

BAB II TINJAUAN PUSTAKA

II.1 Urea $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$

Urea juga dikenal dengan istilah carbamide. Urea merupakan senyawa kimia organik yang dihasilkan dari proses metabolisme protein. Urea dapat dibuat dalam bentuk padat atau cair, dan sering digunakan untuk bahan pembuatan pupuk.

Pupuk urea, disebut juga pupuk nitrogen (N), memiliki kandungan nitrogen 46%. Urea dibuat dari reaksi antara amoniak dengan karbon dioksida dalam suatu proses kimia menjadi urea padat dalam bentuk prill (ukuran 1-3 mm) atau granul (ukuran 2-4 mm). Urea prill paling banyak digunakan untuk segmen tanaman pangan dan industri, sedangkan urea granul lebih cocok untuk segmen perkebunan, meskipun dapat juga untuk tanaman pangan (Pupuk Kaltim, 2013).

II.1.1 Sifat sifat fisika

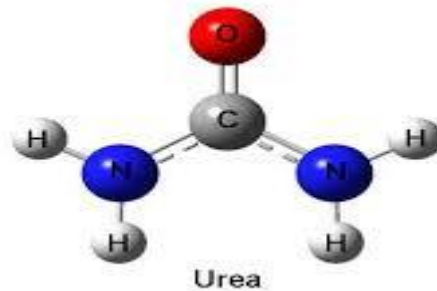
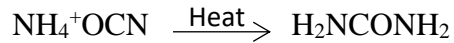
1. Rumus molekul : $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ atau CON_2H_4
2. Berat molekul : 60,06
3. Spesific gravity : 1,335 ($20^\circ\text{C}/4^\circ\text{C}$)
4. Titik lebur : $132,7^\circ\text{C}$
5. Kelarutan : 100 (17°C dalam 100% air)
20 (20°C dalam 100% alkohol)
6. Panas pembakaran : $-91,02 \cdot 10^5 \text{ J/kg}$

II.1.2 Sifat sifat kimia

1. Urea dibuat dari hidrolisis parsial cyanamide
$$\text{H}_2\text{N-CN} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2\text{N-CO-NH}_2$$
2. Urea dihasilkan dari reaksi antara ammonia dengan karbon dioksida
$$\text{CO}_2 + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{N-CO-NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$$
3. Urea dapat bereaksi dengan formaldehid



4. Pemanasan ammonia sianat dapat terurai menjadi urea



Gambar 2.1. Struktur Urea

II.2 *Slow release fertilizer (SRF)*

Prinsip *slow release* adalah pengaturan pelepasan bahan aktif dari mikrokapsul untuk melindungi bahan aktif yang melarut secara konvensional dengan pelapisan dari bahan semi permeable, tidak larut dalam air, atau bahan berpori yang permeable. Dalam bidang farmasi maupun pertanian ada beberapa jenis obat, pupuk, dan pestisida yang harus terurai dengan jumlah terkontrol.

Slow release fertilizer (SRF) merupakan salah satu modifikasi pupuk yang ditujukan untuk meningkatkan efisiensi unsur-unsur yang terdapat di dalam pupuk dengan mengatur pelepasannya secara lambat atau bertahap. Metode yang dipergunakan dalam membuat pupuk SRF ada bermacam-macam diantaranya dengan memperbesar ukuran, memperhalus permukaan pupuk, mencampurnya dengan bahan lain yang sukar larut, dan menyelimuti pupuk tersebut dengan bahan tertentu sehingga pelepasan pupuk di dalam tanah menjadi lambat.

Pupuk lepas lambat (*Slow release fertilizer*) merupakan pupuk dengan mekanisme pelepasan unsur hara secara berkala mengikuti pola penyerapan unsur hara oleh tanaman. Beberapa mekanisme yang dapat diterapkan dalam produksi SRF yaitu mekanisme pelapisan pupuk dengan membran semipermeabel, serta mekanisme pelepasan zat hara pupuk dalam suatu matriks. Prinsip utama dari kedua mekanisme tersebut adalah dengan membuat suatu hambatan berupa interaksi molekuler sehingga zat hara dalam butiran pupuk tidak mudah lepas ke lingkungan.

Pupuk lepas lambat (*slow release fertilizer*) dapat dibuat melalui proses pelapisan (coating) maupun pertukaran ion (Elliot dan Zhang, 2005). Keberhasilan pembuatan pupuk lepas lambat SRF (*slow release fertilizer*) merupakan faktor yang sangat penting untuk meningkatkan efisiensi pupuk nitrogen dan sekaligus meningkatkan produksi tanaman. Usaha memperlambat pelepasan nitrogen dari pupuk dapat menurunkan pencemaran lingkungan karena nitrogen dalam bentuk nitrat yang masuk ke perairan merupakan salah satu sumber pencemar air. Nitrogen dalam bentuk anorganik (nitrat, nitrit, dan amoniak) merupakan indikator pencemaran air. Nitrifikasi banyak berpengaruh terhadap kualitas lingkungan karena oksidasi dari NH_4^+ yang stabil menjadi NO_3^- yang mudah larut dapat menyebabkan pencemaran nitrat terhadap air tanah.

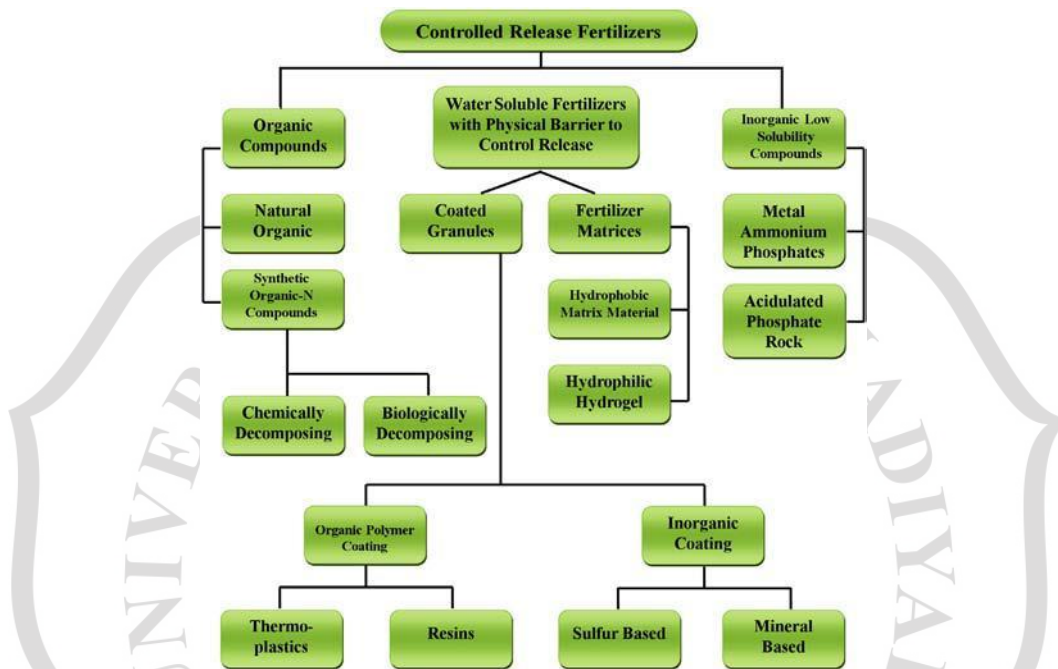
Pupuk dalam bentuk *slow release fertilizer (SRF)*, dapat mengoptimalkan penyerapan hara oleh tanaman dan mempertahankan keberadaan hara dalam tanah, karena SRF dapat mengendalikan pelepasan unsur sesuai dengan waktu dan jumlah yang dibutuhkan tanaman. Melalui cara ini, pemupukan tanaman, yang biasanya dilakukan petani tiga kali dalam satu kali musim tanam, cukup dilakukan sekali sehingga menghemat penggunaan pupuk dan tenaga kerja (Suwardi, 1991).

Penggabungan istilah pupuk rilis terkendali (CRF) dan pupuk slow release (SRF) disebut dengan Controlled release fertilizer (CRFs), CRFs diklasifikasikan ke dalam tiga kategori utama:

1. Senyawa organik yang selanjutnya dibagi lagi menjadi organik alami (kotoran hewan, lumpur limbah, dll). Dan senyawa organik-nitrogen yang diproduksi secara sintetik dan rendah. Kelompok terakhir umumnya mencakup produk kondensasi dari urea dan asetaldehida. Senyawa-senyawa ini selanjutnya dibagi lagi menjadi senyawa pembusuk biologis, misalnya urea formaldehyde (UF), dan senyawa pembusuk kimia seperti isobutylene-diurea (IBDU) atau urea acetaldehyde / cyclo diurea (CDU).
2. Kategori utama kedua meliputi pupuk larut air yang terkenal dengan hambatan fisik yang mengontrol pelepasan nutrisi. Ini muncul baik sebagai butiran / inti yang dilapisi dengan polimer hidrofobik, atau sebagai matriks nutrisi pupuk aktif yang terdispersi pada kontinum melalui bahan hidrofobik yang menahan pembubaran pupuk. CRFs granular berlapis adalah subkategori untuk yang dilapisi dengan bahan polimer organik (misalnya termoplastik, resin, dll.) dan yang dilapisi dengan bahan anorganik (termasuk sulfur dan mineral lainnya). Materi matriks pelepasan terkontrol dapat berupa hidrofobik misalnya. poliolefin, karet, dll, atau gel yang membentuk polimer kadang-kadang disebut sebagai hidrogel. Hidrogel bersifat hidrofilik dan pembubaran pupuk yang terdispersi melalui bahan hidrogel terhambat oleh kemampuannya untuk mempertahankan jumlah air yang tinggi (pembengkakan).
3. Terakhir adalah senyawa kelarutan rendah anorganik yang termasuk logam amonium fosfat, misalnya KNH_4PO_4 dan MgNH_4PO_4 , dan batuan fosfat sebagian diasamkan (PAPR).

Klasifikasi CRFs juga dapat didasarkan pada mode pelepasan kontrol, yaitu difusi, erosi atau reaksi kimia, pembengkakan dan osmosis. mengklasifikasikan CRFs

hanya sebagai dua jenis utama: yang dilapisi dengan senyawa kelarutan rendah dan yang dilapisi dengan bahan yang larut dalam air. (Babar dkk, 2014).



Gambar 2.2 . Classification of controlled release fertilizers.

Sumber : B. Azeem etal. / Journalof Controlled Release 181(2014)

Pada pengklasifikasian CRFs terdapat Materi matriks pelepasan terkontrol dapat berupa hidrofobik dan hidrofilik yang dapat menahan pembubaran pupuk pada jumlah air yang tinggi (pembengkakan).

II.3 Zeolit

Zeolit merupakan senyawa aluminosilikat terhidrasi yang terdiri dari ikatan SiO_4 dan AlO_4 tetrahidra yang dihubungkan oleh atom oksigen untuk membentuk kerangka. Pada kerangka zeolit, tiap atom Al bersifat negatif dan akan dinetralkan oleh

ikatan dengan kation yang mudah dipertukarkan yang akan berpengaruh dalam proses adsorpsi dan sifat-sifat thermal zeolit (Ozkan dan Ulku, 2008).

Zeolit alam terbentuk karena adanya proses perubahan alam dari batuan vulkanik. Jumlah dan komposisi kation dalam zeolit tergantung dari jenis zeolit dan lingkungan pembentukannya, misalnya Mordenit umumnya banyak mengandung kalsium sedangkan Klinoptilotit mengandung kalium. Zeolit yang terbentuk pada lingkungan marin, mengandung banyak natrium sedangkan zeolit yang terbentuk pada lingkungan volkanik mempunyai kadar kalium dan magnesium yang tinggi (Kithome et al., 1998).

Seperti diketahui zeolit mempunyai struktur berongga dan biasanya rongga ini diisi oleh air dan kation yang bisa dipertukarkan dan memiliki ukuran pori yang tertentu. Oleh karena itu zeolit dapat dimanfaatkan sebagai penyaring, penukar ion, adsorben dan katalis (Susilawati, 2006).

Penggunaan zeolit pada umumnya didasarkan pada sifat-sifat kimia zeolit, seperti adsorpsi, penukar kation, dan katalis (Achmadin, 2011):

1. Adsorpsi

Adsorpsi pada zeolit dapat dilakukan dengan memanfaatkan permukaannya yang luas serta selektifitas permukaannya.

2. Penukar Kation

Kation-kation dalam zeolit dapat dipertukarkan dengan kation lain dalam suatu larutan. Hal ini disebabkan oleh ion-ion dalam pori-pori kristal zeolit selalu memelihara kenetralan muatan.

Zeolit terutama terdiri dari SiO_2 , Al_2O_3 , K_2O , CaO , Na_2O , MnO , Fe_2O_3 , MgO . Zeolit dari Indonesia kaya akan K_2O dan CaO .

3. Katalis

Reaksi katalitik terjadi di dalam pori-pori kristal zeolit. Sifat zeolit yang sangat penting sebagai katalis adalah ukuran pori-pori dan volume kosong yang besar. Akan tetapi, sifat ini sangat jarang dijumpai pada zeolit alam, sehingga pemanfaatan zeolit buatan sebagai katalis lebih umum. Selain itu, kedudukan kation dalam struktur zeolit dan perbandingan atom Si dan Al juga mempengaruhi sifat zeolit sebagai katalis.

Daya jerap zeolit dapat ditingkatkan dengan melakukan proses aktivasi pada zeolit tersebut. Proses aktivasi bertujuan untuk meningkatkan sifat-sifat khusus zeolit dengan membuang unsur pengotor yang terdapat di dalam zeolit. Ada dua cara yang digunakan dalam proses aktivasi zeolit, yaitu pemanasan dan kimia (Jozefaciuk dan Bowanko, 2002).

1. Pemanasan

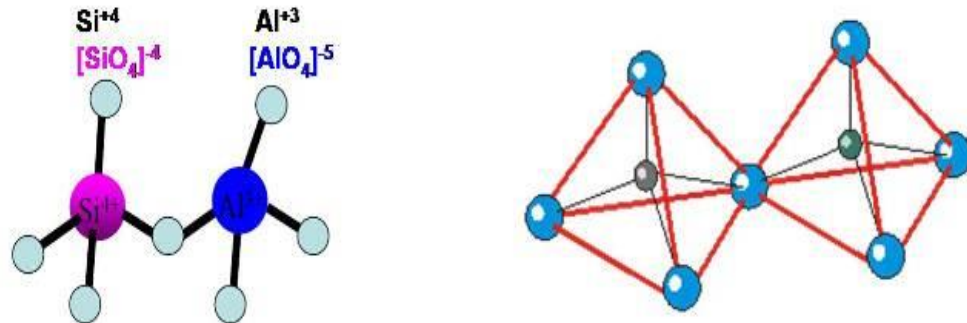
Pemanasan dilakukan pada suhu 200-400°C antara 2-3 jam, tergantung kandungan unsur pengotor, serta stabilitas zeolit terhadap panas. Stabilitas ini dipengaruhi oleh jenis mineral zeolit yang terkandung, atau rasio atom Si dan Al.

2. Kimia

Aktivasi secara kimia dilakukan dengan cara peredaman dan pengadukan zeolit dalam suatu larutan asam (H_2SO_4 atau HCl) atau larutan soda kaustik ($NaOH$). Perubahan konsentrasi asam berakibat perubahan perbandingan atom Si dan Al.

Dibidang pertanian zeolit alam banyak digunakan sebagai pengontrol pelepasan ion NH_4^+ dan K^+ , agen anti bakteri, meningkatkan kesuburan dan aktivitas biologis di tanah, penetral keasaman tanah, meningkatkan keseimbangan nitrogen, menghilangkan racun di tanah, memperbaiki sifat-sifat tanah, dan meningkatkan keseimbangan air di tanah (Asyari, 2009).

Penggunaan zeolit dibutuhkan suatu proses aktivasi karena untuk meningkatkan sifat khusus zeolit sebagai adsorben dan menghilangkan unsur pengotor (Rosita dkk., 2004). Proses aktivasi juga dapat merubah jenis kation, perbandingan Si/Al serta karakteristik zeolit agar sesuai dengan bahan yang akan dijerap.

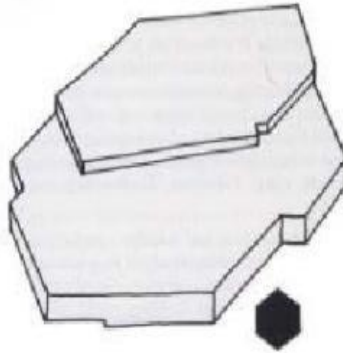


Gambar 2.3 Struktur zeolite

II.4. Tanah Liat

Tanah liat dihasilkan oleh alam, yang berasal dari pelapukan kerak bumi yang sebagian besar tersusun oleh batuan feldspatik, terdiri dari batuan granit dan batuan beku. Kerak bumi tersebut terdiri dari unsur-unsur seperti silikon, oksigen, dan aluminium. Aktivitas panas bumi membuat pelapukan batuan silika oleh asam karbonat yang kemudian membentuk tanah liat (Sap'ie, dkk., 2006).

Bentuk partikel tanah liat seperti lempengan kecil-kecil hampir terbentuk segi enam (*hexagonal*) dengan permukaan yang datar yang tidak dapat dilihat dengan mata secara langsung, dengan bentuk partikel seperti ini menyebabkan tanah liat mempunyai sifat liat (plastis) dan mudah dibentuk bila dicampur dengan air, hal ini karena partikel-partikel tersebut saling terjadi perubahan secara alamiah (Norton, 1955).



Gambar 2.4. Bentuk Partikel tanah liat
(Sumber : F.H Norton (2000))

Menurut Puja Hadi Purnomo (1994), sifat fisika tanah liat adalah:

Wujud	: Padatan
Bentuk	: Flake
Warna	: Coklat kekuningan
Kadar air	: 18 – 25 % H ₂ O
Bulk density	: 1,7 ton/m ³
Titik Leleh	: 1999-2032 °C
Spesific gravity	: 2,36
Silika ratio	: 2,9
Alumina ratio	: 2,7
Komposisi	
SiO ₂	: > 45%
Al ₂ O ₃	: > 15%
Fe	: < 15%

Menurut Sappie (2006), tanah liat atau tanah lempung memiliki ciri-ciri sebagai berikut:

1. Tanahnya sulit menyerap air sehingga tidak cocok untuk dijadikan lahan pertanian.
2. Tekstur tanahnya cenderung lengket bila dalam keadaan basah dan kuat menyatu antara butiran tanah yang satu dengan lainnya.
3. Dalam keadaan kering, butiran tanahnya terpecah-pecah secara halus.
4. Merupakan bahan baku pembuatan tembikar dan kerajinan tangan lainnya yang dalam pembuatannya harus dibakar dengan suhu di atas 1000°C.

Pemanfaatan tanah liat pada granul urea SRF adalah sebagai bahan pengisi (filler) pada granul. Menurut Utari, N, W, A., dkk. (2015), granul dengan tambahan tanah liat mempunyai nilai densitas kamba yang lebih tinggi daripada granul dengan bahan perekat tepung tapioka. Hal tersebut dapat disebabkan karena tanah liat mempunyai daya lekat yang kuat sehingga partikel penyusun granul lebih rapat (rongga udara lebih sedikit). Selain itu ukuran granul juga mempengaruhi nilai densitas. Ukuran granul yang lebih kecil akan meningkatkan nilai densitas karena ukuran yang lebih kecil akan mengisi ruang atau celah antartikel sehingga massa granul lebih besar dibandingkan dengan granul yang berukuran lebih besar.

Granul yang diberi bahan tanah liat memiliki rata-rata nilai waktu hancur lebih lama dibandingkan dengan bahan perekat tepung tapioka saja. Hal ini dapat disebabkan tanah liat memiliki permeabilitas (tingkat kesarangan tanah untuk dilalui aliran massa air) atau perkolasi (kecepatan aliran air untuk melewati massa tanah) yang lambat sehingga bahan-bahan amelioran (penyubur tanah, seperti kapur dan pupuk organik) yang diberikan tidak akan cepat hilang (Hanafiah, 2007).

II.5. Bahan Perekat

Menurut Isroi (2009), salah satu faktor penting dalam pembuatan granul yaitu bahan perekat. Perekat berfungsi untuk merekatkan bahan yang akan dibuat granul. Ukuran partikel granul yang lebih kecil akan meningkatkan nilai densitas karena ukuran partikel yang lebih kecil akan mengisi ruang atau celah antar partikel. Sehingga,

massa granul yang dihasilkan menjadi lebih besar dibandingkan dengan granul yang berukuran lebih besar (Utari, dkk 2015).

Selain itu, perekat juga dapat berfungsi untuk meningkatkan kekompakan bahan yang akan dibuat granul, untuk merekatkan bahan, serta untuk menjaga agar granul tidak mudah hancur dan juga memberikan sifat keras pada granul. Sifat kekerasan pada granul akan mempengaruhi pelepasan hara tanaman dari granul.

Bahan perekat yang digunakan tidak boleh membahayakan tanaman, relatif murah, dan ketersediaannya banyak (Isroi, 2009). Beberapa bahan yang bisa dan biasa digunakan sebagai perekat antara lain:

- a) Bahan organik: molasses dan tepung tapioka.
- b) Bahan mineral: bentonit, kaoline, kalsium untuk semen, dan gypsum.
- c) Tanah liat juga bisa digunakan sebagai perekat.

Menurut Hadisoewignyo dan Fudholi (2013), mekanisme perlekatan ada empat, yaitu:

1. Terbentuknya jembatan cair pada saat penambahan bahan pengikat dalam bentuk musilago maupun larutan.
2. Pada saat pengeringan granul basah atau penambahan bahan tambahan yang mempunyai titik lebur rendah terbentuk jembatan padat.
3. Terbentuknya interlocking pada saat terjadinya deformasi plastik.
4. Adanya gaya elektrostatis antar partikel yang terjadi pada kondisi kelembapan yang rendah.

Selain itu bahan perekat akan membantu mengikat serbuk menjadi granul-granul dan bahan perekat merupakan penentu terhadap keseragaman ukuran granul serta kekerasan. Kualitas granul juga dipengaruhi oleh banyak sedikitnya bahan perekat yang ditambahkan pada bahan. Apabila bahan perekat yang ditambahkan terlalu sedikit maka granul akan mudah hancur (rapuh) dan mempercepat waktu hancur. Sebaliknya,

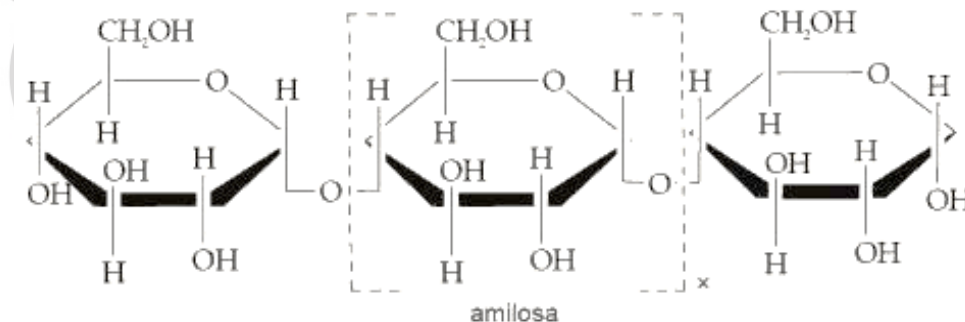
apabila bahan perekat yang ditambahkan terlalu banyak maka granul akan menjadi keras dan memperlambat waktu hancur.

Bahan perekat dapat dibedakan menjadi tiga berdasarkan asalnya, yaitu:

1. Berasal dari alam, contoh: akasia, tragakan, gelatin, amilum, gum guar, gum xanthan, gum tara, dan pektin.
2. Polimer sintetik/semisintetik, contoh: HPMC, PVP, PEG, dan CMC Na.
3. Golongan gula, contoh: sukrosa dan larutan glukosa.

II.5.1. Tepung Tapioka

Tepung tapioka merupakan pati atau zat tepung yang berasal dari karbohidrat umbi kayu (singkong). Tepung tapioka juga merupakan senyawa glukosa yang terdiri dari komponen utama amilosa dan amilopektin. Rasio amilosa amilopektin pada 100 g ubi kayu yaitu 15,72%- 84,28% (Hidayat, dkk., 2009). Dan zat yang mengandung amilum lebih mudah terdekomposisi (Nurhidayati, dkk. 2008)



Gambar 2.5. Struktur amilosa (Sumber: <http://3.bp.blogspot.com/-FiVTS8dkmHI/UIPtWk4g051/AAAAAAAAAV9k/FCS2Yio3pjs/s1600/amilosa-8102013.jpg>)

Pada umumnya amilum bersifat elastik, yang berarti pada saat ada penekanan bentuk dari amilum akan kembali ke bentuk semula saat tekanan dihilangkan. Pada

umumnya konsentrasi amilum sebagai bahan penghancur yaitu 5%-10% (Hadisoewignyo dan Fudholi, 2013).

Pati banyak diaplikasikan untuk kebutuhan pangan maupun nonpangan. Pati singkong ini antara lain digunakan untuk minuman dan confectionary, makanan yang diproses, kertas, makanan ternak, farmasi, dan bahan kimia serta industri tekstil, detergent, kemasan dan sebagainya. Kegunaan lainnya, pati dan turunannya dimanfaatkan sebagai bahan detergent yang bersifat nontoksik dan aman bagi kulit, pengikat, pelarut, biopeptisida, pelumas, pewarna, dan flavor. Menurut Hardika, dkk. (2013), tepung tapioka mempunyai kemampuan untuk mengabsorpsi air yang menyebabkan melekatnya partikel satu dengan partikel yang lainnya pada bahan baku sehingga terbentuk granular. Jumlah granular akan semakin meningkat seiring dengan besarnya jumlah perekat yang memiliki kemampuan absorpsi. Menurut Supriya, dkk., (2012), granular yang dibuat dari tepung dapat memperbaiki penampilan produk dengan tingkat distribusi yang seragam dan granular yang minim.

Kualitas tepung tapioka sangat ditentukan oleh beberapa faktor, yaitu:

- a) Warna tepung; tepung yang baik berwarna putih
- b) Kandungan air; tepung harus dijemur sampai kering benar sehingga kandungan airnya rendah.
- c) Banyaknya serat dan kotoran; usahakan agar banyaknya serat dan kayu yang digunakan harus yang umurnya kurang dari 1 tahun karena serat dan zat kayunya masih sedikit dan patinya masih banyak.
- d) Tingkat kekentalan; usahakan daya rekat tapioka tetap tinggi (Natalia, 2010)

II.6. Granul

Granul merupakan hasil dari proses granulasi yang bertujuan untuk meningkatkan aliran serbuk dengan jalan membentuknya menjadi bulata-bulatan atau agregat-agregat dalam bentuk yang beraturan. Granulasi dapat dilakukan dengan 3 metode yaitu

metode granulasi basah, metode granulasi kering dan metode granulasi kempa langsung. Dengan adanya pupuk granul urea SRF, akan membuat massa granul lebih ringan daripada bentuk curah, sehingga memudahkan dan mengurangi biaya transportasi. Bentuk granul juga lebih mudah ditaburkan daripada bentuk curah (Wullandari, 2015). Selain itu juga dikarenakan pupuk granul atau pelet tidak menimbulkan debu, dapat mencegah terjadinya segregasi, mencegah overdosisnya tanaman terhadap pelepasan nutrisi yang mendadak (fertilizer burn), serta memperbaiki penampilan dan kemasan produk (Wahyono, dkk. 2011).

II.6.1 Granulasi

Granulasi adalah proses desain partikel di mana partikel-partikel kecil disatukan untuk membentuk gumpalan (aglomerat) yang kuat secara fisik (Pujara, 2007). Granulasi atau proses pembentukan granul, merupakan pembesaran dari partikel-partikel dengan proses aglomerasi. Aglomerasi adalah proses dimana partikel-partikel yang halus saling menempel membentuk butiran yang lebih besar, dalam hal ini sebagian atau seluruh material-asal masih dapat diidentifikasi dan sebagian lainnya mungkin sudah berubah menjadi senyawa baru melalui reaksi kimia. Gaya kohesif yang beroperasi selama aglomerasi lembab (moist agglomerates) pada granulasi basah disebabkan karena adanya jembatan cair yang berkembang di antara partikel padat. Gaya elektrostatis akan menjaga partikel tetap berhubungan cukup lama sampai tercapainya proses aglomerasi. Proses granulasi atau pembuatan di Granulator ini dilakukan dengan bantuan perekat.

Menurut Hadisoewignyo dan Fudholi (2013), granulasi merupakan suatu proses pembentukan partikel-partikel besar yang disebut granul dari suatu partikel serbuk yang memiliki daya ikat. Proses granulasi bertujuan:

1. Mencegah segregasi campuran serbuk.
2. Memperbaiki sifat alir serbuk atau campuran.
3. Meningkatkan densitas produk.

4. Memperbaiki kompresibilitas serbuk.
5. Mengontrol kecepatan pelepasan.
6. Memperbaiki penampilan produk.
7. Mengurangi debu.

Efektivitas dan hasil granulasi bergantung pada beberapa sifat, yaitu:

1. Besarnya ukuran partikel bahan aktif dan bahan tambahan.
2. Jenis bahan pengikat yang digunakan.
3. Jumlah bahan pengikat yang digunakan.
4. Efektivitas dan lamanya proses pengadukan pada saat pencampuran bahan pengikat.
5. Kecepatan pengeringan.

Proses granulasi dibagi menjadi tiga metode, yaitu :

1. Granulasi basah (wet granulation)

Metode granulasi basah dilakukan dengan cara membasahi massa dengan cairan pengikat sampai pada tingkat kebasahan tertentu lalu digranulasi. Faktor-faktor yang mempengaruhi proses granulasi basah diantaranya jumlah bahan pengikat yang ditambahkan, waktu pencampuran bahan pengikat, dan lama pengeringan granul.

Granulasi basah sering dilakukan menggunakan high-shear mixer. Proses high-shear granulation adalah proses yang terjadi dalam waktu cepat dan rentan menyebabkan over-wetting. Dengan demikian, jumlah cairan yang ditambahkan adalah penting dan jumlah optimalnya dipengaruhi oleh sifat-sifat bahan baku (Jorgensen, 2004).

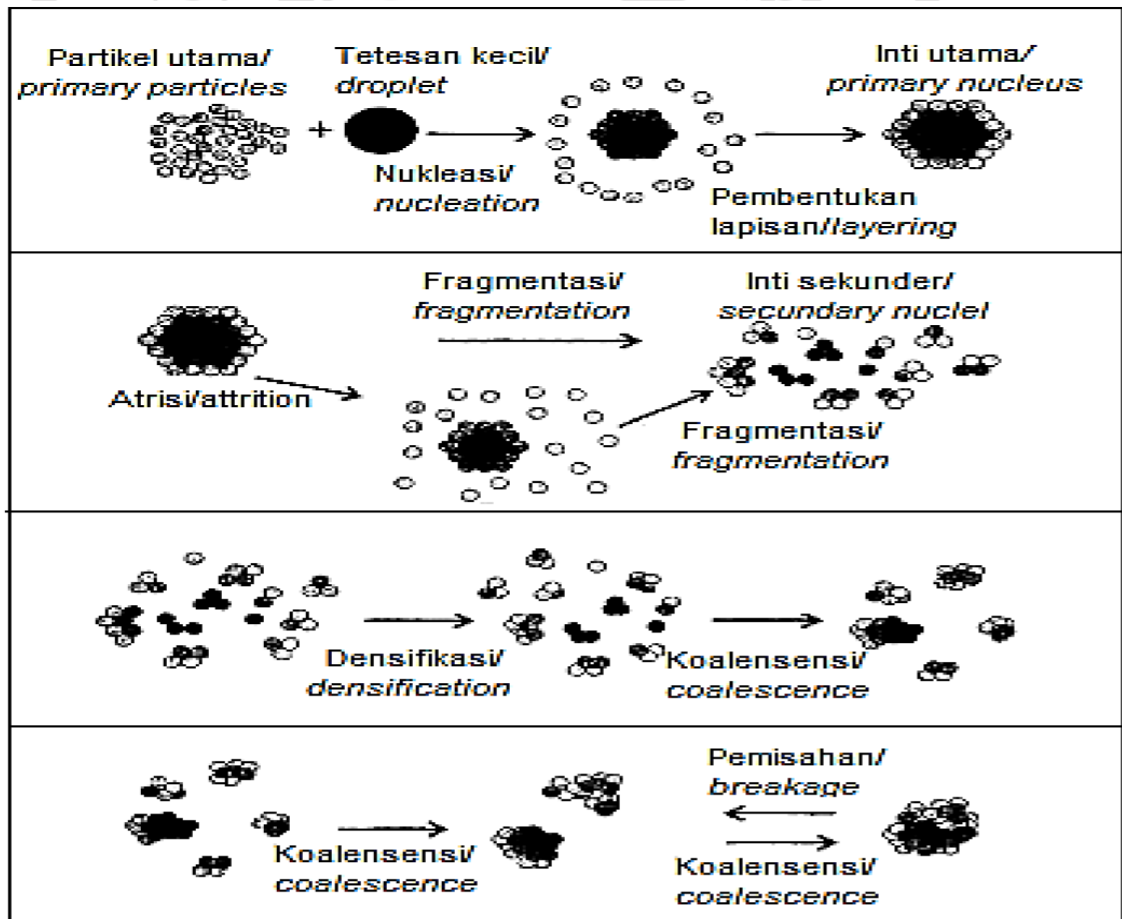
Keuntungan metode granulasi basah :

- a. Meningkatkan kohesifitas dan kompaktilitas serbuk sehingga diharapkan granul yang dibuat dengan mengempa sejumlah granul pada tekanan kompresi

tertentu akan menjadi massa yang kompak, mempunyai penampilan bagus, keras dan tidak rapuh.

- b. Sistem granulasi basah mencegah terjadinya segregasi komponen penyusun granul yang telah homogen selama proses pengempaan.
- c. Granulasi basah dapat memperbaiki kecepatan pelarutan urea dengan memilih perekat yang sesuai.

Kelemahan pada granulasi basah yaitu dibutuhkan tempat kerja yang luas dengan suhu dan kelembaban yang dikontrol karena banyak tahapan dalam proses granulasi basah (Siregar dan Saleh, 2010).



Gambar 2.6. Mekanisme pembentukan granul dengan metode granulasi basah (Pujara, 2007).

Granulasi basah biasanya digunakan untuk meningkatkan sifat dan karakteristik bubuk, seperti aliran, penanganan, kekuatan, kenampakan, struktur, dan komposisi, tingkat kelarutan, dan tingkat ketahanan terhadap pemisahan (Litster & Ennis, 2004).

2. Granulasi kering (dry granulation)

Metode granulasi kering dilakukan tanpa menggunakan bahan pengikat basah. Pembuatan granul dilakukan secara mekanis menggunakan alat mesin, dimana massa dikempa dengan tekanan besar menjadi slug (bongkahan kompak) atau dengan alat roller compaction dimana massa yang dikempa dengan tekanan besar menjadi lempengan-lempengan. Granulasi kering dilakukan apabila zat aktif tidak mungkin digranulasi basah karena tidak stabil atau peka terhadap panas atau lembab atau juga tidak mungkin dikempa langsung menjadi tablet karena zat aktif tidak dapat mengalir bebas, atau dosis efektif zat aktif terlalu besar untuk dikempa langsung. Sebagai contoh Asetosal dan Vitamin umumnya dibuat menjadi tablet dengan granulasi kering (Siregar dan Saleh, 2010).

3. Kempa Langsung

Semua bahan zat aktif dan zat tambahan dicampur kemudian dikempa cetak dengan mesin tablet (Sulaiman, 2007). Kelebihan dari kempa langsung adalah hanya melibatkan pencampuran kering, ekonomis, lebih efisien waktu dan energi, pemrosesan tanpa memerlukan lembap dan panas, disitergan dapat berfungsi secara optimum, permasalahan stabilitas kimia tablet kempa langsung lebih sedikit. Sedangkan kekurangandari cetak langsung adalah dosis zat aktif yang kecil menyebabkan bahan tidak homogen(tak tercampurkan), pengisi dan pengikat pada tablet cetak langsung harus memiliki sifat kompresibilitas dan fluiditas, campuran kempa langsung mudah tidak bercampur dalam tahap-tahap perlakuan pasca pencampuran (Siregar dan Wikarsa, 2010).

II.6.2. Mesin Pan Granulator



Gambar 2.7. Mesin Pan Granulator

Granulasi urea SRF dilakukan di laboratorium menggunakan mesin pan granulator. Granulator ini terdiri dari pan yang berputar dengan kecepatan motor yang disesuaikan. Diameter pan adalah 67 cm dan kedalaman 14,2 cm. Mesin tidak dilengkapi dengan penyemprot otomatis sehingga penyemprotan atau penambahan cairan perekat dikaukan secara manual. Serbuk dan cairan di granulasi pada waktu yang telah ditetapkan. Tingkat kemiringan pan-nya dapat disesuaikan dari 40° dampai 70° . Pan berputar pada sudut tertentu dengan bidang horizontal didorong oleh motor.

Granul akan meningkat seiring dengan pan bergulir. Selanjutnya terjadi gesekan antara granul dan pan, berputar dan kemudian akan jatuh ke tepi bawah karna adanya fungsi gravitasi. Pada saat yang sang sama, serbuk bergerak ke tepi panci

karena gaya sentrifugal. Menurut Kirk Othmer (1998), proses dilakukan secara bertahap sampai mencapai ukuran yang dibutuhkan dan waktu yang telah ditentukan.

Produk berupa granul basah diambil dan selanjutnya dikeringkan dengan suhu dan waktu tertentu. Setelah kering granul akan di saring untuk mendapatkan presentase ukuran granul yang sesuai standar, yaitu 2-5 mm dan juga dilakukan analisis data.

II.6.3 Peralatan Pembuatan Pupuk Granul

Menurut Isroi (2009), alat-alat yang digunakan untuk membuat pupuk granul, antara lain:

1) Pan Granulator

Mesin Pan Granulator adalah alat yang digunakan untuk membantu petani membuat pupuk berbentuk butiran. Pupuk organik curah yang akan dibuat butiran dimasukan ke nampan pengaduk, nampan pengaduk berputar, dan pupuk akan berbentuk butiran kecil. Bentuk pan yaitu lingkaran berbentuk lingkaran mendatar dengan kemiringan tertentu. Sistem mesin pan granulator ini berawal dari daya motor listrik yang ditransmisikan melalui puli dan sabuk untuk memutar poros. Poros akan memutar nampan yang akan membuat pupuk curah yang masuk kedalam nampan menjadi butiran kecil 5 – 7 mm.

2) Pengereng

Pengereng, berfungsi untuk mengeringkan granul atau mengurangi kadar air granul. Pengeringan dilakukan dengan 2 cara, yaitu secara alami dengan penjemuran langsung di bawah sinar matahari atau secara buatan, seperti dengan menggunakan batch dryer, rotary dryer, dan lain-lain.

3) Ayakan

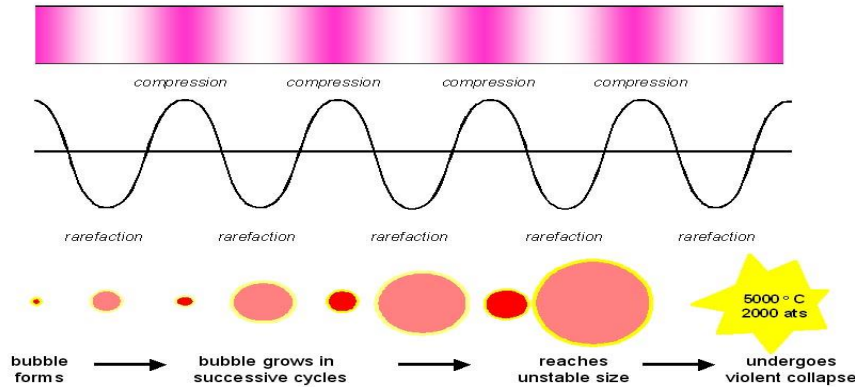
Berfungsi untuk mensortir granul berdasarkan ukurannya. Pada umumnya butiran-butiran granul dibuat dengan rata-rata diameter 3-5 mm. Ayakan yang digunakan dapat berupa ayakan pasir. Bentuk ayakan yang lain yaitu ayakan berputar (rotary screener) dan ayakan bertingkat.

II.7 Gelombang Ultrasonik

Gelombang ultrasonik merupakan gelombang mekanik longitudinal dengan frekuensi di atas 20 kHz. Ultrasonik merupakan rambatan energi dan momentum mekanik sehingga merambat sebagai interaksi dengan molekul dan sifat inersia medium yang dilaluinya (Bueche, 1986). Karakteristik gelombang ultrasonik yang melalui medium mengakibatkan getaran partikel dengan medium amplitudo sejajar dengan arah rambat secara longitudinal. Sehingga menyebabkan partikel medium membentuk rapatan (*strain*) dan tegangan (*stress*). Proses kontinu selama gelombang ultrasonik melaluinya menyebabkan terjadinya rapatan dan tegangan di dalam medium disebabkan oleh getaran partikel secara periodik (Resnick dan Halliday, 1992).

Gelombang ultrasonik mempunyai sifat memantul, diteruskan dan diserap oleh suatu medium atau jaringan. Apabila gelombang ultrasonik ini mengenai permukaan medium, maka sebagian dari gelombang ultrasonik ini akan dipantulkan dan sebagian lagi akan ditransmisikan. Getaran ultrasonik yang merambat ke dalam jaringan atau zat cair akan mengalami efek kavitasi. Efek kavitasi terjadi karena tekanan lokal pada gelombang ultrasonik menurun sampai harga yang cukup rendah.

ACOUSTIC CAVITATION



Gambar 2.8. Evek Kavitasi

Besar tekanan gelombang ultrasonik dinyatakan sebagai :

$$p = P - P_0$$

dengan : p = tekanan gelombang ultrasonik (N/m^2)

P = tekanan lokal/total sesaat (N/m^2)

P_0 = tekanan lokal rata-rata/ keseimbangan (N/m^2)

Intensitas gelombang ultrasonik yang merambat akan membawa energi pada suatu luas permukaan per satuan waktu (Giancoli, 1998). Energi gelombang ultrasonik tersebut melalui jaringan akan melepaskan energi kalor sehingga terjadi pemanasan yang mengakibatkan suhu jaringan meningkat yang kemudian menimbulkan efek kavitasi. Besarnya pemanasan tergantung pada variasi tekanan gelombang ultrasonik dan kecepatan partikel terhadap energi yang diberikan (Ackerman, *et al.*, 1988).

Perambatan gelombang ultrasonik dalam suatu medium, maka partikel akan mengalami perpindahan energi. Besarnya energi gelombang ultrasonik yang dimiliki partikel medium adalah :

$$E = E_p + E_k$$

$$E = h.f.N_A$$

Dengan :

E_p = energi potensial

E_k = energi kinetik

N_A =Bilangan Avogadro

h =konstanta Planck

f =frekuensi

Perhitungan intensitas gelombang ultrasonik perlu mengetahui energi yang dibawa oleh gelombang ultrasonik. Intensitas gelombang ultrasonik (I) adalah energi yang melewati luas permukaan medium $1\text{m}^2/\text{s}$ atau watt/m^2 .

II.7.1.Pemanfaatan Gelombang Ultrasonik

Peningkatan reaksi kimia dengan ultrasonik telah dikembangkan dan memiliki aplikasi bermanfaat dalam sintesis fasa campuran, kimia material, dan biomedis. Studi tentang sonokimia berkaitan dengan pemahaman pengaruh gelombang suara dan sifat gelombang pada sistem kimia. Bahaya pemaparan gelombang ultrasonik terhadap suatu medium tergantung pada intensitas, frekuensi dan total pemaparannya. Efek penggunaan gelombang ultrasonik terhadap substrat dapat disebabkan karena adanya efek termal, kavitasi dan mekanik. Efek termal merupakan absorpsi energi gelombang ultrasonik yang menyebabkan suhu atom atau molekul meningkat. Besar absorpsi energi gelombang tergantung pada viskositas, massa jenis dan impedansi.

Gelombang ultrasonik yang merambat melalui medium mengalami pengurangan energi, karena sebagian energinya diabsorpsi medium. Hal ini mengakibatkan kenaikan suhu medium. Kenaikan suhu medium tergantung pada besar koefisien absorpsi dan intensitas yang melaluinya. Efek kavitasi merupakan terjadinya gelembung gas di dalam medium karena pemanasan lokal dengan tekanan yang bervariasi, sehingga di dalam medium terbentuk gelembung gas mikro. Gas di dalam medium dapat memuai jika diradiasi ultrasonik tinggi, sehingga terjadi difusi gas yang tidak seimbang.

Efek mekanik yang ditimbulkan gelombang ultrasonik adalah getaran partikel di dalam medium. Getaran terjadi pada semua intensitas, sehingga dapat menyebabkan efek mekanik. Efek mekanik akan menimbulkan percepatan partikel, getaran, tekanan pancaran dan gaya gesek (Sabbagha, 1980). Aplikasi gelombang ultrasonik pada padat-

cair atau suspensi cairan-kristal akan menghasilkan kecepatan tabrakan antarpartikel yang tinggi. Pengaruh yang ditimbulkan dapat mengubah morfologi permukaan, komposisi, dan reaktivitas, sehingga ultrasonikasi dapat digunakan sebagai deaglomerasi dan pengecilan material berukuran micrometer atau nanometer serta untuk disintegrasi sel atau pencampuran pereaksi.

Proses ultrasonik dapat meningkatkan reaktivitas kimia dalam sistem sebanyak jutaan kali, secara efektif bertindak sebagai katalis dengan menarik model atom dan molekul dari sistem (seperti model vibrasi, rotasi, dan translasi). Selain itu, dalam reaksi yang menggunakan padatan, ultrasonik memisahkan kepingan-kepingan padat dan energi yang dilepaskan dari gelembung yang dibuat oleh kavitasasi melalui kepingan padat tersebut. Hal ini memberikan pereaksi padat dengan area permukaan untuk reaksi yang lebih besar untuk melanjutkan proses (meningkatkan laju reaksi) (Tina,2013).

II.8. Kinetika persamaan *slow release fertilizer*

Model yang digunakan untuk menentukan kinetika pelepasan nutrisi pada *slow release fertilizer (SRF)* urea matriks zeolit adalah model kinetika release order nol, order satu, model Higuchi, dan model Korsmeyer-Peppas. Berikut ini adalah persamaan dari model-model yang digunakan untuk menentukan kinetika release:

II.8.1. Kinetika Release Orde Nol

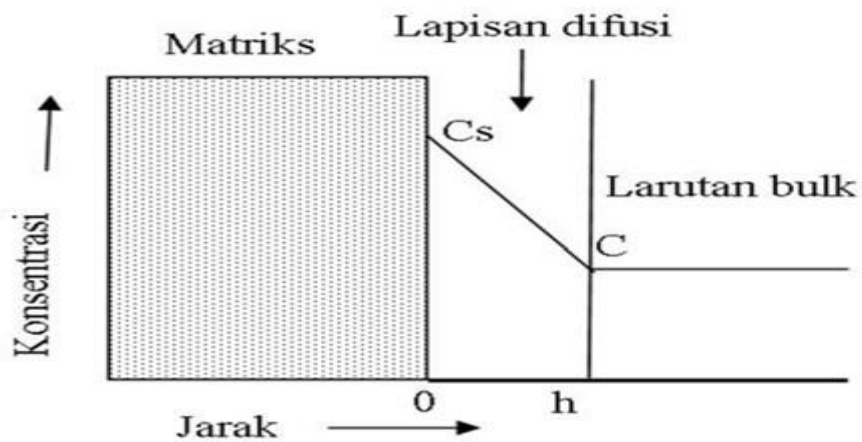
Kinetika release order nol mengasumsikan bahwa area yang tidak berubah dan tidak ada kondisi kesetimbangan. Kinetika release order nol merujuk pada Persamaan (1).

$$Q_t = Q_0 + k_0 t \quad (1)$$

dimana Q_t adalah jumlah pupuk terlarut selama waktu t untuk orde nol maka $Q_0 = 0$ pada waktu dan k_0 adalah konstanta release order nol dalam konsentrasi/waktu.

II.8.2 Kinetika Release Orde Satu

luas permukaan terpapar dari granul menurun secara eksponensial dengan waktu selama proses disolusi yang menunjukkan bahwa pelepasan nutrisi dari sebagian besar pupuk lepas lambat dapat dijelaskan oleh kinetika orde Satu (Wagner 1969). Model ini juga menggunakan gambaran absorpsi dan/atau eliminasi beberapa obat. Gambar 1 menjelaskan bahwa pupuk yang terdapat dalam matriks akan mendifusi melalui lapisan film ke medium disolusi.



Gambar 2.9. Laju disolusi sistem matriks homogen

Berikut ini adalah penurunan model kinetika release order satu:

$$\frac{dC}{dt} = k (C_s - C) \quad (2)$$

$$W = C.V \quad (3)$$

Hixson dan Crowell mengadopsi persamaan Noyes-Whitney sebagai berikut:

$$\frac{d(V.C)}{dt} = V.k (C_s - C) \quad (4)$$

$$\frac{dW}{dt} = k (V.C_s - W) \quad (5)$$

$$\log(W_t) = \log(W_o) - \frac{kt}{2,303} \quad (6)$$

Untuk menyeragamkan simbol maka persamaan 6 dapat ditulis kembali menjadi:

$$W_t = Q_t; W_0 = Q_0$$

$$\log Q_t = \log Q_0 - \frac{k_1 t}{2,303}$$

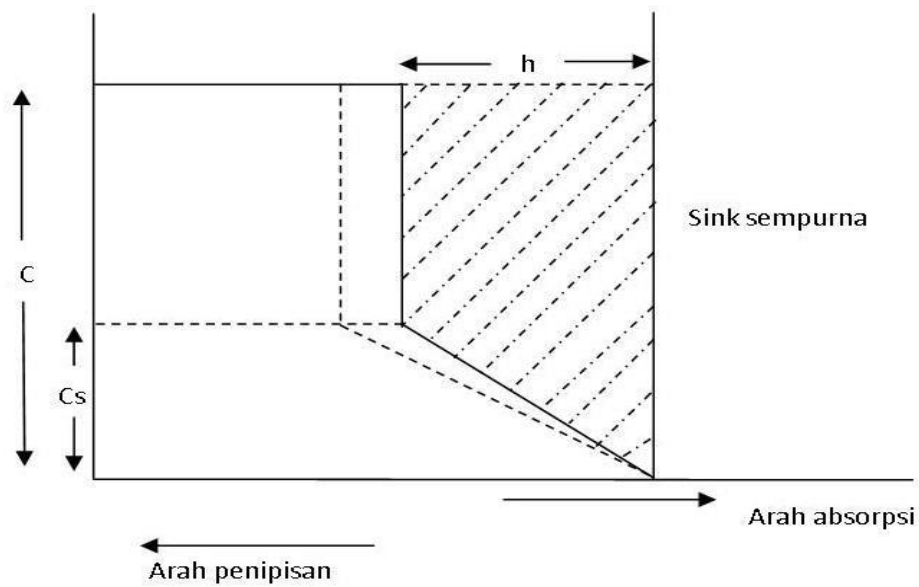
Dimana Q_t adalah jumlah *srf* yang tersisa akan terlarut pada waktu t dan Q_0 adalah jumlah *srf* dalam larutan dan k_1 adalah konstanta release order satu.

II.8.3 Kinetika Release Model Higuchi

Model kinetika release ini mengacu pada model yang dikembangkan oleh Higuchi (1961). Pada Gambar 2.10 dapat dilakukan analisa grafis neraca massa sederhana, persamaan Higuchi diperoleh dengan persamaan berikut untuk jumlah pupuk yang habis atau release persatuan luas, dQ karena adanya gerakan dari depan Δh

$$dQ = (C - C_s) dh + \frac{1}{2} C_s dh = \frac{1}{2} C_s dh \quad (8)$$

Gambar 2.10 menunjukkan skema yang buat oleh Higuchi (1961) untuk menerangkan perubahan konsentrasi dengan melepaskan sejumlah urea pada waktu t (trapesium putus-putus) dan pada saat $t + dt$ (trapezium putus-putus + trapezium titik). Nilai C menunjukkan konsentrasi awal dan C_s menunjukkan kelarutan obat. Linieritas dari gradian di bawah kondisi ini mengikuti hukum pertama Fick.



Gambar 2.10. Konsentrasi teoritis *srf* dalam sistem matriks

$$\frac{dQ}{dt} = D \frac{C_s}{h} \quad (9)$$

$$t = \frac{h^2}{4DC_s} (2C - C_s) + K \quad (10)$$

$$h = 2 \frac{\sqrt{4DC_s}}{(2C - C_s)} \quad (11)$$

Berdasarkan diagram jumlah deplesi Q pada waktu t adalah :

$$Q = Hc - \frac{hC_s}{2} \quad (12)$$

Dengan mensubstitusi h dari persamaan 11 ke persamaan 12 akan didapat persamaan berikut :

$$Q = \left(C - \frac{C_s}{2} \right) 2 \frac{\sqrt{4DC_s}}{(2C - C_s)} = \sqrt{Dt(2C - C_s)C_s} \quad (13)$$

Secara umum model Higuchi dapat dibuat sederhana seperti persamaan 14 berikut :

$$Q = k_H t^{1/2} \quad (14)$$

dimana k_H adalah konstanta disolusi Higuchi.

II.8.4 Kinetika Release Model Korsmeyer-Peppas

Korsmeyer dkk. (1983) mengembangkan persamaan sederhana hubungan secara eksponensial antara release pupuk terhadap waktu :

$$f_t = at^n \quad (15)$$

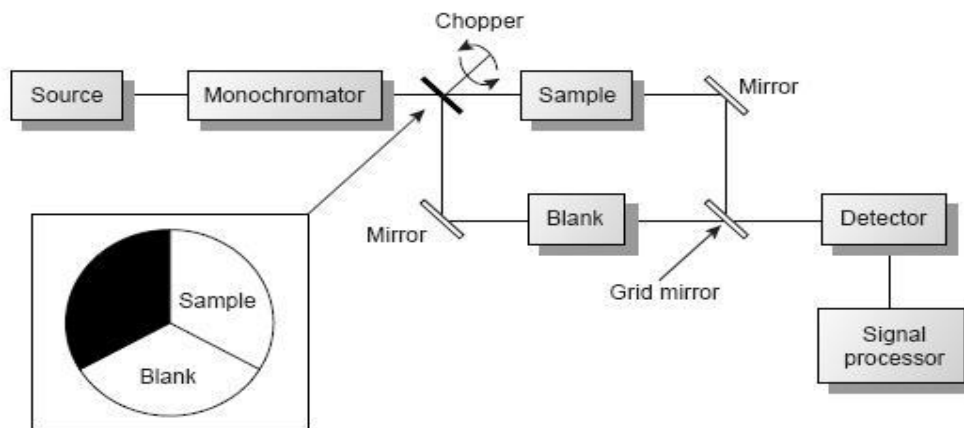
Menurut Ritger dan Peppas juga menggunakan persamaan semi empiris untuk menunjukkan proses release secara difusi fickian atau non fickian.

$$\frac{M_t}{M_\infty} = kt^n \quad (16)$$

Dimana k adalah konstanta karakteristik penggabungan dari sistem network dan obat, n adalah difusi eksponensial yang merupakan gambaran mekanisme transportasi.

II.9. Spektrofotometer UV-VIS

Susunan peralatan spektrofotometer Ultra-Violet dan sinar tampak diperlihatkan pada gambar instrumentasi utama pada UV-VIS.



Gambar 2.11 Skema alat spektrofotometer UV-Vis (Harvey, 2000).

1. Sumber radiasi

Sumber energi cahaya yang biasa untuk daerah tampak dari spektrum ini maupun daerah ultraviolet dekat dan inframerah dekat adalah sebuah lampu pijar dengan kawat ranbut terbuat dari wolfram. Pada kondisi operasi biasa, keluaran lampu wolfram ini memadai dari sekitar 235 atau 350 nm ke sekitar 3 μm . Energi yang dipancarkan oleh kawat yang dipanaskan itu beraneka ragam menurut panjang gelombangnya. Panas dari lampu wolfram dapat merepotkan. Seringkali rumah lampu itu diselubungi air atau didinginkan dengan suatu penghembus angin untuk mencegah agar sampel ataupun komponen lain dari instrumen itu menjadi hangat.

- Wadah sampel (cuvet)

Kebanyakan spektrofotometri melibatkan larutan dan karenanya kebanyakan wadah sampel adalah sel untuk menaruh cairan kedalam berkas cahaya spektrofotometer. Cuvet itu haruslah meneruskan energi cahaya dalam daerah spektral yang diminati, jadi cuvet kaca melayani daerah tampak.

Dalam instrument, tabung reaksi silindris kadang-kadang digunakan sebagai wadah sampel, diletakan secara reproduisible dengan membubuhkan tanda pada salah satu sisi tabung dan tanda itu selalu tetap arahnya tiap kali ditaruh dalam instrument. Cuvet harus diisi sedemikian rupa sehingga berkas cahaya menembus larutan, dengan meniscus terletak seluruhnya diatas berkas. Umumnya cuvet ditahan pada posisinya dengan desain kinematik dari pemegangnya atau dengan jepitas berpegas yang memastikan bahwa posisi tabung dalam ruang cuvet (dari) instrument itu reproduisible.

- Monokromator

Monokromator ini adalah piranti optis untuk memencilkan suara berkas radiasi dari sumber berkesinambungan, berkas mana mempunyai kemurnian spectral yang tinggi dengan panjang gelombang yang diinginkan. Radiasi dari sumber difokuskan ke celah masuk, kemudian disejajarkan oleh sebuah lensa atau cermin sehingga suatu berkas sejajar ke unsure pensipersi, yang berupa prisma atau suatu kisi difraksi. Dengan memutar prisma atau kisi itu secara mekanis, aneka porsi spectrum yang dihasilkan oleh insur disperse dipusatkan pada celah keluar, dari situ lewat jalan optis lebih jauh, porsi-porsi itu menjumpai sampel.

- Detector

Detector dapat memberi respons terhadap radiasi pada berbagai gelombang. Ada beberapa cara untuk mendeteksi substansi yang telah melewati kolom. Metode umum yang mudah dipakai untuk menjelaskan yaitu penggunaan serapan ultra-violet. Banyak senyawa-senyawa organik menyerap sinar UV dari beberapa panjang gelombang. Jumlah cahaya yang diserap akan bergantung pada jumlah senyawa tertentu yang melewati melalui berkas pada waktu itu.

- Rekorder

Didalam rekorder signal tersebut direkam sebagai spektrum yang berbentuk puncak-puncak. Spektrum adsorpsi merupakan plot natara adsorben sebagai ordinat dan panjang gelombang sebagai absis.



Gambar 2.12. Alat spektrofometer UV-VIS