



## Synthesis of Alginate–Chitosan Polyelectrolyte Complex (PEC) Membrane and Its Physical–Mechanical Properties

Dhony Hermanto <sup>a,b,\*</sup>, Mudasir <sup>b</sup>, Dwi Siswanta <sup>b</sup>, Bambang Kuswandi <sup>c</sup>

<sup>a</sup> Department of Chemistry, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, University of Mataram, Mataram, Indonesia

<sup>b</sup> Department of Chemistry, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Gadjah Mada University, Yogyakarta, Indonesia

<sup>c</sup> Chemo and Biosensor Group, Faculty of Pharmacy, University of Jember, Jember, Indonesia

\* Corresponding author: [dhony.hermanto@unram.ac.id](mailto:dhony.hermanto@unram.ac.id)

<https://doi.org/10.14710/jksa.22.1.11-16>

### Article Info

#### Article history:

Received: 30 September 2018

Revised: 4 January 2019

Accepted: 7 January 2019

Online: 31 January 2019

#### Keywords:

membrane; alginate–chitosan; polyelectrolyte; physical–mechanical properties

### Abstract

Synthesis of alginate–chitosan polyelectrolyte membrane and the determination of the physical–mechanical properties were carried out. Alginate–chitosan polyelectrolyte complex membrane can be made by mixing hydrosol alginate and chitosan hydrosol with a ratio of 1: 1 at pH 5.28. Membranes of alginate–chitosan polyelectrolyte complexes produced have physical–mechanical properties including load, elongation and elasticity, water absorption and resistance better than the constituent polymers. The results of FTIR spectroscopy analysis showed that there was an electrostatic interaction between alginate and chitosan through protonated amine groups of chitosan and carboxylic groups from alginate. Surface analyses by SEM showed that morphology of alginate–chitosan polyelectrolyte complex membrane was different with single membrane morphology

### Abstrak

#### Kata Kunci:

membran; alginat–kitosan; polielektrolit; sifat fisik–mekanik

Pembuatan membran kompleks polielektrolit alginat–kitosan dan penentuan sifat fisik–mekaniknya telah dilakukan. Membran kompleks polielektrolit alginat–kitosan dapat dibuat melalui pencampuran hidrosol alginat dan hidrosol kitosan dengan ratio 1:1 pada pH 5,28. Membran kompleks polielektrolit alginat–kitosan yang dihasilkan memiliki sifat fisik–mekanik meliputi kekuatan tarik (load), elongation (regangan), dan elastisitas (modulus young) serta daya serap dan resistensi yang lebih baik dari pada polimer penyusunnya. Hasil analisis spektroskopi FTIR menunjukkan bahwa terjadi interaksi elektrostatis antara alginat dengan kitosan melalui gugus amina terprotonasi dari kitosan dan gugus karboksilat dari alginat. Analisis permukaan melalui SEM menunjukkan bahwa membran kompleks polielektrolit alginat–kitosan memiliki morfologi permukaan yang berbeda dengan membran tunggalnya.

## 1. Pendahuluan

Pada dekade terakhir, studi tentang pembuatan membran kompleks polielektrolit sebagai material pendukung (matriks) telah banyak dilakukan [1]. Kompleks polielektrolit merupakan kompleks asosiasi yang terbentuk antara polimer yang memiliki poliion

dengan muatan yang berlawanan karena adanya interaksi elektrostatis antara polimer ionik yang bermuatan berlawanan tersebut. Polielektrolit yang digunakan untuk mempersiapkan kompleks inter-polimer biasanya poli-asam dan poli-basa lemah [2].

Kompleks polielektrolit yang telah dibuat sebelumnya menggunakan poli allilamin (PAA), poli-L-lisin (PLL), poli-L-arginin (PLA), poli-L-histidin (PLH), dan polietilen imina (PEI) sebagai polikation, sedangkan poli (stirenesulfonat, PSS), poli (vinil sulfonat, PVS), poli (asam akrilat, PAC), poli (asam maleat, PMA), asam deoksiribonukleat (DNA), asam ribonukleat (RNA), dan turunannya sebagai polianion [3]. Pada kajian ini polielektrolit kompleks dibuat dengan menggunakan alginat dan kitosan.

Alginat merupakan polisakarida linier yang disusun oleh residu asam b-D-manuronat dan a-L-guluronat yang dihubungkan melalui ikatan 1,4. Alginat berasal dari alga coklat yang merupakan tumbuhan laut [4]. Kitosan merupakan polisakarida yang terdapat dalam jumlah melimpah di alam. Kitosan adalah poli [b-(1,4)-2 amino-2 deoxy-D-glukopiranos] dan merupakan produk deasetilasi kitin [5]. Sebagai polimer alami, alginat mempunyai sifat aman, sederhana, murah dan mempunyai kekuatan mekanik yang baik, porositas yang tinggi bagi substrat dan produk untuk berdifusi. Begitu pula kitosan mempunyai sifat yang menarik diantaranya inert, hidrofilik, biokompatibel, afinitas tinggi pada protein dan karena adanya gugus hidroksil dan amino. Karena sifat larut kitosan dalam asam organik encer, kitosan bisa dibentuk menjadi berbagai konfigurasi geometri yang berbeda: membran, serat, serat berongga, kapsul dan butiran [6]. Alginat yang merupakan polianionik dan kitosan polikationik bila dilarutkan pada kondisi yang tepat dapat berinteraksi satu sama lain melalui gugus karboksil dari alginat dan gugus amino dari kitosan membentuk kompleks polielektrolit [7].

Pada kajian ini membran kompleks polielektrolit alginat–kitosan dapat dipreparasi secara mudah dengan tanpa *crosslinker*. Hal ini berbeda dengan sintesis sebelumnya yang menggunakan *crosslinker* seperti glutaraldehid [8] dengan metode preprasi yang lebih kompleks. Keberadaan *crosslinker* juga akan mempengaruhi jenis ikatan dan pori membran yang terbentuk. Pembentukan kompleks polielektrolit tanpa *crosslinker* juga mengurangi kemungkinan keracunan dan efek tidak diinginkan lainnya dari reagen dan dapat dimanfaatkan pada rekayasa jaringan organ, transport obat [9] dan sebagai membran hemodialisis [10]. Berdasarkan pada uraian diatas akan disintesis membran kompleks polielektrolit kitosan–alginat dengan mencampurkan polimer alginat dan kitosan pada kondisi tertentu dan membran terbentuk akan diuji sifat fisik-mekaniknya seperti kekuatan tarik (*load*), *elongation* (regangan), elastisitas (*modulus young*) serta uji kemampuan mengembang.

## 2. Metode Penelitian

Peralatan yang digunakan antara lain: spektrofotometer USB Ocean Optic 2000 UV–VIS auto, SEM model Joel LV 5600 USA, FT-IR spectrophotometer 1600 Perkin Elmer Co Japan, neraca analitik (Mettler AE 200), pengaduk magnet dan pemanas (IKA Combimag–RET motor), pH dan ion meter (TOA Electronic Ltd model IM–20E) dan peralatan gelas (Pyrex) yang biasa digunakan dilaboratorium. Sedangkan bahan-bahan yang

digunakan antara lain: sodium alginat (sigma), kitosan (sigma), asam asetat glasial, asam klorida, sodium hidroksida (*analytical grade*) (merck), kertas saring Whatman no.41 dan aquabides.

### 2.1. Pembuatan Larutan Hidrosol Alginat dan Kitosan

Ditimbang 1 gr kitosan, didispersikan ke dalam 25 mL aquadest kemudian dilarutkan dengan menambahkan 5 mL asam asetat glasial sambil diaduk dengan menggunakan pengaduk magnet sehingga terbentuk campuran homogen. Selanjutnya ditimbang 1 gr alginat dan dilarutkan dalam 25 mL aquadest. Kedua larutan dibiarkan satu malam untuk menghilangkan gelembung.

### 2.2. Pembuatan Membran Kompleks Polielektrolit Alginat–Kitosan

Kedua larutan polimer kemudian dicampur dan ditambahkan 2 mL HCl 32%. Selanjutnya ditambahkan larutan NaOH 10% (w/v) sampai diperoleh pH= 5,28. Polimer terbentuk adalah hidrosol. Hidrosol yang terbentuk kemudian dicetak di atas plat kaca, kemudian dikeringkan pada suhu kamar selama 72 jam.

### 2.3. Uji Sifat Fisik–Mekanik Membran Kompleks Polielektrolit Alginat–Kitosan

Pada tahap ini membran yang telah dicetak akan dikarakterisasi dengan beberapa uji sifat fisik–mekanik meliputi kekuatan tarik (*load*), *elongation* (regangan), dan elastisitas (*modulus young*). Membran alginat–kitosan dipotong dengan ukuran 1x10 cm<sup>2</sup>, selanjutnya membran dijepit pada alat *autograph*. Selanjutnya membran diamati sampai putus kemudian dicatat nilai *load* dan *elongation* yang dihasilkan.

Uji swelling membran alginat–kitosan dilakukan dengan memotong dengan ukuran 2x2 cm<sup>2</sup>, kemudian ditimbang beratnya sebagai berat awal (*w<sub>i</sub>* /gr). Selanjutnya membran alginat–kitosan direndam dalam 50 mL aquades selama waktu tertentu. Setelah direndam permukaan membran alginat–kitosan dikeringkan dengan tisu kertas dan kemudian ditimbang beratnya sebagai berat akhir (*w<sub>f</sub>* /gr).

$$\% \text{ kemampuan swelling} = \frac{w_f - w_i}{w_i} \times 100\%$$

### 2.4. Analisis Morfologi Permukaan Membran

SEM (*Scanning Electron Microscopy*) digunakan untuk mengetahui morfologi membran yaitu mengenai struktur membran dan penampang lintang, serta pori membran. SEM membran kompleks polielektrolit alginat–kitosan dipelajari menggunakan metode pelapisan membran pada gold-palladium untuk ditentukan morfologi permukaan membran tersebut.

### 2.5. Analisis Gugus Fungsi

Penentuan gugus fungsi membran alginat–kitosan yang dihasilkan digunakan spektrofotometer FTIR. Absorpsi FTIR dari membran kompleks polielektrolit alginat–kitosan diukur menggunakan metode pellet KBr pada tekanan kompresi 2500 Ib/m<sup>2</sup>.

### 3. Hasil dan Pembahasan

#### 3.1. Pembuatan Membran Kompleks Polielektrolit Alginat–Kitosan

Membran kompleks polielektrolit alginat-kitosan dapat dibuat dengan mencampurkan larutan natrium alginat dan kitosan. Perbandingan massa Na alginat dan kitosan yang digunakan adalah 1:1 sehingga dapat membentuk membran. Kondisi pH dan suhu pengeringan mempengaruhi kualitas membran. Membran alginat-kitosan dihasilkan dengan kualitas stabil dan kuat (tidak mudah koyak) pada pH campuran berkisar 5,28 dan kondisi pengeringan yang pada suhu kamar selama ± 72 jam. Sedangkan pada pH 5, membran tidak terbentuk, dan pada kondisi pengeringan 60°C, membran yang dihasilkan menjadi sangat rapuh dan mudah koyak.

#### 3.2. Hasil Karakterisasi Sifat Fisik–Mekanik Membran Kompleks Polielektrolit Alginat–Kitosan

Nilai kuat tarik dan elongasi membran pada Tabel 1 menunjukkan bahwa membran alginat-kitosan cukup elastis karena tidak mudah putus walaupun mempunyai kekuatan tarik yang lemah. Interaksi alginat-kitosan tersebut menghasilkan perpaduan karakter kekuatan mekanik polimer alginat dan kitosan, sehingga memiliki kekuatan mekanik yang lebih baik. Interaksi dua polimer ini menyebabkan peningkatan kuat tarik dan elongasi membran. Peningkatan elongasi ini dimungkinkan oleh karena efek plastisasi membran akibat interaksi ionik alginat–kitosan tersebut.

Kekuatan mekanik membran memberikan gambaran karakter fisik membran mengenai kekuatan renggang putus (*tensile strength*) dan pemanjangan (elongasi). Uji kekuatan mekanik membran dilakukan untuk membran dalam keadaan kering dan dalam keadaan basah (setelah difusi). Kekuatan mekanis membran dalam keadaan basah penting untuk diketahui dalam kaitannya untuk aplikasi biomaterial [11]. Berkurangnya kuat tarik membran dalam keadaan basah ini dimungkinkan berkaitan dengan terbentuknya interaksi antara air dengan membran. Semakin banyak gugus-gugus hidrofil per satuan luas permukaan membran, semakin kuat interaksi air dengan membran sehingga memberikan kekuatan mekanik yang semakin berkurang.

Nilai *modulus young* membran pada Tabel 2 menunjukkan membran kompleks polielektrolit alginat-kitosan memiliki nilai *modulus young* yang lebih besar daripada membran single (alginat dan kitosan). Sifat mekanik membran campuran semakin baik, hal tersebut dikarenakan strukturnya yang rapat menyebabkan jarak antara molekul dalam membran semakin rapat. Semakin besar nilai *modulus young* maka membran mempunyai kemampuan yang lebih baik untuk mencegah terjadinya kerusakan yang disebabkan oleh gaya (tarik, tekan atau gesekan) yang berasal dari luar, sehingga menghasilkan membran kompleks polielektrolit alginat-kitosan yang kuat.

**Tabel 1.** Nilai Kuat Tarik dan Elongasi Membran Kompleks Polielektrolit Alginat–Kitosan

Membran	Membran Kering		Membran Basah	
	Kuat Tarik (MPa)	%Elongasi	Kuat Tarik (MPa)	%Elongasi
Alginat	16,6 ± 2,34	2,87 ± 0,04	1,91 ± 0,17	12,28 ± 0,59
Kitosan	26,45 ± 0,92	4,81 ± 0,45	3,60 ± 0,24	24,30 ± 2,03
PEC	38,04 ± 0,66	8,13 ± 0,44	6,06 ± 0,67	35,12 ± 1,88

Pada Tabel 2 diketahui ketebalan membran kompleks polielektrolit alginat-kitosan lebih tipis dibandingkan membran dalam keadaan *single* (alginat dan kitosan) akan tetapi memiliki nilai *modulus young* yang lebih besar. Hal ini menunjukkan bahwa membran kompleks polielektrolit yang terbentuk memiliki keunikan struktur dan sifatnya sehingga dapat dimanfaatkan dalam aplikasi sebagai material pendukung yang lebih baik.

**Tabel 2.** Nilai *Modulus Young* Membran Kompleks Polielektrolit Alginat–Kitosan

Membran	Ketebalan Membran (mm)	<i>Modulus Young</i> (N/mm <sup>2</sup> )
Alginat	0,0222	7,75
Kitosan	0,0218	16,12
PEC	0,0214	18,33

Daya serap air pada membran secara umum pengujiannya mirip dengan pengembangan (*swelling*) membran. Daya serap air memberikan gambaran mengenai berat air yang dapat terserap pada membran, sedangkan *swelling* memberikan gambaran mengenai pengembangan volume membran akibat terperangkapnya air pada membran.

Nilai daya serap dan resistensi membran pada Tabel 3, menunjukkan bahwa membran kompleks polielektrolit alginat-kitosan memiliki nilai daya serap air dan resistensi yang lebih besar daripada membran single (alginat dan kitosan). Daya serap air atau *swelling* membran dipengaruhi adanya keseimbangan hidrofilik dan hidrofobik pada membran, sambung silang, derajat ionisasi dan interaksinya dengan counter ion. Meningkatnya hidrofobitas membran akibat dari terbentuknya kompleks polielektrolit dan diperkirakan akan memiliki resistensi daya tahan yang lebih besar untuk tidak larut dalam air. Adanya reaksi sambung silang dapat mempengaruhi ukuran pori kaitannya dengan ruang kosong diantara struktur membran tersebut. Ruang kosong dalam membran ini dapat menjebak larutan yang lebih banyak. Berhubung sifat termodinamika polimer dalam larutan berbeda-beda, maka tidak ada teori yang bisa memprediksikan dengan pasti tentang sifat pengembangan Pengembangan pada membran kompleks polieketrolit alginat–kitosan

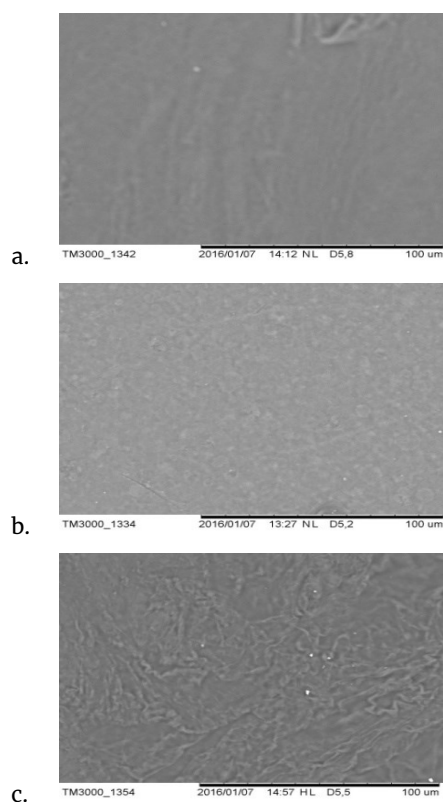
kemungkinan disebabkan masih adanya ion  $\text{COO}^-$  yang bersifat hidrofilik dalam membran.

**Tabel 3.** Nilai Uji *Swelling* membran alginat–kitosan

Membran	% serapan	% resistensi
Alginat	94	95
Kitosan	98	99
PEC	104	105

### 3.3. Analisis Morfologi Permukaan Membran

Analisis morfologi permukaan membran dengan SEM (*Scanning Electron Microscopy*) ini didapatkan gambaran permukaan membran yang berwarna gelap dan terang. Warna terang pada gambar hasil SEM EDX tersebut merupakan permukaan yang lebih tinggi dibandingkan yang berwarna gelap. Bentuk permukaan dari membran kitosan diketahui melalui SEM seperti terlihat pada Gambar 1. Membran kitosan memiliki permukaan yang rapat dengan struktur fibril yang dapat dengan mudah dibedakan. Sedangkan morfologi membran alginat tidak teratur dan berpenampang kasar. Morfologi membran kompleks polielektrolit alginat–kitosan memiliki struktur fibril tidak teratur, memiliki permukaan yang rapat. Perbedaan morfologi membran campuran dan membran *single* (alginat dan kitosan) menunjukkan telah terbentuknya membran kompleks polielektrolit alginat–kitosan.



**Gambar 1.** SEM morfologi permukaan a) kitosan, b) alginat, dan c) PEC alginat–kitosan

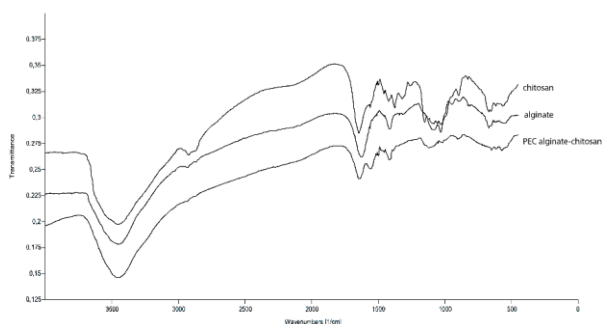
### 3.4. Analisis Gugus Fungsi

Pada Gambar 2(i) dapat diamati spektra FTIR hidrosol kitosan. Pita pada daerah  $3459\text{ cm}^{-1}$  menunjukkan regangan gugus N–H dan O–H, serapan kuat dan lebar mengindikasikan adanya ikatan hidrogen terutama sampel kitosan berada dalam bentuk hidrosol. Keberadaan gugus hidroksil diperkuat dengan adanya serapan pada daerah  $1260\text{ cm}^{-1}$  [12]. Pita absorpsi di sekitar  $2924$  dan  $2852\text{ cm}^{-1}$  merupakan regangan C–H simetri dan asimetri. Serapan pada daerah  $1589\text{ cm}^{-1}$  mengindikasikan tekukan N–H amina primer [13]. Tekukan  $\text{CH}_2$  dan deformasi simetris  $\text{CH}_3$  ditunjukkan dengan adanya serapan pada daerah  $1426$  and  $1375\text{ cm}^{-1}$ . Pita absorpsi pada  $1325\text{ cm}^{-1}$  merupakan regangan C–N. Serapan di daerah  $1157\text{ cm}^{-1}$  merupakan pita karakteristik amino. Pita pada daerah  $1081$  dan  $1028\text{ cm}^{-1}$  (regangan C–O) terlihat melebar akibat ikatan hidrogen pada hidrosol kitosan. Serapan pada daerah  $897\text{ cm}^{-1}$  mengindikasikan tekukan keluar bidang dari CH cincin monosakarida [14].

Spektra FTIR hidrosol alginat yang terdapat pada Gambar 2(ii) menunjukkan beberapa serapan pada panjang gelombang tertentu, yaitu di daerah  $3459\text{ cm}^{-1}$  yang menandakan vibrasi peregangan O–H,  $2930$  dan  $2864\text{ cm}^{-1}$  merupakan vibrasi peregangan C–H. Pita di daerah  $1628$  dan  $1420\text{ cm}^{-1}$  merupakan vibrasi peregangan asimetris dan simetris gugus karboksilat. Serapan di daerah  $1305\text{ cm}^{-1}$  mengindikasikan adanya vibrasi O–C–H. Serapan pada  $1028\text{ cm}^{-1}$  terkait dengan vibrasi peregangan C–O–C. Pita absorpsi pada  $950\text{ cm}^{-1}$  merupakan getaran peregangan C–O dari residu asam uronat, sedangkan pita pada  $891\text{ cm}^{-1}$  adalah karakteristik untuk alginat yaitu residu asam manuronik [7].

Spektra FTIR membran PEC alginat–kitosan ditunjukkan pada Gambar 2(iii) terdapat absorpsi pada bilangan gelombang  $3459\text{ cm}^{-1}$  yang mengindikasikan adanya gugus–OH dari alginat dan  $-\text{NH}_2$  kitosan,  $2924$  dan  $2870\text{ cm}^{-1}$  adalah serapan dari  $\text{CH}(\text{sp}^3)$ ,  $1578\text{ cm}^{-1}$  adalah vibrasi gugus  $-\text{COO}^-$ . Hilangnya pita serapan pada daerah  $1157\text{ cm}^{-1}$  yang mencirikan gugus amin menunjukkan bahwa gugus amin kitosan telah terprotonasi dan berinteraksi dengan gugus karboksilat alginat [15]. Hal ini diperkuat dengan munculnya puncak pada daerah  $1550\text{ cm}^{-1}$  yang menunjukkan keberadaan ion  $\text{NH}_3^+$  [16]. Intensitas puncak pada  $1398\text{ cm}^{-1}$  juga menunjukkan interaksi elektrostatik pada membran polielektrolit kompleks [7], dengan ratio massa alginat dan kitosan adalah 1:1. Keberadaan pita serapan yang telah disebutkan di atas menunjukkan adanya ikatan ionik antara gugus amina terprotonasi dari kitosan dan gugus karboksilat dari alginat.





Gambar 2. Spektra FTIR membran i) kitosan, ii) alginat, dan iii) PEC alginat-kitosan

#### 4. Kesimpulan

Kompleks polielektrolit alginat-kitosan dapat dibuat menjadi membran pada kondisi ratio masa alginat dan kitosan adalah 1:1 pada pH = 5.28 dan pengeringan pada suhu kamar. Membran kompleks polielektrolit yang dihasilkan memiliki sifat fisik-mekanik (meliputi kekuatan tarik (*load*), *elongation* (regangan), dan elastisitas (*modulus young*) serta uji daya serap dan resistensi) yang lebih baik dibandingkan membrane *single* (alginat atau kitosan). Hasil analisis spektroskopi FTIR menunjukkan bahwa terjadi interaksi elektrostatik antara alginat dengan kitosan dalam membentuk membran polielektrolit kompleks.

#### Persantunan

Penulis ucapkan terima kasih kepada KEMENRISTEKDIKTI yang telah membiayai penelitian ini dalam skim hibah disertasi doktor tahun anggaran 2016, no: 65F /SPP-PDDI/UN.18.12/PL/2016.

#### Daftar Pustaka

- [1] Mayur G. Sankalia, Rajashree C. Mashru, Jolly M. Sankalia and Vijay B. Sutariya, Reversed chitosan-alginate polyelectrolyte complex for stability improvement of alpha-amylase: Optimization and physicochemical characterization, *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 65, 2, (2007) 215-232 <https://doi.org/10.1016/j.ejpb.2006.07.014>.
- [2] J. Berger, M. Reist, J. M. Mayer, O. Felt, N. A. Peppas and R. Gurny, Structure and interactions in covalently and ionically crosslinked chitosan hydrogels for biomedical applications, *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 57, 1, (2004) 19-34 [https://doi.org/10.1016/S0939-6411\(03\)00161-9](https://doi.org/10.1016/S0939-6411(03)00161-9).
- [3] Soichi Yabuki, Polyelectrolyte Complex Membranes for Immobilizing Biomolecules, and Their Applications to Bio-analysis, *Analytical Sciences*, 27, 7, (2011) 695-695 <http://doi.org/10.2116/analsci.27.695>.
- [4] Gerhard A. De Ruiter and Brian Rudolph, Carrageenan biotechnology, *Trends in Food Science & Technology*, 8, 12, (1997) 389-395 [https://doi.org/10.1016/S0924-2244\(97\)01091-1](https://doi.org/10.1016/S0924-2244(97)01091-1).
- [5] Magdolna Bodnar, John F. Hartmann and Janos Borbely, Preparation and Characterization of Chitosan-Based Nanoparticles, *Biomacromolecules*, 6, 5, (2005) 2521-2527 <http://doi.org/10.1021/bm0502258>.
- [6] Ping Li, Ya-Ni Dai, Jun-Ping Zhang, Ai-Qin Wang and Qin Wei, Chitosan-alginate nanoparticles as a novel drug delivery system for nifedipine, *International journal of biomedical science (IJBS)*, 4, 3, (2008) 221-228.
- [7] Dominika Kulig, Anna Zimoch-Korzycka, Andrzej Jarmoluk and Krzysztof Marycz, Study on Alginate-Chitosan Complex Formed with Different Polymers Ratio, *Polymers*, 8, 5, (2016) 167.
- [8] Chengling Jiang, Zhiliang Wang, Xueqin Zhang, Xiaoqun Zhu, Jun Nie and Guiping Ma, Crosslinked polyelectrolyte complex fiber membrane based on chitosan-sodium alginate by freeze-drying, *RSC Advances*, 4, 78, (2014) 41551-41560 <http://doi.org/10.1039/C4RA04208E>.
- [9] Anurag Verma and Ankita Verma, Polyelectrolyte complex-An overview, *International Journal of Pharmaceutical Sciences and Research*, 4, 5, (2013) 1684-1691.
- [10] Jamaran Kaban, Hakim Bangun, Asteria K. Dawolo and Daniel, Pembuatan Membran Kompleks Polielektrolit Alginat Kitosan, *Jurnal Sains Kimia*, 10, 1, (2006) 10-16.
- [11] Xia Wang, Ke-Xue Zhu and Hui-Ming Zhou, Immobilization of glucose oxidase in alginate-chitosan microcapsules, *International journal of molecular sciences*, 12, 5, (2011) 3042-3054 <http://doi.org/10.3390/ijms12053042>.
- [12] Chao Song, Hao Yu, Min Zhang, Yanyan Yang and Guren Zhang, Physicochemical properties and antioxidant activity of chitosan from the blowfly *Chrysomya megacephala* larvae, *International Journal of Biological Macromolecules*, 60, (2013) 347-354 <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2013.05.039>.
- [13] Sang-Hoon Lim and Samuel M. Hudson, Synthesis and antimicrobial activity of a water-soluble chitosan derivative with a fiber-reactive group, *Carbohydrate Research*, 339, 2, (2004) 313-319 <https://doi.org/10.1016/j.carres.2003.10.024>.
- [14] Moacir Fernandes Queiroz, Karoline Rachel Teodosio Melo, Diego Araujo Sabry, Guilherme Lanzi Sassaki and Hugo Alexandre Oliveira Rocha, Does the use of chitosan contribute to oxalate kidney stone formation?, *Marine drugs*, 13, 1, (2014) 141-158 <http://doi.org/10.3390/md13010141>.
- [15] Jing Han, Ziyou Zhou, Ruixue Yin, Dongzhi Yang and Jun Nie, Alginate-chitosan/hydroxyapatite polyelectrolyte complex porous scaffolds: Preparation and characterization, *International Journal of Biological Macromolecules*, 46, 2, (2010) 199-205 <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2009.11.004>.
- [16] Jin Woo Lee, So Yeon Kim, Seong Soo Kim, Young Moo Lee, Kwang Hyun Lee and Seon Jeong Kim, Synthesis and characteristics of interpenetrating polymer network hydrogel composed of chitosan and poly(acrylic acid), *Journal of Applied Polymer Science*,

73, 1, (1999) 113-120 doi:10.1002/(SICI)1097-  
4628(19990705)73:1<113::AID-APP13>3.0.CO;2-D