

Hidrogel Superabsorben Berbasis Natrium Alginat-Bentonit sebagai Pelapis Pupuk Lepas Lambat

Sintia Lestari, Lela Mukmilah Yuningsih, dan Salih Muharam*

Program Studi Kimia, Fakultas Sains dan Teknologi, Universitas Muhammadiyah Sukabumi, Jawa Barat, Indonesia

Corresponding Author:
Salih Muharam
salih002@ummi.ac.id

Received: September 2021
Accepted: January 2022
Published: March 2022

©Salih Muharam et al. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original author and source are credited.

Abstract

The application of slow-release fertilizer in agriculture is currently very necessary because of its performance that can control the release of fertilizer. However, the case of excessive use of urea on agricultural land has the potential to cause water pollution because the process of nitrification produces nitrite ions that are toxic and eutrophication of water and prevents harmful N_2O gas emissions. This research has been done making urea slow-release fertilizer in the form of superabsorbent hydrogel with crosslink method and bentonite coating technique by sodium alginate. The hydrogels formed characterized its structure and morphology with FTIR and SEM-EDS, as well as swelling tests to see its ability to store water. Furthermore, to test the performance of hydrogel as a slow-release fertilizer is carried out urea release test at various pH and times. The results showed that urea fertilizer has filled the structure and surface of hydrogel with a swelling ratio of 2.894,30% (BAC1) and 3.428,52% (BAC2). The addition of $CaCl_2$ crosslinking agent provides increased gelation power, swelling, and adsorption capacity against urea in addition to the urea release process is not affected by pH.

Keywords: *alginate; bentonite; urea; superabsorbent hydrogel; slow-release fertilizer*

Pendahuluan

Hidrogel superabsorben merupakan polimer hidrofilik, linear atau bercabang tiga dimensi yang bertaut silang dan dapat menyerap sejumlah air berkali lipat bobotnya^{[1],[2]}. Karena sifat hidrofilik yang sangat baik, rasio pembengkakan yang tinggi^[3], dan ramah lingkungan, mendorong pemanfaatannya di bidang pertanian. Salah satunya sebagai material pelepas pupuk lambat atau *slow-release fertilizer* (SRF)^[4]. Menurut Trenkel *et al*^[5] keuntungan SRF adalah mampu menyediakan

pupuk dalam tanah yang lebih lama dibandingkan dengan pupuk konvensional (tanpa *host*). SRF dapat menjadi solusi masalah pupuk yang hilang akibat terlarut dan terbawa air hujan serta akibat penguapan^{[6],[7],[8]}. Selain itu, para petani pun dapat mengurangi biaya produksi dalam penggunaan pupuk dan mengurangi pencemaran air.

Prinsip SRF adalah menghambat dan mengontrol pelepasan pupuk menggunakan penghalang fisik dan kimia^[5]. Pupuk di simpan di dalam struktur pori SRF dalam bentuk ion

(terlarut dalam sejumlah kecil air) dan diikat melalui ikatan hidrogen atau interaksi elektronik. Material yang dapat digunakan sebagai SRF adalah polimer organik, senyawa anorganik tidak larut air, dan *water soluble fertilizers*. Hidrogel termasuk *water soluble fertilizers* dengan matriks pupuk berupa penghalang fisik sehingga mampu mengontrol pelepasan pupuk dan selain itu metode ini termasuk teknologi ramah lingkungan^[9].

Berdasarkan penelitian^[10] hidrogel superabsorben dapat dibuat dari natrium alginat (Na-alg) karena mampu membentuk tautan silang ionik dengan mudah ketika ditambahkan kation divalen dalam larutannya^{[11],[12]}. Namun Na-alg memiliki matriks yang cenderung lemah dan rapuh sehingga diperlukan bahan penguat seperti bentonit^[13] untuk menghasilkan karakter *water soluble fertilizer* yang mampu mengendalikan pelepasan pupuk didalamnya. Bentonit adalah sejenis batuan sedimen yang kaya akan smectite/montmorillonit, yang memiliki beberapa sifat yang sangat baik seperti penyerapan air yang baik, pembengkakan, dan memiliki struktur kristalnya yang unik^{[8],[14]}. Struktur kristal bentonit terdiri dari 2 lapisan silika tetrahedral mengapit satu lapisan alumina oktahedral yang saling berikatan secara lemah dan memungkinkan terjadinya interkalasi air pada lapisan interlayer sehingga terjadinya *swelling*^[15]. Bentonit juga memiliki kinerja yang baik dalam menyerap kontaminan kationik melalui pertukaran kation^{[15],[16]}. Penambahan bentonit meningkatkan konten padat dan memecahkan kelemahan (misalnya, porositas rendah) dari manik-manik alginat tunggal. Ini juga meningkatkan kekuatan mekanis karena bentonit meningkatkan viskositas dan meningkatkan stabilitas. Selain itu juga komposit Na-alg dan bentonit juga terbukti telah menunjukkan keefektifannya untuk pelepasan material (dalam hal ini pupuk) yang dimuat secara berkelanjutan dalam jangka waktu yang lama^[17].

Pupuk yang paling banyak digunakan di sektor pertanian adalah urea, hal ini dikarenakan

tingginya kandungan nitrogen (46%N) serta mudah aplikasinya. Akan tetapi pemakaian yang berlebihan telah menyebabkan permasalahan lingkungan diantaranya: pencemaran udara karena emisi gas karbon dioksida sebagai produk reaksi amonifikasi dan gas amonia hasil reaksi biokimia amonium oleh enzim urease serta pencemaran air akibat pembentukan ion nitrit yang bersifat racun sebagai produk reaksi nitrifikasi ammonium^[9].

Pada penelitian ini telah dilakukan pembuatan hidrogel superabsorben berbasis *water soluble fertilizer* dari bentonit yang dilapis oleh Na-alg sebagai pelepas lambat urea. Kemudian pupuk urea di simpan dalam matriks pori bentonit yang terdispersi ketika hidrogel mengikat sejumlah air (*swelling*). Kemampuan hidrogel menahan air sebanding dengan kemampuan menahan pupuk urea. Sehingga pelepasan pupuk urea menjadi terkendali dan dipengaruhi oleh kondisi fisika dan kimia di sekitar hidrogel (pH, suhu, tekanan osmosis, dan gradien konsentrasi).

Metodologi Penelitian

Bahan kimia

Bahan-bahan yang digunakan pada penelitian ini yaitu natrium alginat (100%, Kimica), bentonit (99%, QF), kalsium klorida (CaCl_2) (98%, Merck), epiklorohidrin (99%, Merck), urea ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) (99.5%, Merck), kertas saring (No. 42, Whatman), HCl (37%, Merck), NaOH (99%, Merck), dan aquadest (Brataco).

Peralatan

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah SEM JEOL JSM-6510, FTIR Shimadzu - Prestige 21, dan spektrofotometer HACH DR-2000.

Prosedur penelitian

Sintesis hidrogel superabsorben berbasis natrium alginat-bentonit

Hidrogel dibuat dengan mencampurkan (1:1) bentonit dan larutan Na-alginat. Campuran diaduk selama 3 jam pada suhu 50°C.

Setelah homogen, ditambahkan CaCl_2 1% (w/v) (BAC1) dan epiklorohidrin 10% (BAC2)^[18], gel yang terbentuk kemudian dicuci dengan aquadest dan dikeringkan selama 24 jam pada suhu 70°C ^[19] selanjutnya dikarakterisasi dengan FTIR.

Pengukuran rasio pembengkakan

Hidrogel BAC1 dan BAC2 kering (bobotnya sudah diketahui) direndam dalam aquadest selama 24 jam pada suhu kamar. Selanjutnya hidrogel disaring dan ditimbang. Rasio pembengkakan dihitung dengan persamaan:^[20]

$$\% \text{ Swelling} = \frac{M_t - M_o}{M_o} \times 100 \quad (1)$$

M_t dan M_o masing-masing adalah berat hidrogel *swelling* dan hidrogel kering.

Pembuatan pupuk pelepas lambat urea

BAC1 dan BAC2 direndam dalam larutan urea 100 mg/L pada suhu kamar selama 24 jam. Selanjutnya, hidrogel dikeringkan dalam oven pada suhu 50°C kemudian dikarakterisasi dengan SEM dan FTIR^[21], sedangkan kadar urea dalam filtrat diukur dengan metode

spektrofotometer UV-Vis^[22]. Urea yang tersimpan atau teradsorpsi dihitung dari selisih konsentrasi urea awal dan urea dalam filtrat.

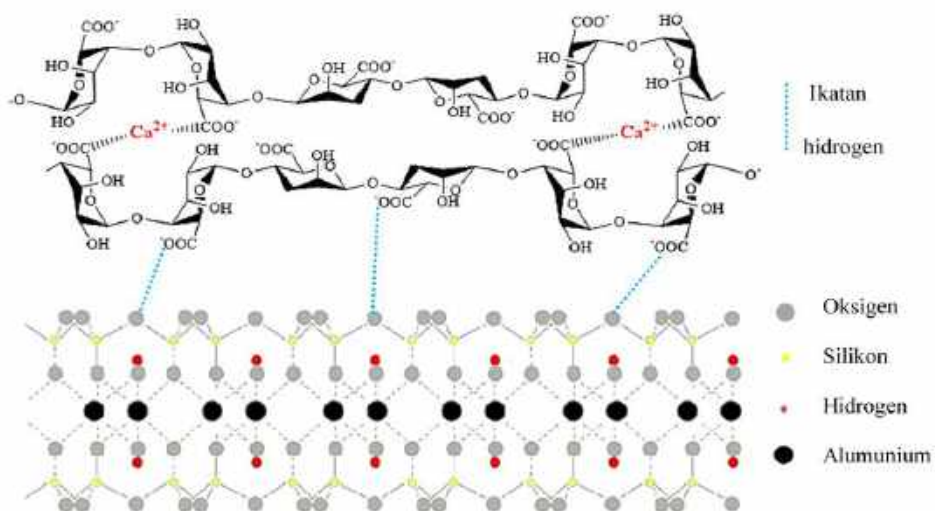
Pengukuran pelepasan urea dari BAC1 dan BAC2

Masing-masing hidrogel BAC1 dan BAC2 direndam dalam 250 mL aquadest, kemudian diaduk selama pelepasan urea dari hidrogel yang di monitoring pada rentang waktu 15-180 menit dengan metode spektrofotometri^{[22],[23]}. Selanjutnya dengan teknik yang sama pelepasan urea pada kedua hidrogel di monitoring juga pada rentang pH 5-9.

Hasil dan Diskusi

Sintesis hidrogel superabsorben berbasis natrium alginat-bentonit

Gambar 1 menunjukkan ilustrasi struktur hidrogel superabsorben Na-alg-bentonit (BAC1). Menurut Costa *et al*^[24] penambahan agen *crosslink* CaCl_2 dengan metode *dropping* dapat membentuk gel Na-alg yang stabil dan bioadhesif. Hal ini dikarenakan telah terjadi proses gelasi yang membentuk ikatan *egg box* antara ion divalent Ca^{2+} dan ion COO^- pada blok G rantai polimer Na-alg.



Gambar 1. Ilustrasi struktur pembentukan hidrogel superabsorben Na-alg dan bentonit (BAC1).

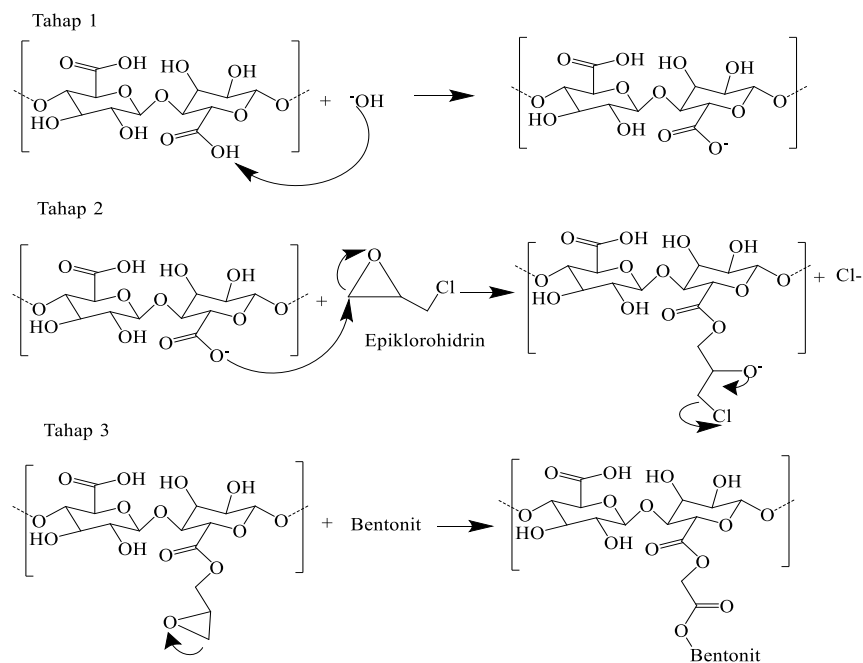
Pada sampel BAC2 telah terjadi interaksi ikatan hidrogen antara gugus silanol (Si-OH) bentonit dengan gugus karboksilat Na-alg. Penambahan agen penaut silang epiklorohidrin (ECH) pada BAC2 berfungsi untuk meningkatkan stabilitas adsorben antara alginat dan bentonit, serta untuk meningkatkan kemampuan *swelling*-nya. Pada tahap ini agen penaut silang ECH mengalami esterifikasi diantara gugus hidroksil pada rantai bentonit dan gugus COO⁻ pada rantai alginat (Gambar 2). Pembentukan struktur hidrogel seperti disajikan oleh gambar 1 dan 2 teridentifikasi oleh FTIR dan SEM (Gambar 3 dan 4).

Gambar 3a menunjukkan karakteristik spektra bentonit pada bilangan gelombang 3448,72 cm⁻¹ untuk gugus -OH regang^{[25],[26]}, 3630,03 cm⁻¹ untuk regang Al-OH, dan 1040-1100 cm⁻¹ untuk gugus silanol (Si-O)^[27]. Pelapisan bentonit oleh Na-alg (Gambar 3b, 3c, 3d, dan 3e) telah teridentifikasi dengan munculnya spektra baru pada bilangan gelombang yaitu 2933,73 dan 2926,01 cm⁻¹ yang karakteristik untuk -CH alifatik, 1624,06 dan 1627,92 cm⁻¹ yang karakteristik untuk ion karboksilat^[28], dan spektra lebar pada daerah 3500 cm⁻¹ yang

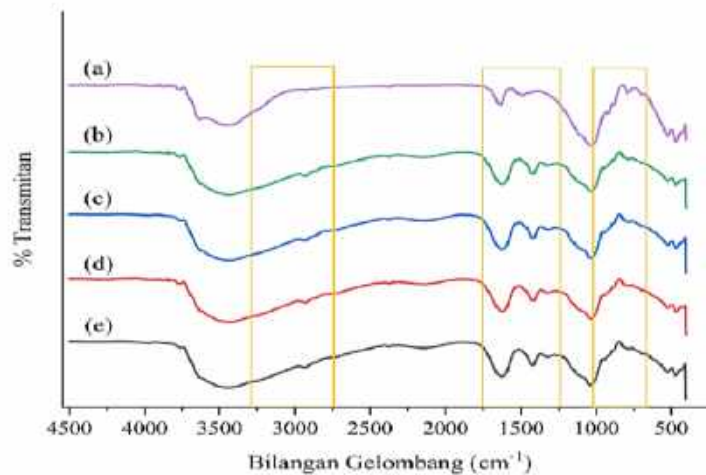
merupakan karakteristik gugus regang -OH (terbentuk ikatan hidrogen).

Selanjutnya penambahan urea terhadap hidrogel juga telah terkonfirmasi oleh spektra FTIR (Gambar 3d dan 3e). Spektra baru muncul pada bilangan gelombang 690,52 cm⁻¹ yang menunjukkan N-H dan 1425,40 cm⁻¹ serta 1423,47 - 1325,10 cm⁻¹ menunjukkan adanya ion NH₄⁺. Spektra FTIR utama bentonit setelah dilapis oleh Na-alg tidak terlihat muncul kembali, hal ini telah mengkonfirmasi bahwa bentonit telah terlapisi oleh Na-alg.

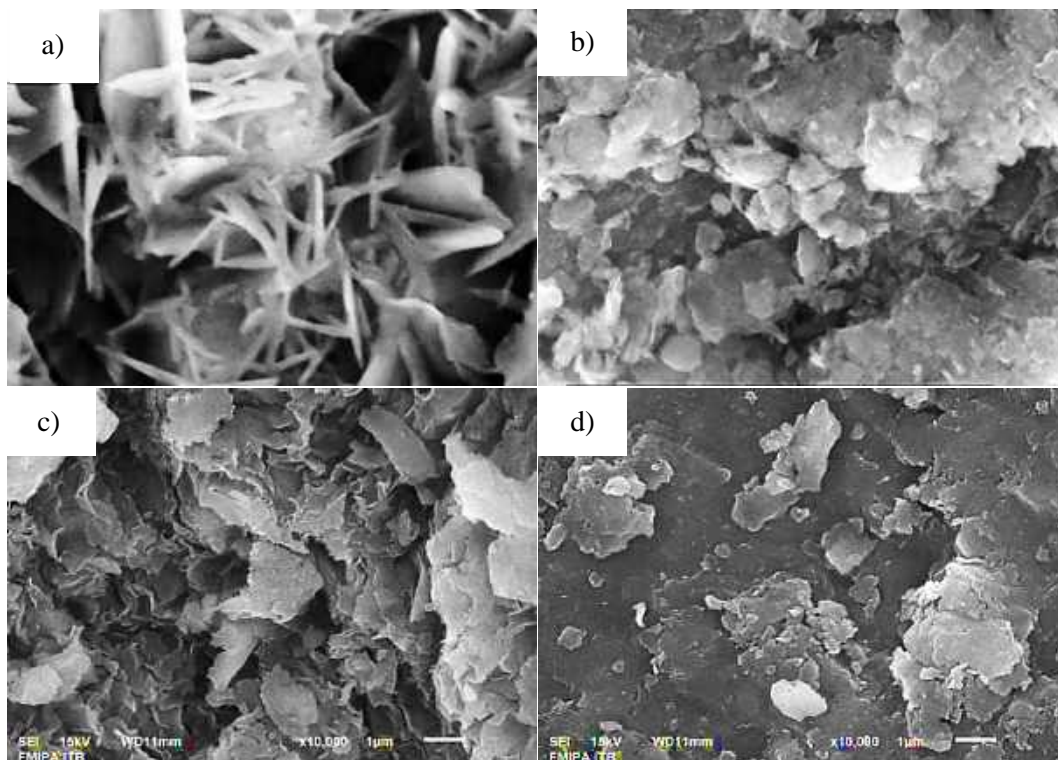
Gambar SEM dibawah ini telah melengkapi dan memperkuat bahwa bentonit sudah tersalut/terlapisi oleh Na-alg. Bentonit yang telah tersalut/terlapisi oleh Na-alg yang telah tertaut silang memiliki morfologi seperti flek yang lebih rapat dan berlapis/bertumpuk membentuk saluran atau rongga yang tidak sperik dibandingkan Na-alginat tanpa tautan silang (Gambar 4c) dan penambahan agen penaut silang ECH telah menyebabkan morfologi hidrogel lebih rata dan memperlihatkan adanya struktur pori yang sperik dan sedikit lebih homogen (Gambar 4d).



Gambar 2. Mekanisme reaksi BAC2.



Gambar 3. Spektrum FTIR (a) bentonit; (b) BAC1; (c) BAC2; (d) BAC1+U; (e) BAC2+U.



Gambar 4. Mikrograf SEM a) natrium alginat^[29]; b) bentonit^[30]; c) BAC1-U; d) BAC2-U.

Pengukuran rasio *swelling* hidrogel

Rasio *swelling* hidrogel ditunjukkan pada Tabel 1. Rasio *swelling* BAC2 lebih tinggi dari pada BAC1. Jaringan *egg box* yang terbentuk

memungkinkan molekul air masuk ke dalamnya serta penambahan agen penaut silang ECH juga menyebabkan meningkatnya porositas hidrogel sehingga hidrogel lebih banyak menyimpan air.

Pengukuran kemampuan hidrogel menyimpan pupuk urea

Tabel 2 menunjukkan BAC2 memiliki daya simpan pupuk urea lebih tinggi dibandingkan BAC1. Karakter ini berhubungan dengan rasio *swelling* BAC2 yang lebih besar dibandingkan BAC1^[21]. Hal ini juga didukung karena dalam hidrogel terdapat gugus $-\text{COO}^-$ yang dapat mengikat kation NH_4^+ ^[31]. Pembengkakan dan daya serap hidrogel juga diatur oleh adanya tolakan elektrostatik dari ion-ion dalam

jaringan polimer, semakin banyak gugus hidrofilik maka semakin tinggi kapasitas pembengkakan dan daya serapnya^[32].

Uji pelepasan urea dari hidrogel

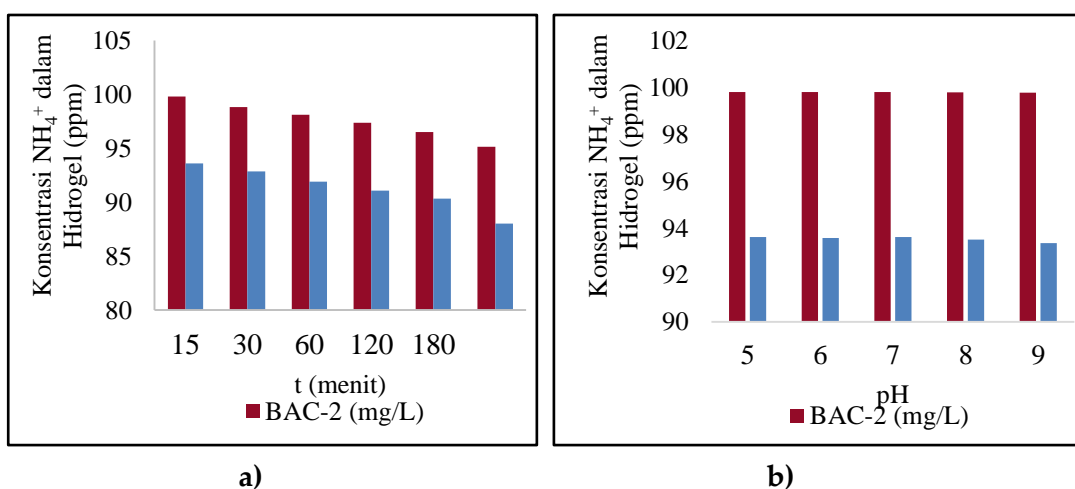
Pelepasan urea dari hidrogel menurun teratur setiap waktu (Gambar 5a) dan total urea dalam hidrogel sampai dengan waktu perendaman dalam air 180 menit menunjukkan masih tinggi sekitar 95% atau hanya 4,67% urea terlepas dari hidrogel.

Tabel 1. Rasio *swelling* BAC1 dan BAC2

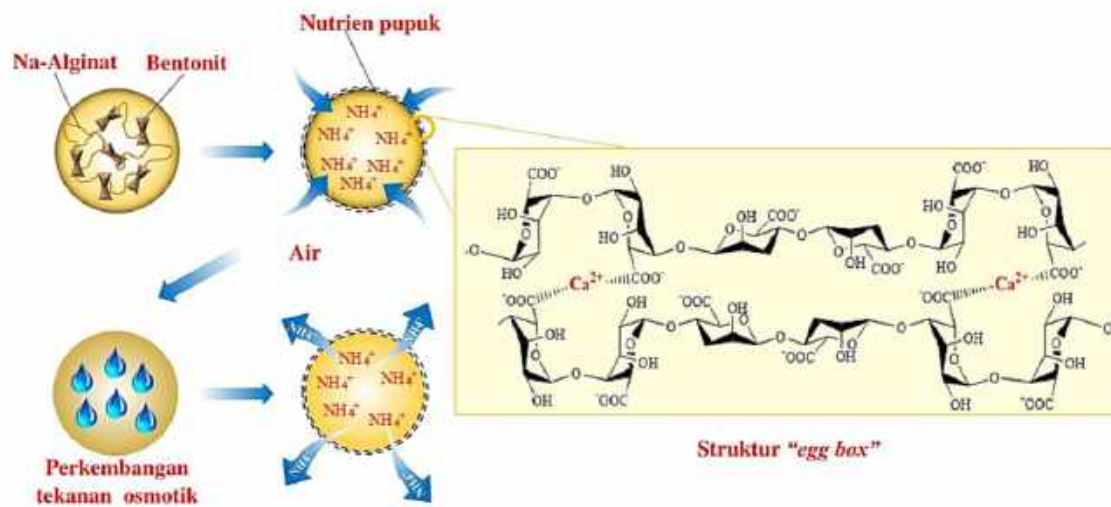
Kode sampel	Alginat:bentonit (%)	ECH (%)	Ms (g)	Ma (g)	% <i>Swelling</i>
BAC1	5:5	-	0,5075	15,1961	2.894,30
BAC2	5:5	10	0,4930	17,3956	3.428,52

Tabel 2. Konsentrasi urea dalam hidrogel

Kode sampel	Konsentrasi urea total (mg/L)	Konsentrasi urea terabsorpsi (mg/L)	Konsentrasi urea filtrat (mg/L)
BAC -1	100	93,61	6,39
BAC -2	100	99,80	0,20



Gambar 5. Profil pelepasan urea oleh hidrogel a) selang waktu 15-180 menit dan b) pH 5-9.



Gambar 6. Ilustrasi mekanisme pelepasan pupuk urea dari hidrogel.

Ini telah membuktikan bahwa hidrogel berperan sebagai pelepas pupuk terkendali, hidrogel mampu menahan sejumlah besar pupuk. BAC2 menunjukkan kinerja menahan pupuk yang lebih baik, dikarenakan adanya pengaruh tautan silang epiklorohidrin yang berperan sebagai penghalang fisik agar pupuk tidak serta merta terlepas dari hidrogel ketika berinteraksi dengan air.

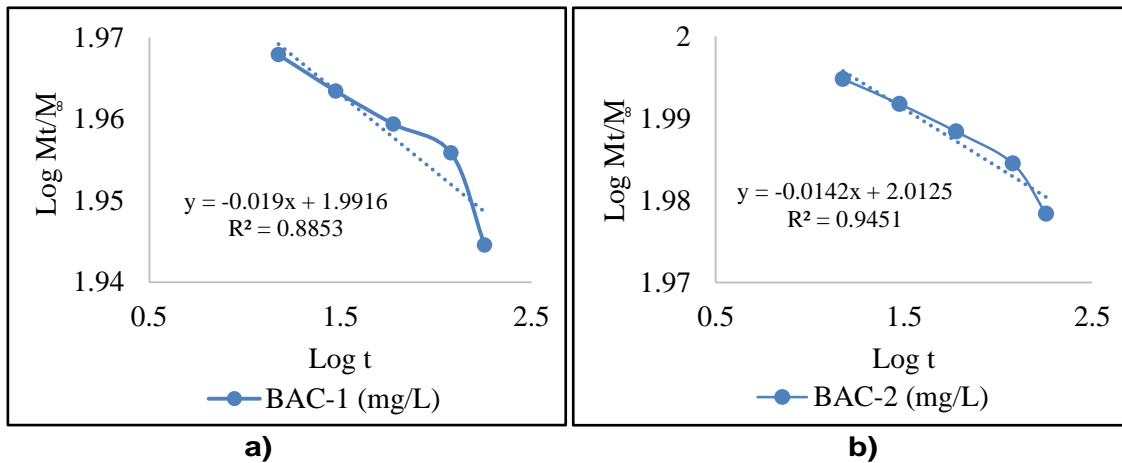
Selanjutnya pada Gambar 5b pH (asam-basa) tidak signifikan mempengaruhi pelepasan urea dari hidrogel. Pada kedua hidrogel, pelepasan urea sangat rendah sekali. Protonasi gugus COO⁻ (suasana asam) menyebabkan tolakan elektrostatis terhadap kation amonium untuk tetap berada dalam saluran atau rongga bentonit. Selain itu menurut Shah *et al*^[31] dan Muharam *et al*^[23] apabila konsentrasi kation (H⁺) pada matriks meningkat, akan meningkatkan tekanan osmotik dan menyebabkan penyusutan di dalam sistem hidogel, akibatnya daya serap air menurun, urea akan tertahan dalam matriks hidrogel. Begitupun pada pH basa, pelepasan urea oleh hidrogel sedikit meningkat dikarenakan ada kenaikan muatan negatif dalam air (basa), tapi tidak cukup kuat mengeluarkan urea dari matriks hidrogel dikarenakan ada interaksi

elektrostatik amonium dengan ion karboksilat dalam hidrogel. Dengan demikian kedua hidrogel telah menunjukkan kinerjanya sebagai pupuk pelepas lambat baik pada suasana asam maupun basa.

Gambar 6 diatas merupakan ilustrasi mekanisme proses pelepasan pupuk dari hidrogel. Menurut Wang *et al*^[33], ketika hidrogel mencapai keseimbangan pembengkakan, jumlah pelepasan maksimum akan dicapai. Setelah air masuk ke dalam hidrogel, pupuk di dalam inti dilarutkan dan kemudian dilepaskan ke dalam air. Mekanisme pelepasan urea dari hidrogel, dihitung menggunakan persamaan *Korsmeyer-Peppas* berikut^{[23],[34]}

$$M_t/M_{\infty} = Kt^{-n} \tag{2}$$

M_t/M_{∞} merupakan fraksi urea yang dilepaskan pada waktu t. Di mana M_t adalah jumlah urea yang dilepaskan pada waktu t, sedangkan M_{∞} adalah jumlah total urea awal yang ada dalam matriks, K Menunjukkan konstanta yang berkaitan dengan karakteristik sistem pengiriman pupuk.



Gambar 7. Indeks n untuk a) BAC1 dan b) BAC2.

Indeks n menentukan mekanisme pelepasan. Ketika $n < 0,5$ menunjukkan pelepasan pupuk didominasi oleh difusi *Fickian*, ketika $0,5 < n < 1$ adalah difusi *non-Fickian* (abnormal), dan $n=1$ adalah pelepasan orde-nol kontinu. Indeks n dapat ditentukan dengan memplot $\log M_t/M_\infty$ terhadap $\log Kt^n$, kurva indeks n BAC1 dan BAC2, n dihitung dari kemiringan garis:

$$\log (M_t/M_\infty) = n \log(t) + \log(K) \quad (3)$$

Gambar 7 menunjukkan bahwa nilai n untuk BAC1 adalah -0,019 dan BAC2 adalah -0,0142. Kedua hidrogel menunjukkan bahwa proses pelepasan pupuk secara difusi *fickian* ($n < 0,5$) atau normal. Selain itu untuk menunjukkan konstanta laju pelepasan urea diperoleh dari nilai k masing-masing sebesar 98,081 dan 102,92 untuk BAC1 dan BAC2. Hasil dari persamaan diperoleh bahwa 90 % urea dapat dilepaskan dalam jangka waktu 6.6108×10^{104} menit untuk produk BAC1 dan $5,623 \times 10^{143}$ menit untuk BAC2.

Kesimpulan

Hasil penelitian menunjukkan hidrogel superabsorben berbasis natrium alginat-bentonit sebagai pelapis pupuk lepas lambat (*Slow release fertilizer*) telah berhasil disintesis

dengan penambahan agen *crosslink* CaCl_2 dan epiklorohidrin. Kinerja pelepasan pupuk pada BAC2 menunjukkan hasil yang lebih baik dibandingkan BAC1 dengan persentase rasio pembengkakan sebesar 3,428, 52% dan pelepasan lambat urea sebesar 4,67%. Pelepasan ini tidak dipengaruhi oleh perubahan asam atau basa, sehingga kedua hidrogel ini berpotensi diaplikasikan di beragam karakter air. Selain itu pengamatan pada SEM menunjukkan bahwa penambahan agen *crosslink* mempengaruhi morfologi dan struktur hidrogel, sedangkan pada analisis FTIR telah terkonfirmasi bahwa karakteristik urea hadir dalam produk.

Ucapan Terima Kasih

Terima kasih kami ucapkan kepada Direktorat Pembelajaran dan Mahasiswa, Direktorat Jenderal Pendidikan Tinggi Kementerian Pendidikan dan Kebudayaan yang telah membantu mendanai penelitian kami melalui Program Kreativitas Mahasiswa (PKM) tahun 2020; Laboratorium Kimia Fisik Institut Teknologi Bandung (ITB) dan Laboratorium Balai Besar Perikanan Budidaya Air Tawar (BBPBAT) Kota Sukabumi sebagai penyedia layanan pengujian sampel selama penelitian; serta semua pihak yang tidak dapat disebutkan satu persatu.

Daftar Pustaka

1. Chang, C., Duan, B., Cai, J. & Zhang, L., Superabsorbent hydrogels based on cellulose for smart swelling and controllable delivery. *Eur. Polym. J.*, **46(1)**: 92–100 (2010).
2. Zohuriaan-Mehr, M. J. & Kabiri, K., Superabsorbent polymer materials: A review. *Iran. Polym. J.*, **17(6)**: 451–477 (2008).
3. El Salmawi, K. M. & Ibrahim, S. M., Characterization of superabsorbent carboxymethylcellulose/clay hydrogel prepared by electron beam irradiation. *Macromol. Res.*, **19(10)**: 1029–1034 (2011).
4. Talaat, H. A., Sorour, M. H., Abounour, A., Shaalan, H. F., Ahmed, E. M., Awad, A. M. & Ahmed, M. ., Development of a multi-component fertilizing hydrogel with relevant techno-economic indicators. *Am. J. Agric. Environ. Sci.*, **3(5)**: 764–770 (2008).
5. Trenkel, M. E., *Slow-and controlled-release and stabilized fertilizers: an option for enhancing nutrient use efficiency in agriculture*. International Fertilizer Industry Association (IFA), (2010).
6. Tomaszewska, M. & Jarosiewicz, A., Use of polysulfone in controlled-release NPK fertilizer formulations. *J. Agric. Food Chem.*, **50(16)**: 4634–4639 (2002).
7. Jarosiewicz, A. & Tomaszewska, M., Controlled-release NPK fertilizer encapsulated by polymeric membranes. *J. Agric. Food Chem.*, **51(2)**: 413–417 (2003).
8. Wu, L., Liu, M. & Rui Liang., Preparation and properties of a double-coated slow-release NPK compound fertilizer with superabsorbent and water-retention. *Bioresour. Technol.*, **99(3)**: 547–554 (2008).
9. Azeem, B., Kushaari, K., Man, Z. B., Basit, A. & Thanh, T. H., Review on materials & methods to produce controlled release coated urea fertilizer. *J. Control. Release*, **181**: 11–21 (2014).
10. Wu, Z., Guo, L., Qin, S. & Li, C., Encapsulation of *R. planticola* Rs-2 from alginate-starch-bentonite and its controlled release and swelling behavior under simulated soil conditions. *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.*, **39(2)**: 317–327 (2012).
11. Córdoba, A. L., Deladino, L. & Martino, M., Effect of starch filler on calcium-alginate hydrogels loaded with yerba mate antioxidants. *Carbohydr. Polym.*, **95(1)**: 315–323 (2013).
12. He, Y., Wu, Z., Tu, L., Han, Y., Zhang, G. & Li, C., Encapsulation and characterization of slow-release microbial fertilizer from the composites of bentonite and alginate. *Appl. Clay Sci.*, **68–75**: 109–110 (2015).
13. Benli, B., Effect of borax addition on the structural modification of bentonite in biodegradable alginate-based biocomposites. *J. Appl. Polym. Sci.*, **128(6)**: 4172–4180 (2013).
14. Aguiar, K. L. N. P., Pereira, K. A. B., Mendes, M. S. L., Pedroni, L. G., Oliveira, P. F. & Mansur, C. R. E., Study of the modification of bentonite for the formation of nanocomposite hydrogels with potential applicability in conformance control. *J. Pet. Sci. Eng.*, **195**: 107600 (2020).
15. Adawiah, S. R., Sutarno, S. & Suyanta, S., Studi adsorpsi-desorpsi anion fosfat pada bentonit termodifikasi CTAB. *Indones. J. Chem. Res.*, **8(2)**: 125–136 (2020).
16. Huang, Z., Li, Y., Chen, W., Shi, J., Zhang, N., Wang, X., Li, Z., *et al.*, Modified bentonite adsorption of organic pollutants of dye wastewater. *Mater. Chem. Phys.*, **202**: 266–276 (2017).
17. Das, S., Pattanayak, D., Nayak, A. K., Yi, D. K., Nanda, S. S., Ansari, M. T. & Hasnain, M. S., in *Alginates in Drug Delivery*, (eds. Nayak, A. K. & Hasnain, M. S.) 187–201 Elsevier, (2020).
18. Sellaoui, L., Soetaredjo, F. E., Ismadji, S., Benguerba, Y., Dotto, G. L., Bonilla-Petriciolet, A., Rodrigues, A. E., *et al.*, Equilibrium study of single and binary adsorption of lead and mercury on bentonite-alginate composite: Experiments and application of two theoretical approaches. *J. Mol. Liq.*, **253**: 160–168 (2018).

19. Fabryanty, R., Valencia, C., Soetaredjo, F. E., Putro, J. N., Santoso, S. P., Kurniawan, A., Ju, Y. H., *et al.*, Removal of crystal violet dye by adsorption using bentonite – alginate composite. *J. Environ. Chem. Eng.*, **5(6)**: 5677–5687 (2017).
20. Shahzamani, M., Taheri, S., Roghanizad, A., Naseri, N. & Dinari, M., Preparation and characterization of hydrogel nanocomposite based on nanocellulose and acrylic acid in the presence of urea. *Int. J. Biol. Macromol.*, **147**: 187–193 (2020).
21. Yusnaidar., Wirjosentono, B., Thamrin. & Eddiyanto., Synthesized superabsorbent based on cellulose from rice straw for controlled-release of urea. *Orient. J. Chem.*, **33(4)**: 1905–1913 (2017).
22. BSN (Badan Standardisasi Nasional)., *SNI 06-2479-1991. Metode Pengujian Kadar Amonium Dalam Air Dengan Alat Spektrofotometer Secara Nessler.* Badan Standardisasi Nasional, (1991).
23. Muharam, S., Fitri, A., Yuningsih, L. M., Putri, Y. M. T. A. & Rahmawati, I., Synthesis and characterization of controlled-release urea fertilizer from superabsorbent hydrogels. *Indones. J. Chem.*, **20(3)**: 616–625 (2020).
24. Costa, M. J., Marques, A. M., Pastrana, L. M., Teixeira, J. A., Sillankorva, S. M. & Cerqueira, M. A., Physicochemical properties of alginate-based films: Effect of ionic crosslinking and mannuronic and guluronic acid ratio. *Food Hydrocoll.*, **81**: 442–448 (2018).
25. Rasheed, U., Ain, Q. U., Yaseen, M., Fan, X., Yao, X., Tong, Z. & Liu, B., Modification of bentonite with orange peels extract and its application as mycotoxins' binder in buffered solutions and simulated gastrointestinal fluids. *J. Clean. Prod.*, **267**: 122105 (2020).
26. Silverstein, R. W. & Bassler, G. C., Spectrometric identification of organic compounds. *J. Chem. Educ.*, **39(11)**: 546–553 (1962).
27. Liu, X., Luan, S. & Li, W., Utilization of waste hemicelluloses lye for superabsorbent hydrogel synthesis. *Int. J. Biol. Macromol.*, **132**: 954–962 (2019).
28. Pereira, P. H. F., Voorwald, H. C. J., Cioffi, M. O. H., Mulinari, D. R., da Luz, S. M. & da Silva, M. L. C. P., Sugarcane bagasse pulping and bleaching: Thermal and chemical characterization. *BioResources*, **6(3)**: 2471–2482 (2011).
29. Yantiana, I., Amalia, V. & Fitriyani, R., Adsorpsi ion logam timbal(II) menggunakan mikrokapsul Ca-alginat. *al-Kimiya*, **5(1)**: 17–26 (2018).
30. Hongbin, W., Guiquan, F., Haiyun, C., Jing, Z. & Min, Y., Preparation and characterization of bentonite gel. *Asian J. Chem.*, **23(10)**: 4665–4668 (2011).
31. Shah, R., Saha, N. & Saha, P., Influence of temperature, pH and simulated biological solutions on swelling and structural properties of biomaterialized (CaCO₃) PVP–CMC hydrogel. *Prog. Biomater.*, **4(2–4)**: 123–136 (2015).
32. Lateef, A., Nazir, R., Jamil, N., Alam, S., Shah, R., Khan, M. N., Saleem, M., *et al.*, Synthesis and characterization of environmental friendly corncob biochar based nano-composite – A potential slow release nano-fertilizer for sustainable agriculture. *Environ. Nanotechnology, Monit. Manag.*, **11(2)**: 100212 (2019).
33. Wang, J., Liu, S., Qin, Y., Chen, X., Xing, R., Yu, H., Li, K., *et al.*, Preparation and characterization of controlled-release fertilizers coated with marine polysaccharide derivatives. *Chinese J. Oceanol. Limnol.*, **35(5)**: 1086–1093 (2017).
34. Simoni, R. C., Lemes, G. F., Fialho, S., Gonçalves, O. H., Gozzo, A. M., Chiaradia, V., Sayer, C., *et al.*, Effect of drying method on mechanical, thermal and water absorption properties of enzymatically crosslinked gelatin hydrogels. *An. Acad. Bras. Cienc.*, **89(1)**: 745–755 (2017).