

APROVECHAMIENTO DE LOS DESECHOS DE LA INDUSTRIA PROCESADORA DE CRUSTÁCEOS PARA LA OBTENCIÓN DE QUITOSANO Y QUITOSANO RETICULADO

Jimena Bernadette Dima^{1,2}, Cynthia Sequeiros², Noemí Elisabet Zaritzky^{1,3}

1. RESUMEN

Quitosano (QS) y micropartículas de quitosano (MQS) se obtuvieron a partir de exoesqueletos de langostinos y cangrejos desechados por la industria pesquera de crustáceos de la ciudad de Puerto Madryn. El quitosano se caracterizó determinando el grado de desacetilación por valoración potenciométrica y por espectroscopia infrarroja (FTIR); su peso molecular (Mv) se obtuvo mediante mediciones de viscosidad intrínseca. Las micropartículas de quitosano fueron sintetizadas por gelificación iónica del quitosano con tripolifosfato (TPP) y caracterizadas: según su tamaño y distribución, por SEM y FTIR. El grado de desacetilación del quitosano fue de 90,2 % y del 86,2 %, según la materia prima utilizada; el Mv resultó del orden de 2×10^5 Da. Las micropartículas de quitosano reticuladas con TPP resultaron del orden de los 101 nm para una relación QS-TPP de 1,25 g/L-1,5 g/L.

Para ambos sistemas (QS y MQS) se estudió la eficacia de los mismos en la remoción de cromo hexavalente en soluciones acuosas, a diferentes concentraciones de cromo inicial, valores de pH y tiempos de contacto. El QS demostró ser más eficaz a pH 4 mientras que las MQS fueron más estables y eficaces a pH <3, debido al proceso de reticulación. Se determinaron asimismo las isoterms de equilibrio y las cinéticas de adsorción. La isoterma de equilibrio de Langmuir y la cinética de adsorción de pseudo segundo orden, fueron las que mejores se ajustaron a los datos experimentales.

CONTACTO: Noemí Elisabet Zaritzky zaritzkynoemi@gmail.com

1. Centro de Investigación y Desarrollo en Criotecología de Alimentos (CIDCA -CONICET- UNLP). Calle 47 y 116 La Plata Argentina.

2. Centro Nacional Patagónico (CONICET-CENPAT). Argentina

3. Depto de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería. Universidad Nacional de La Plata. Argentina.

2. INTRODUCCIÓN

Un proceso productivo no solamente es reconocido por la calidad de sus productos, sino también por su calidad total, desde el ingreso de la materia prima hasta la salida y tratamiento de sus desechos; la industria alimentaria se enfrenta al reto de optimizar la gestión y el tratamiento de los residuos que se generan durante el procesamiento industrial. Los desembarcos de crustáceos en Argentina representan varios miles de toneladas anuales siendo las ciudades de Puerto Madryn y Puerto Deseado, (Patagonia-Argentina) los principales puertos de desembarco (SAGyP, 2013). El porcentaje de desembarcos de crustáceos en Puerto Madryn y Rawson representó en el 2013 cerca de 45000 t/anuales. El mayor porcentaje de captura corresponde al langostino, seguido por la centolla, el camarón y los cangrejos, industrializados incipientemente por las flotas artesanales de estas ciudades. En el procesamiento de dichas especies, para el aprovechamiento del músculo comestible, se generan residuos sólidos de difícil disposición (exoesqueletos), que se acumulan en basurales constituyendo un contaminante ambiental. En la industrialización de la carne del langostino, el exoesqueleto restante de la remoción de carne y vísceras, representa un 35 % de su peso total, mientras que en el proceso de cangrejos y centollas los valores de exosqueletos alcanzan entre el 45 % y 55 % (Dima, 2013). Estos residuos tienen una composición rica en componentes de gran importancia como la quitina, de la que se obtienen derivados de gran interés como el quitosano, de variadas aplicaciones industriales. El quitosano puede prepararse líquido, en escamas, en polvo, o formando micropartículas (MQS), en función de su utilización.

En los últimos años las MQS están siendo investigadas en diferentes áreas científicas, ya sea como portadoras de fármacos, para mejorar la asimilación de los mismos (Hamamura y col., 2010), como sistema para liberación de proteínas, mostrando una excelente capacidad de atrapamiento (Grenha y col., 2005), como agente antibacteriano (Wei y col., 2009) o como adsorbente de metales dado su pequeño tamaño versus su gran superficie de contacto, que las haría presentar mayor capacidad para atrapar iones metálicos (Liu y col., 2009).

La contaminación de las aguas es uno de los aspectos más preocupantes de la degradación de los medios naturales por parte de la civilización contemporánea. Los principales agentes contaminantes son pesticidas, hidrocarburos y metales pesados (Bhatnagar y Sillanpää, 2009). Los metales pueden provenir de efluentes ur-

banos o de fuentes industriales. Para su eliminación a partir de agua residuales se han utilizado diferentes métodos; sin embargo, el proceso de adsorción a menudo se considera la técnica más adecuada, debido a sus ventajas como la variedad de materiales adsorbentes, alta eficiencia y menor costo (Hena, 2010). Es así, que se ha estudiando la bioadsorción en compuestos extraídos de organismos vivos, que son abundantes y amigables con el medio ambiente. Entre estos últimos se encuentran el quitosano, que como se mencionó, se puede extraer del residuo generado por la industria procesadora de crustáceos. El quitosano ha demostrado remover eficazmente metales como cromo, cobre, mercurio y plomo, entre otros (Hena 2010; Schumul y col 2001; Liu y col, 2009).

El objetivo del presente trabajo fue: a) optimizar el proceso de obtención de quitosano a partir de exosqueletos obtenidos de la industria de procesamiento de crustáceos (langostino y cangrejos) con el objetivo de generar valor agregado a la cadena productiva; b) caracterizar el grado de acetilación y peso molecular de los quitosanos obtenidos; c) producir micropartículas de quitosano utilizando la técnica de gelificación iónica; d) evaluar la eficacia del QS y las MQS en la adsorción de cromo hexavalente Cr (VI).

3. MATERIALES Y MÉTODOS

OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DEL QUITOSANO

La materia prima utilizada fue proporcionada por la empresa “Madryn Mariscos” SRL de la ciudad de Puerto Madryn. Para la extracción de quitina y quitosano se utilizaron caparazones de crustáceos: langostinos (*Pleoticus muelleri argentine*) y cangrejos (*Ovalipes trimaculatus*).

Los exoesqueletos de crustáceos, molidos y tamizados, se sometieron a un proceso de despigmentación química con una mezcla de agua y acetona. Posteriormente, se sometieron a una descalcificación con ácido clorhídrico 1,5 M. Por último, se realizó el proceso de desproteínización, utilizando hidróxido de sodio (NaOH) al 4,5 %. El producto obtenido se lavó con abundante agua destilada, se lo secó en estufa a 65 °C por 24 h y se lo denominó quitina. La quitina obtenida fue tratada con NaOH al 50 % a 120 °C. Posteriormente, fue filtrada y lavada con abundante agua destilada hasta eliminar la alcalinidad del medio. El producto se secó en estufa por 24 h y se lo denominó quitosano.

La determinación del grado de desacetilación (DD%) de los quitosanos obtenidos se realizó por valoración potenciométrica, para ello se utilizó la técnica original descrita por Broussignac (1968). Para ello se procedió a la disolución de 0,5g de QS, en 20ml de HCl, que se tituló con una solución de NaOH 0,1M. La valoración potenciométrica se llevó a cabo midiendo el cambio de pH cada 2ml de base añadida. El valor de DD% del quitosano se obtuvo a través de la ecuación propuesta por Broussignac (1968) donde:

$$DD(\%) = \left(\frac{203M_{eq}}{1 + 42M_{eq}} \right) \quad (1)$$

siendo $M_{eq} = \frac{N\Delta V}{w}$ donde ΔV es la diferencia entre los dos puntos de inflexión del gráfico pH vs volumen de NaOH, N es la molaridad de la solución de NaOH, w el peso en gramos de la muestra seca de quitosano utilizada, 203 es la masa molar de la glucosamina y 42 es la masa molar del grupo acetilo.

La caracterización del quitosano por espectroscopía infrarroja (FTIR) fue realizada en el Centro de Investigación y Desarrollo en Procesos Catalíticos, utilizando un Espectrómetro Infrarrojo por Transformada de Fourier (Bruker IFS 66). Para esta determinación, 2mg de QS se mezclaron con 100 mg de bromuro de potasio, y se comprimen en pastillas para su lectura en el FTIR. En este trabajo se usó el método de correlación propuesto por Brugnerotto y col. (2001), donde el grado de acetilación del quitosano fue calculado a partir de la integración de bandas características a 1320 cm^{-1} y 1420 cm^{-1} de acuerdo a la Ecuación 2.

$$DD(\%) = 100 - [31,92 * (A(1320\text{cm}^{-1}) / A(1420\text{cm}^{-1})) - 12,20] \quad (2)$$

donde $A(1320\text{cm}^{-1})$ y $A(1420\text{cm}^{-1})$ son las absorbancias de los picos del espectro IR.

La evaluación del peso molecular promedio viscosimétrico de los quitosanos, se llevó a cabo mediante la técnica de viscosimetría capilar descrita por Rinando y col. (1993) utilizando un viscosímetro de Ostwald y la ecuación de Mark-Houwink-Kuhn-Sakurada (MHKS). Las viscosidades se obtuvieron de diferentes diluciones de QS en buffer ácido acético 0,3 M /acetato de sodio 0,2M, en un baño termostático a 25 C° y midiendo el tiempo de caída para la solución buffer y las diferentes soluciones de quitosano.

Se calculó el peso molecular viscosimétrico (M_v) del QS a partir de la Ecuación de MHKS (Ec. 3), que plantea la dependencia de $[\eta]$ con el peso molecular promedio:

$$[\eta] = k M_v^a \quad (3)$$

donde k y a son constantes empíricas que dependen de la naturaleza del polímero, del sistema disolvente utilizado y la temperatura.

ELABORACIÓN DE MICROPARTÍCULAS DE QUITOSANO CON TRIPOLIFOSFATO (TPP)

Debido a la toxicidad del glutaraldehído y otras moléculas orgánicas utilizadas en la síntesis de geles con uniones covalentes, se propuso la utilización de la técnica de gelificación iónica, utilizando tripolifosfato como agente reticulante. Las micropartículas de quitosano se prepararon tomando como base el procedimiento reportado por Calvo y col., (1997). Para ello se realizaron diversas pruebas con el fin de obtener el tamaño de las partículas en suspensión deseado, variando la concentración de QS y de TPP. Luego, bajo agitación magnética constante y a temperatura ambiente, se agregó gota a gota, con ayuda de una jeringa insulínica, 1 mL de solución acuosa de TPP a 3 mL de la solución quitosano. Durante la obtención de las MQS se identificaron visualmente tres sistemas diferentes: una solución clara, una suspensión opalescente y agregados. En la suspensión opalescente se observó la presencia de micropartículas. Las mismas se recolectaron por centrifugación a 10000rpm durante 20m. El tamaño de la partícula se determinó por espectroscopía de correlación de fotones utilizando un equipo Delsa™ Nano C Instrument (Beckman Coulter) y por observación en un microscopio electrónico de barrido (SEM) Philips X-L 30, del Servicio de Microscopía Electrónica de la Facultad de Ingeniería de la Universidad de La Plata.

USO DE QS Y MQS EN LA REMOCIÓN DE CROMO HEXAVALENTE Cr (VI)

Se estudió la capacidad de adsorción del QS y las MQS, obtenido a partir de los caparazones de langostinos patagónicos, para eliminar el Cr (VI) de aguas residuales. Los experimentos de adsorción de Cr (VI) se realizaron bajo diferentes condiciones de: concentración inicial de Cr (VI) (50 a 400 (mg /L), tiempos de contacto (30min, 1h, 2h, 3h), y pH (2.5-6). Los experimentos de adsorción se lle-

varon a cabo utilizando 80 mg de QS y 40 mg de MQS en 50 ml de volumen de Cr (VI) a diferentes concentraciones iniciales. Todos los experimentos se llevaron a cabo en ensayos batch a 25 °C, bajo agitación constante. Las concentraciones finales de Cr (VI) se determinaron por espectrometría de absorción atómica de llama (FAAS-Instrumental Laboratorio IL457). La capacidad de adsorción de Cr(VI) en condiciones de equilibrio (Q_e) se calculó de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$Q_e = \frac{(C_i - C_{eq})}{w} V \quad (4)$$

donde Q_e (mg /g) es la cantidad de iones metálicos adsorbidos por el QS o las MQS, C_i y C_{eq} son las concentraciones de metal (mg/l) en la solución a tiempo cero y después del equilibrio, respectivamente, V (L) es el volumen de la solución y w es la masa (g) de adsorbente utilizado.

Para la descripción matemática de las relaciones de equilibrio de los iones Cr (VI) en QS y MQS se utilizaron las isotermas de Langmuir, Freundlich y Temkin. Los análisis cinéticos se determinaron usando los modelos cinéticos de pseudo primer y segundo orden y la ecuación de Elovich. Los parámetros de operación fueron: $T = 25$ °C, $pH = 4$, tiempo = 3 horas.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

RENDIMIENTO Y CARACTERIZACIÓN DE LOS QUITOSANOS OBTENIDOS

El rendimiento en quitina en función del peso del material triturado resultó de 15,7 %, 25,9 % para cangrejo y langostino respectivamente. El quitosano obtenido en todos los casos representó en promedio el $76,8 \% \pm 1.1 \%$ de la quitina inicial.

El grado de DD% alcanzado se determinó según la Ec. (1). Los resultados de las titulaciones para las muestras de QS de cangrejos y langostinos se muestran en las Figura 1. En todos los casos se produce una curva de titulación con dos puntos de inflexión cuyos valores se determinaron según el criterio de la primera derivada. La diferencia entre los dos puntos de inflexión en la curva de titulación corresponde a la cantidad de ácido requerido para protonar los grupos amino del quitosano. El grado de desacetilación obtenido fue de 90,2 % para langostino y de 86,2 % para cangrejo. Usualmente, para el quitosano de uso comercial, se establece que el grado de desacetilación se encuentre comprendido entre el 60 y 95 % (Rinaudo y col, 1993).

Para la determinación del peso molecular promedio viscosimétrico, se obtuvo la viscosidad intrínseca $[\eta]$, aplicando la ecuación de Huggins que relaciona la viscosidad reducida (η_{sp}/c) con la concentración (c):

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + K_H [\eta]^2 c \quad (5)$$

A partir de la graficas de la Ec. (5) de Huggins se obtuvieron los valores de la viscosidad intrínseca (Figura 2). El peso molecular viscosimétrico (M_v) se determinó a partir de la Ec. (3) de MKHS utilizando los parámetros hallados por Rinaudo y col (1993); $K = 0,082$ y $a = 0,76$. M_v resultó de $2,39 \times 10^5$ Da y $3,10 \times 10^5$ Da, para quitosano de langostino y cangrejo respectivamente.

RESULTADOS DE LA OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LAS MQS RETICULADAS CON TPP

Las micropartículas se forman espontáneamente tras la incorporación de 1 ml de la solución acuosa de TPP a 3 ml de la solución ácida de QS. Un buen tamaño de partícula con una suspensión estable se encontró para una concentración final de 1-1,5 g / L de TPP y 1,25 g / L de QS; a esta concentración, el tamaño medio de las MQS fue 101 nm ($P_{10} = 88$ nm; $P_{90} = 145$ nm) con una distribución de tamaño estrecha (índice de polidispersidad < 1). El tamaño de las MQS determinados por el equipo Coulter Beckman (Figura 3a) estuvo de acuerdo con el observado por microscopía SEM (Figura 3b). Siendo el diámetro medio de las partículas cerca de 100 nm, estas podrían ser consideradas como nanopartículas (Qu y col, 2013).

CARACTERIZACIÓN DEL QS Y LAS MQS POR ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

La Figura 4 muestra FTIR del quitosano obtenido para exosqueleto de langostino y las MQS reticuladas con TPP. Aplicando la Ec. (2) se determinó el grado de desacetilación del QS, el cual resultó del 86,9 %. Dicho resultado es congruente con el obtenido previamente por titulación potenciométrica. En la Figura 4, las intensidades de banda $-\text{CONH}_2$ a 1650cm^{-1} y $-\text{NH}_2$ a 1598cm^{-1} , que se observan claramente en el quitosano puro, no son nítidas en el IR de las micropartículas de quitosano y aparecen dos nuevas bandas características a 1635cm^{-1} y 1559cm^{-1} , que muestran que los grupos aminos fueron reticulados con las moléculas de TPP.

RESULTADOS DE LA REMOCIÓN DE Cr (VI) EN FUNCIÓN DEL TIEMPO DE CONTACTO, pH DE MEDIO Y CONCENTRACIÓN DE CROMO INICIAL

Las curvas cinéticas de adsorción de Cr (VI) (CI=100 mg/L) para QS y MQS se observan en la Figura 5. El equilibrio se alcanzó después de aprox. 1h de contacto con el QS y 2h con las MQS; a dicho tiempo el porcentajes de adsorción de Cr (VI) en referencia a las cantidad máxima de Cr (VI) adsorbido fue del 99 %.

La Figura 6 a, b muestra el efecto simultáneo de la concentración de cromo VI inicial y el pH sobre el porcentaje de eliminación de Cr (VI) para QS y MQS respectivamente. La concentración inicial posee un efecto considerable en la remoción del Cr (VI), en especial para MCH. La capacidad de remoción se redujo en un 13 % para QS (Figura 6a) y en un 41 % para MQS (Figura 6b), cuando Ci aumentó de 50 a 400 mg/l. Por otro lado, se puede observar que el pH óptimo para la adsorción de Cr (VI) fue de 4 para el QS y 3 para las MQS, debido al proceso de reticulación. Es interesante observar que, para el QS de langostino obtenido sólo 1,6 g/L de QS fue necesario para eliminar el 99 % y el 90 % de soluciones de Cr (VI) con Ci de 50 mg/L y 400 mg/L, respectivamente, mostrando una muy buena eficiencia del QS obtenido en comparación a otros autores (Schmuhl y col, 2001; Hena, 2010).

RELACIONES DE EQUILIBRIO Y ESTUDIOS CINÉTICOS

Los datos de equilibrio se analizaron utilizando las expresiones de las isoterms de Langmuir, Freundlich, y Temkin (Sag y Aktay, 2002).

La isoterma de Langmuir está dada por la ecuación:

$$\frac{C_{eq}}{Q_e} = \frac{C_{eq}}{Q_m} + \frac{1}{K_L Q_m} \quad (6)$$

donde Q_e es la cantidad adsorbida por unidad de peso de adsorbente en el equilibrio (mg/g); C_{eq} es la concentración de equilibrio del adsorbato en solución después de la adsorción (mg/L). K_L es la constante de Langmuir (g/L) relacionada con la afinidad de los sitios de unión y Q_m es la máxima capacidad de adsorción en la monocapa (mg/g).

La isoterma de Freundlich es una ecuación empírica que supone que el proceso de adsorción tiene lugar en superficies heterogéneas, y la capacidad de adsorción está relacionada con la concentración de Cr (VI) en el equilibrio. Se puede definir como:

$$\ln Q_e = \ln K_f + (1/n) \ln C_{eq} \quad (7)$$

donde K_f constante de Freundlich (mg / g) y n es el factor de heterogeneidad relacionado con la intensidad de adsorción.

La isoterma de Temkin en su forma lineal está dada por la ecuación:

$$Q_e = B_T \ln(K_T) + B_T \ln(C_{eq}) \quad (8)$$

La isoterma de Temkin asume que el calor de adsorción de todas las moléculas en la capa disminuye linealmente con la cobertura dada por las interacciones adsorbente-adsorbato. El parámetro B_T , se relaciona con el calor de adsorción y K_T es la constante de unión de equilibrio.

Los modelos y parámetros obtenidos de las ecuaciones de adsorción se muestran en la Figura 7 y la Tabla 1. El modelo de isoterma de Langmuir mostró una mejor correlación de los datos, lo que indica la naturaleza homogénea del adsorbente.

Por otro lado, se requiere de un análisis cinético para obtener una visión de la velocidad de adsorción y de la etapa limitante del mecanismo de transporte, que se utiliza principalmente en el modelado, y en el diseño del proceso. Las ecuaciones cinéticas correspondientes a pseudo-primer orden, pseudo-segundo orden y la ecuación Elovich (Sag y Aktay, 2002) se ajustaron a los datos experimentales. El modelo cinético de pseudo primer orden, integrado, está dado por:

$$\ln\left(\frac{Q_e}{Q_e - Q}\right) = k_1 t \quad (9)$$

donde Q es la cantidad de metal adsorbido en cualquier momento t (mg/g), Q_e es la cantidad de metal adsorbido en el tiempo de equilibrio (mg/g) y k_1 es la constante de velocidad (min^{-1}):

Los datos cinéticos de adsorción pueden ser analizados mediante una cinética de pseudo- segundo orden, que se representa en forma integrada por:

$$\frac{t}{Q} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \quad (10)$$

donde k_2 es la constante de velocidad de pseudo segundo orden.

La ecuación de Elovich, se cumple en los procesos de adsorción químicos y es adecuada para sistemas con superficies adsorbentes heterogéneas. Esta ecuación se utiliza en las cinéticas de adsorción que describen mecanismos en la naturaleza.

Generalmente se expresa como:

$$Q = \beta \ln(\alpha\beta) + \beta \ln t \quad (11)$$

donde Q es la cantidad de metal adsorbido en un tiempo t , α es la velocidad de adsorción inicial ($\text{mg g}^{-1} \text{h}^{-1}$), y β es la constante de Elovich.

La Figura 8 y la Tabla 2 muestran los modelos y los parámetros cinéticos de pseudo primer orden, pseudo-segundo orden y Elovich para la adsorción de cromo utilizando el QS y las MQS obtenidos. Para el QS obtenido, los estudios cinéticos indicaron una rápida eliminación de cromo de las soluciones acuosas. El análisis de la cinética de la adsorción mostró que el modelo cinético de pseudo segundo orden fue el que mejor se ajustó a los datos experimentales.

6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- CALVO, P., Remuñan-López, C., Vila-Jato, J.L. & Alonso, M.J., 1997. Chitosan and chitosan/ethylene oxide-propylene oxide block copolymer microparticles as novel carriers for proteins and vaccines. *Pharm. Res.*, 14(10), 1431-1436.
- GRENHA, A., Seijo, B., & Remuñán-López, C., 2005. Microencapsulated chitosan nanoparticles for lung protein delivery. *Eur. J. Pharma. Sci.*, 25(4), 427-437.
- LIU, X., Hu, Q., Fang, Z., Zhang, X., & Zhang, B., 2009. Magnetic chitosan nanocomposites: a useful recyclable tool for heavy metal ion removal. *Langmuir*, 25(1), 3-8.
- QU, X., Alvarez, P.J. & Li, Q., 2013. Applications of nanotechnology in water and wastewater treatment. *Water Res*, 47(12), 3931-3946.
- RODRIGUEZ HAMAMURA, N., Valderrama Negron, A., & Alarcon Cavero, H., 2010. Preparación de partículas de quitosano reticuladas con tripolifosfato y modificadas con polietilenglicol. *Rev. Soc. Quím. Perú*, 76(4), 336-354.
- SECRETARIA NACIONAL DE AGRICULTURA GANADERÍA Y PESCA. Informes de desembarques de crustáceos 2005-2011. www.minagri.gob.ar
- WEI, D., Sun, W., Qian, W., Ye, Y., & Ma, X., 2009. The synthesis of chitosan-based silver nanoparticles and their antibacterial activity. *Carbohydrate Res.* 344(17), 2375-2382.
- DIMA, J.B. 2013. Tesis Doctoral. "Procesamiento integral de las especies patagónicas de cangrejos marinos de valor comercial *Ovalipes trimaculatus* y *Platyxanthus patagonicus*".
- BHATNAGAR, A. & Sillanpää, M., 2009. Applications of chitin-and chitosan-derivatives for the detoxification of water and wastewater-a short review. *Adv. Colloid. Interfac.* 152(1), 26-38.

BROUSSIGNAC, P., 1968. Chitosan: a natural polymer not well known by the industry. *Chem. Ind. Genie. Chem.* 99, 1241-1247.

BRUGNEROTTO, J., Lizardi, J., Goycoolea, F.M., Argüelles-Monal, W., Desbrieres, J. & Rinaudo, M., 2001. An infrared investigation in relation with chitin and chitosan characterization. *Polymer.* 42(8), 3569-3580.

RINAUDO, M., Milas, M. & Dung, P.L., 1993. Characterization of chitosan. Influence of ionic strength and degree of acetylation on chain expansion. *Int. J. Biol. Macromol.* 15(5), 281-285.

SAĞ, Y. & Aktay, Y., 2002. Kinetic studies on sorption of Cr (VI) and Cu (II) ions by chitin, chitosan and *Rhizopus arrhizus*. *Biochem. Eng. J.* 12(2), 143-153

SCHMUHL, R., Krieg, H.M. & Keizer, K., 2001. Adsorption of Cu (II) and Cr (VI) ions by chitosan: Kinetics and equilibrium studies. *Water Sa.* 27(1), 1-8.

7. TABLAS Y FIGURAS

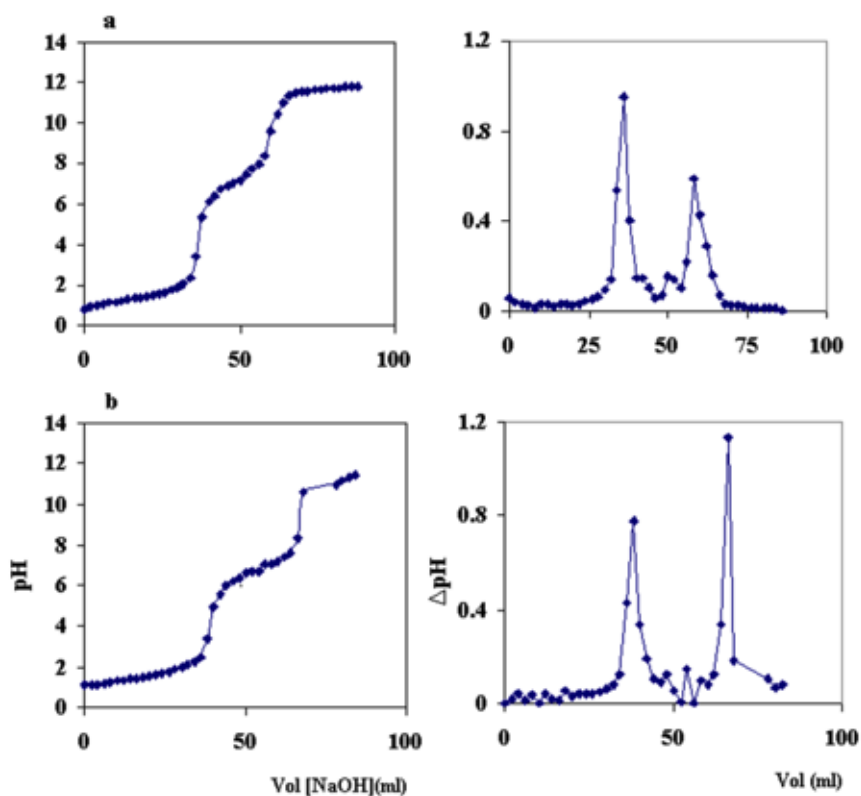


FIGURA 1. Curvas de titulación del quitosano obtenido: a) Cangrejo; b) Langostino. En las gráficas de la derecha se muestran los picos máximos que corresponden a los puntos de inflexión de la curva de titulación

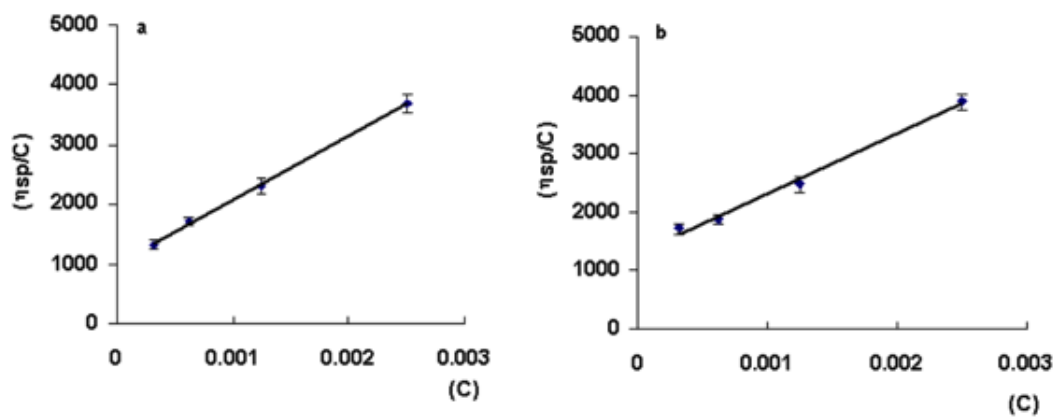


FIGURA 2. Ecuación de Huggins aplicada a soluciones de quitosano de langostino (a) y cangrejo (b) para la obtención de la viscosidad intrínseca y su aplicación en la ecuación de MKHS

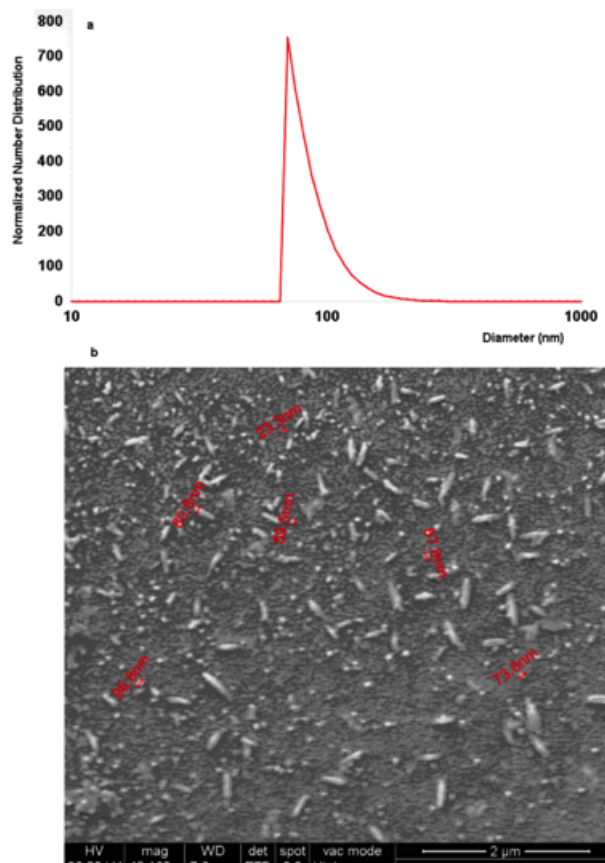


FIGURA 3. Distribución del tamaño de partícula (a) y micrografías de nanopartículas de quitosano (b) para una relación quitosano- TPP de 1,25 mg/ml:1,5mg/ml

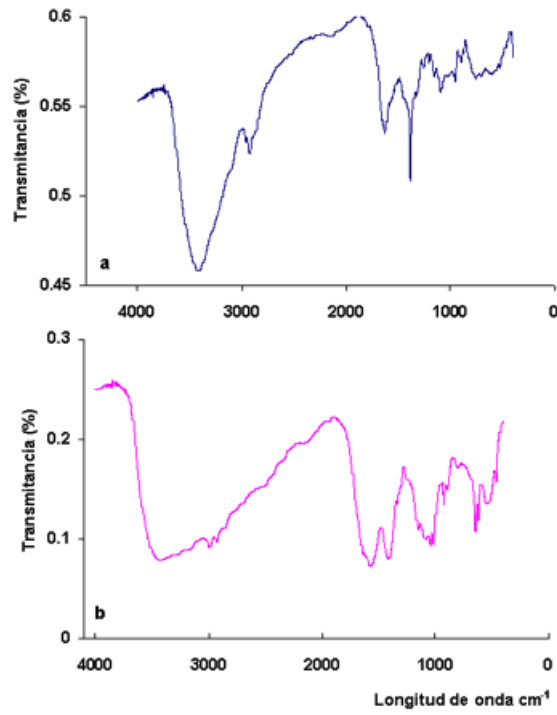


FIGURA 4. Espectros infrarrojos (FTIR) de: a- quitosano obtenido de langostinos (QS) y b- micropartículas reticuladas con TPP (MQS)

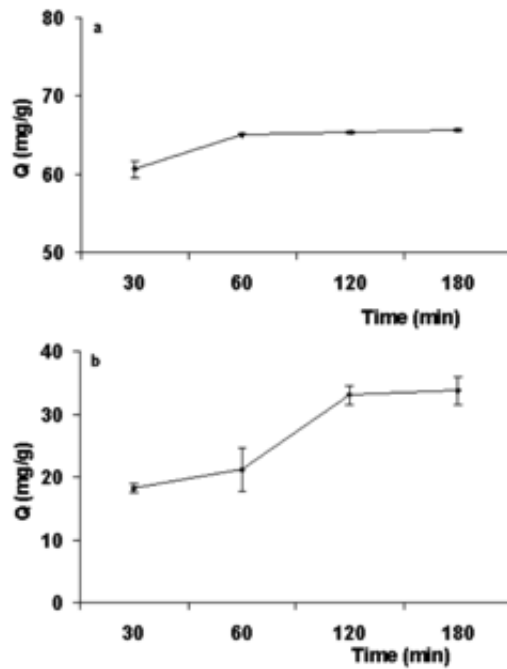


FIGURA 5. Efecto de tiempo de contacto en la remoción de cromo (VI): a) QS; b) MQS

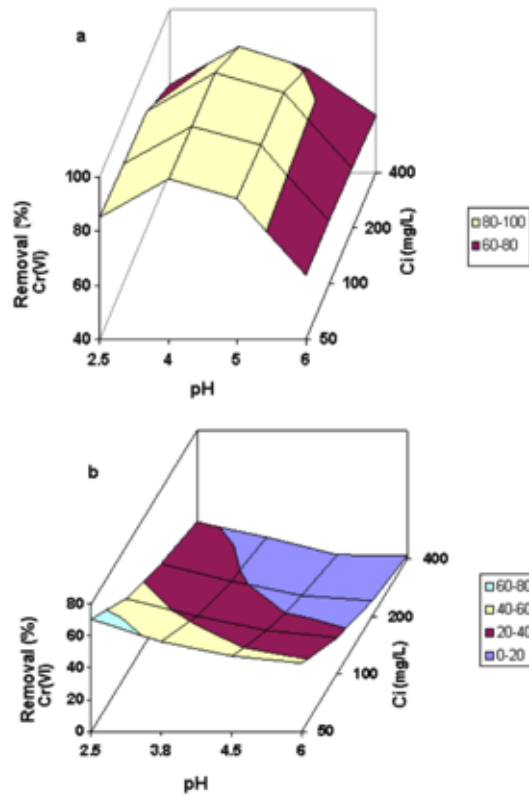


FIGURA 6. Porcentaje de Cr(VI) removido en función del pH y de la concentración inicial de cromo hexavalente inicial: a) QS; b) MQS

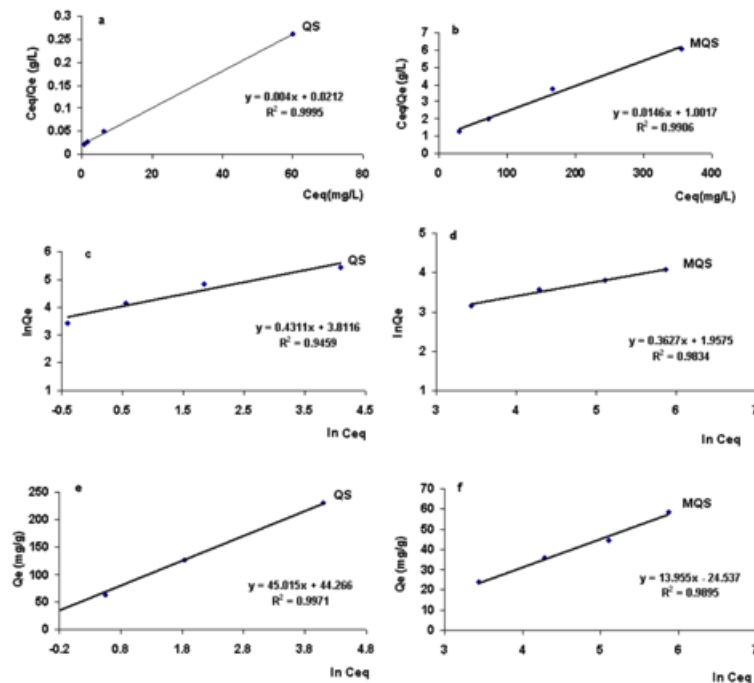


FIGURA 7. Isothermas de equilibrio: a,b) Langmuir, c,d) Freundlich, y e,f) Temkin para quitosano (QS) y micropartículas de quitosano (MQS)

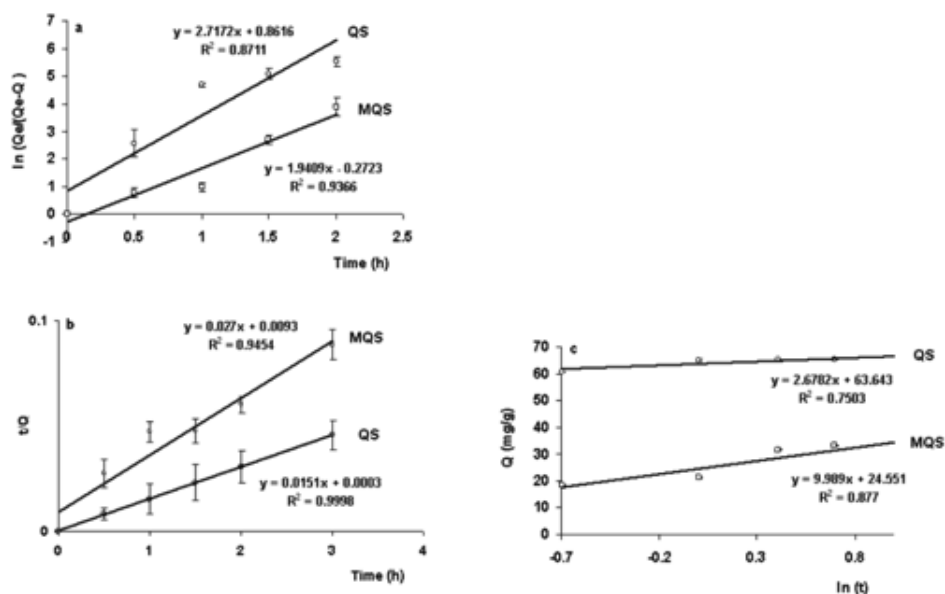


FIGURA 8. Cinéticas de equilibrio: a) Pseudo primer orden, b) Pseudo segundo orden y c) Elovich para quitosano (QS) y micropartículas de quitosano (MQS)

TABLA 1. Parámetros de las isothermas de equilibrio para Cr (VI) adsorbido en quitosano (QS) y micripartículas de quitosano (MQS)

	Langmuir			Freundlich			Temkin		
	Qm (mg/g)	K _L (l/mg)	R ²	1/n	K _f (mg/g)	R ²	B _t	K _t (l/mg)	R ²
Quitosano	250	0.018	0.99	0.43	199.52	0.94	45.01	2.76	0.99
Micropartículas de quitosano	68.9	0.014	0.99	0.36	86.12	0.98	13.95	1.76	0.98

TABLA 2. Parámetros cinéticos para Cr(VI) adsorbido en quitosano y micropartículas de quitosano

	Pseudo-primer orden		Pseudo-segundo orden		Elovich		
	k ₁ (h ⁻¹)	R ²	k ₂ (g/mgh)	R ²	b (g/mg)	a (mg/gh)	R ²
Quitosano	2.71	0.87	0.76	0.99	0.37	6.0x10 ¹⁰	0.75
Micropartículas de quitosano	1.94	0.93	0.078	0.95	0.10	116.8	0.88