

Produksi $MgCl_2$ dari *Bittern* melalui Optimalisasi Pemisahan Ion Sulfat Menggunakan Reagen Kalsium Klorida Dihidrat

Wiwit Sri Werdi Pratiwi*, Nike Ika Nuzula, Desi Suryana Suci, Ary Giri Dwi Kartika, Makhfud Effendy

Program Studi Ilmu Kelautan, Fakultas Pertanian, Universitas Trunojoyo Madura
Jl. Raya Telang, Kamal, Kabupaten Bangkalan, Jawa Timur 69162 Indonesia
*Corresponding author, e-mail : wiwit.sriwerdi@trunojoyo.ac.id

ABSTRAK: Madura memberikan kontribusi terbesar terhadap produksi garam di Jawa Timur. Produksi garam menghasilkan limbah yang disebut bittern. Bittern merupakan air sisa kristalisasi garam yang berbentuk cairan dengan kadar kepekatan $>29^\circ$ Be dan memiliki kandungan utama berupa ion magnesium. Selama ini, hasil bittern dari tambak garam rakyat Kabupaten Pamekasan, Madura digunakan kembali untuk proses produksi garam, dimana kegiatan tersebut dapat menurunkan kualitas garam. Dalam skala industri, bittern dapat digunakan sebagai bahan baku magnesium, namun diperlukan suatu metode untuk memisahkan senyawa lainnya agar tidak mengganggu proses ekstraksi magnesium. Ion sulfat (SO_4^{2-}) merupakan ion terbanyak kedua yang terkandung dalam bittern, sehingga pemisahan ion sulfat merupakan suatu strategi untuk meningkatkan kualitas bittern sebagai bahan baku magnesium klorida. Pada penelitian ini, proses pemisahan ion sulfat menggunakan reagen kalsium klorida dihidrat ($CaCl_2 \cdot 2H_2O$) yang ditambahkan pada bittern dengan perbandingan antara SO_4^{2-} dan $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ yaitu $P_1 = 1:0,90$; $P_2 = 1:0,95$; $P_3 = 1:1$; $P_4 = 1:1,05$; dan $P_5 = 1:1,1$. Berdasarkan hasil penelitian, dapat disimpulkan bahwa kandungan sulfat pada bittern yaitu $41257,14 \pm 757,14$ mg/L. Kadar sulfat pada filtrat dengan perlakuan $P_1 = 4,14 \pm 0,43$ mg/L; $P_2 = 5,38 \pm 0,22$ mg/L; $P_3 = 7,57 \pm 1,14$ mg/L; $P_4 = 6,57 \pm 0,57$ mg/L; dan $P_5 = 7,48 \pm 0,46$ mg/L. Penambahan $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ berpengaruh terhadap kadar sulfat pada bittern yang dapat dilihat dari hasil uji ANOVA. Perlakuan optimal dari uji lanjut DNMR yaitu pada perlakuan ratio molar 1:0,9 dengan nilai rata-rata 4,1429 mg/L dimana dilihat dari rata-rata paling kecil dari perlakuan lainnya. Hasil penelitian ini menjadi penelitian dasar untuk melakukan optimasi ekstrak magnesium klorida dari bahan baku bittern.

Kata kunci: Bittern; Ion sulfat; reagen $CaCl_2 \cdot 2H_2O$.

Production of $MgCl_2$ from Bittern through Optimization of Sulfate Ion Separation using Calcium Chloride Dihydrate Reagent

ABSTRACT: Madura provides the largest contribution to salt production in East Java. Salt production generates a waste called bittern. Bittern is the residual liquid of salt crystallization with a concentration of 29° Be and has the main content of magnesium ions. Unfortunately, bittern from the salt pond in Pamekasan Regency, Madura is reused for the salt production process, whereby this activity can reduce the quality of salt. On an industrial scale, bittern can be used as a raw material for magnesium, but a method is needed to separate other compounds so it does not interfere with the magnesium extraction process. Sulfate ion (SO_4^{2-}) is the second most abundant ion contained in bittern. Thus, the separation of sulfate ions is a strategy to improve the quality of bittern as a raw material for magnesium chloride. In this study, the separation process of sulfate ions using calcium chloride dihydrate reagent ($CaCl_2 \cdot 2H_2O$) added to bittern with a ratio between SO_4^{2-} and $CaCl_2 \cdot 2H_2O$, namely $P_1 = 1:0,90$; $P_2 = 1:0,95$; $P_3 = 1:1$; $P_4 = 1:1,05$; dan $P_5 = 1:1,1$. Based on the research results, it can be concluded that the sulfate content in bittern is 41257.14 ± 757.14 mg/L. Sulfate levels in the filtrate were $P_1 = 4.14 \pm 0.43$ mg/L; $P_2 = 5.38 \pm 0.22$ mg/L; $P_3 = 7.57 \pm 1.14$ mg/L; $P_4 = 6.57 \pm 0.57$ mg/L; and $P_5 = 7.48 \pm 0.46$ mg/L. The addition of $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ has an effect on the sulfate content of bittern which can be exhibited from the ANOVA test results. The optimal treatment of the DNMR test is the treatment of the molar ratio of 1: 0.9 with an average value of $4.1429^{mg/L}$, which is referred from the smallest average of other treatments. The results of this study serve as basic research to optimize the extract of magnesium chloride from bittern as raw material.

Keywords: Bittern; Sulfate ion; $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ Reagent

PENDAHULUAN

Jawa Timur adalah salah satu provinsi yang memberikan kontribusi terhadap produksi garam nasional. Jawa Timur terletak pada bujur 111°0' BT - 114°4' BT dan 7°12' LS - 8°48' LS yang terbagi menjadi dua area, yaitu Pulau Jawa dan Pulau Madura. Jumlah produksi garam di Jawa Timur pada tahun 2018 sebesar 952.286 ton. Jumlah tersebut menyatakan bahwa Jawa Timur menyumbang 49,07% terhadap produksi garam nasional, dimana tahun 2018 produksi garam nasional mencapai 1.904 ton/tahun. Penghasil garam di Jawa Timur tersebar di 12 kota ataupun kabupaten, di antaranya yaitu Probolinggo, Pasuruan, Sidoarjo, Tuban, Lamongan, Gresik, Bangkalan, Sampang, Pamekasan, Sumenep, Kota Pasuruan, dan Kota Surabaya. Pulau Madura memberikan kontribusi terbesar penghasil garam di Jawa Timur, yaitu sebesar 37,11% (Apriani *et al.* 2018).

Produksi garam menghasilkan limbah yang mempunyai harga ekonomis yang tinggi. Limbah tersebut yaitu *bittern* atau air sisa garam yang diperoleh dari proses kristalisasi yang berupa cairan pekat. Kandungan ion pada *bittern* diantaranya magnesium (Mg^{2+}), kalium (K^+), natrium (Na^+), klorida (Cl^-), sulfat (SO_4^{2-}), dan senyawa minor lainnya. Kandungan mineral tersebut termasuk kandungan ion makro pada *bittern*. Magnesium adalah salah satu kandungan yang paling dominan pada *bittern*, sedangkan sulfat merupakan kandungan terbesar kedua. Kadar kepekatan *bittern* yaitu $>29^\circ Be$. Kadar kepekatan dapat berpengaruh terhadap naiknya konsentrasi ion pada *bittern* (Faizah *et al.* 2018).

Bittern digunakan sebagai bahan baku untuk produksi skala industri. Industri yang berkembang di Indonesia menggunakan *bittern* sebagai bahan baku untuk produksi berbagai produk seperti pupuk, bahan pembersih, farmasi, dan lainnya. Ion utama pada *bittern* yang banyak digunakan untuk industri yaitu magnesium (Hapsari 2008). *Bittern* yang berkualitas dapat menghasilkan kadar magnesium yang tinggi, sehingga perlu adanya pengikatan pada senyawa lain yang terkandung pada *bittern*. Senyawa yang paling berpengaruh terhadap proses ekstraksi magnesium pada *bittern* yaitu sulfat.

Sulfat (SO_4^{2-}) adalah salah satu mineral yang terdapat pada air laut. Keberadaan sulfat pada air laut berasal dari sulfur. Sulfur terbentuk dari kegiatan vulkanik yang berupa gas dari kawah aktif solfatar ataupun sumber air panas yang mengalir pada laut dan mengendap menjadi sedimen laut. Ion sulfat merupakan kandungan mayor yang terdapat di air laut. Sulfat dapat bermanfaat apabila berikatan dengan unsur-unsur yang lain, salah satunya untuk pembuatan pupuk (Indiyati *et al.* 2002).

Pemisahan ion sulfat pada *bittern* merupakan salah satu strategi untuk meningkatkan kualitas *bittern* agar ion magnesium bereaksi sempurna dengan ion klorida. Apabila kandungan sulfat berhasil dipisahkan dari magnesium, maka kandungan senyawa magnesium klorida akan meningkat dan kualitas magnesium yang akan diekstrak akan semakin tinggi. Tujuan pada penelitian ini yaitu optimalisasi pemisahan ion sulfat (SO_4^{2-}) menggunakan reagen kalsium klorida dihidrat ($CaCl_2 \cdot 2H_2O$) dengan perlakuan perbandingan mol antara SO_4^{2-} dan $CaCl_2 \cdot 2H_2O$. Hasil penelitian ini menjadi penelitian dasar untuk melakukan optimasi ekstrak magnesium klorida dari bahan baku *bittern*.

Penelitian ini mengacu pada penelitian yang telah dilakukan oleh Mustafa dan Abdullah (2013) dengan perbandingan ratio molar antara SO_4^{2-} dan $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ 1 : 1; 1 : 1,05; 1 : 1,1, namun pada penelitian ini menambahkan variasi (perlakuan) 1 : 0,90 dan 1 : 0,95 untuk mengetahui apakah pada perlakuan yang berjarak 0,5 lebih kecil dari perbandingan sebelumnya yaitu 1 : 1 memiliki hasil yang lebih signifikan untuk pemisahan ion sulfat pada *bittern*. Proses pemisahan ion sulfat menggunakan reagen $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ merupakan alternatif reagen kimia dengan harga yang lebih ekonomis (Kannan *et al.* 1986). Kalsium klorida dihidrat ($CaCl_2 \cdot 2H_2O$) merupakan bahan kimia yang mudah ditemui dan tidak akan menyebabkan hilangnya kandungan magnesium ketika proses pemisahan ion sulfat.

MATERI DAN METODE

Sampel *bittern* didapatkan dari tambak garam rakyat Desa Lembung, Kecamatan Galis, Kabupaten Pamekasan, Madura. Penelitian ini dilaksanakan di Laboratorium Terpadu Universitas Trunojoyo Madura pada tanggal 5 Oktober 2020 sampai 10 Maret 2021. Metode penelitian yang digunakan yaitu penelitian eksperimen dengan rancangan percobaan menggunakan Rancangan Acak Lengkap (RAL) dengan 6 perlakuan dan 3 kali ulangan, dimana 1 perlakuan tersebut sebagai

kontrol penelitian. Sampel yang digunakan yaitu *bittern* dengan menggunakan perbandingan mol antara SO_4^{2-} dan $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ yaitu 1 : 0,9; 1 : 0,95; 1 : 1; 1 : 1,05; 1 : 1,1. Total sampel sebanyak 18 yang diperoleh dari 6 perlakuan dengan 3 kali ulangan dari setiap sampel.

Alat dan bahan yang digunakan pada penelitian ini yaitu *baume meter*, erlenmeyer 250 mL, labu ukur 100 mL, labu ukur 250 mL, pipet 1 mL, pipet 10 mL, neraca analitik, corong hotplate, magnetik stirer, cawan, oven, spatula, spektrofotometer UV-VIS, gelas ukur, botol semprot, *bittern* (sampel), kertas saring, barium klorida (BaCl_2), larutan baku sulfat (SO_4^{2-}), magnesium klorida heksahidrat ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), natrium asetat trihidrat ($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), kalium nitrat (KNO_3), asam asetat pekat (CH_3COOH 99%), aquades, aquabidest, dan kalsium klorid dihidrat ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Pembuatan larutan buffer

Reagen $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ditimbang sebanyak 7,5 gr, kemudian dimasukkan ke dalam labu ukur 250 mL. Selanjutnya, ditambahkan 1,25 gr $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 0,25 gr KNO_3 , 5 mL CH_3COOH (99%) dan dilarutkan dengan aquades sampai batas tera.

Pembuatan kurva kalibrasi

Larutan baku sulfat (SO_4^{2-}) diencerkan 0 mL, 20 mL, 40 mL, 60 mL ke dalam labu ukur 100 mL. Setelah itu, spektrofotometer UV-VIS dioperasikan dan dioptimalkan. Larutan blanko dipindahkan ke dalam erlenmeyer 250 mL. Kemudian, ditambahkan 20 mL larutan buffer A dan diaduk dengan hotplate menggunakan magnetik stirer pada kecepatan konstan. Selanjutnya, ditambahkan 1 sendok takar BaCl_2 dan diaduk selama 1 menit (terhitung ketika penambahan BaCl_2). Serapan blanko diukur menggunakan spektrofotometer UV-VIS dengan panjang gelombang 420 nm.

Uji kadar sulfat (SO_4^{2-}) pada *bittern*

Bittern sebanyak 1 ml diencerkan ke dalam labu ukur 100 mL, kemudian dipindahkan ke dalam erlenmeyer 250 mL, ditambahkan 20 ml larutan buffer A dan diaduk dengan menggunakan magnetik stirer pada kecepatan konstan. Setelah itu, ditambahkan 1 sendok takar BaCl_2 dan diaduk selama 1 menit (terhitung ketika penambahan BaCl_2). Sampel diukur menggunakan *spektrofotometer UV-VIS* dengan panjang gelombang 420 nm. Rumus kadar sulfat apabila menggunakan pengenceran menurut (SNI 2009) yaitu:

$$\text{Kadar sulfat (mg SO}_4^{2-} / \text{L)} = C \times f$$

Keterangan: C= Kadar sulfat yang diperoleh dari kurva kalibrasi (mg/L); f = Faktor pengenceran

Penambahan $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dapat digunakan untuk mengikat sulfat pada *bittern* dengan variasi perbandingan mol merujuk pada penelitian Mustafa dan Abdullah (2013) yang dimodifikasi.

Optimalisasi pengikatan ion sulfat pada *bittern* menggunakan $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Massa $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ yang dibutuhkan dihitung sesuai perbandingan mol sulfat pada *bittern*. Perhitungan massa $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ menggunakan perbandingan mol antara SO_4^{2-} dan $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ yaitu 1 : 0,9; 1 : 0,95; 1 : 1; 1 : 1,05; 1 : 1,1. Kemudian, reagen $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ditambahkan pada *bittern* sesuai perbandingan mol tersebut. Setelah itu, sampel dihomogenkan selama 1 jam dan didiamkan selama 24 jam. Selanjutnya, kertas saring ditimbang dan dioven pada suhu 105°C selama 30 menit serta didiamkan dalam desikator selama 5 menit. Kemudian, larutan disaring secara perlahan-lahan ke dalam erlenmeyer 250 mL dan endapan yang didapat dioven pada suhu 105°C selama 2 jam serta didiamkan dalam desikator selama 30 menit. Setelah itu, menimbang berat endapan yang diperoleh.

Uji kadar sulfat (SO_4^{2-}) pada filtrate

Larutan buffer A ditambahkan sebanyak 20 ml ke dalam filtrat yang akan diuji, dan diaduk menggunakan magnetik stirer pada kecepatan konstan. Kemudian ditambahkan 1 sendok takar BaCl_2 dan diaduk selama 1 menit (terhitung ketika penambahan BaCl_2). Sampel diukur menggunakan spektrofotometer UV-VIS dengan panjang gelombang 420 nm.

Uji kadar sulfat (SO_4^{2-}) pada endapan

Endapan ditimbang 0,1 gram, dilarutkan dengan aquades dan ditera dengan menggunakan labu ukur 100 ml, kemudian memindahkan sampel yang telah diencerkan ke dalam erlenmeyer 250 mL. Selanjutnya, larutan buffer A ditambahkan sebanyak 20 ml, diaduk dengan menggunakan magnetik stirer pada kecepatan konstan. Setelah itu, senyawa BaCl_2 ditambahkan sebanyak 1 sendok takar dan diaduk selama 1 menit (terhitung ketika penambahan BaCl_2). Serapan sampel diukur menggunakan spektrofotometer UV-VIS dengan panjang gelombang 420 nm.

Analisa Statistika

Data hasil penelitian berupa kadar ion sulfat akan dianalisa menggunakan ANOVA one-way. Uji ANOVA bertujuan untuk mengetahui pengaruh penambahan $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ terhadap kadar sulfat pada *bittern* dengan taraf signifikan yaitu 0,05. Pengolahan data akan dilanjutkan menggunakan uji jarak berganda Duncan untuk mengetahui perlakuan yang optimal pada penambahan $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ terhadap kadar sulfat dalam *bittern*. Uji ANOVA dan Uji DNMR menggunakan software *IBM SPSS Statistics 23*.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pamekasan merupakan salah satu kabupaten penghasil garam yang berada di Pulau Madura. Produksi garam yang berada di Pamekasan yaitu bagian pesisir selatan Pamekasan meliputi Kecamatan Tlanakan, Pademawu, dan Galis. (Efendy et al. 2014). Penelitian dilaksanakan di Desa Lembung, Kecamatan Galis, Pamekasan yang bertujuan untuk memanfaatkan limbah garam yang berada di desa tersebut. Kecamatan Galis merupakan sentra tambak garam yang terdiri dari beberapa desa, diantaranya yaitu Desa Konang, Polagan, Lembung, dan Pandan. Luas lahan tambak garam di kecamatan Galis sebesar 458 ha (Aulia dan Jasilah 2019). Letak tambak garam yang berada di desa Lembung berdekatan dengan pemukiman warga, tetapi sumber bahan baku (air laut) sangat jauh dari pemukiman sehingga untuk pengaliran air laut menggunakan pompa.

Limbah garam yang akan diteliti yaitu *bittern*. *Bittern* merupakan cairan sisa produksi garam yang mengandung ion Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , Cl^- , dan SO_4^{2-} (Faizah et al. 2018). Kadar kepekatan air pada *bittern* yaitu >29 °Be. Kadar kepekatan air pada sampel *bittern* di meja kristalisasi tambak garam rakyat Desa Lembung yaitu 30 °Be. Pengambilan sampel tersebut ketika selesai panen garam di bulan September 2020. Bulan September 2020 merupakan panen raya terakhir di tahun tersebut, karena akan datang musim penghujan di bulan berikutnya. *Bittern* di tambak garam tersebut digunakan kembali untuk produksi garam, dimana dicampur dengan air laut yang memiliki derajat kepekatan air <10 °Be. Sistem penambahan *bittern* pada air muda (<10 °Be) disebut dengan sistem suntik. Sistem suntik tersebut dapat mempengaruhi kualitas garam karena kandungan yang dominan dalam *bittern* yaitu magnesium, sehingga garam yang mengkristal akan mengandung magnesium yang tinggi dan garam terasa pahit. Apabila telah memasuki musim penghujan, *bittern* akan dibuang karena di tambak garam tersebut tidak memproduksi garam.

Kandungan sulfat pada *bittern* dengan kepekatan air 30 °Be yang berasal dari limbah produksi tambak garam rakyat Desa Lembung, Kecamatan Galis, Pamekasan yaitu $41257,14 \pm 757,14$ mg/L. Apriani et al. (2018) menyatakan bahwa *bittern* yang berada di Jawa Timur memiliki kandungan sulfat sebesar 17717–46919 mg/L dimana data tersebut diperkuat oleh penelitian Faizat et al. (2018) bahwa kandungan sulfat pada *bittern* dengan kadar kepekatan air sebesar 30 °Be yaitu 54000 mg/L. Namun, pada penelitian yang dilakukan oleh Sidik (2013) bahwa *bittern* dengan kepekatan air sebesar 30 °Be yang terdapat di tambak garam Kecamatan Pademawu, Pamekasan yaitu mengandung kadar sulfat 73,15 mg/L. Hasil penelitian kadar sulfat pada *bittern* ini berbeda jauh dengan hasil yang dinyatakan oleh Sidik (2013) karena lokasi tambak yang berbeda kecamatan. Tiap lokasi memiliki kadar sulfat pada *bittern* yang berbeda-beda. Kandungan kadar sulfat pada *bittern* tambak garam rakyat Desa Lembung, Kecamatan Galis, Pamekasan sesuai dengan jurnal yang dinyatakan oleh Apriani et al. (2018) dan Faizat et al. (2018).

Kadar sulfat pada *bittern* yang telah diketahui digunakan untuk menentukan massa reagen $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ yang dibutuhkan untuk proses pemisahan ion sulfat pada *bittern*. Penelitian ini menggunakan perbandingan ratio molar 1:1 antara SO_4^{2-} dan $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ untuk menentukan banyaknya reagen $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ yang akan ditambahkan pada *bittern*. Penelitian ini menambahkan

dan mengurangi ratio mol di bawah 1 : 1 serta di atas 1 : 1 yang berbeda 0,5 untuk mengetahui ratio mol 1 : 0,90; 1 : 0,95; 1 : 1,05; 1 : 1,1 apakah memiliki perbedaan hasil yang signifikan atau tidak. Penambahan $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ pada perbandingan ratio molar 1 : 0,9 yaitu sebesar 56865,2 mg/L, ratio molar 1 : 0,95 sebesar 60024,4 mg/L, rasio molar 1 : 1 sebesar 63183,6 mg/L, rasio molar 1 : 1,05 sebesar 66342,8 mg/L, rasio molar 1 : 1,1 sebesar 69502 mg/L (Mustafa dan Abdullah 2013).

Kajian Bittern secara Teknis

Hasil optimalisasi pemisahan ion sulfat (SO_4^{2-}) pada *bittern* menggunakan perbandingan ratio molar antara SO_4^{2-} dan $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ akan ditampilkan pada Tabel 1, dimana terdapat kontrol untuk mengetahui perbedaan kadar sulfat pada *bittern* sebelum penambahan $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Hasil pada Tabel 1 menunjukkan bahwa kandungan sulfat pada filtrat menurun secara drastis dari kandungan *bittern* setelah ditambahkan reagen $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Rendahnya kadar sulfat pada filtrat tersebut disebabkan ion SO_4^{2-} menjadi endapan Ketika reaksi antara *bittern* dengan reagen kalsium klorida berlangsung. Kadar sulfat pada endapan membuktikan perlakuan 1:0,90 memiliki kadar sulfat tertinggi dan pada perlakuan 1:1 memiliki kadar sulfat paling rendah. Hal tersebut menyatakan bahwa pada perlakuan 1:0,90 kandungan ion sulfat dapat terikat lebih banyak dibandingkan perlakuan yang lainnya, sedangkan perlakuan 1:1 merupakan perlakuan dengan pengikatan ion sulfat paling rendah. Kadar sulfat dari setiap perlakuan rasio molar tersebut sesuai dengan kadar sulfat pada filtrat, dimana pada perlakuan 1:0,90 memiliki kadar sulfat terendah dan pada perlakuan 1:1 dengan kadar sulfat tertinggi.

Kadar sulfat pada endapan menunjukkan bahwa ion sulfat yang terkandung dalam endapan memiliki nilai setengah dari kontrol pada filtrat. Hal tersebut disebabkan karena hanya menghitung kadar sulfat pada *bittern* sebanyak 1 ml sedangkan pada endapan sebanyak 0,1 gram, dimana bukan dari total keseluruhan banyaknya *bittern* maupun endapan yang tersedia. Pengenceran pada *bittern* menggunakan 1 ml dalam 100 ml aquades, sedangkan pada endapan menggunakan 0,1 gram yang dilarutkan dalam 100 ml aquades. Proses pengenceran pada *bittern* disebabkan karena kondisi larutan keruh, sehingga perlu adanya pengenceran (SNI 6989.20:2009). *Bittern* diencerkan sebanyak 1 ml dalam 100 ml aquades, dimana pengambilan 1 ml tersebut bebas tanpa adanya ketentuan dalam SNI 6989.20:2009. Data hasil pengenceran tersebut dapat mewakili data keseluruhan kandungan sulfat pada *bittern*, karena data pengenceran tersebut nantinya dimasukkan dalam rumus dengan dikalikan faktor pengenceran yang digunakan. Begitupun penggunaan 0,1-gram yang dilarutkan dalam 100 ml aquades dapat mewakili data keseluruhan bahwa dalam endapan tersebut mengandung ion sulfat yang tinggi dari proses pemurnian *bittern*.

Tabel 1. Kadar Sulfat pada *Bittern* dan Filtrat, serta Endapan

Perlakuan	Kadar Sulfat pada <i>Bittern</i> dan Filtrat (mg/L)	Kadar Sulfat pada Endapan (mg/L)
K	41257,142 ± 757,14	-
P ₁	4,14 ± 0,43	22692,86 ± 3177,825
P ₂	5,38 ± 0,22	20526,19 ± 1256,5
P ₃	7,57 ± 1,14	18664,29 ± 1615,423
P ₄	6,57 ± 0,57	20138,1 ± 2054,988
P ₅	7,48 ± 0,46	19452,38 ± 1002,454

Keterangan: K= Kontrol; P₁ = Perlakuan dengan perbandingan mol antara SO_4^{2-} dan $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 1:0,9; P₂ = Perlakuan dengan perbandingan mol antara SO_4^{2-} dan $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 1:0,95; P₃ = Perlakuan dengan perbandingan mol antara SO_4^{2-} dan $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 1:1; P₄ = Perlakuan dengan perbandingan mol antara SO_4^{2-} dan $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 1:1,05; P₅ = Perlakuan dengan perbandingan mol antara SO_4^{2-} dan $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 1:1,1

Proses pemisahan sulfat pada penelitian ini berfungsi untuk meningkatkan kadar magnesium pada *bittern*, dimana magnesium tidak berikatan dengan sulfat sehingga hasil filtratnya mengandung $MgCl_2$ yang tinggi. Walaupun *bittern* telah mengandung senyawa $MgCl_2$ yang tinggi, bahkan kandungan $MgCl_2$ merupakan kandungan yang dominan pada *bittern* (Kannan et al. 1986) namun perlu adanya pengikatan ion sulfat agar kandungan ion magnesium secara utuh berikatan dengan ion klorida. Sesuai reaksi kimia bahwa *bittern* yang mengandung sulfat dapat dihilangkan dengan penambahan reagen kalsium klorida, nantinya ion sulfat akan berikatan dengan logam kalsium membentuk padatan sehingga mudah dipisahkan. Hasil pada tahap ini, *bittern* akan memiliki kadar magnesium klorida yang tinggi.



Endapan yang mengandung sulfat dapat digunakan untuk produksi pupuk majemuk dari *bittern* dengan menambahkan pengatur basa (Sidik 2013), sehingga tidak ada limbah yang terbuang dalam proses pemisahan ion sulfat ini dan menerapkan *zero waste system*. Dari proses optimalisasi ini dapat disimpulkan bahwa kandungan sulfat yang terdapat pada *bittern* dapat diendapkan, dimana dapat dilihat pada Tabel 1 sehingga kajian teknis proses pemisahan ion sulfat dapat dikatakan layak dan berhasil.

Selain itu, *bittern* yang mengandung $MgCl_2$ yang tinggi diharapkan dapat mengekstrak senyawa magnesium hidroksida $Mg(OH)_2$ skala industri. Proses produksi $Mg(OH)_2$ yaitu dengan mereaksikan senyawa natrium hidroksida (NaOH) dengan *bittern*, dimana ion magnesium (Mg^{2+}) bereaksi dengan ion hidroksida (OH^-) dan ion klorida (Cl^-) akan berikatan dengan logam natrium (Na^+) sesuai dengan reaksi kimia dibawah ini :



Uji Normalitas dan Uji Homogenitas

Pengaruh penambahan reagen $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ terhadap pemisahan ion sulfat pada *bittern* dapat diketahui dengan menggunakan uji ANOVA. Data yang digunakan dalam penelitian ini yaitu data kuantitatif dengan 1 faktor yang akan diamati, sehingga untuk uji ANOVA menggunakan *one-way ANOVA*. Uji ANOVA termasuk dalam uji parametrik yang pengujiannya memiliki syarat yaitu data harus berdistribusi normal dan variasinya sama (Tyastirin & Irul, 2017). Namun, pada uji homogenitas dan uji normalitas pada data kadar sulfat pada *bittern* dan filtrat memerlukan tranformasi data karena untuk memenuhi asumsi yang mendasari analisis.

Tabel 2 menunjukkan bahwa uji normalitas yang digunakan yaitu dengan metode Shapiro-Wilk, dimana menyatakan bahwa data dari setiap perlakuan nilai signifikannya $>0,05$, sehingga dapat disimpulkan bahwa data tersebut terdistribusi secara normal dengan tingkat kepercayaan 95%.

Tabel 2. Uji Normalitas Data Kadar Sulfat pada *Bittern* dan Filtrat

Perlakuan	Signifikansi pada $\alpha = 0,05$	Keterangan
K	0,990	Data terdistribusi secara normal
P ₁	0,943	Data terdistribusi secara normal
P ₂	0,618	Data terdistribusi secara normal
P ₃	0,917	Data terdistribusi secara normal
P ₄	0,952	Data terdistribusi secara normal
P ₅	0,314	Data terdistribusi secara normal

Keterangan: K= Kontrol; P₁ = Perlakuan dengan perbandingan mol antara SO_4^{2-} dan $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ 1:0,9; P₂ = Perlakuan dengan perbandingan mol antara SO_4^{2-} dan $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ 1:0,95; P₃ = Perlakuan dengan perbandingan mol antara SO_4^{2-} dan $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ 1:1; P₄ = Perlakuan dengan perbandingan mol antara SO_4^{2-} dan $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ 1:1,05; P₅ = Perlakuan dengan perbandingan mol antara SO_4^{2-} dan $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ 1:1,1

Uji homogenitas berfungsi untuk mengetahui suatu kelompok data berasal dari populasi yang mempunyai variansi yang sama ataupun tidak (Nuryadi *et al.*, 2017). Uji homogenitas data kadar sulfat pada *bittern* dan filtrat yaitu sebesar 0,303 ($P > 0,05$), sehingga dapat disimpulkan bahwa data tersebut homogen (memiliki varian yang sama). Perhitungan uji homogenitas data kadar sulfat pada filtrat menggunakan uji Levene dengan tingkat kepercayaan 95%.

Uji one-way ANOVA

Uji parametrik yang digunakan yaitu uji one-way ANOVA karena hanya 1 faktor yang akan diamati, yaitu penambahan reagen $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ pada *bittern* (Harlan, 2018). Uji one-way ANOVA digunakan untuk mengetahui pengaruh penambahan reagen $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ terhadap kadar sulfat pada *bittern*. Penentuan hipotesis dari uji anova yaitu apabila nilai signifikansi $> 0,05$ maka terima H_0 dan tolak H_1 , namun apabila nilai signifikansinya $< 0,05$ maka terima H_1 dan tolak H_0 dimana H_0 yaitu penambahan reagen $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tidak berpengaruh terhadap kadar sulfat pada *bittern* sedangkan H_1 yaitu penambahan reagen $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ berpengaruh terhadap kadar sulfat pada *bittern*. Hasil uji ANOVA menunjukkan pada tingkat kepercayaan 95% nilai signifikansi yaitu 0,000, sehingga dapat disimpulkan bahwa terima H_1 tolak H_0 yang menandakan penambahan $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ berpengaruh terhadap kadar sulfat pada *bittern*.

Uji Lanjut Duncan New Multiple Range (DNMR)

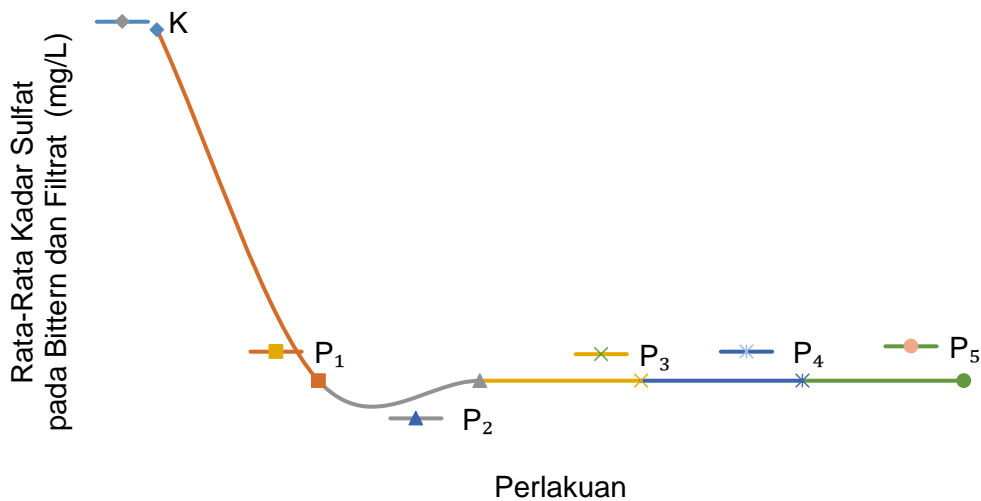
Uji DNMR (*Duncan New Multiple Range*) berfungsi untuk mengetahui perbedaan nyata dari tiap perlakuan. Hasil uji DMRT tersebut akan memunculkan nilai yang bisa kita simpulkan bahwa adanya pengaruh dari tiap perlakuan (Santoso 2016). Uji lanjut dalam penelitian ini berfungsi untuk mengetahui perlakuan yang optimal untuk menghilangkan ion sulfat pada *bittern* menggunakan reagent $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Tabel 3 menunjukkan bahwa P_1 memiliki kadar sulfat yang berbeda nyata dengan perlakuan K, P_2 , P_3 , P_4 , dan P_5 , sedangkan pada P_2 memiliki kadar sulfat yang berbeda nyata dengan perlakuan K, P_1 , P_3 , P_4 , dan P_5 . Beda nyata tersebut dapat dilihat dari simbol pada tabel 3 yang tidak dimiliki oleh perlakuan lainnya. Namun, pada P_3 memiliki kadar sulfat tidak berbeda nyata dengan P_4 dan P_5 dan dapat dilihat dari simbolnya yang sama, tetapi berbeda nyata dengan K, P_1 , dan P_2 . Selain itu, pada K memiliki kadar sulfat yang berbeda nyata dari P_1 , P_2 , P_3 , P_4 , dan P_5 karena simbol pada K tidak dimiliki oleh perlakuan lainnya. Perlakuan yang optimal (penambahan $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ pada *bittern*) dapat diketahui dari nilai rata-rata tiap perlakuan paling kecil dan berbeda nyata. Tabel 3 menunjukkan bahwa nilai terkecil dan berbeda nyata yaitu pada perlakuan 1:0,9 dengan nilai rata-rata kadar sulfat 4,142857143 mg/L. Pada gambar 1 menunjukkan bahwa perlakuan ratio molar 1:1 mengalami peningkatan kadar sulfat yang sangat drastis dibandingkan perlakuan lainnya. Hasil ratio molar 1:0,90 dan 1:0,95 memiliki perbedaan yang signifikan, dimana ratio mol tersebut menjadi perlakuan optimal dibandingkan perlakuan lainnya.

Tabel 3. Uji DNMR

Perlakuan	Kadar Sulfat pada Bittern dan Filtrat (mg/L)
K	41257,143 ^d
P_1	4,143 ^a
P_2	5,381 ^b
P_3	7,571 ^c
P_4	6,571 ^c
P_5	7,476 ^c

Keterangan: K = Kontrol; P_1 = Perlakuan dengan perbandingan mol antara SO_4^{2-} dan $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 1:0,9; P_2 = Perlakuan dengan perbandingan mol antara SO_4^{2-} dan $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 1:0,95; P_3 = Perlakuan dengan perbandingan mol antara SO_4^{2-} dan $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 1:1; P_4 = Perlakuan dengan perbandingan mol antara SO_4^{2-} dan $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 1:1,05; P_5 = Perlakuan dengan perbandingan mol antara SO_4^{2-} dan $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 1:1,1



Gambar 1. Pengaruh Penambahan $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ pada *Bittern* dari Tiap Perlakuan

Penelitian Mustafa dan Abdullah (2013) menyatakan perlakuan ratio molar yang paling kecil dapat mengikat ion sulfat paling tinggi, dimana sama halnya dengan penelitian ini pada ratio molar 1:0,90 paling optimal untuk mengikat ion sulfat serta dapat menghemat penggunaan reagen $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ untuk proses pemurnian pada *bittern*. Pada Gambar 1 dapat disimpulkan bahwa ratio molar yang paling terbaik yaitu 1:0,90, dimana pada ratio mol tersebut dapat mengendapkan ion sulfat secara drastis.

KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian yang dilakukan dapat disimpulkan bahwa kandungan sulfat pada *bittern* yang berasal dari limbah produksi tambak garam rakyat Desa Lembung, Kecamatan Galis, Pamekasan yaitu sebesar $41257,14 \pm 757,14$ mg/L. Kadar sulfat pada filtrat dengan perlakuan P₁ yaitu $4,14 \pm 0,43$ mg/L, P₂ yaitu $5,38 \pm 0,22$ mg/L, P₃ yaitu $7,57 \pm 1,14$ mg/L, P₄ yaitu $6,57 \pm 0,57$ mg/L, dan P₅ yaitu $7,48 \pm 0,46$ mg/L. Perlakuan yang optimal pada penambahan $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dalam *bittern* dari hasil uji DNMR yaitu perlakuan 1 (rasio molar 1:0,9) dengan nilai rata-rata kadar sulfat yang paling rendah sebesar $4,143$ mg/L yang mengikat ion sulfat secara drastis. Hasil penelitian ini menjadi penelitian dasar untuk melakukan optimasi ekstrak magnesium klorida dari bahan baku *bittern*.

DAFTAR PUSTAKA

- Apriani, M., Wahyono H., & Ali M. 2018. Physicochemical Properties of Sea Water and Bittern in Indonesia: Quality Improvement and Potential Resources Utilization for Marine Environmental Sustainability. *Journal of Ecological Engineering*. 19(3):1-10. DOI: 10.12911/22998993/86150.
- Aulia, B.U. & Nur, J. 2019. Faktor Pengembangan Kawasan Pegaraman (Studi Kasus : Kawasan Pegaraman Kabupaten Pamekasan). *Jurnal Penataan Ruang*. 16(1):28-33. DOI: 10.12962/j2716179X.v14i1.7151.
- Badan Standardisasi Nasional. 2009. Air dan Limbah – Bagian 20: Cara Uji Sulfat (SO_4^{2-}) secara Turbidimetri. SNI nomor 6989.20. Badan Standardisasi Nasional, Jakarta.
- Efendy, M., Rahmad F.S., & Firman F.M. 2014. Pemetaan Potensi Pengembangan Lahan Tambak Garam di Pesisir Utara Kabupaten Pamekasan. *Jurnal Kelautan*. 7(1):1-11. DOI: 10.21107/jk.v7i1.791.
- Faizah, N., Liga I., Juwari., & Renanto. 2018. Pra Desain Pabrik Pupuk $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ dari *Bittern*. *Jurnal Teknik ITS*. VII(1):141-144. DOI: 10.12962/j23373539.v7i1.28823.

- Hapsari, N. 2008. Proses Pemisahan Ion Natrium (Na) dan Magnesium (Mg) dalam *Bittern* (Buangan) Industri Garam dengan Membran Elektrodialisis. *Jurnal Teknik Kimia*. 3(1):192-198. DOI: 10.33005/tekkim.v3i1.100.
- Harlan, J. 2018. Analisis Variansi. Edisi ke-1, Gunadarma. Pondokcina, Depok. Halaman:1-143
- Indiyati, E.P. 2013. Aplikasi Isotop Sulfur-34 dan Oksigen-18 dalam Sulfat untuk Studi Panas Bumi dan Air Tanah. *Jurnal Ilmiah Aplikasi Isotop dan Radiasi*. 6(1):65-92.
- Kannan, G.N., Agustin C.O., Srikantan S., Subramanian P., Srinivasan K.S., & Desikan P.S. 1986. Desulphation of Sea-Bitterns for Electrolytic Magnesium Metal Production. *Bulletin of Electrochemistry*. 2(5):473-475.
- Mustafa, A.M.Kh. & Waleed R.A. 2013. Preparation of High Purity Magnesium Oxide from Sea Bittern Residual from NaCl Production in Al-Basrah Saltern, South Iraq. *Iraqi Bulletin of Geology and Mining*. 9(3):129-146.
- Nuryadi., Tutut D.A., Endang S.U., & Budiantara M. 2017. Dasar-Dasar Statistika Penelitian. Edisi ke-1, Sibuku Media. Bantul, Yogyakarta. Halaman: 1-170
- Sidik, R.F. 2013. Variasi Produk Pupuk Majemuk dari Limbah Garam (Bittern) dengan Pengatur Basa Berbeda. *Jurnal Kelautan*. 6(2):99-104. DOI: 10.21107/jk.v6i2.782.
- Tripp, T.G. 2009. Production of Magnesium from Great Salt Lake, Utah USA. *Natural Resources and Environmental Issues*. 15(10): 55-61.
- Tyastirin, E. & Irul, H. 2017. Statistik Parametrik untuk Penelitian Kesehatan. Edisi ke-1, Program Studi Arsitektur UIN Sunan Ampel. Surabaya. Halaman: 1-49.
- Sagala, S.L., Rikha, B., Dian, S.P. & Ifan, R.S. 2014. Pengolahan Limbah Garam untuk Menghasilkan Magnesium Hidroksida sebagai Bahan Baku Industri. Prosiding Seminar Hasil Penelitian Terbaik Tahun 2014. Desember 2014. Jakarta Utara. 94-107.
- Santoso, N.I. 2016. Rancangan Percobaan. Universitas Muhammadiyah Gresik. Gresik. Halaman: 1-50.