

PENGARUH IRADIASI GAMMA PADA SIFAT FISIK DAN MEKANIK FILM KITOSAN

(THE EFFECT OF GAMMA IRRADIATION ON PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF CHITOSAN FILM)

Erizal¹, Basril Abbas¹, Sudirman^{2,3}, Deswita² dan Emil Budianto³

¹) Pusat Aplikasi Teknologi Isotop dan Radiasi, BATAN
Jl. Lebak Bulus Raya No.49, Jakarta 12070

²) Pusat Teknologi Bahan Industri Nuklir, BATAN
Kawasan Puspiptek, Serpong 15314, Tangerang Selatan

³) Departemen Kimia, FMIPA-Universitas Indonesia
Kampus Baru UI, Depok

E-mail: sudirman@batan.go.id

Received 27 Januari 2012; revised : 5 Maret 2012; accepted 11 April 2012

ABSTRAK

Aplikasi radiasi gamma untuk pengembangan bahan polimer yang berasal dari produk laut, banyak dikembangkan. Pada penelitian ini, pengaruh iradiasi gamma terhadap sifat fisik dan mekanik *film* kitosan dilakukan. Sifat fisik dan mekanik *film* kitosan yang diiradiasi pada dosis 10 kGy sampai 50 kGy dengan laju dosis 7 kGy/j dibandingkan dengan *film* yang tidak diiradiasi sebagai kontrol. Karakterisasi *film* kitosan dilakukan dengan *Fourier Transform Infra Red spectroscopy (FTIR)* untuk mempelajari perubahan derajat deasetilasi (DD) kitosan. Sifat mekanik dan perubahan warna *film* kitosan diinvestigasi menggunakan *instron meter* dan *chromameter*. Hasil evaluasi menunjukkan bahwa DD, perpanjangan putus, dan tegangan putus *film* kitosan cenderung menurun dengan meningkatnya dosis iradiasi yang disertai perubahan warna. Hal ini menunjukkan bahwa iradiasi gamma dapat digunakan sebagai cara alternatif untuk mengontrol berat molekul kitosan selain dengan reaksi enzimatis.

Kata kunci : Kitosan, Radiasi gamma, Sifat fisik, Sifat mekanik

ABSTRACT

The application of gamma irradiation on the development of polymeric materials derived from marine plants is being developed. The physical-mechanical characteristics of locally produced chitosan in films form have been evaluated on the influence of gamma irradiation. Chitosan film was irradiated using γ -ray (Co-60) in the doses range from 10 kGy to 50 kGy. The physical and mechanical properties of the irradiated chitosan film were examined and compared with unirradiated chitosan film. Fourier transformed infra red spectroscopy (FTIR) analysis was used for characterization and determination of deacetylation (DD) degree of chitosan films. The characteristic physics and colour changes of chitosan film were measured by instron meter and chromameter, respectively. After evaluation, it was found that degree of deacetylation, tensile strength, and elongation at break of chitosan film tend to decrease with increased irradiation doses and followed by colour changes. Gamma irradiation can be used as a tool to control the physical-mechanical properties of chitosan instead of enzymatic reactions.

Key words : Chitosan, Gamma irradiation, Physical, Mechanical

PENDAHULUAN

Kitosan adalah salah satu polimer alam yang populer diperoleh dari hasil ekstraksi kerangka tubuh binatang berkulit keras seperti kepiting dan udang. Kitosan dengan rumus molekul poli - (β -1 - 4) - 2 amino - 2 - deoksi - D - glukopiranososa mewakili nama sebagian atau

keseluruhan kitin yang terdeasetilasi (Jones & Mawhinney 2006). Senyawa tersebut telah dibuktikan bersifat biokompatibel, *biodegradable*, dan antimikroba yang berfungsi sebagai penyembuh luka. Oleh karena itu, kitosan paling banyak dimanfaatkan di bidang farmasi antara

lain *drug delivery systems, muco-adhesive forms, rapid release forms, colonic drug delivery systems, dan gene delivery* (Minami *et al.* 1996).

Kitosan dapat digunakan untuk mengurangi *obesitas* dan *hypercholesterolaemia* yang dijual sebagai *food supplement* untuk perangkap lemak (Martibde 2007, Illum 1998, Gades 2003). Beragam perlengkapan kesehatan yang mengandung kitosan seperti *haemostatic Celox* yang digunakan untuk mengatasi perdarahan dan pembalut yang digunakan untuk mengontrol perdarahan dengan merk dagang *Hemcon dan QuickClot*, banyak diperoleh di pasaran Eropa dan Amerika (Millner *et al.* 1996). Selain itu, kitosan juga dapat digunakan sebagai *growth promoter* di bidang pertanian (El-sawy *et al.* 2010) dan membran komposit di bidang *periodontal* dan *orthopedic* (Kuo *et al.* 2009, Hu *et al.* 2004).

Kitosan diketahui sangat mudah terdegradasi dalam kondisi larutan asam encer, sedangkan pada aplikasi klinis dibutuhkan kitosan yang dapat larut pada pH netral. Oleh karena itu, modifikasi kitosan adalah sangat penting untuk meningkatkan *biodegradabilitasnya* pada cairan tubuh manusia. Salah satu cara untuk memenuhi hal tersebut adalah menurunkan berat molekulnya. Hal ini pada umumnya dilakukan dengan cara reaksi enzimatis (Ren *et al.* 2004). Namun demikian kelemahan dari reaksi enzimatis ini adalah prosesnya relatif tidak mudah dan harga enzimnya relatif mahal.

Iradiasi gamma dan elektron merupakan cara yang paling populer dimanfaatkan untuk sterilisasi di bidang kesehatan dan pengawetan makanan (Abraham *et al.* 2010, Maity *et al.* 2009, Kyriakos & Rignakos 2010, Mrad *et al.* 2010, David *et al.* 2011). Selain itu, kedua cara tersebut dapat dimanfaatkan untuk *surface coating* dan pembuatan *heat shrinkable cable* (Lucio *et al.* 2010, Mishra *et al.* 2008, Chattopadhyay *et al.* 2000). Pada saat ini kedua jenis sumber energi tersebut telah dimanfaatkan lebih jauh untuk proses ikatan silang dan degradasi monomer/polimer. Keunggulan radiasi gamma dan elektron adalah prosesnya relatif cepat, tidak ada residu yang tersisa, dan dosis iradiasi dapat diatur sesuai keperluan.

Oleh karena itu, dalam penelitian ini akan dimanfaatkan radiasi gamma untuk mendegradasi/menurunkan berat molekul kitosan dengan mempelajari sifat fisik dan mekaniknya. Dalam hal ini iradiasi kitosan akan dilakukan dalam bentuk *film* dengan menggunakan radiasi sinar gamma pada dosis 0 kGy sampai 50 kGy. *Film* kitosan hasil iradiasi dikarakterisasi menggunakan *FTIR* untuk melihat perubahan derajat deasetilasi (DD) yang dihitung berdasarkan

spektrum *FTIR*. Perubahan perpanjangan putus, tegangan putus, dan perubahan warna *film* kitosan juga dipelajari berdasarkan perubahan dosis radiasi yang diberikan.

BAHAN DAN METODE

Bahan

Kitosan yang digunakan berasal dari kulit kepiting hasil produksi PT. Biotech Surindo, Cirebon, dengan derajat deasetilasi 90%. Asam asetat glasial buatan *Merck*. Pereaksi lainnya yang dipakai kualitas pro analisis.

Metode

Pembuatan dan Iradiasi *Film* Kitosan

Pembuatan *film* kitosan dilakukan dengan membuat larutan 2% kitosan dalam asam asetat. Kemudian larutan kitosan diaduk dengan pengaduk magnet hingga homogen pada suhu kamar selama 8 jam. Pengadukan dilanjutkan kembali untuk menghilangkan busa yang terjebak dalam larutan kitosan. Selanjutnya larutan kitosan dituangkan ke dalam cetakan plastik 10 cm x 10 cm x 0,1 cm selanjutnya dikeringkan pada 40 °C hingga berat konstan. *Film* kitosan transparan yang diperoleh dari hasil pengeringan, dikemas dalam kantong plastik dan selanjutnya diiradiasi dengan sinar gamma pada dosis 10, 20, 30, 40, 50 kGy dan laju dosis 7 kGy/j dengan fasilitas iradiasi IRKA (iradiator karet), PATIR-BATAN. *Film* kitosan hasil iradiasi dikarakterisasi sifat fisik dan mekaniknya.

Spektrofotometer *FTIR* Prestige 21 model 8400 S Shimadzu digunakan untuk menganalisis perubahan struktur kimia kitosan. Pengujian tegangan putus (*tensile strength*) *film* kitosan dilakukan dengan Stereograph, Toyoseki, yang dikalibrasi menggunakan pemberat standar ukuran 1 kg. Perubahan warna *film* kitosan diukur dengan *chromameter*. Iradiasi bahan digunakan sumber iradiasi gamma dan dikalibrasi dengan *dosimeter Fricke*.

Pengukuran Spektrum *FTIR Film* Kitosan

Spektrum *FTIR film* kitosan hasil iradiasi dan kontrol diukur menggunakan *FTIR* Shimadzu Prestige-21 dengan teknik *Attenuated Total Reflectance (ATR)*. *Film* kitosan diletakkan pada wadah ATR dan diukur spektrumnya pada daerah bilangan gelombang 700 cm⁻¹ sampai 4000 cm⁻¹.

Derajat deasetilasi (DD) *film* kitosan hasil iradiasi dan kontrol dihitung berdasarkan hasil spektrum *FTIR* dengan persamaan (1) (Islam *et al.* 2011)

$$DD = 100 - [(A_{1655}/A_{3450}) \times 100/1.33] \dots\dots(1)$$

A_{1655} = Absorbansi puncak absolut gugus amida pada bilangan gelombang 1655 cm^{-1}

A_{3450} = Absorbansi puncak absolute gugus hidroksil pada bilangan gelombang 3450 cm^{-1}

Penentuan Kekuatan Tarik (Tensile Strength) dan Perpanjangan Putus (Elongation at Break) Film Kitosan

Kekuatan tarik dan perpanjangan putus merupakan parameter yang penting dari *film* kitosan, mewakili tegangan tarik maksimum selama proses perpanjangan uji putus dan persentase pertambahan panjang (elastisitas) sampel uji yang dialami akibat tegangan tarik. Pengukuran ini dilakukan berdasarkan metode standar *American Standard Testing Mechanical (ASTM)* menggunakan alat *instron*. *Film* kitosan berbentuk *dumbbell* ukuran standar. Pengukuran dilakukan 5 kali ulangan dengan kecepatan penarikan 30 mm/menit pada suhu kamar. Data hasil pengukuran *record*. Perpanjangan putus dihitung dengan persamaan (2)

Perpanjangan putus = $L_1 - L_0 / L_0 \times 100 \% \dots\dots(2)$
 L_0 = Ukuran panjang awal
 L_1 = Ukuran panjang akhir

Tegangan putus dihitung dengan persamaan (3).

Tegangan putus = $F/A \dots\dots\dots(3)$
 F = Beban dari alat hingga bahan putus (kg)
 A = Luas penampang bahan (cm^2)

Pengujian Perubahan Warna Film Kitosan

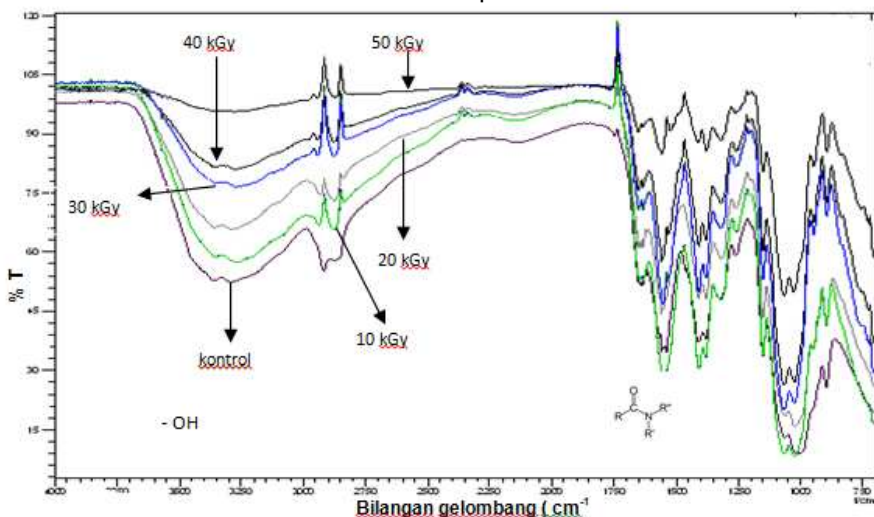
Perubahan warna *film* kitosan diuji menggunakan *Chromameter*, Minolta CR-200b. *Film* kitosan diletakkan pada *measuring head* dari sumber cahaya. Sumber dinyalakan dan nilai L, a, dan b dari sampel akan tampil pada layar monitor. Nilai L menyatakan cahaya pantul untuk menghasilkan warna kromatik putih, abu-abu, dan hitam. Nilai a menyatakan warna kromatik campuran warna merah dan hijau yang terdiri dari nilai a^+ (0 sampai 100) untuk warna merah dan a^- (0 sampai 80) untuk warna hijau, dan nilai b menyatakan warna kromatik campuran biru dan kuning yang terdiri dari nilai b^+ (0 sampai 100) untuk warna biru dan nilai b^- (0 sampai -70) untuk warna kuning.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Spektra FTIR Kitosan

Spektrum *FTIR film* kitosan hasil iradiasi dan kontrol ditunjukkan pada Gambar 1. Karakteristik gugus-gugus fungsi *film* kitosan yang tanpa diiradiasi (kontrol) dicirikan dengan puncak gugus hidroksil, CH_2 vibrasi ulur dalam lingkaran piranosa, C=O pada gugus amida, NH_2 pada gugus amino, CH_3 dalam gugus amida, dan C-O-C dalam rantai glikosida yang terletak pada daerah panjang gelombang secara berturut-turut 3450 cm^{-1} , 2920 cm^{-1} , 1660 cm^{-1} , 1590 cm^{-1} , 1380 cm^{-1} , dan 1150 cm^{-1} sampai 1040 cm^{-1} .

Jika spektrum kitosan kontrol dibandingkan dengan spektrum *film* kitosan hasil iradiasi 10, 20, 30, 40, dan 50 kGy, terlihat bahwa tidak tampak adanya puncak gugus-gugus baru dalam spektrum.



Gambar 1. Spektrum *FTIR film* kitosan hasil iradiasi dan kontrol (0 kGy)

Hal ini menunjukkan bahwa iradiasi hingga 50 kGy tidak menyebabkan terjadinya degradasi pada *film* kitosan. Hasil yang sama dilaporkan oleh Kai Shen dkk (Shen *et al.* 2011) dan Ismail Zainol (Zainol *et al.* 2009) yang melakukan investigasi pada kitosan hasil iradiasi gamma dalam bentuk batang dan kitosan dalam bentuk serbuk.

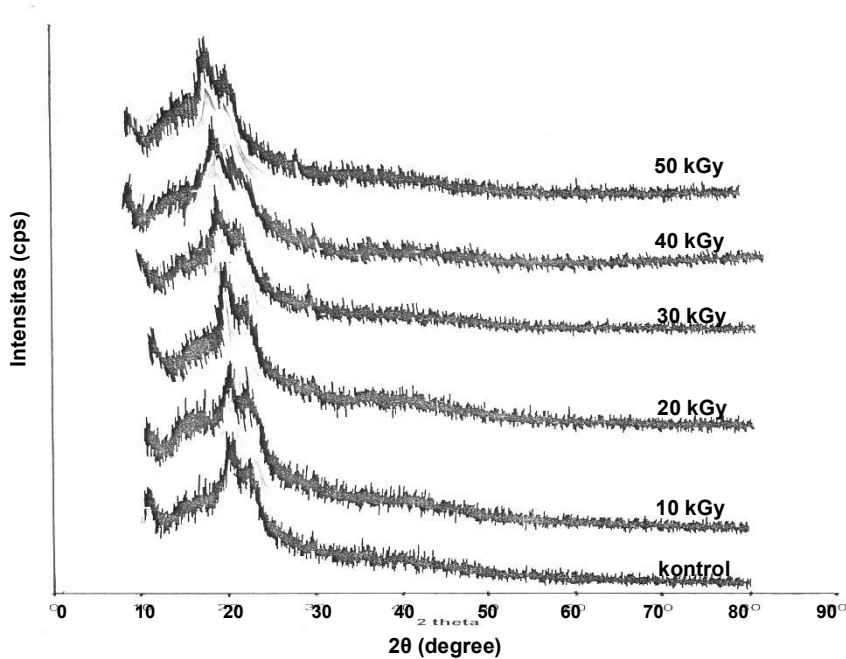
Spektrum X-Ray Diffraction (XRD) Film Kitosan

Spektrum XRD *film* kitosan kontrol ditunjukkan pada Gambar 2. Pola spektrum XRD *film* kitosan kontrol dan iradiasi secara umum memperlihatkan 2 puncak difraksi pada sudut 2θ 10° sampai 11° dan 20° sampai 22° yang merupakan ciri khas (*finger print*) bentuk semikristal pada kitosan (Bangyekan *et al.* 2006). Bentuk pola spektrum XRD yang sama dari kitosan juga dilaporkan oleh Islam dkk (Islam *et al.* 2011) dengan 2 puncak difraksi pada sudut $2\theta = 10^\circ$ dan 21° .

Prashant dkk (Prashanth *et al.* 2002) memperoleh bentuk pola spektrum XRD kitosan dari kulit udang dengan 2 puncak yang besar pada sudut $2\theta = 9,9^\circ$ sampai $10,7^\circ$ dan $19,8^\circ$ sampai $20,7^\circ$. Oleh karena hal tersebut dan karena tidak terjadi perubahan yang signifikan pada spektrum XRD hasil iradiasi hingga 50 kGy dibandingkan kontrol, hal ini mengindikasikan bahwa iradiasi hingga 50 kGy pada *film* kitosan tidak menyebabkan perubahan pada struktur kristal *film* kitosan.

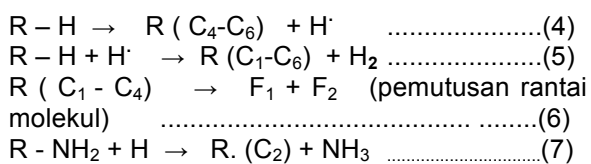
Pengaruh Dosis Iradiasi pada Derajat Deasetilasi Film Kitosan

Derajat deasetilasi (DD) merupakan salah satu karakteristik kimia kitosan yang penting berkaitan dengan pengaruh kinerjanya (Bangyekan *et al.* 2006). DD *film* kitosan diukur berdasarkan hasil spektrum FTIR dengan membandingkan puncak absorbansi gugus amida terhadap gugus hidroksil yang nilainya dihitung berdasarkan Persamaan 1 (Islam *et al.* 2011).



Gambar 2. Spektrum XRD *film* kitosan hasil iradiasi dan kontrol

Hasil pengukuran DD *film* kitosan hasil iradiasi dan kontrol ditunjukkan pada Tabel 1. Terlihat bahwa dengan meningkatnya dosis iradiasi hingga 50 kGy, DD *film* kitosan menurun dari 84% (kontrol) secara berturut-turut menjadi 81% (10 kGy), 80,6 % (20 kGy), 80,1% (30 kGy), 76%(40 kGy), dan 75% (50 kGy). Berkurangnya DD *film* kitosan dengan meningkatnya dosis iradiasi bukanlah disebabkan oleh meningkatnya gugus amida, tetapi disebabkan oleh berkurangnya gugus NH₂ akibat efek pemutusan (degradasi) rantai molekul kitosan pada pemaparan radiasi gamma (Zainol *et al.* 2009). Mekanisme reaksi degradasi kitosan dalam bentuk padat dapat dijelaskan berdasarkan skema reaksi berikut :



R-H dan R-NH₂ adalah makromolekul kitosan, R.(C_n) adalah makroradikal kitosan yang terlokalisasi pada karbon atom C_n, F₁, dan F₂ adalah fragmen-fragmen rantai utama kitosan hasil degradasi. Berdasarkan persamaan reaksi 4, pada iradiasi kitosan beberapa gugus NH₂ kitosan akan terpotong dan menghasilkan gas amoniak setelah bereaksi dengan radikal hidrogen.

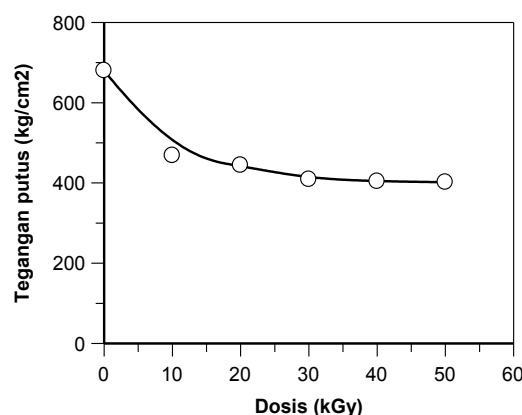
Pengaruh Dosis Iradiasi Pada Tegangan Putus dan Perpanjangan Putus *Film* Kitosan

Tegangan putus dan perpanjangan putus *film* kitosan yang diiradiasi dan kontrol disajikan pada Gambar 3 dan 4. Pola reduksi tegangan putus dan perpanjangan putus *film* kitosan dengan meningkatnya dosis iradiasi terlihat dengan jelas, yaitu dengan meningkatnya dosis iradiasi hingga 50 kGy terjadi penurunan tegangan putus dari 700 kg/cm² (kontrol) menjadi 400 kg/cm² (50 kGy) dan tegangan putus berkurang dari 70% menjadi 40%. Berkurangnya kedua sifat mekanik *film* kitosan ini disebabkan oleh berkurangnya berat molekul rata-rata (M_v) kitosan karena pemutusan rantai molekulnya. Oleh karena itu, diharapkan bahwa pemaparan *film* kitosan pada sinar gamma menginduksi reaksi pemutusan rantai molekul kitosan menghasilkan *film* kitosan dengan rantai molekul yang lebih pendek dan jumlah lilitan (*entanglement*) berkurang. Berkurangnya jumlah rantai utama dan lilitan, disebabkan oleh hilangnya kekuatan tarik *film* kitosan dibandingkan kontrol. Kemampuan polimer untuk menahan muatan sangat bergantung pada ukuran rantai molekul yang secara langsung

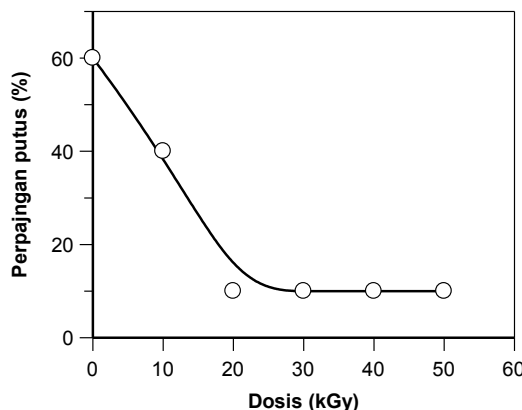
berkaitan erat dengan berat molekul. Pada umumnya, semakin besar berat molekulnya semakin besar pula kekuatan mekaniknya dibandingkan polimer dengan berat molekul yang rendah.

Tabel 1. Pengaruh dosis iradiasi terhadap derajat deasetilasi (DD) *film* kitosan

Dosis iradiasi (kGy)	DD (%)
kontrol	84,0
10	81,0
20	80,6
30	80,1
40	76,0
50	75,0



Gambar 3. Hubungan dosis iradiasi dengan tegangan putus *film* kitosan



Gambar 4. Hubungan dosis iradiasi dengan perpanjangan putus *film* kitosan

Pengaruh Dosis Iradiasi Pada Perubahan Warna *Film* Kitosan

Nilai perubahan warna *film* kitosan (kontrol) dan *film* yang diiradiasi hingga 50 kGy ditunjukkan pada Tabel 2. Terlihat bahwa nilai Lab kontrol dan kitosan hasil iradiasi 10, 20, 30, 40, dan 50 kGy relatif sama. Hal ini

menunjukkan bahwa iradiasi hingga 50 kGy, warna kitosan cenderung tidak menjadi gelap. Selain itu, nilai a kontrol jika dibandingkan *film* kitosan hasil iradiasi 10, 20, 30, 40, dan 50 kGy relatif menurun, sedangkan nilai b relatif meningkat dengan meningkatnya dosis iradiasi. Hal ini menunjukkan bahwa *film* kitosan mengalami perubahan warna yang tajam menjadi *browning* dengan meningkatnya dosis iradiasi. Ismail Zainol dkk (Zainol *et al.*, 2009) melaporkan bahwa perubahan warna yang relatif tajam (*browning*) dengan meningkatnya dosis iradiasi menunjukkan bahwa efek *browning* terjadi karena paparan iradiasi gamma yang meningkatkan konsentrasi gugus C=O akibat pemutusan rantai molekul kitosan.

Tabel 2. Pengaruh iradiasi dosis 10-50 kGy terhadap nilai perubahan warna *film* kitosan yang diukur dengan *chromameter*

Dosis iradiasi (kGy)	Lab*	a*	b*
kontrol	89,70	-2,17	-2,47
10	87,76	-5,03	8,66
20	87,76	-6,47	10,63
30	88,26	-5,90	11,83
40	87,43	-6,50	13,10
50	86,57	-6,2	14,37

Keterangan :

Lab = Jarak cahaya pantul, a = warna kromatik campuran warna merah dan hijau dengan yang terdiri dari nilai a⁺ (0 sampai 100) untuk warna merah dan a⁻ (0 sampai 80) untuk warna hijau, b = warna kromatik campuran biru dan kuning yang terdiri dari nilai b⁺ (0 sampai 100) untuk warna biru dan nilai b⁻ (0 sampai -70) untuk warna kuning, dan * = nilai rata-rata 5 kali pengukuran.

KESIMPULAN

Secara visual, *film* kitosan yang dipapari sinar gamma menyebabkan perubahan warna yang merefleksikan perubahan signifikan pada sifat fisik. Dari hasil penelitian ini, jelas terlihat bahwa iradiasi gamma memberikan pengaruh *browning* pada *film* kitosan dengan konsekuensi mereduksi sifat mekanik *film* kitosan melalui reaksi pemutusan rantai molekul kitosan. Namun demikian, yang perlu dicatat bahwa iradiasi gamma tidak menyebabkan perubahan gugus fungsi kitosan.

UCAPAN TERIMA KASIH

Ucapan terima kasih disampaikan pada rekan-rekan di fasilitas Iradiator Karet (IRKA) bidang Fasilitas Radiasi, PATIR-BATAN yang

telah banyak membantu dalam iradiasi sampel, serta ucapan yang sama disampaikan kepada Ibu Dewi S.P. yang telah membantu penelitian ini hingga selesai.

DAFTAR PUSTAKA

- Abraham, A.C., Czayka M.A., Fisch M.R. 2010. *Radiat. Phys. and Chem.* 79: 83-92.
- Bangyekan, C., Aht-Ong D., Srikulkit. 2006. *Polym.* 63: 61-71.
- Chattopadhyay, S., Chaki T.K., Bhowmick A.K. 2000. *Radiat. Phys. Chem.* 59: 501-510.
- David, H.Y., Morgan A.F., Mark R.F. 2011. *The Journal of Arthroplasty.* 26: 303-308.
- El-Sawy, N.M., El-Rehim H.A., Elbarbary M.E., Hegazy E.A. 2010. *Carbohydr Polym.* 79(3): 555-562.
- Gades, M.D. 2003. *Obes.Res.* 11(5): 6383-688.
- Hu, Q., Li B., Wang M., Shen J. 2004. *Biomaterial.* 25: 779-785.
- Illum. 1998. *Pharm.Res.* 15(9):1326-1331.
- Islam, M.M., Masum S.M., Rahman M.M., Islam Molla M.A, Shaikh S.K.R. 2011. *Int.J. of Basic & Applied Sciences UBAS-IJENS.* 11:10-16.
- Jones, D.S., Mawhinney H.J. 2006. *Chitosan. Handbook of Pharmaceutical Excipient.* 5th edition. American Pharmaceutical Association and The Pharmaceutical Press: 159-162.
- Kuo, S.M., Chang S.J., Niu G.C.C., Lan C.W., Cheng W.T., Yang C.Z. 2009. *Polym. Sci.* 112: 3127-3134.
- Kyriakos, A., Rignakos A. 2010. *Irradiation and Food Commodities:* 23-42.
- Lucio, C.S., Francisco A.K.L., Marcel A.G.B., Alex C.S., Luci D.B.M. 2010. *Progress in Nuclear Energy.* 52: 93-103.
- Maity,J.P., Kar S., Banerje S., Chacreborty A., Santra S.C. 2009. *Radiat. Phys. Chem.* 78: 1006-1010.
- Martindale. 2007. *The Complete Drug Reference.* 35th edition. Pharmaceutical Press.
- Millner,R.W.J., Lockhart A.S., Bird H., Alexiou C. 1996. *Ann.Thirac.Surg.* 87: e13-e14.
- Minami,S., Okamoto Y., Miyatake K., Matshuashi A., Shigema SA.Y., Fukumoto Y. 1996. *Chitosan –inducing hemorrhagic pneumonia in dogs.* 29: 241-246.
- Mishra,J.K., Chang Y.W., Lee B.C., Ryu S.H. 2008. *Radiat.Phys.Chem.* 77: 675-679.
- Mrad, O.,Sannier J., Chodur C.A., Rosillo Y., Agnelly F., Aubert P., Vigneron J., Etcheberry N.A., Yagouchi N. 2010. *Radiat. Phys. and Chem.* 79: 93-103.

- Prashanth, K.V.H., Kittur F.S., Tharanathan R.N. 2002. *Carbohydr. Polym.* 50: 27-33.
- Ren, D, Yi H., Wang W., Ma X. 2004. *Carbohydrate Research.* 340(15): 2403-2410.
- Shen, K., Hu Q., Wang Z., Qu J. 2011. *Mater. Scie. & Eng.C.*
- Zainol, I., Akil H.M., Mastor A. 2009. *Mater. Scie. and Eng C.* 29: 292-297.