentasi terjadi karena adanya aktivitas mikroorganisme penyebab fermentasi pada substrat organik yang sesuai, proses ini dapat menyebabkan perubahan sifat bahan tersebut. Lama fermentasi dipengaruhi oleh faktor-faktor yang secara langsung maupun tidak langsung berpengaruh dalam proses

fermentasi. Waktu fermentasi MOL berbeda-beda antara satu jenis bahan MOL dengan yang lainnya dan tergantung dari ketersediaan makanan yang digunakan sebagai sumber energi dan metabolisme dari mikroorganisme (Suhastyo, 2011).

Agar mendapatkan hasil yang optimal, dapat dilakukan fermentasi selama 2 minggu karena setelah fermentasi 3 minggu diduga jumlah karbondioksida (CO_2) hasil fermentasi sudah sedemikian besarnya sehingga mulai mengambat perkembangan mikroorganisme yang diinginkan. Selain itu, ketersediaan nutrisi sudah sangat terbatas dan dari kurva pertumbuhan mikroorganisme mulai memasuki fase menuju kematian (Juanda dkk., 2011).

2.5 Unsur Hara Tanaman

Unsur hara yang dibutuhkan tanaman beraneka ragam. Sedikitnya ada 60 jenis unsur hara yang dibutuhkan tanaman. Dari sekian banyak unsur hara tersebut, sebanyak 16 unsur atau senyawa di antaranya merupakan unsur hara esensial yang mutlak dibutuhkan tanaman untuk mendukung pertumbuhannya. Kekurangan hara bisa menyebabkan pertumbuhan tanaman terganggu, menimbulkan penyakit, dan bisa menyebabkan tanaman mati. Dari 16 unsur hara, 3 di antaranya tidak terlalu bermasalah karena ketersediaan di alam melimpah, unsur tersebut adalah karbon (C), hidrogen (H), dan oksigen (O_2).

Unsur hara lainnya sering menjadi masalah bagi pertumbuhan tanaman jika kebutuhan unsur tersebut tidak terpenuhi. Ketigabelas unsur ini adalah hara yang diperoleh tanaman dari tanah. Unsur hara ini dapat dikelompokkan menjadi 2 kelompok, yaitu unsur hara makro dan unsur hara mikro.

2.5.1 Unsur Hara Makro

Unsur hara makro adalah unsur hara yang sangat dibutuhkan dan diperlukan oleh tanaman dalam jumlah yang relatif banyak. Ada dua macam unsur hara makro yaitu unsur hara makro primer seperti kalium (K), fosfor (P) dan nitrogen (N), sedangkan unsur hara makro sekunder seperti kalsium (Ca), magnesium (Mg) dan sulfur (S).

Nitrogen (N) berfungsi untuk merangsang pertumbuhan vegetatif, sintesa asam amino dan protein dalam tanaman. Tanah yang kekurangan nitrogen menyebabkan tanaman tumbuh kerempeng dan tersendat-sendat. Daun menjadi hijau muda, terutama daun yang sudah tua, lalu berubah menjadi kuning. Selanjutnya daun mengering mulai dari bawah ke bagian atas. Jaringan-jaringannya mati, mengering, lalu meranggas. Bila tanaman sempat berbuah, buahnya akan tumbuh kerdil kekuningan dan lekas matang.

Phospor (P) berfungsi untuk merangsang pembentukan akar, bunga, bua, biji dan pembelahan sel tanaman serta pembesaran jaringan sel. Tanah yang kekurangan fosfor pun akan jelek akibatnya bagi tanaman. Gejala yang tampak ialah warna daun seluruhnya berubah kelewat tua dan sering tampak mengilap kemerahan. Tepi daun, cabang, dan batang terdapat warna merah ungu yang lambat laun berubah menjadi kuning. Kalau tanamannya berbuah, buahnya kecil, tampak jelek, dan lekas matang.

Kalium (K) berfungsi untuk proses fotosintesa, pengangkutan hasil asimilasi, enzim dan mineral serta meningkatlan daya tahan tanaman. Tanaman yang tumbuh pada tanah yang kekurangan unsur kalium akan memperlihatkan

gejala-gejala seperti daun mengkerut atau keriting terutama pada daun tua walaupun tidak merata. Kemudian pada daun akan timbul bercak-bercak merah cokelat. Selanjutnya, daun akan mengering, lalu mati. Buah tumbuh tidak sempurna, hasil kecil, mutunya jelek, hasilnya rendah, dan tidak tahan simpan (Pinus Lingga dan Marsono, 2007)

Kalsium (Ca) berfungsi sebagai pengatur pengisapan air dari dalam tanah. Kalsium juga berguna untuk menghilangkan (penawar) racun dalam tanaman. Selain itu, kalsium berguna untuk mengaktifkan pembentukan bulu-bulu akar dan biji serta menguatkan batang. Kalsium bisa digunakan untuk menetralkan kondisi senyawa dan kondisi tanah yang merugikan. Kekurangan kalsium dapat menyebabkan pertumbuhan pucuk ranting terhambat dan batang tanaman tidak kokoh.

Magnesium (Mg) berfungsi membantu proses pembentukan hijau daun atau klorofil. Selain itu, berfungsi untuk membentuk karbohidrat, lemak, dan minyak. Magnesium juga berfungsi membantu proses transportasi fosfat dalam tanaman. Kekurangan magnesium dapat menyebabkan pucuk dan bagian di antara jari-jari daun tampak tidak berwarna.

Sulfur (S) atau belerang sangat membantu tanaman dalam membentuk bintil akar. Pertumbuhan lainnya yang didukung sulfur adalah pertumbuhan tunas dan pembentukan hijau daun (klorofil). Kekurangan belerang menyebabkan muda berubah warna menjadi hijau muda, mengilap agak keputihan, selanjutnya akan berubah menjadi kuning hijau. Pertumbuhan menjadi terhambat. Tanaman akan tampak kerdil, kurus, dan batangnya pendek .

2.5.2 Unsur Hara Mikro

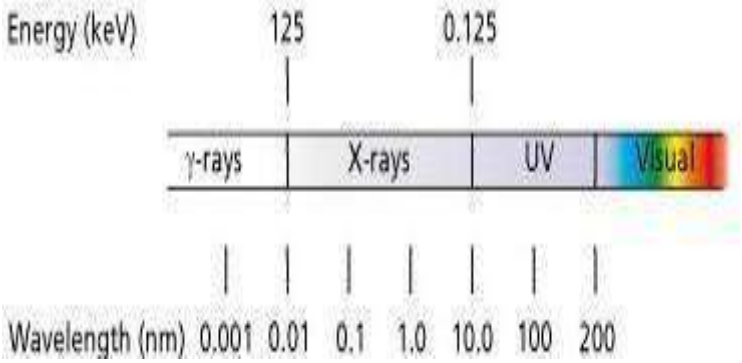
Unsur hara mikro adalah unsur hara yang dibutuhkan dan diperlukan oleh tanaman dalam jumlah relatif kecil. Biasanya senyawa yang dibutuhkan oleh unsur hara mikro adalah Besi (Fe), Borium (B), Mangan (Mn), Tembaga (Cu), Seng (Zn) dan Molibdenum (Mo). Fungsi senyawa unsur hara mikro bagi tanaman diantaranya sebagai berikut:

1. Besi (Fe) berfungsi untuk membantu pembentukan klorofil, penyusunan protein dan penyusunan enzim.
2. Borium (B) berfungsi untuk pembentukan protein, buah dan perkembangan akar.
3. Mangan (Mn) berfungsi untuk katalisator enzim dan perombakan karbihidrat dan metabolisme nitrogen.
4. Tembaga (Cu) berfungsi untuk pembentukan vitamin A, dan pembentukan klorofil.
5. Seng (Zn) berfungsi untuk pembentukan protein, asam indoleasetik dan tranformasi karbohidrat.
6. Molibdenum (Mo) berfungsi untuk penyerapan N, pengikatan N, asimilasi N dan pembentukan asam amino serta protein.

2.6 XRF (X-ray *fluorescence spectrometry*)

XRF merupakan alat yang digunakan untuk menganalisis komposisi kimia beserta konsentrasi unsur-unsur yang terkandung dalam suatu sample dengan menggunakan metode spektrometri. XRF umumnya digunakan untuk menganalisa unsur dalam mineral atau batuan. Analisis unsur di lakukan secara

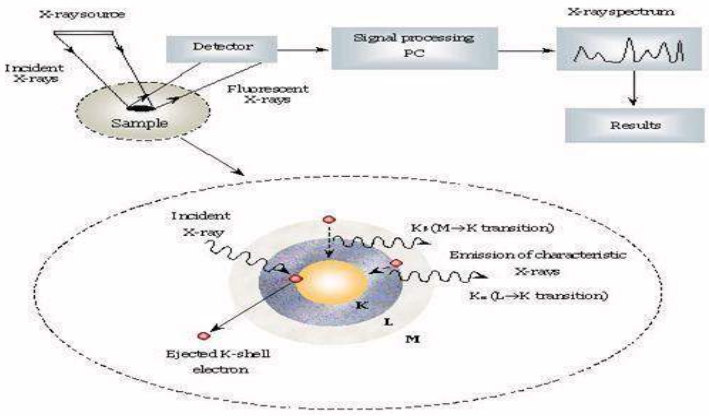
kualitatif maupun kuantitatif. Analisis kualitatif dilakukan untuk menganalisi jenis unsur yang terkandung dalam bahan dan analisis kuantitatif dilakukan untuk menentukan konsentrasi unsur dalam bahan. XRF (X-ray *fluorescence spectrometry*) merupakan teknik analisa non-destruktif yang digunakan untuk identifikasi serta penentuan konsentrasi elemen yang ada pada padatan, bubuk ataupun sample cair. XRF mampu mengukur elemen dari berilium (Be) hingga Uranium pada level *trace element*, bahkan dibawah level ppm. Secara umum, XRF spektrometer mengukur panjang gelombang komponen material secara individu dari emisi flourosensi yang dihasilkan sampel saat diradiasi dengan sinar-X (PANalytical, 2009).



Gambar 2.2 Pembagian panjang gelombang

Metode XRF secara luas digunakan untuk menentukan komposisi unsur suatu material. Karena metode ini cepat dan tidak merusak sampel, metode ini dipilih untuk aplikasi di lapangan dan industri untuk kontrol material. Tergantung pada penggunaannya, XRF dapat dihasilkan tidak hanya oleh sinar-X tetapi juga sumber eksitasi primer yang lain seperti partikel alfa, proton atau sumber elektron dengan energi yang tinggi (Viklund,2008).

Prinsip kerja XRF Apabila terjadi eksitasi sinar-X primer yang berasal dari tabung *X ray* atau sumber radioaktif mengenai sampel, sinar-X dapat diabsorpsi atau dihamburkan oleh material. Proses dimana sinar-X diabsorpsi oleh atom dengan mentransfer energinya pada elektron yang terdapat pada kulit yang lebih dalam disebut efek fotolistrik. Selama proses ini, bila sinar-X primer memiliki cukup energi, elektron pindah dari kulit yang di dalam menimbulkan kekosongan. Kekosongan ini menghasilkan keadaan atom yang tidak stabil. Apabila atom kembali pada keadaan stabil, elektron dari kulit luar pindah ke kulit yang lebih dalam dan proses ini menghasilkan energi sinar-X yang tertentu dan berbeda antara dua energi ikatan pada kulit tersebut. Emisi sinar-X dihasilkan dari proses yang disebut *X Ray Fluorescence* (XRF). Proses deteksi dan analisa emisi sinar-X disebut analisa XRF. Pada umumnya kulit K dan L terlibat pada deteksi XRF. Sehingga sering terdapat istilah Kα dan Kβ serta Lα dan Lβ pada XRF. Jenis spektrum *X ray* dari sampel yang diradiasi akan menggambarkan puncak-puncak pada intensitas yang berbeda (Viklund,2008). Berikut gambar yang menjelaskan *nomenclature* yang terdapat pada XRF (Gosseau,2009.) :



Gambar 2.3 prinsip pengukuran dengan menggunaan XRF

2.6.1 Kelebihan dan Kekurangan XRF

Setiap teknik analisa memiliki kelebihan serta kekurangan, beberapa kelebihan dari XRF yaitu :

1. Cukup mudah, murah dan analisanya cepat.
2. Jangkauan elemen Hasil analisa akurat.
3. Membutuhan sedikit sampel pada tahap preparasinya (untuk *Trace* elemen).
4. Dapat digunakan untuk analisa elemen mayor (Si, Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, P) maupun tace elemen (>1 ppm; Ba, Ce, Co, Cr, Cu, Ga, La, Nb, Ni, Rb, Sc, Sr, Rh, U, V, Y, Zr, Zn).

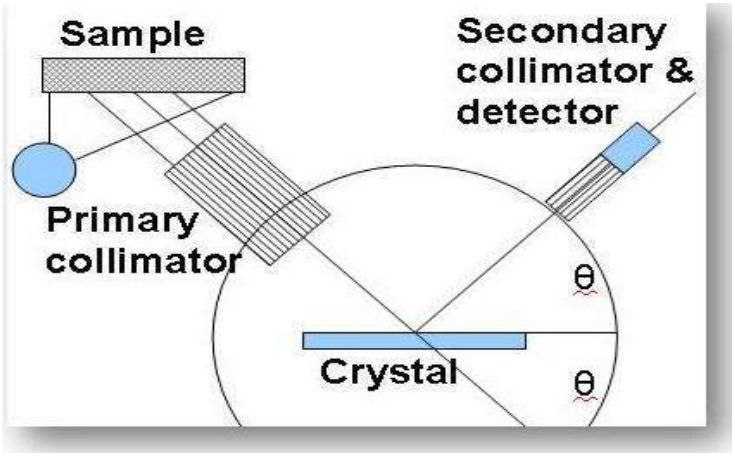
Beberapa kekurangan dari XRF yaitu sebagai berikut :

1. Tidak cocok untuk analisa element yang ringan seperti H dan He.
2. Analisa sampel cair membutuhkan Volume gas helium yang cukup besar.
3. Preparasi sampel biasanya membutuhkan waktu yang cukup lama dan memebutuhkan perlakuan yang banyak.

2.6.2 Jenis XRF

WDXRF (*Wavelength-dispersive X-ray Fluorescence*) dimana dispersi sinar-X didapat dari difraksi dengan menggunakan *analyzer* yang berupa cristal yang berperan sebagai grid. Kisi kristal yang spesifik memilih panjang gelombang yang sesuai dengan hukum bragg (PANalytical, 2009). Dengan menggunakan WDXRF spektrometer, kondisi pengukuran yang optimal dari tiap – tiap elemen dapat deprogram, analisa yang sangat bagus untuk elemen berat, Sensitivitas yang sangat tinggi dan limit deteksi yang sangat rendah

Gambar berikut menggambarkan prinsip kerja alat WDXRF *analyzer* menurut Gosseau (2009).

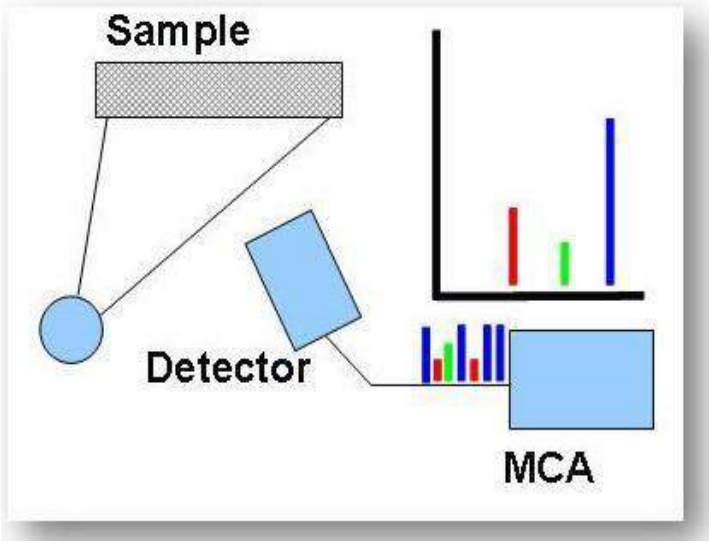


Gambar 2.4 prinsip kerja WDXRF

Sampel yang terkena radiasi sinar-X akan mengemisikan radiasi ke segala arah. Radiasi dengan dengan arah yang spesifik yang dapat mencapai colimator. Sehingga refleksi sinar radiasi dari kristal kedetektor akan memberikan sudut θ. Sudut ini akan terbentuk jika, panjang gelombang yang diradiasikan sesuai dengan sudut θ dan sudut 2θ dari kisi kristal. Maka hanya panjang gelombang yang sesuai akan terukur oleh detektor. Karena sudut refleksi spesifik bergantung panjang gelombang, maka untuk pengukuran elemen yang berbeda, perlu dilakukan pengaturan posisi colimator, kristal serta detektor (Gosseau,2009).

Jenis XRF yang kedua yaitu EDXRF (*Energy-dispersive X-ray Fluorescence*) spektrometri bekerja tanpa menggunakan kristal, namun menggunakan *software* yang mengatur seluruh radiasi dari sampel kedetektor (PANalytical, 2009). Radiasi Emisi dari sample yang dikenai sinar-X akan langsung ditangkap oleh detektor. Detektor menangkap foton-foton tersebut dan

dikonversikan menjadi impuls elektrik. Amplitudo dari impuls elektrik tersebut bersesuaian dengan energi dari foton-foton yang diterima detektor. Impuls kemudian menuju sebuah perangkat yang dinamakan MCA (*Multi-Channel Analyzer*) yang akan memproses impuls tersebut. Sehingga akan terbaca dalam memori komputer sebagai channel. *Channel* tersebut yang akan memberikan nilai spesifik terhadap sampel yang dianalisa. Pada XRF jenis ini, membutuhkan biaya yang relatif rendah, namun keakuratan berkurang. (Gosseau,2009). Gambar berikut mengilustrasikan prinsip kerja EDXRF.



Gambar 2.5 Ilustrasi prinsip kerja EDXRF

III. METODOLOGI

3.1 Waktu dan Tempat

Penelitian ini dilaksanakan pada bulan juli 2019 berlokasi di Laboratorium XRF dan XRD Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam (FMIPA) Universitas Hasanuddin.

3.2 Alat dan Bahan

Dalam penelitian ini, bahan yang digunakan adalah kulit ari biji kakao, Efektif mikroorganisme (EM4), gula merah, air, air kelapa dan air cucian beras.

Alat yang digunakan adalah baskom, wadah dengan penutup, batang pengaduk, blender, wadah sampel, prolene film, pipet, timbangan dan ARL Quant`x EDXRF Analyzer.

3.3 Rancangan Penelitian

Rancangan yang digunakan dalam penelitian ini adalah Rancangan Acak Lengkap (RAL). Perlakuan dilakukan dengan menggunakan perbandingan konsentrasi Efektif mikroorganisme 4 (A) dan lama fermentasi (B)

Rancangan percobaan pembuatan pupuk organik cair dari limbah kulit ari biji kakao *(shell)* disajikan sebagai berikut :

Tabel 3.1. Rancangan Penelitian

	B_1	B_2
A_1	$A_1 B_1$	$A_1 B_2$
A_2	$A_2 B_1$	$A_2 B_2$

Perlakuan dalam penelitian ini yang digunakan dua faktor, faktor pertama yaitu :

A = Konsentrasi Efektif Mikroorganisme 4

A1 = EM_4 20 ml

A2 = EM_4 10 ml

Faktor kedua yaitu lama fermentasi :

B = Lama Fermentasi

B1 = Lama fermentasi selama 7 hari

B2 = Lama fermentasi selama 10 hari

3.4 Prosedur Penelitian

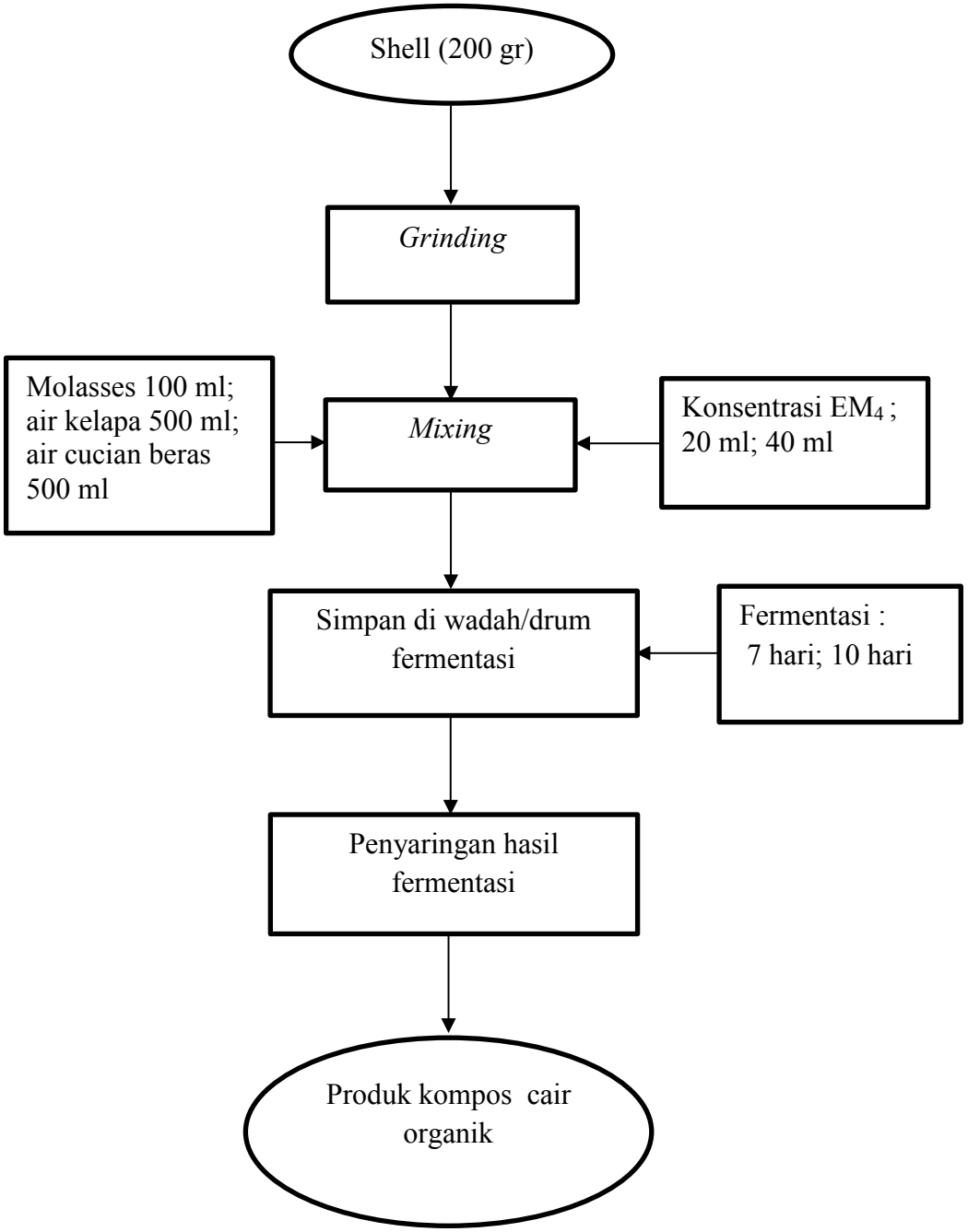
3.4.1 Pembuatan Molase

Cairan molase dibuat dengan menambahkan 1 kg gula pasir ke dalam 1000 ml aquadest (perbandingan 1:1). Cairan molase ini berguna sebagai sumber energi dan penyubur bakteri (Lepongbulan. W, dkk 2017) Quant`x EDXRF Analyzer.

3.4.2 Pembuatan Pupuk Organik Cair

Masing-masing sebanyak 200 gram limbah kulit ari biji kakao yang telah di haluskan dimasukkan ke dalam empat wadah tertutup. Selanjutnya ditambahkan sebanyak 100 mL cairan molase, 500 ml air cucian beras dan 500 ml air kelapa. Masing-masing wadah ditambahkan dengan EM_4 dengan volume yang sama pada setiap dua wadah yaitu 20 ml dan dua wadah lainnya dengan volume 40 ml. Selanjutnya wadah ditutup rapat hingga udara tidak bisa masuk dan kemudian di fermentasi selama 7 dan 10 hari (Waryanti, dkk., 2013).

Adapun alur proses pembuatan pupuk organik cair dapat dilihat pada gambar berikut.



Gambar 3.1 Diagram alur proses pembuatan pupuk organik cair kulit ari biji kakao *(shell)*

3.5 Parameter Pengujian

Parameter yang diamati pada penelitian ini adalah kandungan unsur Nitrogen, Fosfor dan Kalium dengan alat EDXRF (*Energy-dispersive X-ray Fluorescence*) spektrometri. Adapun proses atau langkah kerja analisis kandungan unsur N, P dan K adalah sebagai berikut :

1. Siapkan alat dan bahan
2. Bersihkan terlebih dahulu wadah sampel EDXRF (*Energy-dispersive X-ray Fluorescence*) spektrometri.
3. Lapisi bagian bawah wadah dengan *prolene film.*
4. Pipet sebanyak 1 ml atau 1 gram sampel ke dalam wadah yang telah dilapisi *prolene film*.
5. Masukkan sampel kedalam alat EDXRF (*Energy-dispersive X-ray Fluorescence*) spektrometri.
6. Tunggu hasil data yang keluar melalui komputer sebagai salah satu rangkaian alat EDXRF (*Energy-dispersive X-ray Fluorescence*) spektrometri.

instruksi kerja *turn on dan turn off* alat XRF yang disesuaikan dengan *standard operational procedure* yaitu.

1. *Turn On Instrument*

a. Hubungkan *power chord stabilizer* ke sumber listrik.
b. *On* kan *stabilizer.*
c. *Led delay* akan menyala, hingga jarum *voltagemeter* bergerak menunjukkan 220VAC.
d. Nyalakan UPS.

e. *Led bypass* akan menyala beberapa saat, maka bertanda UPS sudah siap digunakan.
f. *Fan* pada instrumen akan langsung menyala saat UPS *on*
g. *On* kan instrument dengan menekan *switch* yang berada di panel belakang instrument.
h. Putar kunci *x ray* ke arah Enable.
i. Tunggu sekitar 2 jam untuk pendinginan *detector.*
j. Pada panel depan akan ada *indicator power* yang akan menyala selama instrumen dalam keadaan on serta detektor akan berkedip selama suhu *detector* belum tercapai dan akan padam saat suhu *detector* sudah tercapai.
k. Lakukan analisa.

2. *Turn Off Instrument*

a. Tutup semua program yang berjalan dikomputer.
b. Matikan *computer* dengan cara : *Start – Turn Off Computer – Turn Off.*
c. Putar kunci X-Ray ke arah *disable.*
d. Matikan *Switch* yang terdapat pada bagian belakang instrumen.
e. Cabut kabel power instrumen dari *supply* 220V.
f. Tunggu sekitar 1 jam kemudian matikan AC (agar tidak terjadi perubahan suhu yang drastis).

.