

## Perbandingan Efektivitas Perlakuan Termal dan Aktivasi Asam dan Basa pada *Fly Ash* dalam Penyerapan Ion $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ , dan $\text{Cd}^{2+}$

Mulki Malik<sup>1</sup>, A. Sry Iryani<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>Program Studi Teknik Kimia, Universitas Fajar, Jl. Prof. Dr. H. Abdurrahman Basalamah No.101, Makassar, 90231, Indonesia

### Informasi Artikel

Kata kunci:  
*Fly ash*  
Adsorpsi  
Perlakuan termal  
Aktivasi asam  
Aktivasi basa  
Logam berat

### Abstrak

Penelitian ini bertujuan untuk mengevaluasi pengaruh perlakuan termal serta kombinasi perlakuan termal dengan aktivasi kimia asam dan basa terhadap karakteristik dan kinerja adsorpsi *fly ash* dalam menyerap ion  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ , dan  $\text{Cd}^{2+}$ . Penelitian dilakukan secara eksperimental melalui perlakuan termal pada berbagai suhu yang diikuti aktivasi kimia pada kondisi terpilih. Karakterisasi material meliputi *loss on ignition* (LOI), daya adsorpsi *methylene blue*, dan *point of zero charge* ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ ), sedangkan kinerja adsorpsi dievaluasi menggunakan parameter efisiensi penghilangan dan kapasitas adsorpsi. Hasil menunjukkan bahwa perlakuan termal secara signifikan meningkatkan kinerja adsorpsi melalui perbaikan sifat permukaan material, dengan suhu 500 °C memberikan keseimbangan kinerja terbaik untuk sistem multi-ion. Aktivasi asam 1 M meningkatkan adsorpsi secara selektif terhadap  $\text{Pb}^{2+}$ , sedangkan aktivasi basa tidak memberikan peningkatan yang berarti. Pengujian pada air lindi dan limbah industri yang ditambahkan ion logam secara terkendali menunjukkan kestabilan kinerja pada sistem yang lebih kompleks. Penelitian ini memberikan kontribusi melalui perbandingan sistematis antara perlakuan termal dan modifikasi termokimia dalam satu desain penelitian, serta menunjukkan bahwa optimasi perlakuan termal dapat menjadi strategi yang efisien dan aplikatif dalam pengembangan adsorben berbasis *fly ash*.

### Article Information

Keywords:  
*Fly ash*  
*Adsorption*  
*Thermal treatment*  
*Acid activation*  
*Base activation*

### Abstract

*This research aims to evaluate the effect of thermal treatment and its combination with acid and alkaline activation on the characteristics and adsorption performance of fly ash for the removal of  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ , and  $\text{Cd}^{2+}$  ions. An experimental approach was applied through thermal treatment at various temperatures followed by chemical activation under selected conditions. Material characterization was conducted using Loss on Ignition (LOI), methylene blue adsorption, and point of zero charge ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ ), while adsorption performance was evaluated using removal efficiency and adsorption capacity parameters. The results indicate that thermal treatment significantly enhances adsorption performance by improving surface properties, with 500 °C identified as the most balanced condition for multi-ion adsorption. Acid activation at 1 M selectively improved  $\text{Pb}^{2+}$  removal, whereas alkaline activation did not provide significant enhancement. Application tests on metal-spiked leachate and industrial wastewater confirmed stable adsorption performance under more complex conditions. This study contributes by providing a systematic comparison between thermal and thermochemical modification within a single experimental framework, highlighting that optimized thermal treatment alone can offer an efficient and practical strategy for fly ash-based adsorbent development.*

## 1. Pendahuluan

Peningkatan aktivitas industri dan penggunaan energi berbasis batu bara telah menghasilkan limbah padat dalam jumlah besar, salah satunya adalah *fly ash*. *Fly ash* merupakan material aluminosilikat yang didominasi oleh fase amorf  $\text{SiO}_2$ – $\text{Al}_2\text{O}_3$  dengan keberadaan oksida logam minor, yang menyediakan situs aktif permukaan untuk interaksi elektrostatis

dan kompleksasi ion logam berat. Karakteristik ini menjadikan *fly ash* berpotensi digunakan sebagai adsorben berbiaya rendah, khususnya setelah dilakukan modifikasi untuk meningkatkan keterpaparan situs aktifnya (X. Chen et al., 2021; Luo et al., 2021; Zhang et al., 2022). Di sisi lain, pencemaran perairan oleh logam berat masih menjadi permasalahan lingkungan yang serius karena sifatnya yang toksik, persisten, dan cenderung terakumulasi dalam rantai makanan. Ion  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ , dan  $\text{Cu}^{2+}$

\*Afiliasi penulis korespondensi: Program Studi Teknik Kimia, Universitas Fajar, Jl. Prof. Dr. H. Abdurrahman Basalamah No.101, Makassar 90231, Indonesia

Email: [andisryani@unifa.ac.id](mailto:andisryani@unifa.ac.id) (A. Sry Iryani)

<https://doi.org/10. ...>

Submisi 2 Februari 2026; Revisi 23 Februari 2026; Diterima 6 Maret 2026

Publish online 30 Maret 2026

Penulis 2026, di bawah persyaratan lisensi [CC BY-NC-SA 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/)

merupakan kontaminan yang sering ditemukan pada air limbah industri dan diketahui dapat menimbulkan dampak kesehatan yang signifikan bagi manusia dan organisme akuatik ([World Health Organization, 2022](#)). Adsorpsi telah banyak dipilih sebagai teknologi pengolahan logam berat karena efisiensinya pada konsentrasi rendah, kemudahan operasional, serta potensi pemanfaatan material alternatif berbasis limbah industri ([Gutiérrez et al., 2023](#)).

Sejumlah penelitian terdahulu melaporkan bahwa *fly ash* dapat digunakan sebagai adsorben logam berat, namun kinerja adsorpsinya dalam kondisi alami masih terbatas. Keterbatasan ini umumnya disebabkan oleh rendahnya reaktivitas permukaan, tertutupnya pori oleh karbon tak terbakar, serta distribusi situs aktif yang tidak merata ([X. Chen et al., 2021](#)). Untuk meningkatkan performa adsorpsi, berbagai metode modifikasi telah dikembangkan, antara lain perlakuan termal dan aktivasi kimia menggunakan asam atau basa. Perlakuan termal diketahui mampu menghilangkan komponen volatil dan menstabilkan struktur pori, sedangkan aktivasi asam dan basa dapat memodifikasi muatan permukaan serta gugus fungsional yang berperan dalam interaksi dengan ion logam ([Sardi et al., 2024](#); [Vukčević et al., 2024](#); [Zhao et al., 2023](#)).

Meskipun demikian, sebagian besar penelitian sebelumnya masih berfokus pada satu jenis metode modifikasi atau satu jenis ion logam, sehingga perbandingan langsung antara efektivitas perlakuan termal dan kombinasi perlakuan termal dengan aktivasi asam maupun basa dalam satu sistem penelitian yang seragam masih terbatas. Selain itu, kajian mengenai perilaku adsorpsi multilogam, khususnya  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ , dan  $\text{Cd}^{2+}$ , serta implikasinya terhadap aplikasi pada air limbah nyata masih relatif jarang dilaporkan. Kondisi ini menunjukkan adanya kesenjangan penelitian yang perlu diisi untuk memperoleh pemahaman yang lebih komprehensif mengenai strategi modifikasi *fly ash* yang paling efektif dan aplikatif.

Berdasarkan latar belakang tersebut, penelitian ini dilakukan untuk mengevaluasi pengaruh perlakuan termal serta kombinasi perlakuan termal dengan aktivasi kimia asam dan basa terhadap karakteristik dan kinerja adsorpsi *fly ash* dalam menyerap ion  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ , dan  $\text{Cd}^{2+}$ . Penelitian ini bertujuan untuk membandingkan efektivitas masing-masing metode modifikasi, mengidentifikasi kondisi perlakuan yang memberikan kinerja adsorpsi optimum, serta menilai potensi penerapannya pada larutan sintesis dan air limbah yang ditambahkan ion logam secara terkendali. Dengan demikian, penelitian ini diharapkan dapat memberikan kontribusi ilmiah dalam pengembangan adsorben berbasis limbah padat serta mendukung pemanfaatan *fly ash* secara lebih efektif dan berkelanjutan dalam pengolahan air limbah tercemar logam berat.

Secara umum, makalah ini disusun sebagai berikut: bagian metode menjelaskan bahan, prosedur perlakuan termal dan aktivasi kimia, serta metode pengujian adsorpsi yang digunakan. Bagian hasil dan pembahasan menyajikan karakteristik material serta kinerja adsorpsi *fly ash* hasil modifikasi, dan bagian

kesimpulan merangkum temuan utama penelitian serta implikasinya terhadap aplikasi pengolahan air limbah.

Berbeda dengan sebagian besar penelitian sebelumnya yang umumnya mengevaluasi satu jenis perlakuan atau satu jenis ion logam secara terpisah, penelitian ini menyajikan perbandingan sistematis antara perlakuan termal dan kombinasi perlakuan termal–aktivasi kimia dalam satu desain eksperimen yang terintegrasi. Selain itu, evaluasi dilakukan pada sistem *multi-ion* serta diaplikasikan pada air limbah nyata yang ditambahkan ion logam secara terkendali, sehingga memberikan gambaran yang lebih komprehensif mengenai kinerja adsorpsi dalam kondisi yang mendekati aplikasi praktis. Pendekatan ini memungkinkan identifikasi strategi modifikasi yang lebih efisien dan relevan untuk pengembangan adsorben berbasis *fly ash*.

## 2. Metode

### 2.1. Material

*Fly ash* yang digunakan dalam penelitian ini merupakan limbah padat hasil pembakaran batu bara yang diperoleh dari unit pengolahan industri berbasis *boiler* salah satu fasilitas industri di Sulawesi Selatan. Sampel *fly ash* dikeringkan pada suhu ruang sebelum digunakan untuk memastikan kondisi awal yang seragam. Bahan kimia yang digunakan meliputi larutan asam klorida (HCl) dan natrium hidroksida (NaOH) dengan kemurnian analitis. Larutan ion logam  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ , dan  $\text{Cd}^{2+}$  disiapkan dari garam standar analitis menggunakan akuades sebagai pelarut. Seluruh bahan kimia digunakan tanpa perlakuan lanjutan.

### 2.2. Perlakuan Termal Fly Ash

Perlakuan termal dilakukan dengan memanaskan *fly ash* dalam *furnace* listrik pada suhu 200, 300, 400, 500, 600, 700, dan 800 °C. Setiap perlakuan dilakukan selama 5 jam. Sampel hasil perlakuan termal diberi kode T200 hingga T800 sesuai dengan suhu perlakuan. Setelah proses pemanasan, sampel didinginkan di desikator dan disimpan dalam wadah tertutup untuk mencegah kontaminasi sebelum digunakan pada tahap selanjutnya.

### 2.3. Aktivasi Kimia Fly Ash

Aktivasi kimia dilakukan pada *fly ash* hasil perlakuan termal yang memberikan hasil yang optimum. Aktivasi asam dilakukan menggunakan larutan HCl dengan variasi konsentrasi 1–6 M, sedangkan aktivasi basa dilakukan menggunakan larutan NaOH dengan variasi konsentrasi yang sama. Proses aktivasi dilakukan dengan mencampurkan *fly ash* dan larutan aktivator pada rasio padat–cair (1:10 w/v), kemudian diaduk dengan kecepatan 240 rpm selama 4 jam pada suhu ruang. Setelah aktivasi, sampel dicuci menggunakan akuades hingga pH mendekati netral, kemudian dikeringkan sebelum digunakan pada pengujian selanjutnya. Sampel hasil aktivasi diberi kode T500A1-6 dan T500B1-6. Huruf A dan B mewakili jenis aktivator, A untuk asam dan B untuk basa sedangkan angka 1-6 mewakili konsentrasi aktivator.

#### 2.4. Karakterisasi Material

Karakterisasi material dilakukan untuk mengevaluasi perubahan sifat fisik dan kimia *fly ash* akibat perlakuan termal dan aktivasi kimia. Analisis *loss on ignition* (LOI) dilakukan untuk menentukan kandungan karbon tidak terbakar. Uji daya adsorpsi *methylene blue* digunakan sebagai indikator perubahan luas permukaan dan jumlah pori mikro. Penentuan *point of zero charge* ( $pH_{PZC}$ ) dilakukan untuk mengetahui perubahan muatan permukaan *fly ash* akibat perlakuan yang diberikan.

##### 2.4.1. Analisis Loss on Ignition (LOI)

Sebanyak  $\pm 1$  g sampel dimasukkan ke dalam cawan porselen yang telah ditimbang, kemudian dipanaskan pada suhu  $950\text{ }^{\circ}\text{C}$  selama 3 jam menggunakan *furnace*. Setelah pemanasan, sampel didinginkan dalam desikator hingga mencapai suhu ruang dan ditimbang kembali hingga diperoleh bobot konstan.

Nilai LOI dihitung menggunakan Persamaan (1) berikut:

$$LOI(\%) = \frac{W_1 - W_2}{W_1 - W_0} \times 100\% \quad (1)$$

dengan  $W_0$  berat cawan kosong (g),  $W_1$  berat cawan kosong ditambah sampel sebelum pemanasan (g) dan  $W_2$  berat cawan kosong ditambah sampel setelah pemanasan (g).

##### 2.4.2. Uji Daya Adsorpsi Methylene Blue

Sebanyak 0,1 g adsorben dicampurkan dengan 50 mL larutan *methylene blue* dengan konsentrasi awal 50 mg/L, kemudian dikocok menggunakan shaker pada kecepatan 250 rpm selama 120 menit hingga mencapai kesetimbangan.

Setelah proses adsorpsi, larutan disaring dan konsentrasi akhir diukur menggunakan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang maksimum 664 nm.

Kapasitas adsorpsi dihitung menggunakan Persamaan (2):

$$q_e \left( \frac{\text{mg}}{\text{g}} \right) = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad (2)$$

dengan  $C_0$  dan  $C_e$  masing-masing merupakan konsentrasi awal dan akhir ion logam (mg/L),  $V$  adalah volume larutan (L), dan  $m$  adalah massa adsorben (g).

##### 2.4.3. Penentuan Point of Zero Charge ( $pH_{PZC}$ )

Sebanyak 50 mL larutan NaCl 0,01 M disiapkan dengan variasi pH awal antara 2–9 yang diatur menggunakan HCl atau NaOH. Ke dalam masing-masing larutan ditambahkan 0,1 g adsorben, kemudian dikocok menggunakan shaker pada 250 rpm selama 12 jam hingga tercapai kesetimbangan. Nilai pH akhir diukur, kemudian dihitung selisihnya terhadap pH awal ( $\Delta\text{pH}$ ). Nilai  $pH_{PZC}$  ditentukan sebagai titik potong kurva antara  $\Delta\text{pH}$  dan pH awal ( $\Delta\text{pH} = 0$ ).

##### 2.5. Pengujian Adsorpsi Ion Logam

Kondisi uji adsorpsi dipilih untuk merepresentasikan parameter operasional yang umum digunakan dalam studi adsorpsi logam berat berbasis material *aluminosilikat*. pH larutan

dikontrol pada kondisi yang memungkinkan ion logam berada dalam bentuk stabil tanpa terjadi presipitasi, serta untuk memaksimalkan interaksi dengan situs aktif permukaan. Waktu kontak ditentukan berdasarkan studi pendahuluan yang menunjukkan bahwa kesetimbangan adsorpsi tercapai dalam rentang waktu tersebut, sedangkan suhu pengujian dilakukan pada suhu ruang untuk merepresentasikan kondisi operasi praktis dan meminimalkan variabel eksternal.

Pengujian adsorpsi dilakukan menggunakan larutan sintesis ion  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ , dan  $\text{Cd}^{2+}$  pada kondisi uji yang terkontrol. Proses adsorpsi dilakukan secara *batch* dengan mencampurkan adsorben dengan dosis 1 g/L ke dalam larutan logam dan diaduk dengan kecepatan 240 rpm selama 120 menit. Setelah proses adsorpsi, larutan dipisahkan dari adsorben dan konsentrasi ion logam tersisa dianalisis menggunakan instrumen *Atomic Absorption Spectrophotometer* (AAS).

Setiap kondisi perlakuan diuji dalam satu rangkaian eksperimen terkontrol, sedangkan pengukuran konsentrasi akhir dilakukan melalui pembacaan instrumen secara triplo untuk memastikan konsistensi hasil analitik. Nilai yang dilaporkan merupakan rata-rata pembacaan tersebut. Variasi antar pembacaan relatif rendah sehingga tidak memengaruhi interpretasi tren perbandingan kinerja adsorpsi.

##### 2.6. Aplikasi pada Air Limbah

*Fly ash* dengan hasil uji optimum diaplikasikan pada air lindi dan air limbah industri yang telah ditambahkan ion logam secara terkendali dengan ion logam  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ , dan  $\text{Cd}^{2+}$ . Pengujian dilakukan dengan variasi dosis adsorben untuk mengevaluasi kinerja adsorpsi pada kondisi yang lebih mendekati aplikasi nyata.

##### 2.7. Analisis Data

Kinerja adsorpsi dievaluasi berdasarkan parameter efisiensi penghilangan (*%removal*) dan kapasitas adsorpsi pada keadaan setimbang ( $q_e$ ). Data yang diperoleh digunakan untuk membandingkan pengaruh perlakuan termal, aktivasi asam, dan aktivasi basa terhadap performa adsorpsi *fly ash*. Efisiensi penghilangan ion logam dihitung menggunakan Persamaan (3), sedangkan kapasitas adsorpsi pada keadaan setimbang ( $q_e$ ) dihitung menggunakan Persamaan (2) pada 2.4.

$$\%recovery(\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\% \quad (3)$$

dengan  $C_0$  dan  $C_e$  masing-masing merupakan konsentrasi awal dan akhir ion logam (mg/L).

### 3. Hasil dan Pembahasan

#### 3.1. Karakterisasi Fly Ash Hasil Perlakuan Termal dan Aktivasi Kimia

Perlakuan termal dan aktivasi kimia memberikan perubahan yang signifikan terhadap karakteristik fisik dan kimia *fly ash*, yang secara langsung memengaruhi kinerja adsorpsi ion logam berat. Parameter *Loss on Ignition* (LOI), daya adsorpsi *methylene blue*, dan *point of zero charge* ( $pH_{PZC}$ ) digunakan sebagai

indikator utama untuk mengevaluasi perubahan sifat material akibat perlakuan yang diberikan.

3.1.1. Pengaruh Perlakuan Termal terhadap Loss on Ignition

Nilai LOI fly ash (Tabel 1) menurun secara signifikan seiring dengan meningkatnya suhu perlakuan termal. Penurunan ini menunjukkan berkurangnya kandungan karbon tak terbakar akibat oksidasi dan dekomposisi termal senyawa organik selama proses pemanasan. Tren serupa dilaporkan pada studi mutakhir mengenai modifikasi termal fly ash, di mana peningkatan suhu menyebabkan perubahan karakteristik permukaan, termasuk berkurangnya fraksi karbon tak terbakar dan peningkatan stabilitas material anorganik setelah pemanasan tinggi (X. Chen et al., 2021; Luo et al., 2021).

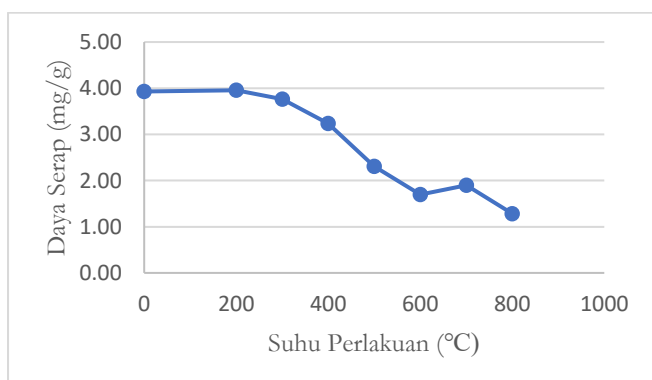
Tabel 1. Nilai Loss on Ignition (LOI) fly ash pada berbagai suhu perlakuan termal

No.	ID Sampel	LOI (%)
1	Kontrol	17,39
2	T200	16,64
3	T300	15,83
4	T400	6,88
5	T500	3,81
6	T600	1,82
7	T700	1,18
8	T800	0,42

Namun, penurunan LOI yang berlebihan pada suhu sangat tinggi berpotensi diikuti oleh perubahan struktur permukaan akibat pemanasan intensif, yang dapat memengaruhi ketersediaan situs aktif adsorpsi. Interpretasi ini didasarkan pada kecenderungan data kinerja yang diperoleh serta laporan literatur mengenai efek perlakuan termal pada material berbasis aluminosilikat (Yang et al., 2023; Zhang et al., 2022).

3.1.2. Daya Adsorpsi Methylene Blue sebagai Indikator Perubahan Pori

Daya adsorpsi methylene blue (Gambar 1) digunakan sebagai indikator perubahan luas permukaan efektif dan ketersediaan pori mikro fly ash akibat perlakuan termal. Hasil pengujian menunjukkan peningkatan daya adsorpsi hingga suhu 200 °C, diikuti oleh penurunan pada suhu perlakuan yang lebih tinggi.



Gambar 1. Grafik hubungan antara suhu perlakuan termal dan daya adsorpsi methylene blue

Peningkatan daya adsorpsi methylene blue pada suhu 200 °C mengindikasikan terbukanya pori mikro akibat penghilangan

pengotor permukaan dan residu karbon. Sebaliknya, penurunan kapasitas adsorpsi pada suhu perlakuan yang lebih tinggi dapat dikaitkan dengan kemungkinan perubahan struktur permukaan akibat pemanasan intensif, yang berpotensi memengaruhi stabilitas pori dan ketersediaan situs adsorpsi aktif. Interpretasi ini disusun berdasarkan kecenderungan data performa yang diperoleh serta laporan literatur mengenai efek perlakuan termal pada material berbasis aluminosilikat (Yang et al., 2023; Zhao et al., 2023).

Hasil ini menunjukkan bahwa perlakuan termal memberikan pengaruh signifikan terhadap perubahan struktur pori fly ash. Namun, uji methylene blue bersifat indikatif dan digunakan untuk menggambarkan perubahan morfologi pori secara umum, sehingga tidak dimaksudkan sebagai parameter tunggal dalam penentuan kondisi perlakuan termal optimum.

3.1.3. Perubahan Point of Zero Charge (pHpzc)

Nilai pHpzc (Tabel 2) merepresentasikan karakter muatan permukaan adsorben dan berperan penting dalam interaksi elektrostatis dengan ion logam bermuatan positif. Perlakuan termal menyebabkan perubahan pHpzc yang relatif terbatas, sedangkan aktivasi kimia dengan asam menghasilkan penurunan pHpzc yang lebih signifikan.

Tabel 2. Nilai pHpzc fly ash sebelum dan sesudah perlakuan termal serta aktivasi kimia

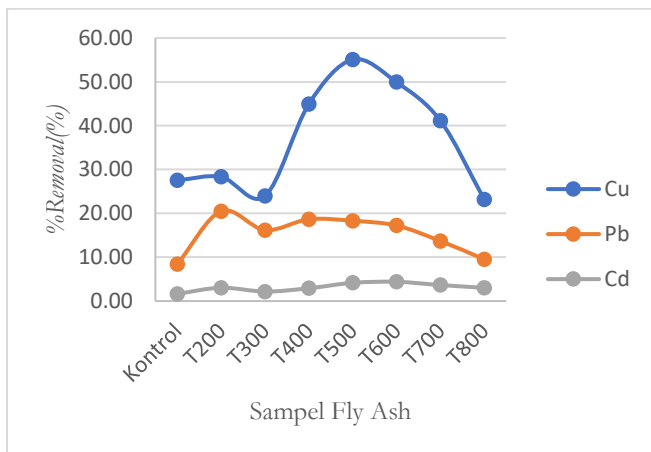
No	ID Sampel	pHpzc
1	Kontrol	8,1
2	T500	7,8
3	T500A1	5,2
4	T50B1	7,5

Penurunan nilai pHpzc akibat perlakuan atau modifikasi adsorben menunjukkan peningkatan densitas gugus permukaan bermuatan negatif di atas pHpzc, yang selanjutnya mendorong interaksi elektrostatis dan pembentukan ikatan inner-sphere dengan kation logam bermuatan tinggi, khususnya Pb<sup>2+</sup> yang memiliki afinitas kuat terhadap gugus permukaan—sejalan dengan data pHpzc yang dilaporkan untuk fly ash yang dimodifikasi (Vukčević et al., 2024; Zhao et al., 2023).

3.2 Kinerja Adsorpsi Fly Ash dengan Perlakuan Termal

Hasil pengujian menunjukkan bahwa perlakuan termal fly ash pada berbagai suhu memberikan pengaruh yang berbeda terhadap efisiensi penghilangan masing-masing ion logam. Secara umum, peningkatan suhu perlakuan hingga suhu menengah cenderung meningkatkan efisiensi penghilangan ion logam, yang berkaitan dengan berkurangnya karbon tak terbakar dan meningkatnya keterpaparan fase mineral aktif pada permukaan fly ash. Fenomena serupa juga dilaporkan pada kajian modifikasi fly ash dan material adsorben mineral yang menunjukkan bahwa perlakuan termal dan modifikasi permukaan dapat meningkatkan kapasitas adsorpsi logam berat melalui peningkatan luas permukaan, porositas, dan ketersediaan situs aktif pada adsorben (Ayorloo et al., 2022; P. Chen et al., 2023; Jadaa, 2024).

Untuk menggambarkan kecenderungan perubahan kinerja adsorpsi akibat perlakuan termal, hasil pengujian disajikan dalam bentuk grafik pada Gambar 2.



Gambar 2. Pengaruh suhu perlakuan termal terhadap efisiensi penghilangan ion Cu<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, dan Cd<sup>2+</sup>

Berdasarkan data pada Gambar 2, ion Cu<sup>2+</sup> menunjukkan peningkatan efisiensi penghilangan yang paling signifikan dengan meningkatnya suhu perlakuan hingga 500 °C. Hal ini menunjukkan bahwa perlakuan termal pada suhu tersebut menghasilkan kombinasi yang paling mendukung antara keterbukaan permukaan adsorben dan kestabilan struktur mineral. Penurunan efisiensi pada suhu yang lebih tinggi mengindikasikan terjadinya degradasi struktur permukaan akibat pemanasan berlebih (Zhang et al., 2022).

Ion Pb<sup>2+</sup> menunjukkan peningkatan efisiensi penghilangan yang lebih moderat terhadap perlakuan termal dan tidak memperlihatkan kecenderungan optimum yang jelas pada rentang suhu yang diuji. Hal ini mengindikasikan bahwa mekanisme adsorpsi Pb<sup>2+</sup> tidak hanya dipengaruhi oleh perubahan fisik akibat perlakuan termal, tetapi juga oleh sifat kimia permukaan serta kemungkinan kompetisi antar ion dalam larutan (Sardi et al., 2024).

Sementara itu, ion Cd<sup>2+</sup> menunjukkan efisiensi penghilangan yang relatif rendah pada seluruh variasi suhu perlakuan termal, yang diduga berkaitan dengan energi hidrasi Cd<sup>2+</sup> yang lebih tinggi serta afinitas permukaan yang lebih lemah dibandingkan Cu<sup>2+</sup> dan Pb<sup>2+</sup> (X. Chen et al., 2021).

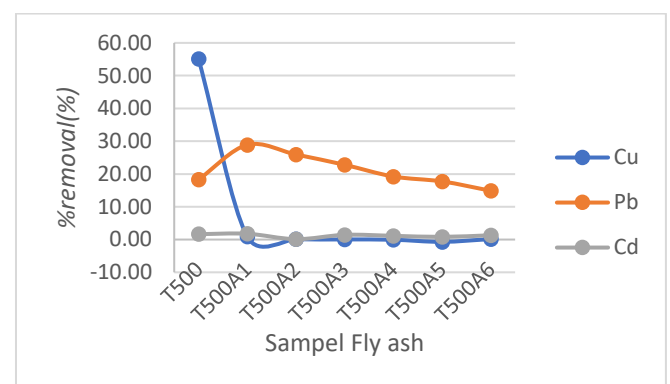
Berdasarkan evaluasi menyeluruh terhadap data numerik dan kecenderungan grafik, *fly ash* hasil perlakuan termal pada suhu 500 °C (T500) dipilih sebagai sampel dasar untuk tahap aktivasi kimia lanjutan. Pemilihan suhu 500°C sebagai kondisi dasar aktivasi kimia tidak semata-mata didasarkan pada nilai efisiensi penghilangan tertinggi pada satu jenis ion, melainkan pada evaluasi komprehensif terhadap kinerja adsorpsi multi-ion dan konsistensi tren yang diperoleh. Meskipun nilai *removal* Pb<sup>2+</sup> relatif tinggi pada suhu 200°C dan 400°C, suhu 500°C menunjukkan peningkatan yang lebih stabil pada adsorpsi Cu<sup>2+</sup> sebagai ion dominan serta mempertahankan kinerja yang kompetitif terhadap Pb<sup>2+</sup> dan Cd<sup>2+</sup>. Oleh karena itu, suhu

tersebut dipilih sebagai kondisi yang merepresentasikan keseimbangan performa sebelum dilakukan tahap aktivasi kimia lanjutan. Sehingga T500 dianggap mewakili kondisi termal yang paling seimbang, sejalan dengan pendekatan pemilihan kondisi optimum pada studi adsorpsi sebelumnya (X. Chen et al., 2021).

### 3.3 Kinerja Adsorpsi akibat Aktivasi Asam dan Basa

Aktivasi kimia dilakukan pada *fly ash* T500 untuk mengevaluasi pengaruh modifikasi kimia permukaan terhadap kinerja adsorpsi ion logam. Aktivasi dilakukan menggunakan larutan asam dan basa dengan variasi konsentrasi, sehingga pengaruh masing-masing jenis aktivator dapat dianalisis secara lebih komprehensif.

Untuk menunjukkan kecenderungan perubahan kinerja adsorpsi akibat aktivasi asam, hasil pengujian disajikan terlebih dahulu dalam bentuk grafik pada Gambar 3.



Gambar 3. Pengaruh variasi konsentrasi aktivasi asam terhadap efisiensi penghilangan ion logam oleh *fly ash* T500

Berdasarkan kecenderungan pada Gambar 3, aktivasi asam menunjukkan pengaruh yang berbeda terhadap masing-masing ion logam. Peningkatan kinerja adsorpsi paling nyata ditunjukkan oleh ion Pb<sup>2+</sup> pada rentang konsentrasi 1 – 2 M. Peningkatan ini dikaitkan dengan perubahan sifat kimia permukaan *fly ash*, khususnya peningkatan jumlah gugus bermuatan negatif akibat aktivasi asam, yang mendukung interaksi elektrostatis yang lebih kuat serta pembentukan ikatan *inner-sphere* dengan ion Pb<sup>2+</sup>, sebagaimana juga dilaporkan pada material aluminosilikat termodifikasi asam (Sardi et al., 2024).

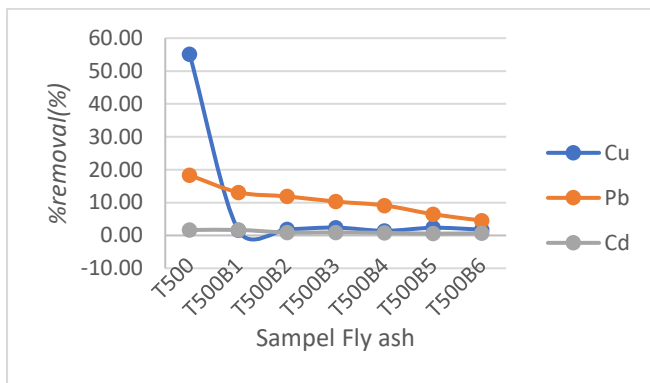
Pada konsentrasi asam yang lebih tinggi ( $\geq 3$  M), efisiensi adsorpsi yang menurun mengindikasikan kemungkinan terjadinya pelindian berlebih terhadap komponen aluminosilikat. Proses ini dapat menyebabkan degradasi parsial struktur kerangka material, penurunan stabilitas pori, serta berkurangnya jumlah situs aktif yang tersedia untuk interaksi dengan ion logam. Aktivasi asam yang terlalu agresif dilaporkan dapat menghilangkan tidak hanya pengotor permukaan, tetapi juga sebagian fase aktif yang berperan dalam proses adsorpsi, sehingga kinerja material justru menurun pada konsentrasi asam tinggi (Sardi et al., 2024; Zhang et al., 2022).

Sebaliknya, respons adsorpsi ion Cu<sup>2+</sup> terhadap aktivasi asam tidak menunjukkan peningkatan bahkan efisiensi

penghilangan  $\text{Cu}^{2+}$  justru mengalami penurunan. Fenomena ini mengindikasikan bahwa situs aktif yang berperan dominan dalam adsorpsi  $\text{Cu}^{2+}$  pada *fly ash* hasil perlakuan termal dapat mengalami perubahan akibat proses aktivasi asam, sehingga menurunkan afinitas permukaan terhadap ion  $\text{Cu}^{2+}$  (X. Chen et al., 2021).

Ion  $\text{Cd}^{2+}$  menunjukkan efisiensi penghilangan yang relatif rendah pada seluruh variasi konsentrasi aktivasi asam. Tidak terlihat adanya peningkatan kinerja adsorpsi yang signifikan akibat aktivasi asam, yang mengindikasikan bahwa afinitas *fly ash* terhadap  $\text{Cd}^{2+}$  tetap terbatas meskipun terjadi modifikasi kimia permukaan. Kondisi ini diduga berkaitan dengan energi hidrasi  $\text{Cd}^{2+}$  yang lebih tinggi serta interaksi permukaan yang relatif lemah dibandingkan  $\text{Cu}^{2+}$  dan  $\text{Pb}^{2+}$ , sebagaimana dilaporkan pada studi adsorpsi logam berat oleh material berbasis aluminosilikat (X. Chen et al., 2021).

Untuk membandingkan pengaruh jenis aktivator, kecenderungan kinerja adsorpsi akibat aktivasi basa selanjutnya disajikan dalam bentuk grafik pada Gambar 4.



Gambar 4. Pengaruh variasi konsentrasi aktivasi basa terhadap efisiensi penghilangan ion logam oleh *fly ash* T500

Berdasarkan kecenderungan pada Gambar 4, aktivasi basa tidak menunjukkan peningkatan kinerja adsorpsi yang konsisten terhadap ketiga ion logam. Efisiensi penghilangan ion  $\text{Cu}^{2+}$  dan  $\text{Pb}^{2+}$  cenderung stagnan atau menurun seiring dengan peningkatan konsentrasi basa. Penurunan kinerja ini diduga berkaitan dengan pelarutan sebagian fase silikat dan aluminosilikat serta pembentukan lapisan permukaan yang menghambat akses ion logam ke situs adsorpsi aktif, sebagaimana juga dilaporkan pada studi modifikasi basa *fly ash* dan material berbasis aluminosilikat (Yang et al., 2023; Zhao et al., 2023). Selain itu, peningkatan konsentrasi NaOH berpotensi meninggalkan residu ion  $\text{Na}^+$  pada permukaan material yang dapat memengaruhi distribusi muatan permukaan adsorben. Keberadaan ion  $\text{Na}^+$  dapat menyebabkan kompetisi dengan ion logam divalen dalam mengakses situs aktif serta mengubah interaksi elektrostatik antara adsorben dan adsorbat. Kondisi ini berpotensi menurunkan efisiensi adsorpsi pada konsentrasi basa yang lebih tinggi, sebagaimana dilaporkan pada studi modifikasi basa material aluminosilikat yang menunjukkan bahwa akumulasi

kation alkali dapat mengurangi ketersediaan situs aktif dan menghambat proses pertukaran ion (Yang et al., 2023).

Untuk ion  $\text{Cd}^{2+}$ , aktivasi basa juga tidak memberikan peningkatan kinerja adsorpsi yang berarti. Efisiensi penghilangan  $\text{Cd}^{2+}$  tetap rendah pada seluruh variasi konsentrasi basa, yang menunjukkan bahwa aktivasi basa tidak efektif dalam meningkatkan afinitas *fly ash* terhadap ion  $\text{Cd}^{2+}$  pada kondisi pengujian yang digunakan (X. Chen et al., 2021).

### 3.4 Keterkaitan Karakteristik Permukaan dan Mekanisme Adsorpsi

Perbedaan kinerja adsorpsi *fly ash* akibat perlakuan termal dan aktivasi kimia yang telah dibahas sebelumnya menunjukkan bahwa perubahan sifat permukaan material memegang peranan penting dalam mekanisme adsorpsi ion logam. Hasil karakterisasi mendukung temuan ini, di mana penurunan nilai *Loss on Ignition* (LOI) akibat perlakuan termal mengindikasikan berkurangnya fraksi karbon tak terbakar dan meningkatnya keterpaparan fase mineral anorganik yang berperan sebagai situs aktif adsorpsi. Kondisi ini menjelaskan peningkatan kinerja adsorpsi pada suhu perlakuan tertentu, serta penurunan kinerja pada perlakuan termal berlebih akibat degradasi struktur permukaan.

Selain itu, perubahan nilai *point of zero charge* ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ ) setelah perlakuan termal dan aktivasi kimia menunjukkan terjadinya modifikasi muatan permukaan *fly ash*. Penurunan  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  setelah aktivasi asam mengindikasikan meningkatnya proporsi gugus bermuatan negatif, yang mendukung interaksi elektrostatik dan pembentukan ikatan *inner-sphere*, khususnya dengan ion  $\text{Pb}^{2+}$ , sebagaimana tercermin pada peningkatan selektif adsorpsi  $\text{Pb}^{2+}$ . Sementara itu, penurunan daya adsorpsi *methylene blue* pada suhu tinggi menunjukkan berkurangnya pori mikro akibat kolaps struktur, yang menjelaskan keterbatasan peningkatan kinerja adsorpsi pada kondisi perlakuan termal dan aktivasi kimia tertentu. Dengan demikian, hasil karakterisasi memberikan dasar yang konsisten untuk menjelaskan mekanisme interaksi kimia antara *fly ash* dan ion logam berat yang diamati pada pengujian adsorpsi.

Penelitian ini memiliki keterbatasan pada aspek karakterisasi struktur material, karena tidak dilakukan analisis morfologi dan struktur kristalin secara langsung menggunakan teknik seperti SEM, FTIR, atau XRD. Oleh karena itu, interpretasi mekanisme adsorpsi dalam penelitian ini didasarkan pada perubahan parameter permukaan yang terukur, yaitu LOI, daya adsorpsi *methylene blue*, dan  $\text{pH}_{\text{PZC}}$ , serta didukung oleh kecenderungan data kinerja adsorpsi yang diperoleh. Meskipun pendekatan ini cukup untuk mengevaluasi pengaruh perlakuan terhadap performa adsorpsi, verifikasi langsung perubahan struktur dan morfologi material memerlukan karakterisasi lanjutan.

### 3.5 Aplikasi Fly Ash pada Air Limbah

Kinerja adsorpsi *fly ash* hasil perlakuan termal optimum (T500) selanjutnya diuji pada air lindi dan air limbah industri untuk mengevaluasi performanya pada sistem yang lebih

kompleks dibandingkan larutan sintesis. Sebelum proses adsorpsi dilakukan, karakteristik awal sampel dianalisis untuk memastikan kondisi pengujian yang terkontrol. Parameter yang dievaluasi meliputi pH awal serta konsentrasi awal ion  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ , dan  $\text{Cd}^{2+}$  pada sampel yang telah ditambahkan ion logam secara terkendali. Data karakteristik awal sampel disajikan pada Tabel 4.

Tabel 4. Karakteristik awal sampel air lindi dan limbah industri sebelum proses adsorpsi

Sampel	pH awal	Cu awal (mg/L)	Pb awal (mg/L)	Cd awal (mg/L)
Lindi	6,8	3,915	3,790	4,991
Limbah	2,5	4,801	4,994	5,168

Tabel 5. Efisiensi penghilangan ion  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ , dan  $\text{Cd}^{2+}$  pada air lindi dan air limbah yang ditambahkan ion logam secara terkendali menggunakan *fly ash* T500

ID Sampel	Dosis	Logam Cu		Logam Pb		Logam Cd	
		%Removal	$q_e$ (mg/g)	%Removal	$q_e$ (mg/g)	%Removal	$q_e$ (mg/g)
Lindi1	1g/L	98,52	3,857	92,19	3,494	69,59	3,473
Lindi3	3g/L	100,00	1,305	98,61	1,246	100,00	1,664
Lindi5	5g/L	100,00	0,783	100,00	0,758	100,00	0,998
Inlet1	1g/L	71,28	3,419	4,39	0,219	0,19	0,010
Inlet3	3g/L	100,00	1,599	44,69	0,743	59,89	1,031
Inlet5	5g/L	100,00	0,960	81,62	0,815	89,86	0,929

Berdasarkan data pada Tabel 4, *fly ash* T500 menunjukkan efisiensi penghilangan ion logam yang tinggi hingga mendekati 100% baik pada air lindi maupun air limbah yang ditambahkan ion logam secara terkendali. Kinerja adsorpsi yang tetap tinggi pada air lindi dan air limbah menunjukkan bahwa mekanisme adsorpsi *fly ash* hasil perlakuan termal tidak hanya didominasi oleh interaksi elektrostatis sederhana, tetapi juga melibatkan interaksi spesifik antara ion logam dan fase mineral yang stabil. Kondisi ini mengindikasikan bahwa hasil pengujian laboratorium masih relevan untuk merepresentasikan kecenderungan kinerja pada matriks air limbah nyata (X. Chen et al., 2021; Gutiérrez et al., 2023; Zhao et al., 2023).

Jika dibandingkan dengan hasil pengujian pada larutan sintesis, efisiensi penghilangan ion logam pada air lindi dan air limbah tidak menunjukkan penurunan yang signifikan. Hal ini menunjukkan bahwa hasil adsorpsi pada larutan sintesis bersifat konservatif dan mampu merepresentasikan kinerja *fly ash* pada kondisi yang lebih mendekati aplikasi nyata. Fenomena serupa juga dilaporkan pada penelitian adsorpsi logam berat menggunakan *fly ash* dan material berbasis mineral lainnya, di mana kinerja adsorpsi tetap tinggi meskipun diaplikasikan pada matriks air limbah yang lebih kompleks (Sardi et al., 2024).

Efisiensi penghilangan ion logam yang tetap tinggi pada air limbah menunjukkan bahwa mekanisme adsorpsi yang terjadi tidak hanya didominasi oleh interaksi elektrostatis sederhana, tetapi juga melibatkan interaksi spesifik antara ion logam dan gugus permukaan adsorben. Keberadaan fase mineral yang stabil pada *fly ash* hasil perlakuan termal diduga berperan penting dalam menjaga kinerja adsorpsi pada kondisi nyata, sejalan

Berdasarkan kondisi awal tersebut, pengujian adsorpsi dilakukan menggunakan *fly ash* T500 untuk mengevaluasi efisiensi penghilangan ion logam pada sistem yang lebih kompleks, yang mengandung berbagai ion kompetitor dan senyawa terlarut lainnya, sehingga dapat merepresentasikan kondisi aplikasi nyata. Ringkasan hasil pengujian kinerja adsorpsi tersebut disajikan pada Tabel 5.

dengan rekomendasi terkini dalam pedoman kualitas air untuk logam berat (World Health Organization, 2022).

Secara kuantitatif, kapasitas adsorpsi ( $q_e$ ) yang diperoleh pada pengujian aplikasi menunjukkan nilai dalam rentang 0,010–3,857 mg/g tergantung jenis ion dan dosis adsorben. Rentang ini menunjukkan bahwa *fly ash* hasil perlakuan termal mampu mempertahankan kapasitas adsorpsi yang kompetitif pada sistem air limbah nyata, meskipun berada dalam kondisi multikomponen yang lebih kompleks dibandingkan larutan sintesis. Stabilitas nilai  $q_e$  pada berbagai dosis menunjukkan bahwa performa material tidak hanya bergantung pada kondisi laboratorium ideal, tetapi juga tetap relevan pada matriks limbah yang mengandung ion kompetitor dan komponen terlarut lainnya.

## Kesimpulan

Penelitian ini menunjukkan bahwa perlakuan termal *fly ash* pada suhu 500 °C merupakan kondisi yang paling efektif dalam meningkatkan kinerja adsorpsi ion logam berat  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ , dan  $\text{Cd}^{2+}$ . Perlakuan termal pada suhu tersebut menghasilkan sifat permukaan yang paling mendukung proses adsorpsi dibandingkan suhu perlakuan lainnya, sehingga dipilih sebagai kondisi dasar untuk modifikasi lanjutan. Respons adsorpsi yang dihasilkan bersifat spesifik terhadap jenis ion, yang menegaskan bahwa interaksi antara *fly ash* dan ion logam tidak dikendalikan oleh satu mekanisme tunggal.

Aktivasi kimia memberikan pengaruh yang terbatas dan selektif. Aktivasi asam dengan konsentrasi 1 M terbukti meningkatkan kinerja adsorpsi terhadap ion logam yang memiliki afinitas tinggi terhadap gugus permukaan bermuatan

negatif seperti  $Pb^{2+}$ , sedangkan aktivasi basa pada kondisi penelitian ini cenderung menurunkan kinerja adsorpsi yang dibandingkan *fly ash* perlakuan termal tanpa aktivasi kimia. Hal ini menunjukkan bahwa modifikasi kimia lanjutan hanya efektif pada kondisi yang spesifik dan tidak selalu diperlukan apabila perlakuan termal telah menghasilkan karakteristik permukaan yang optimal.

Hasil pengujian pada air lindi dan air limbah yang ditambahkan ion logam secara terkendali mengonfirmasi bahwa kinerja adsorpsi *fly ash* hasil perlakuan termal pada suhu 500 °C tetap stabil pada sistem multikomponen, sehingga mendukung relevansi hasil pengujian laboratorium terhadap kondisi aplikasi nyata. Dengan demikian, penelitian ini memberikan kontribusi dalam pemanfaatan *fly ash* sebagai adsorben alternatif berbasis limbah padat untuk pengolahan air limbah tercemar logam berat. Penelitian lanjutan masih diperlukan untuk mengevaluasi pengaruh kondisi operasi lainnya serta untuk mengkaji kinerja adsorben pada penggunaan berulang.

Keterbatasan penelitian ini terletak pada belum dilakukannya karakterisasi struktur secara langsung untuk memverifikasi perubahan morfologi dan fase kristalin akibat perlakuan termal dan aktivasi kimia. Oleh karena itu, penelitian lanjutan dengan pendekatan karakterisasi yang lebih komprehensif diperlukan untuk memperkuat interpretasi mekanisme adsorpsi secara langsung.

### Ucapan Terima Kasih

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Balai Besar Standardisasi dan Pelayanan Jasa Industri Hasil Perkebunan, Mineral, Logam, dan Maritim atas penyediaan fasilitas penelitian yang mendukung pelaksanaan penelitian ini. Penulis juga menyampaikan apresiasi kepada dosen pembimbing atas bimbingan, arahan, dan dukungan yang diberikan selama proses penelitian serta penyusunan naskah. Selain itu, penulis mengucapkan terima kasih kepada keluarga dan teman-teman yang telah memberikan dukungan selama pelaksanaan penelitian ini.

### Konflik Kepentingan

Penulis menyatakan bahwa tidak ada konflik kepentingan yang terkait dengan penelitian ini.

### Kontribusi Penulis

Mulki Malik : Penulisan-persiapan draf asli. A. Sry Iryani : Menulis-meninjau dan mengedit, penulis koresponden.

### Daftar Pustaka

Ajorloo, M., Ghodrat, M., Scott, J., & Strezov, V. (2022). Heavy metals removal/stabilization from municipal solid waste incineration fly ash: a review and recent trends. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 24(5), 1693–1717. <https://doi.org/10.1007/s10163-022-01459-w>

Chen, P., Wu, J., Li, L., Yang, Y., & Cao, J. (2023). Modified fly ash as an effect adsorbent for simultaneous removal of heavy metal cations and anions in wastewater. *Applied*

*Surface Science*, 624, 157165. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2023.157165>

- Chen, X., Zhang, G., Li, J., & Ji, P. (2021). Possibility of Removing Pb and Cd from Polluted Water by Modified Fly Ash. *Adsorption Science and Technology*, 2021. <https://doi.org/10.1155/2021/1336638>
- Gutiérrez, M., Verlicchi, P., & Mutavdžić Pavlović, D. (2023). Study of the Influence of the Wastewater Matrix in the Adsorption of Three Pharmaceuticals by Powdered Activated Carbon. *Molecules*, 28(5). <https://doi.org/10.3390/molecules28052098>
- Jadaa, W. (2024). Wastewater Treatment Utilizing Industrial Waste Fly Ash as a Low-Cost Adsorbent for Heavy Metal Removal: Literature Review. *Clean Technologies*, 6(1), 221–279. <https://doi.org/10.3390/cleantechnol6010013>
- Luo, Y., Wu, Y., Ma, S., Zheng, S., Zhang, Y., & Chu, P. K. (2021). Utilization of coal fly ash in China: a mini-review on challenges and future directions. *Environmental Science and Pollution Research*, 28(15), 18727–18740. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-08864-4>
- Sardi, B., Afrilya, A. P., Andriani, S. M., Novika, T., Azzahra, F., & Hidayat, W. (2024). Pemanfaatan Limbah Karbon-Aktif Melalui Reaktivitas Termal Sebagai Adsorben Ion Kadmium pada Lindi TPA. *KOVALEN: Jurnal Riset Kimia*, 10(2), 167–174. <https://doi.org/10.22487/kovalen.2024.v10.i2.17169>
- Vukčević, M., Trajković, D., Maletić, M., Mirković, M., Perić Grujić, A., & Živojinović, D. (2024). Modified Fly Ash as an Adsorbent for the Removal of Pharmaceutical Residues from Water. *Separations*, 11(12), 337. <https://doi.org/10.3390/separations11120337>
- World Health Organization. (2022). *Fourth edition incorporating the first and second addenda Guidelines for drinking-water quality*. <https://iris.who.int/server/api/core/bitstreams/69c17e4d-ee26-425b-9d34-33799377e886/content>
- Yang, Y., Wang, L., Zhao, H., Yan, F., Li, S., Guo, B., Luo, C., Huang, X., & Ji, P. (2023). Utilization of KOH-modified fly ash for elimination from aqueous solutions of potentially toxic metal ions. *Environmental Research*, 223, 115396. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.115396>
- Zhang, Z., Cai, W., Hu, Y., Yang, K., Zheng, Y., Fang, C., Ma, C., & Tan, Y. (2022a). Ecological Risk Assessment and Influencing Factors of Heavy-Metal Leaching From Coal-Based Solid Waste Fly Ash. *Frontiers in Chemistry*, 10. <https://doi.org/10.3389/fchem.2022.932133>
- Zhao, Y., Luan, H., Yang, B., Li, Z., Song, M., Li, B., & Tang, X. (2023). Adsorption of Pb, Cu and Cd from Water on Coal Fly Ash-Red Mud Modified Composite Material: Characterization and Mechanism. *Water*, 15(4), 767. <https://doi.org/10.3390/w15040767>