

Algunas potencialidades de la quitina y el quitosano para usos relacionados con la agricultura en Latinoamérica

Some potentialities of chitin and chitosan for uses related to agriculture in Latin America

Cristóbal LÁREZ VELÁSQUEZ

Laboratorio de Polímeros, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes. Mérida 5101, Venezuela. E-mail: clarez@ula.ve

Recibido: 23/11/2007 Fin de primer arbitraje: 22/01/2008 Primera revisión recibida: 02/03/2008
Fin de segundo arbitraje: 14/03/2008 Segunda revisión recibida: 18/03/2008 Aceptado: 19/03/2008

RESUMEN

En este trabajo se presenta una revisión bibliográfica sobre las principales aplicaciones de los biopolímeros quitina y quitosano en algunas áreas relacionadas a la actividad agrícola con el objetivo de tener una visión más técnica del estado actual del uso de estos biopolímeros en este campo, con énfasis en la región latinoamericana. En primer lugar, se revisan las diversas propiedades (actividad bactericida, fungicida, antiviral, estimulante del crecimiento, capacidad inductora) que hacen del quitosano y la quitina biomateriales sumamente atractivos para su aplicación en el campo de la agricultura. En segundo término se presentan algunos de los usos más comunes que actualmente se les dan a estos dos biomateriales (recubrimiento de frutos, semillas, alimentos con películas; protección de plántulas; clarificación de jugos de frutas; matrices para la liberación de agroquímicos; biocidas), algunos de los cuales ya han sido aprobados legalmente en varios países y están siendo aprovechados comercialmente. Finalmente, se presenta una breve revisión de la tendencia hacia la producción y el uso del quitosano y la quitina en Latinoamérica. La revisión realizada permite vislumbrar una gran potencialidad para la producción y aplicación de estos biomateriales en el área agrícola en la región latinoamericana.

Palabras claves: Agroquímicos naturales, biocidas, estimulación de crecimiento, inductor, protección de plantas

ABSTRACT

Chitin and chitosan main properties (i.e. bactericide, fungicide, antiviral, growth stimulation, elicitor capability) and their potential agricultural applications are discussed. Some of the more common uses (fruit, seed and food coating, plantlet protection, fruit juice clarification, matrix for agrochemical release, biocide) for these materials are presented, including those which have already been legally approved in several countries and commercially exploited. A brief review on the production and commercialization of products based on chitin and chitosan in the Latin American region is presented. This review points that the biomaterials covered are of great importance for the Latin American industry.

Key words: Natural agrochemicals, biocide, growth stimulation, elicitor, plant protection.

INTRODUCCIÓN

En general, la búsqueda de materiales menos agresivos con el ambiente es una tarea continua en todas las áreas del quehacer humano debido a los altos niveles de contaminación presentes en todo el planeta. En la agricultura este trabajo es doblemente complicado porque, por un lado se deben producir materiales que logren su efecto específico en la planta o en sus productos, mientras que por el otro, se necesita que éstos se eliminen sin efectos perturbadores en el medio ambiente. Adicionalmente, en los sistemas agrícolas es necesario garantizar que los diversos agroquímicos utilizados como biocidas, estimuladores de crecimiento, fertilizantes, etc., no

produzcan efectos perjudiciales como la inducción de resistencia en patógenos o su acumulación en los consumidores humanos. Se estima que muchas de las enfermedades actuales se producen por las causas anteriores.

El uso de agroquímicos de origen natural podría ser una solución satisfactoria a la problemática anterior. Son muchas las sustancias que desde mucho tiempo se usan en este sentido. En el presente trabajo se aborda la revisión de algunas aplicaciones de la quitina y el quitosano, dos biopolímeros de origen natural que se han convertido rápidamente en una alternativa prometedora para la agricultura.

Las propiedades antimicrobianas de la quitina y el quitosano son conocidas por el hombre desde la antigüedad. En un principio, no se conocía la relación entre dichas propiedades y la composición química de estos materiales. Sí se conocían, no obstante, sus propiedades curativas, las cuales fueron aprovechadas ampliamente, como por ejemplo en la aceleración de la cicatrización de heridas. En este sentido, se sabe que los primeros mexicanos usaban preparaciones derivadas de hongos para acelerar la cicatrización de heridas y que los coreanos primitivos utilizaban

quitina, proveniente de la pluma de calamar, para favorecer la curación de abrasiones corporales (Goodman, 1989).

El uso del quitosano en actividades agrícolas es mucho más reciente pero, a pesar de ello, puede considerarse hoy en día abundante y en aumento. El cuadro 1 muestra algunas de las aplicaciones que se han ensayado para este biopolímero en actividades relacionadas con la agricultura.

Cuadro 1. Algunas de las aplicaciones de la quitina y el quitosano en actividades relacionadas con la agricultura.

Uso	Bipolímero	Propiedades aprovechadas	Referencias	Cultivo
Películas para recubrimiento de frutos, hojas, semillas y vegetales frescos	Quitosano	Antimicrobiana	Galed <i>et al.</i> , (2004), Srinivasa <i>et al.</i> , (2004), Ratanachinakorn <i>et al.</i> , (2005) Hewajulige <i>et al.</i> , (2007), Devlieghere <i>et al.</i> , (2004)	Cítricos, mango, toronja, lechosa (papaya), fresa, tomate
Clarificación de jugos de fruta	Quitosano	Coagulante-Floculante	Chatterjee <i>et al.</i> , (2004), Boguslawski <i>et al.</i> , (1990), Root y Johnson, (1978), Hongfei y Hesheng, (2003)	Pera, toronja, limón, manzana
Protección de plántulas	Quitosano	Fungicida	Barka <i>et al.</i> , (2004); Lafontaine y Benhamou, (1996)	Uva de vino, tomate
Liberación controlada de agroquímicos	Quitina y quitosano	Formación de hidrogeles, labilidad de derivados	Mc Cormick <i>et al.</i> , (1982), Teixeira <i>et al.</i> , (1990), Hirano, (1978), Palma <i>et al.</i> , (2005)	Arándano
Estimulación del crecimiento	Quitosano	Bioestimulante	Nge <i>et al.</i> , (2006)	Orquídea
Inhibidor del oscurecimiento de frutos y tubérculos	Quitosano	Biocida	Waliszewski <i>et al.</i> , (2002)	Banana, papa
Biocidas	Quitosano	Antimicrobiana	Liu <i>et al.</i> , (2007), Hadwiger y McBride, (2006), Bautista-Baños <i>et al.</i> , (2006)	Tomate, papa, hortalizas
Corrección de sustratos de crecimiento	Quitina y quitosano	Fungicida, nematicida	Sneh y Henis, (1972), Abd-El-Kareem, (2002), Abd-El-Kareem <i>et al.</i> , (2002), Abd-El-Kareem <i>et al.</i> , (2004), Abd-El-Kareem <i>et al.</i> , (2006)	Lupino blanco (altramuz), guisante, tomate, papa, apio
Inductor de mecanismos de defensa	Oligómeros de quitina y quitosano	Inductor de resistencia	Khan <i>et al.</i> , (2003)	Soya

La diversidad de uso de estos materiales en diferentes áreas del quehacer humano, en muchas partes del mundo, y el poco conocimiento que de éstos se tiene en el sector agrícola de nuestra región ha motivado la realización de esta revisión bibliográfica, buscando darle mayor difusión a este conocimiento acumulado. Igualmente, el trabajo realizado pretende servir de puente entre las investigaciones previas relacionadas con algunas aplicaciones del quitosano desarrolladas por el autor (Lárez, 2002; Lárez, 2006, Lárez *et al.*, 2007) y el sector agroproductor de la región andina de Venezuela, la cual es productora de rubros agrícolas que en nuestro país se obtienen casi exclusivamente en dicha zona, como el caso de la papa, la mora, el apio, etc. Es importante señalar que este sector, especialmente el asentado en la denominada zona alta, ha enfrentado desde hace mucho tiempo graves problemas medioambientales, muchos de los cuales están relacionados con el uso indiscriminado de biocidas y agroquímicos sintéticos, su consecuente acumulación en suelos y la contaminación del agua (Gutiérrez, 1998), con lo cual un trabajo motivador del uso de quitina y/o quitosano para estos fines parece una acción importante.

1.- PROPIEDADES DEL QUITOSANO ÚTILES EN AGRICULTURA

1.1.- Actividad bactericida

La carga positiva que se desarrolla en el quitosano en medio ácido ($\text{pH} < 5,5$; Figura 1), debido a la protonación del grupo amino presente en cada una de sus unidades glucosamina, lo hace soluble en medio acuoso, diferenciándolo de su polímero matriz la quitina y, según muchos autores, confiriéndole también mayor actividad biocida (Papineau *et al.*, 1991; Helander *et al.*, 2001; Devlieghere *et al.*, 2004).

Los mecanismos de acción por los cuales el quitosano (con distintos grados de acetilación), y por extensión sus derivados, ejercen dicha actividad no

han sido dilucidados completamente; sin embargo, hay algunos mecanismos propuestos para explicar acciones específicas, como por ejemplo:

- La interacción electrostática entre el quitosano cargado positivamente (polielectrolito catiónico) y algunas bacterias con membranas celulares cargadas negativamente (Gram negativas como la *Echerichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Staphylococcus typhimurium*, etc.) altera significativamente las propiedades de barrera de la membrana exterior del microorganismo (Helander *et al.*, 2001). Algunos autores han propuesto que la formación del complejo polielectrolito bloquea físicamente la membrana celular externa del microorganismo, impidiendo el flujo normal de nutrimentos/desechos, provocando la muerte bacteriana (Chung *et al.*, 2004).
- La interacción electrostática entre los grupos NH_3^+ del polication y los grupos fosforilos (Fernández *et al.*, 2003) de los fosfolípidos presentes en la membrana celular de bacterias Gram negativas causa daños en ésta, provocando la salida de material intracelular (Liu *et al.*, 2004). En este sentido se han realizado estudios espectroscópicos de la salida de dicho material, el cual absorbe en la región ultravioleta (270 nm). Más recientemente Chung y Chen (2008) han determinado que la salida del material intracelular bacteriano se ve favorecida por grados de acetilación más altos, tanto en bacterias Gram negativas (*E. coli*) como en Gram positivas (*Staphylococcus aureus*).
- Para algunas bacterias Gram positivas (como *S. aureus* y *Bacillus cereus*) que carecen de cargas negativas en la membrana celular, el quitosano ha mostrado actividad incluso mayor, en algunos casos, que para bacterias Gram negativas. En el caso de *S. aureus* recientemente se ha planteado la posibilidad de que la membrana celular de estos microorganismos tenga poros lo suficientemente grandes como para que el quitosano logre entrar al interior de las células (Li *et al.*, 2007) y alterar

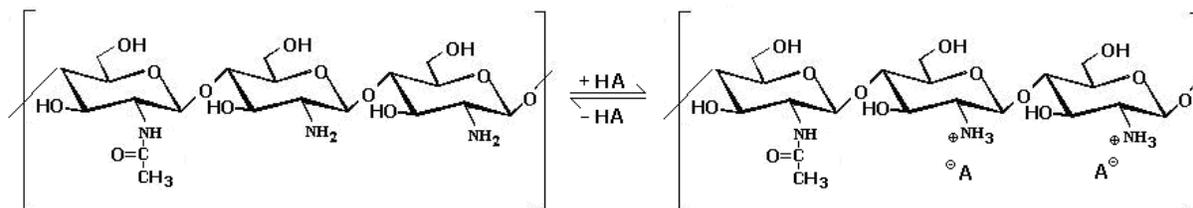


Figura 1. Estructuras químicas del quitosano en función del pH del medio.

funciones vitales de éstas. Su interacción con el ADN, por ejemplo, podría inhibir la replicación del ARNm y la síntesis de proteínas (Hadwiger *et al.*, 1985; Sudarshan *et al.*, 1992) y su efecto quelante podría disminuir la concentración de algunos metales necesarios en procesos enzimáticos (Cuero *et al.*, 1991). Sin embargo, otros autores creen que la longitud de persistencia del quitosano cargado positivamente es demasiado grande para poder pasar al interior de las células (Chung *et al.*, 2003).

- La interacción selectiva del quitosano con trazas de metales pudiera inhibir la producción de toxinas y el crecimiento microbiano (Sudarshan *et al.*, 1992). En este sentido se conoce bien que el quitosano puede ejercer una acción quelante bien específica (Varma *et al.*, 2004).

Como puede inferirse de los mecanismos propuestos, la actividad antimicrobiana del quitosano dependerá en gran manera de aquellos factores que ayuden a acentuar las cargas positivas en la cadena del biopolímero. Entre estos factores cabe destacar el grado de desacetilación, la distribución de los grupos desacetilados a lo largo de la cadena, la longitud de la cadena, la distribución de los pesos moleculares (Terbojevich *et al.*, 1991), el pH, la fuerza iónica del medio, el contraión asociado en su forma sal y la temperatura.

En ese sentido, la dependencia de la carga con respecto al grado de desacetilación es lineal debido a que los quitosanos más desacetilados (de una misma longitud de cadena) tendrán mayor número de grupos aminos libres para ionizar, lo cual dependerá obviamente del pH del medio (Rinaudo *et al.*, 1993); asimismo, un peso molecular mayor implicará una molécula con más grupos cargados (para un mismo grado de desacetilación y al mismo pH) y una mayor interacción electrostática con grupos cargados negativamente.

Por su parte, el contraión asociado al quitosano en su forma salina puede apantallar en una extensión variable las cargas positivas de éste, entre otras razones por efectos estéricos (Lárez *et al.*, 2008). Un estudio sobre la actividad del quitosano disuelto en distintos ácidos sobre *E. coli* confirmó que los ácidos orgánicos de menor tamaño produjeron soluciones con mejores propiedades bactericidas. El ácido fórmico es más eficaz que el ácido acético, cuyas soluciones a su vez mostraron mayor actividad

que las preparadas con ácido propanoico (Chung *et al.*, 2003). El apantallamiento de las cargas en la cadena también puede surgir de la presencia de iones externos (algunas veces añadidos al medio para controlar la fuerza iónica), lo que modifica la magnitud de las interacciones entre éstas (Rinaudo *et al.*, 1993); sin embargo, debe considerarse también que las moléculas de quitosano tienen una mayor solubilidad a valores de fuerza iónica mayores, con lo cual pueden compensar la mayor flexibilidad que adquieren en estas condiciones. La mayor actividad bactericida observada contra *E. coli* y *S. aureus* para valores de fuerza iónica más altos así parece demostrarlo (Chung y Chen, 2008).

La explicación anterior también podría ser válida para justificar la mayor actividad bactericida que se ha observado con soluciones de quitosano cuando se incrementa la temperatura (Tsai y Su, 1999), en contra de lo que debería esperarse si se considera que al aumentar la temperatura las cadenas se hacen más flexibles y compactas (Launay *et al.*, 1986) y/o disminuyen su volumen específico porque se desfavorecen los puentes de hidrógeno con el agua (Noguchi, 1981).

1.2.- Actividad fungicida

La actividad fungicida del quitosano se ha estudiado, tanto *in vitro* (El Ghaouth *et al.*, 1992a) como *in vivo* (Li y Yu, 2001; Yu *et al.*, 2007). El quitosano inhibe multitud de especies de hongos, exceptuando, o siendo menos efectivo con aquellas que lo poseen en sus paredes celulares (Roller y Covill, 1999; Allan y Hardwiger, 1979), como cabría esperar. Los hongos que poseen quitosano como componente de sus paredes celulares deberían ser menos sensibles a la aplicación de dosis razonables de éste por dos razones: (a) la presencia natural de quitosano en las paredes celulares no genera efectos adversos para el microorganismo y (b) las interacciones electrostáticas del quitosano añadido (exógeno), cargado positivamente, deberían verse menos favorecidas con paredes celulares que poseen quitosano endógeno que cuando éstas poseen material con cargas negativas. Estos estudios han dejado claros los principales requerimientos que deben satisfacerse para lograr una mayor efectividad fungicida del biopolímero. Los más importantes son:

- Existe una alta correlación entre la concentración de quitosano aplicada y la inhibición fúngica; por

ello, para una buena efectividad se deberá encontrar la dosis adecuada en cada situación.

- Existen evidencias de que la sensibilidad de los hongos patógenos hacia el quitosano puede cambiar en los diferentes estadios de su desarrollo. Por ejemplo, en el trabajo de Liu *et al.* (2007), se reporta que el quitosano es mejor inhibidor de la germinación de *Penicillium expansum* que la de *Botrytis cinerea*, contrariamente a lo que se observó en el crecimiento micelial de estas especies. De manera similar, un estudio reciente ha mostrado que el quitosano es más efectivo sobre los conidios que sobre las hifas de algunos hongos fitopatógenos (Palma-Guerrero *et al.*, 2008). En general, estos resultados son similares a los reportados para otros agentes fungicidas, como por ejemplo el caso reportado por Everett *et al.* (2005), quienes encontraron que la germinación de esporas de *Botryosphaeria parva* fue menor con la aplicación del agente fluazinam que la de *Colletotrichum gloeosporioides*, pero ocurrió lo contrario para la inhibición del crecimiento micelial.
- También se ha encontrado una relación directa entre la actividad fungicida y el peso molecular del quitosano (Hirano y Nagano, 1989; Bautista-Baños *et al.*, 2005).

De igual modo, la actividad fungicida del quitosano se ha asociado desde hace mucho a su carácter catiónico. La interacción de los grupos amino libres, cargados positivamente en medio ácido, con los residuos negativos de las macromoléculas expuestas en la pared de los hongos, cambian la permeabilidad de la membrana plasmática, con la consecuente alteración de sus principales funciones

(Benhamou, 1992).

Otras posibles explicaciones de la actividad fungicida del quitosano se relacionan con la inhibición de la síntesis de algunas enzimas presentes en los hongos (El-Ghaouth *et al.*, 1992a) o la ocurrencia de alteraciones citológicas, como se ha reportado en el caso de *B. cinerea*, donde se ha observado al microscopio la aparición de vesículas y/o células vacías carentes de citoplasma, después del tratamiento con soluciones acuosas al 1,75% de quitosano (Barka *et al.*, 2004).

El cuadro 2 muestra algunos de los patógenos para los que se ha determinado *in vitro* la capacidad inhibitoria del quitosano.

1.3.- Actividad antiviral

Se han publicado algunos trabajos sobre la inhibición que provocan las soluciones de quitosano en enfermedades de plantas provocadas por virus y viroides (Chirkov, 2002; Pospieszny *et al.*, 1989; Pospieszny *et al.*, 1991; Pospieszny 1997). Así, por ejemplo, Pospieszny *et al.* (1989) encontraron que una solución acuosa 0,1% de quitosano (rociada o adicionada al inóculo) logra controlar completamente la infección local causada por el virus del mosaico de la alfalfa (VMA) en hojas de frijoles. Se obtuvieron resultados similares para otros virus como el virus de la necrosis del tabaco, virus del mosaico del tabaco (VMT), virus del no crecimiento del maní, virus del mosaico del pepino y el virus X de la papa (Pospieszny *et al.*, 1991).

Por otra parte, se ha reportado la inhibición de la enfermedad causada por inoculación de hojas de tomate con un viroide que afecta la papa (potato

Cuadro 2. Algunos fitopatógenos en los cuales se ha estudiado la actividad biocida del quitosano.

Patógeno	Resultados de los estudio realizados	Referencias
<i>Botyitis cinerea</i>	Se encontró que el quitosano (50 ppm) controla la enfermedad conocida como "moho gris" en pepino.	Ben-Shalom <i>et al.</i> , (2003)
<i>Colletotrichum gloeosporioides</i>	Se encontró que los tratamientos <i>in vitro</i> con quitosano (2 y 3%) tienen efectos fungicida.	Bautista-Baños <i>et al.</i> , (2003)
<i>Fusarium solani</i>	Se demostró que el heptámero no acetilado del quitosano tiene una alta actividad fungicida.	Kendra y Hadwiger, (1984)
<i>Phytophthora capsici</i>	Se demostró que los oligo-quitosanos pueden penetrar la membrana del patógeno y unirse al ADN y/o ARN	Xu <i>et al.</i> , (2007)
<i>Pythium debaryanum</i>	El tratamiento con quitosano favorece la germinación y crecimiento de semillas de lechuga en medios infectados	Kurzawińska, (2007)

spindle tuber viroid), cuando éstas fueron tratadas con soluciones de quitosano (Pospieszny 1997).

Las principales observaciones de estos estudios han sido:

- La eficacia del quitosano en la inhibición de infecciones virales depende de la combinación virus/hospedante, la concentración de quitosano aplicado y la forma de aplicación.
- La mayor protección ocurrió en las partes tratadas con quitosano (hojas) pero el efecto protector también pudo apreciarse en otras partes no tratadas de las plantas que recibieron el tratamiento (efecto sistémico).
- El quitosano añadido a los protoplastos del tabaco bloquea completamente la acumulación del VMT aún después de 6-8 horas de aplicado.
- El tratamiento previo con quitosano reduce significativamente la infección viral en varias especies vegetales.

1.4.- Estimulación del crecimiento

En términos generales, la aplicación de quitosano ha mostrado efectos positivos en el crecimiento de las plantas, tanto en la estimulación de la germinación de semillas como en el crecimiento de partes de la planta como raíces, retoños y hojas. En algunos casos, se ha observado que la estimulación de la germinación de semillas por tratamiento con quitosano ha logrado elevar el porcentaje de germinación a los niveles requeridos para la certificación (Bhaskara *et al.*, 1999).

Los efectos beneficiosos del quitosano se han observado en plantas florales (Wanichpongpan *et al.*, 2001) y en plantas de cosecha (Chibu y Shibayama, 2001). Así, por ejemplo, cuando se aplicaron soluciones muy diluidas de quitosano en las raíces de orquídeas, en forma de aerosol, éstas mostraron una estimulación en su crecimiento y renovaron su

producción de flores (Chandrkrachang, 2002), entre otros efectos favorables. Un estudio más reciente, relacionado con el crecimiento de tejidos vegetales, ha mostrado que el origen del quitosano es un aspecto importante. Los quitosanos procedentes de hongos necesitaron de dosis menores para la inducción de la diferenciación de tejidos de plantas de orquídeas que los oligómeros procedentes de caparzones de camarones (Nge *et al.*, 2006), lo cual no es del todo extraño. A este respecto se sabe que uno de los aspectos fundamentales en las propiedades fisicoquímicas del quitosano es su fuente de extracción. Así por ejemplo, la quitina obtenida de camarones y cangrejos tiene una estructura cristalográfica α , en la cual las cadenas principales están ordenadas en agregados antiparalelos que les permite formar puentes de hidrógenos intermoleculares muy fuertes, mientras que la procedente de las plumas de calamar tiene una estructura β , con las cadenas ordenadas en arreglos paralelos y fuerzas intermoleculares más débiles (Tolaimate *et al.*, 2000).

En el cuadro 3 se pueden observar algunos resultados interesantes, que confirman el efecto beneficioso del quitosano en algunas variables relacionadas con el crecimiento en plantas de mijo perla, cuyas semillas fueron tratadas previamente con Elexa, un agroquímico que contiene quitosano como ingrediente activo.

1.5. Inducción de resistencia

Desde hace tiempo se ha comprobado que el quitosano induce reacciones de defensa en algunas plantas (Pearce y Ride, 1982), sensibilizándolas para responder más rápidamente al ataque de patógenos. Entre las sustancias cuya inducción se ve favorecida por la presencia de quitina y/o quitosano, así como también muchos de sus derivados, se incluyen:

- Fitoalexinas: pisantina, risitina, orchinol, genistein, etc.
- Proteínas relacionadas a la patogénesis.

Cuadro 3. Mejoría porcentual de algunas variables de crecimiento del mijo perla cuando sus semillas se tratan previamente con Elexa con relación a las semillas no tratadas (Sharathchandra *et al.*, 2004).

Variable	Altura de la planta	Número de retoños	Número de mazorcas	Longitud de las mazorcas	Contorno de Semillas	Peso de 1000 semillas
% de mejoría	42	83	50	8	20	19

- Inhibidores proteicos
- Ligninas.

En el caso del quitosano se ha propuesto que esta sensibilización ocurre porque su presencia estimula mecanismos de defensa ya conocidos (Barka *et al.*, 2004), como por ejemplo la producción de quitinasas y glucanasas (Benhamou, 1996); la lignificación en hojas dañadas (Pearce y Ride, 1982) o intactas (Moerschbacher *et al.*, 1986); la generación de peróxido de hidrógeno (Lee *et al.*, 1999) o la formación de fitoalexinas en legumbres y plantas solanáceas (Cote y Hahn, 1994). Los compuestos que provocan este tipo de respuestas se conocen como inductores.

Un factor importante a considerar en el uso de quitosano como un inductor es, además del peso molecular, su grado de acetilación. Los quitosanos completamente desacetilados no inducen respuestas defensivas en la mayoría de los sistemas donde han sido ensayados; los resultados con materiales parcialmente acetilados son muchas veces dependientes del sistema estudiado, pero en general éstos actúan como excelentes inductores, lo que ha llevado a pensar en mecanismos de inducción diferentes (Lee *et al.*, 1999). Por esa razón, se ha pensado que la actividad del quitosano como inductor reside en sus regiones acetiladas.

La actividad inductora del quitosano altamente desacetilado y la no actividad de los oligómeros completamente desacetilados ha sido explicada por un mecanismo independiente de receptores específicos (Kauss *et al.*, 1989), considerando que puede ocurrir una interacción entre las cargas positivas del polícatión con fosfolípidos negativamente cargados de la membrana plasmática en las plantas, afectándose la integridad de esta última. Sobre la base de estas consideraciones, se debería esperar un aumento en la actividad inductora del quitosano cuando su grado de acetilación disminuye, es decir, cuando sus grupos cargados aumentan; sin embargo, es preciso también recordar que su actividad desaparece cuando el material está completamente desacetilado.

En el cuadro 4 se muestran algunos de los sistemas donde se ha estudiado la capacidad inductora del quitosano. Es importante resaltar que en algunos casos la capacidad inductora del quitosano no sólo puede ser aprovechada para proteger la planta sino

que se puede utilizar para incrementar el rendimiento de alguna sustancia comercialmente importante, como algunos metabolitos secundarios en los casos del aceite esencial d-limoneno en algunos cítricos y el mentol en la menta (Lockwood *et al.*, 2007; Chang *et al.*, 1998).

2.-ALGUNOS USOS ESPECÍFICOS DE LA QUITINA Y EL QUITOSANO EN ÁREAS RELACIONADAS CON LA AGRICULTURA

2.1.- Protección de frutos y vegetales frescos con recubrimientos de quitosano

El uso de quitosano para el recubrimiento de frutas y vegetales se ha propuesto y ensayado desde hace más de 15 años (El Ghaouth *et al.*, 1991) debido a sus propiedades bactericidas y fungicidas, su capacidad para formar películas y su baja toxicidad en seres humanos, la cual había sido estudiada en la década de los sesenta del siglo pasado (Arai *et al.*, 1968). En principio, la capacidad del quitosano para formar películas favorece la preservación de los productos debido a la modificación de la atmósfera interna y a la disminución de las pérdidas por transpiración.

En la mayoría de los sistemas estudiados se observó un efecto positivo en la conservación de los productos después de su recubrimiento con quitosano. Así por ejemplo, Devlieghere *et al.* (2004) observaron que el recubrimiento de fresas con soluciones de quitosano tiene efectos benéficos notables a partir del cuarto día, en la preservación del fruto. Las principales observaciones en estos sistemas han sido las siguientes:

- Disminución en las pérdidas por transpiración. La respiración disminuye lentamente, aunque inicialmente se observa un incremento de la misma que se atribuye al estrés ocasionado por la solución acuosa de ácido láctico/lactato de sodio usada para disolver el quitosano.
- Se conserva una mejor textura con el tiempo; en los casos donde se realizaron mediciones cuantitativas se estableció una mayor firmeza en los frutos tratados con quitosano que en aquellos no tratados.
- Aparte de un ligero sabor amargo inicial durante el primer día, que desaparece rápidamente y que no

se aprecia en días posteriores, la presencia de quitosano no causó diferencias organolépticas apreciables entre los frutos tratados y los frutos no tratados con quitosano.

- La carga microbiológica a lo largo del tiempo permaneció siempre más baja en los sistemas tratados con quitosano.

En este mismo trabajo se reportaron resultados similares para una mezcla de legumbres frescas (lechuga, endibia, rábano, etc.) tratadas con

una solución de quitosano al pH natural de éstas. Sin embargo, en este caso se observaron dos situaciones iniciales adversas:

- El sabor amargo inicial de las muestras tratadas con quitosano permanece durante un tiempo mayor, aunque éste va desapareciendo en el tiempo. Se atribuyó este sabor amargo al pH inicial más alto de la solución de quitosano (alrededor de 5) ya que las soluciones de quitosano con $\text{pH} < 5,5$ tienen un sabor astringente que se hace menos pronunciado a medida que el pH

Cuadro 4. Efecto inductor del quitosano sobre la producción de metabolitos secundarios y la defensa de la planta.

Vegetal	Patógenos	Tratamiento	Resultados	Referencias
Lupino (altramuz) amarillo		Las raíces de las plantas fueron tratadas con solución acuosa 0,1% p/v de quitosano por 24 horas	Se observó un notorio aumento en la síntesis de genistein (una fitoalexina).	Kneer <i>et al.</i> , (1999)
Naranja dorada (Kumquat)		Plantas crecidas en un medio de cultivo conteniendo quitosano (200 mg/L)	Se observó un aumento de la producción de d-limoneno de 17 veces su contenido natural.	Lockwood <i>et al.</i> , (2007)
Menta		Células de <i>Mentha piperita</i> cultivadas en soluciones acuosas que contienen 200 mg/L de quitosano	Aumento de la producción de mentol	Chang <i>et al.</i> , (1998)
Maní	<i>Puccinia arachidis</i>	Hojas tratadas con solución acuosa de 1000 ppm de quitosano	Se observó un aumento en los niveles de ácido salicílico endógeno y una mayor actividad para quitinasa intercelular y glucosanasa.	Sathiyabama y Balasubramania, (1998)
Pepino	<i>Pythium aphanidermatum</i>	Plantas crecidas en soluciones acuosas con distintas concentraciones de quitosano	Se observó formación de barreras físicas en las raíces y estimulación de hidrolasas en raíces y hojas.	El-Ghaouth <i>et al.</i> , (1994)
Soya	<i>F. solani</i> f. sp. <i>glycines</i>	Hojas rociadas con soluciones acuosas de quitosano (0,1-0,5 mg/ml) 24h antes de inocular el patógeno	Inducción de un incremento en la actividad de las quitinasas y retardo del síndrome de muerte súbita	Prapagdee <i>et al.</i> , (2007)
Tomate	<i>Fusarium oxysporum</i> f. sp. <i>radicis-lycopersici</i>	Recubrimiento de semillas con soluciones acuosas de quitosano junto con enmienda del medio de crecimiento también con quitosano	El pretratamiento estuvo siempre asociado con la expresión de reacciones de defensa de las plantas.	Benhamou <i>et al.</i> , (1994)

aumenta (Rodríguez *et al.*, 2003)

- Una apariencia limosa inicial de las legumbres, que va tornándose con el tiempo similar a la de las muestras control.

La carga microbiológica en la mezcla de lechugas comienza a aumentar a partir del cuarto día; los autores asumen que la actividad bactericida de la solución de quitosano usada en estos ensayos es menor debido a que el pH alto (~5) lo hace tener una menor fracción de cargas positivas.

Los aspectos que deben ser considerados en la preservación de frutos y vegetales mediante el uso de recubrimientos de quitosano son:

- a) El tipo de quitosano a emplear (grado de acetilación, peso molecular, procedencia).
- b) Ácido usado para preparar las soluciones acuosas.
- c) pH del medio, cuidando de respetar el pH natural del producto a proteger.
- d) Temperatura de almacenamiento.
- e) La presencia de otros componentes en el producto a proteger, como por ejemplo azúcares, sales, proteínas, etc.

Se puede observar un resumen de algunos sistemas estudiados mediante protección con recubrimientos de quitosano en el cuadro 5.

2.2.- Protección de plántulas

Una de las mayores necesidades agrícolas es la protección de las plántulas contra enfermedades causadas por patógenos. En este sentido, un estudio reciente relacionado con la protección de plantitas de uva (Barka *et al.*, 2004) mostró que el quitosano no sólo es efectivo para inhibir el crecimiento de *B. cinerea* en las plantitas expuestas a este microorganismo sino que además parece activar mecanismos de defensa. Igualmente, el tratamiento con el biopolímero estimuló el crecimiento de las plantitas. Otros estudios realizados con plántulas de tomate han mostrado resultados similares en la inducción de resistencia hacia *Fusarium oxysporum* (Benhamou *et al.*, 1998).

Se considera que el quitosano puede inducir la acumulación masiva de sustancias fungitóxicas en los lugares de aplicación y/o constituirse en una barrera que impida el flujo de nutrimentos hacia el patógeno; esta última consideración se soporta en señales de deterioro que a menudo muestran las células fúngicas expuestas a quitosano, como por ejemplo la formación anormal de depósitos enriquecidos en quitina entre la membrana plasmática y la pared celular (Benhamou *et al.*, 1998; El-Ghaouth *et al.*, 2000).

2.3.- Clarificación de jugos de frutas

El carácter coagulante/floculante del quitosano se ha aprovechado desde hace más de 30 años en algunas aplicaciones relacionadas con el tratamiento de aguas provenientes de diversas fuentes (Bough, 1975; Roussy *et al.*, 2005) así como en la recuperación de sólidos suspendidos en aguas residuales que pueden ser aún aprovechables (Bough y Landes, 1978). Sin embargo, la utilidad de dichas aplicaciones ha estado limitada por la solubilidad del biopolímero a valores de pH > 6,5. En ese sentido, una estrategia común ha sido la modificación química del quitosano para generar materiales solubles en un intervalo de pH más amplio, incluyendo valores de pH alcalinos, que pueda permitir el tratamiento de aguas de diversa procedencia. Así, por ejemplo, la metilación exhaustiva del grupo amino del biopolímero produce un material soluble en agua que tiene mejores propiedades coagulantes/floculantes que el quitosano de partida (Lárez *et al.*, 2003).

Por otra parte, en varios países se ha aprobado el uso del quitosano para ser utilizado como aditivo en la clarificación de jugos de frutas (Baxter *et al.*, 2005; Oszmiański y Wojdyło, 2007), aunque éste presenta los mismos inconvenientes de insolubilidad en medios neutros o alcalinos, por lo que se han ensayado quitosanos modificados para solventar dicha insolubilidad. Una de las vías rápidas que se ha encontrado para solubilizar el quitosano es la disminución de su grado de polimerización mediante hidrólisis con ácido acético a 95 °C (Chatterjee *et al.*, 2004); el hidrolizado así obtenido se usó, después de su purificación, como agente coagulante/floculante en la clarificación de jugos de varias frutas (manzana, uva, naranja y limón) obteniéndose resultados satisfactorios. Así por ejemplo, para todos los jugos ensayados con este quitosano se obtuvo una mayor disminución de la turbidez que con otros agentes clarificantes como bentonita y gelatina, un contenido

de ácidos y azúcares similar a los originales y un contenido de sólidos totales y proteínas sólo ligeramente inferior; de la misma manera, las propiedades de sabor, color, apariencia y aceptabilidad mejoraron después del tratamiento con quitosano.

2.4.- Matriz para la liberación controlada de agroquímicos

Los agroquímicos son sustancias usadas para mejorar la producción en las cosechas; sin embargo, su aplicación convencional puede llegar a resultar en

la contaminación de suelos y aguas. Por ello, se hace necesario disminuir las cantidades usadas de ingredientes activos sin reducir la eficiencia de los tratamientos. El reemplazo de formulaciones agroquímicas tradicionales por sistemas de liberación controlada no solo ayuda a evitar el empleo de cantidades excesivas de sustancias activas sino que a menudo ofrece soluciones técnicas adecuadas en áreas especiales, como por ejemplo: el control del arroz silvestre (*Zizania aquatica*), el manejo de enfermedades en campos deportivos, etc. Los objetivos fundamentales que se pretenden alcanzar mediante el uso de formulaciones para la liberación

Cuadro 5. Algunos frutos estudiados con recubrimientos de quitosano.

Producto	Forma de aplicación	Objetivo del recubrimiento con quitosano	Referencias
Fresa	Frutas rociadas con soluciones acuosas 1-2% p/v de quitosano	Inducción de mecanismos de defensa (incremento de la actividad para quitinasa y β -1,3-quitosanasas).	Zhang y Quantick, (1998)
Guayaba	Recubrimiento de las rodajas con películas formadas a partir de soluciones acuosas de quitosano.	Conservación de propiedades en rodajas del fruto	Thommohaway <i>et al.</i> , (2007)
Lechosa (papaya)	Frutas cubiertas con películas de quitosanos formadas a partir de soluciones acuosas 1%	Recubrimiento de frutos para protección de la antracnosis. Se observó inhibición en el crecimiento micelial y en la germinación de esporas.	Hewajulige <i>et al.</i> , (2006)
Mandarina	Fruta introducida en solución acuosa de quitosano y dejada secar	Control del crecimiento de hongos. <i>Penicillium digitatum</i> y <i>Penicillium italicum</i> .	Chien <i>et al.</i> , (2007a)
Mango	Cajas del fruto protegidas con películas de quitosano.	Conservación de las propiedades del fruto entero por mayor tiempo.	Srinivasa <i>et al.</i> , (2004)
Mango	Recubrimiento de las rodajas con películas de quitosano (obtenidas dejando secar al aire soluciones acuosas de quitosano en ácido acético 5%)	Conservación de las propiedades de rodajas del fruto por mayor tiempo.	Chien <i>et al.</i> , (2007b)
Manzana	Trozos de fruta recubiertos con películas formadas a partir de soluciones acuosas 1 % de quitosano	Retardo del oscurecimiento en fruto cortado	Worakeeratikul <i>et al.</i> , (2007)
Melocotón	Películas de quitosano obtenidas a partir de soluciones acuosas	Alargamiento del tiempo de almacenamiento	Du <i>et al.</i> , (1997).
Tomate	Películas de quitosano obtenidas a partir de soluciones acuosas	Alargamiento del tiempo de almacenamiento	El-Ghaouth <i>et al.</i> , (1992c).

controlada son:

- Protección de los agentes suministrados.
- Permitir la liberación automática del agroquímico únicamente en el lugar seleccionado, a una velocidad adecuada.
- Mantener su concentración en el sistema dentro de los límites óptimos durante un periodo de tiempo especificado, otorgando especificidad y persistencia

En este sentido, la liberación sostenida en el tiempo de agroquímicos, de diversa índole, es una de las metas a lograr en la agricultura debido a que ésta puede permitir tomar el control de varios problemas, entre los cuales se pueden mencionar:

- Los efectos de los agroquímicos liberados se prolongan con lo cual se obtienen ahorros económicos sustanciales debido a que se puede ejercer un mejor control de las cantidades usadas.
- La liberación desde la matriz ocurre cuando la planta lo necesita, generalmente en dosis menores a las que se obtienen cuando el agroquímico se aplica solo.
- Reducción del número de aplicaciones, disminuyendo el contacto del personal con los agroquímicos y las horas dedicadas a este trabajo, así como también el estrés en las plantas.
- Disminución del riesgo en la toxicidad hacia humanos y animales debido a que la aplicación se realiza en la vecindad de cada planta y en dosis controladas.
- Uso de las cantidades necesarias del agroquímico,

lo que obviamente conlleva a menores costos económicos.

- Un trato más amigable del medioambiente debido a la liberación de las cantidades necesarias para las plantas. Igualmente, la degradación del biomaterial usado como soporte no afecta la calidad del suelo.

Una de las primeras propuestas para el uso de derivados de quitosano, en forma de membrana protectora, para la liberación controlada de agroquímicos fue realizado por Hirano (1978). Así mismo, la quitina se utilizó como matriz para la liberación de un agroquímico en los inicios de los años ochenta, cuando se reportó la unión química del herbicida metribuzin a este biopolímero y su subsiguiente liberación (McCormick *et al.*, 1982). Posteriormente, se publicaron estudios para la liberación controlada de urea y atrazina, un herbicida de uso común para controlar la cizaña (*Lolium temulentum*) en campos de maíz, usando películas y perlas fabricadas con hidrogeles de quitosano y derivados de este biopolímero (Teixeira *et al.*, 1990). Los ensayos mostraron que las matrices usadas eran efectivas para controlar la liberación de los agroquímicos estudiados y extender su tiempo de liberación hasta periodos 180 veces mayores que cuando éstos se aplican solos. En el cuadro 6 se muestran algunos de los sistemas basados en quitina y/o quitosano utilizados para la liberación controlada de agroquímicos.

2.5.- Biocidas basados en quitina y quitosano

El uso de la quitina para el control de nemátodos del suelo se conoce desde hace tiempo (Mankau y Das, 1969) y en la actualidad existen en el mercado algunos productos que pueden ser usados con este fin tales como Clandosan, Biolizer NC, Eco-

Cuadro 6. Algunos sistemas basados en quitina y/o quitosano estudiados en la liberación controlada de agroquímicos.

Matriz	Agroquímico estudiado	Referencias
Quitina químicamente sustituida con el agroquímico.	Metribuzin (herbicida)	McCormick <i>et al.</i> , (1982)
Películas y perlas de quitosano cargadas con los agroquímicos	Urea (fertilizante); atrazina (herbicida)	Teixeira <i>et al.</i> , (1990)
Quitosano químicamente sustituido con etil-fosfonato (Ethepon)	Etileno (regulador del crecimiento).	Palma <i>et al.</i> , (2005)
Microcápsulas de quitosano preparadas por una reacción interfacial	3-hydroxy-5-methylisoxazole (herbicida)	Yeom <i>et al.</i> , (2002)

Poly 2, etc. El mecanismo de acción de la quitina está basado en el hecho de que su presencia en el suelo estimula la proliferación de bacterias y actinomicetos que se alimentan de ella, como por ejemplo los hongos nematófagos; estos microorganismos, una vez consumida la quitina agregada pasan a consumir quitina de otras fuentes, como nematodos y sus huevos (Rodríguez-Kabana *et al.*, 1987). Por otra parte, es necesario considerar la dosificación de quitina en suelos debido a que su descomposición puede tener efectos fitotóxicos, originados por el amonio que se libera durante su descomposición (Culbreath *et al.*, 1985). La dosis típica recomendada por varios autores está entre 3-4 toneladas por acre (Spiegel *et al.*, 1986; Spiegel *et al.*, 1987), lo que la hace costosa para muchos cultivos.

Por otra parte, el principal uso como biocida que se le ha dado al quitosano ha sido como fungicida en la protección de semillas. Esta propiedad, junto con la estimulación del crecimiento, ha hecho al quitosano realmente atractivo para su uso en la agricultura. Sin embargo, han aparecido otras aplicaciones que implican su uso como biocida y, en ese sentido, para el año 2001 el quitosano aparece registrado en el proyecto IR-4 como un bioplaguicida para uso en cultivos de uvas y fresas, quedando pendiente la revisión para los mismos fines en pepino, melón y pomelos (Baron, 2001). El proyecto IR-4 (The IR-4 project) es una de las mayores fuentes de datos usados por los agricultores norteamericanos para el manejo de plagas, el cual ha sido desarrollado por la Agencia de Protección Ambiental Estadounidense (EPA) como soporte para el desarrollo de valores legales de tolerancia en plaguicidas de nuevo uso.

Igualmente, han aparecido en fecha reciente algunos trabajos que demuestran una mayor actividad fungicida (Xu *et al.*, 2007) e insecticida (Zhang y Tan, 2003) de los oligómeros del quitosano, lo cual pareciera estar fundamentado en la mayor facilidad que tienen estos oligómeros para atravesar la membrana celular. Kendra y Hadwiger (1984) habían mostrado que el heptámero de quitosano tenía la máxima actividad fungicida contra *F. solani* (y la mayor capacidad inductora), incluyendo en la comparación oligómeros que contienen de 1 a 5 unidades repetitivas.

Es importante resaltar que la concentración de quitosano en las formulaciones aplicadas puede tener efectos importantes para cada tipo de fitopatógeno en

particular. Así, por ejemplo, en algunos casos la actividad biocida del quitosano puede verse favorecida con un aumento de la concentración del quitosano (El-Ghaouth *et al.*, 1992b) y en otros casos puede suceder lo contrario (Wojdyła *et al.*, 1996). Esto, sin duda, hace pensar que el quitosano puede actuar como biocida mediante diversos mecanismos bioquímicos (Szczeponiek *et al.*, 2006), lo que complica el entendimiento de sus mecanismos de acción. Adicionalmente, es importante considerar que en muchos casos estudiados es difícil separar su efecto inductor, el cual contribuye a la autoprotección de la planta.

3.- TENDENCIAS EN EL USO DE QUITOSANO CON FINES AGROQUÍMICOS EN LATINOAMÉRICA

Un estudio de mercado realizado entre los años 2003-2005 por la empresa Global Industry Analyst Incorporated (2007) estima que la producción mundial de quitosano crecerá fuertemente entre los años 2001-2010, con un incremento anual cercano al 16 %; sin embargo, la región latinoamericana no figura a nivel mundial entre los principales productores de este biopolímero como se muestra en el cuadro 7.

Cuadro 7. Reparto porcentual de la producción mundial de quitosano (Caprile, 2005).

Región	% Producción
Estados Unidos	30
Japón	20
Asia Pacífico	20
Europa	15
Resto del mundo	15

A pesar de ello, como muy bien refieren Goycoolea *et al.* (2004), Latinoamérica tendría la capacidad de generar hasta un 12% del material quitinoso que se produce a nivel mundial con alrededor de unas 170.000 toneladas/año de desechos sólidos, lo que serviría para producir alrededor de unas 25.000 toneladas/año de quitina, es decir unas 2,5 veces la demanda actual de quitosano. En ese sentido, varios países de la región poseen empresas productoras de quitina y quitosano, así como también producen y comercializan derivados de estos materiales, muchos de los cuales están dirigidos al sector agrícola (cuadro 8). Otros países han comenzado a realizar estudios con la finalidad de construir plantas procesadoras de desechos pesqueros,

en los cuales algunos de los productos buscados son la quitina y el quitosano. En el cuadro 9 se presentan algunos de los estudios que se desarrollan, o se han desarrollado, encontrados en la revisión bibliográfica realizada durante este estudio.

Un punto importante de resaltar sobre las tendencias de producción y aplicación de quitosano en Latinoamérica es el desaliento que puede surgir para la creación de empresas productoras y distribuidoras de estos biomateriales debido a la

lentitud de los trámites burocráticos necesarios para la obtención de los reconocimientos gubernamentales. Algunas de las empresas latinoamericanas han encontrado este tipo de dificultades en la comercialización de productos con mayor valor agregado (generalmente productos dietéticos) basados en quitosano, e incluso, en uno de los casos más curiosos, han debido exportar hacia otro país la materia prima base para luego importar y distribuir el producto final, el cual irónicamente si tiene el reconocimiento oficial.

Cuadro 8.- Algunas empresas productoras de quitina y/o quitosano en Latinoamérica.

País	Empresa o institución	Productos
Brasil	Polymar (www.polymar.com)	a) Quitosano de alta y baja densidad. Presentación de 1 y 25 kg. b) Fybersan varias presentaciones. Nutracéutico
Chile	Quitoquímica (www.quitoquimica.cl)	a) Quito-Agro. Complejo quitosano/calcio + potasio para uso como fertilizante foliar, bioestimulante y fungicida b) Quito-Carbe. Carbamato de quitosano + quitosano + potasio para uso como fungicida y acaricida. c) Quito-Def. Dietil fosfato de quitosano + quitosano + potasio para uso como nematicida. d) Quito-Oef. Etilfosfonato de quitosano + quitosano para uso como regulador de crecimiento y maduración. e) Quitoesferas de quitosano para remoción de metales pesados. f) Complejos de quitosano con metales para uso como micronutrientes. Metales disponibles: cobre (solución y pintura), hierro, zinc, manganeso
	Biotex, Bioagro (www.biorend.cl)	a) Biorend: quitosano en solución acuosa para uso como estimulante de crecimiento y vigorizador del sistema radicular. b) Formulaciones basadas en quitosano para el tratamiento de semillas (patentadas en Chile). c) Formulaciones basadas en quitosano para incrementar la resistencia de las plantas (patentadas en Chile y Estados Unidos). d) Formulaciones basadas en quitosano para el tratamiento de enfermedades aéreas (patentadas en Chile). e) Formulaciones biológicas basadas en quitosano para el control de plagas y enfermedades (patentadas en España, Comunidad Económica Europea, Chile y otros países)
Cuba	Empresa Laboratorio Farmacéutico "Mario Muñoz" Hacendados No. 1, Municipio Habana Vieja, Ciudad de La Habana, Cuba.	Quitina y quitosano.
Chile y México	Biopol (www.tradeleads.at/companies/view/111621/Biopol.html)	Quitina y quitosano.

Otro aspecto a ser considerado en este sentido es el efecto que sobre los precios mundiales de quitina y quitosano pueden imponer productores con ventajas competitivas, especialmente algunos países asiáticos, los cuales han inundado el mercado mundial en los

últimos años con precios difíciles de igualar. Sin embargo, a pesar de que éstos hechos pudieran ser perjudiciales para la producción local de quitina y quitosano, sin lugar a dudas ampliarían el espectro de usos de estos biomateriales también en nuestra región.

Cuadro 9. Algunos estudios, proyectos y/o patentes relacionados con la producción y el uso de quitina y quitosano desarrollados en Latinoamérica.

País o región	Estudio, proyecto y/o patente
Argentina	1. Creación de una planta semi-industrial de obtención de quitina y quitosano para procesar residuos de la industria pesquera de Bahía Blanca (provenientes de camarones y cangrejos). Materia a procesar por año: 220 toneladas (Caprile, 2005). 2. Instalación de una planta piloto en Comodoro Rivadavia para la recuperación de desechos pesqueros y producción de quitina y quitosano (y derivados) (Strumia, 2004).
Brasil	Varias patentes para la producción y aplicaciones de quitina y quitosano de la empresa Polymar (www.polymar.com.br)
Chile	La empresa Biotex SA tiene varias patentes para la producción de quitina, quitosano y agroquímicos basados en estos materiales (www.biorend.cl). Existen dos plantas productoras: 1) Biotex 1: produce quitina y quitosano 2) Biotex 2: tiene una planta productora de quitosano combinado con nutrimentos y organismos de control biológico (nematodos entomopatógenos como por ejemplo <i>Trichoderma beauver</i>). Los productos son comercializados a varias partes de mundo por las empresas Bioagro (Latinoamérica) e Idebio SL (Europa). Han sido certificados por la empresa Suiza IMO, cumpliendo los requerimientos de la Comunidad Económica Europea y el Departamento de Agricultura de los Estados Unidos para uso en agricultura orgánica.
Costa Rica	Determinar la posibilidad técnica y económica de obtener quitina y quitosano a partir de langostino (<i>Pleuroncodes planipes</i>) (Sibaja, 2001).
Cuba	1. Patentes para la producción de quitina pura (Nieto, 1980) y aprovechamiento integral de los desechos de langosta común (García <i>et al.</i> , 1983). 2. Desarrollo de procesos tecnológicos para el aprovechamiento tecnológico de la langosta (Argüelles <i>et al.</i> , 1988)
Ecuador	Obtención de quitina, transformación a quitosano y elaboración de películas biodegradables a partir de desperdicios de crustáceos (Alvarado <i>et al.</i> , 2004).
México	1. Desarrollar tecnología que permita utilizar la cáscara de camarón desperdiciada en la región, como materia prima para la producción de quitina y quitosano (Luvian y Toledo, 2003). 2. Solicitud de patente para desarrollar productos antifúngicos a base de quitosano y extractos de resinas de <i>Larrea tridentata</i> (Lira <i>et al.</i> , 2005). 3. Formulación de un paquete tecnológico para el aprovechamiento del desecho de cabeza del camarón de cultivo para la obtención de un producto precursor de quitina y estudio de su mercado potencial en el mundo (Ciad, 2004).
Venezuela	Estudio Técnico-Económico: Instalación de una planta procesadora de residuos de camarones para la obtención de harina y quitina en Zulia (Pernía, 2005).
Argentina, Chile y España	Establecimiento de un sistema optimizado y controlado de obtención de quitina y quitosano. Optimización y control de la producción de quitosano y derivados (Cyted, 2000).
Iberoamérica	Formación de la Red Iberoamericana Sistema Quitina/Quitosano: Aplicaciones y Desarrollos en el Agro y la Industria (Cyted, 2002).

CONCLUSIONES

La quitina y, especialmente, el quitosano parecen llamados a seguir incrementando fuertemente, y a corto plazo, su presencia como agroquímicos de origen natural en muchas áreas relacionadas con la agricultura. Las principales razones que permiten vislumbrar este futuro inmediato son: la relativa facilidad de acceso y los bajos costos de los materiales que permiten obtenerlos, la baja incidencia ambiental que parecen poseer para la aplicación de volúmenes grandes, la baja toxicidad para humanos y animales, la versatilidad de formas de usos (soluciones, hidrogeles, películas) y el amplio espectro de uso que han encontrado en la agricultura y actividades relacionadas, abarcando aspectos como enmiendas de suelo, protección de semillas, estimulación del crecimiento, inducción de mecanismos de defensa, protección de plantas contra fitopatógenos (raíces, hojas, frutos), bactericida, nematocida, matriz para la liberación de agroquímicos, protección postcosecha de frutos y vegetales, preservación de productos, etc. Una ventaja adicional de estos materiales es que pueden ser obtenidos a partir de fuentes muy diversas, pudiendo por ello generarse materiales con distintas propiedades, lo cual hace que se continúe investigando intensamente en este campo y generándose continuamente conocimiento nuevo que permite mejorar y diversificar sus aplicaciones.

En lo que se refiere a Latinoamérica también se puede vislumbrar un panorama prometedor a corto y mediano plazo para el uso de estos biomateriales en el área de la agricultura. En primer lugar, algunos cálculos han estimado que la región genera material quitinoso que permitiría producir quitina y quitosano en cantidad suficiente para satisfacer más allá de la demanda mundial actual. En segundo término, ya existen en la región varias empresas que producen y comercializan quitina y quitosano, un paso importante para comenzar a garantizar el abastecimiento local de estos productos, lo que obviamente dependerá de los vaivenes del mercado internacional. Finalmente, pero sumamente importante, la región cuenta con una comunidad importante de investigadores que han dedicado buena parte de sus esfuerzos al desarrollo de métodos de producción y caracterización de quitina y quitosano así como también a estudios de aplicación en actividades relacionadas con la agricultura.

LITERATURA CITADA

- Abd-El-Kareem, F. 2002. Integrated treatments between bioagents and chitosan on root rot diseases of pea plants under field conditions. *Egyptian Journal of Applied Science* 17: 257- 279.
- Abd-El-Kareem, F.; M. A. Abd-Alla and R. S. El-Mohamedy. 2002. Induced resistance in potato plants for controlling early blight disease under field condition. *Egyptian Journal of Applied Science* 17: 51-66.
- Abd-El-Kareem, F.; M. A. Abdallah, N. G. El-Gamal and N. S. El-Mougy. 2004. Integrated control of Lupin root rot disease in solarized soil under greenhouse and field condition. *Egyptian Journal of Phytopathology* 32: 49-63.
- Abd-El-Kareem, F.; N. S. El-Mougy, N. G. El-Gamal and Y. O. Fotouh. 2006. Use of Chitin and Chitosan against Tomato Root Rot Disease under Greenhouse Conditions. *Research Journal of Agriculture and Biological Sciences* 2: 147-152.
- Allan, C. R. and L. A. Hardwiger. 1979. The fungicidal effect of chitosan on fungi of varying cell wall composition. *Experimental Mycology* 3: 285-287.
- Alvarado, J.; M. Arancibia y A. Almeida. 2004. Proyecto: Obtención de quitina, transformación a quitosano y elaboración de películas biodegradables a partir de desperdicios de crustáceos. Universidad Técnica de Ambato, Facultad de Ciencia e Ingeniería de Alimentos, Centro de Investigación Científica. Perú. Sitio web: <http://ficial.uta.edu.ec/archivos/Quitina.pdf>; consultado 10/02/2008.
- Arai K.; T. Kinumaki and T. Fujita. 1968. Toxicity of chitosan. *Bulletin of the Tokai Regional Fisheries Research Laboratory* 56: 89-92.
- Argüelles, W.; I. García, D. Oviedo, J. M. Nieto y C. Peniche. 1988. Diseño de un Proceso Tecnológico para el Aprovechamiento del Cefalotórax de Langosta. *Tecnología Química* 1: 54-62.
- Barka, E. A.; P. Eullaffroy, C. Climent and G. Vernet. 2004. Chitosan improves development, and protects *Vitis vinifera* L. against *Botrytis cinerea*. *Plant Cell Reports* 22: 608-614.

- Baron, J. 2001. IR-4 New Products/Transitional Solution List–March, 2001. The IR-4 Project Newsletter 32(1): Special insert, p16. Sitio web: <http://ir4.rutgers.edu/newsletter/vol32-1>; consultado 10/11/2007
- Bautista Baños, S.; M. Hernández López, E. Bosquez Molina and C. L. Wilson. 2003. Effects of chitosan and plant extracts on growth of *Colletotrichum gloeosporioides*, anthracnose levels and quality of papaya fruit. *Crop Protection* 22: 1087–1092.
- Bautista Baños, S.; A. N. Hernández Lauzardo, M. G. Velázquez del Valle, E. Bosquez Molina y D. Sánchez Dominguez. 2005. Quitosano: una alternativa natural para reducir microorganismos postcosecha y mantener la vida de anaquel de productos hortofrutícolas. *Revista Iberoamericana de Tecnología Postcosecha* 7: 1-6.
- Bautista Baños, S.; A. N. Hernández Lauzardo, M. G. Velázquez del Valle, M. Hernández López, E. Barka, E. Bosquez Molina and C. L. Wilson. 2006. Chitosan as a potential natural compound to control pre and postharvest diseases of horticultural commodities. *Crop Protection* 25: 108–118.
- Bhaskara, M. V.; J. Arul, P. Angers and L. Couture. 1999. Chitosan Treatment of Wheat Seeds Induces Resistance to *Fusarium graminearum* and Improves Seed Quality. *Journal of Agriculture and Food Chemistry* 47: 208–216.
- Baxter, S., S. Zivanovic and J. Weiss. 2005. Molecular weight and degree of acetylation of high-intensity ultrasonicated chitosan. *Food Hydrocolloids* 19: 821-830.
- Benhamou, N. 1992. Ultrastructural and cytochemical aspects of chitosan on *Fusarium oxysporum* f. sp. *radicis-lycopersici*, agent of tomato crown and root rot. *Phytopathology* 82: 1185–1193.
- Benhamou, N. ; P. J. Lafontaine and M. Nicole. 1994. Induction of systemic resistance to Fusarium crown and root rot in tomato plants by seed treatment with chitosan. *Phytopathology*, 84: 1432–1444.
- Benhamou, N. 1996. Elicitor-induced plant defense pathway. *Trends in Plant Science* 7: 233-240.
- Benhamou, N.; J. W. Kloepper and S. Tuzun. 1998. Induction of resistance against Fusarium wilt of tomato by combination of chitosan with endophytic bacteria strain: ultrastructure and cytochemistry of the host response. *Planta* 204: 153–168.
- Ben-Shalom, N.; R. Ardi, R. Pinto, C. Aki and E. Fallik. 2003. Controlling gray mould caused by *Botrytis cinerea* in cucumber plants by means of chitosan. *Crop Protection* 22: 285–290.
- Boguslawski, S.; M. Bunseit and D. Knorr. 1990. Effects of chitosan treatment on clarity and microbial counts of apple juice. *Zeitschrift für Lebensmittel-Technologie und -Verfahrenstechnik* 41: 42–44.
- Bough, W. A. 1975. Reduction of suspended solids in vegetable canning waste effluents by coagulation with chitosan. *Journal of Food Science* 40: 297–301.
- Bough, W. A. and D. R. Landes. 1978. Recovery and nutritional evaluation of proteinaceous solids separated from whey by coagulation with chitosan. *Journal of Dairy Science* 59: 1874–1880.
- Caprile, M. G. 2005. Obtención y utilización de quitina y quitosano a partir de desechos de crustáceos. In: International Solid Waste Association. Hacia un sistema integral de gestión de residuos sólidos urbanos. Copenhagen, ISWA, p.1-6. Presentado en el Congreso Mundial ISWA 2005: Hacia un Sistema Integral de Gestión de Residuos Sólidos Urbanos, Buenos Aires, 6-10 nov. 2005.
- Centro de Investigación en Alimentación y Desarrollo (CIAD). 1998. Paquete tecnológico para el aprovechamiento del desecho de cabeza del camarón de cultivo para la obtención de un producto precursor de quitina y estudio de su mercado potencial en el mundo. Centro de Investigación en Alimentación y Desarrollo, A.C. Anuario, p 104.
- Chandrkrachang, S. 2002. The applications of chitin and chitosan in agriculture in Thailand. In: K. Suchiva, S. Chandkrachang, P. Methacanon and M.G. Peter, Editors. *Advances in Chitin Science*, 5, 458–462. ISBN 974-229-412-7.

- Chang, J. H.; J. H. Shin, I. S. Chung and H. J. Lee. 1998. Improved menthol production from chitosan-elicited suspension culture of *Mentha piperita*. *Biotechnology Letters* 20: 1097–1099.
- Chatterjee, S.; S. Chatterjee, B. P. Chatterjee and A. K. Guha. 2004. Clarification of fruit juice with chitosan. *Process Biochemistry* 39: 2229–2232.
- Chibu, H. and H. Shibayama. 2001. Effects of chitosan applications on the growth of several crops. In: T. Uragami, K. Kurita and T. Fukamizo, Editors. *Chitin and Chitosan in Life Science*, Yamaguchi. 235–239. ISBN 4-906464-43-0.
- Chien, P. J.; F. Sheu and H. R. Lin. 2007a. Coating citrus (*Murcott tangor*) fruit with low molecular weight chitosan increases postharvest quality and shelf life. *Food Chemistry* 100: 1160–1164.
- Chien, P. J.; F. Sheu and F. H. Yang. 2007b. Effects of edible chitosan coating on quality and shelf life of sliced mango fruit. *Journal of Food Engineering* 78: 225–229.
- Chirkov, S. N. 2002. The antiviral activity of chitosan. *Applied Biochemistry and Microbiology* 38: 1–8.
- Chung, Y.; H. L. Wang, Y. M. Chen and S. L. Li. 2003. Effect of abiotic factors on the antibacterial activity of chitosan against waterborne pathogens. *Bioresource Technology* 88: 179–184.
- Chung, Y.; Y. Su, C. Chen, G. Jia, H. Wang, J. Wu and J. Lin. 2004. Relationship between antibacterial activity of chitosan and surface characteristics of cell wall. *Acta Pharmacologica Sinica* 25: 932–936.
- Chung, Y. C. and C. Y. Chen. 2008. Antibacterial characteristics and activity of acid-soluble chitosan. *Bioresource Technology* 99: 2806–2814.
- Ciencia y Tecnología para el Desarrollo (CYTED). 2000. Establecimiento de un sistema optimizado y controlado de obtención de quitina y quitosano. Optimización y control de la producción de quitosano y derivados. Proyecto Iberoeca 00-077 (QUITINCONTROL). Memorias 1999-2000, p 250. Sitio web: www.cyted.org.
- Ciencia y Tecnología para el Desarrollo (CYTED). 2001-2002. Red Temática IV.G. Red Iberoamericana Sistema Quitina/Quitosano: Aplicaciones y Desarrollos en el Agro y la Industria. Coordinadora: Angeles Heras Caballero. Memorias, p 54. Año de inicio: 2002. Sitio web: www.cyted.org.
- Cote, F. and M. G. Hahn. 1994. Oligosaccharin: structures and signal transduction. *Plant Molecular Biology* 26: 1379–1411.
- Cuero, R. G.; G. Osuji and A. Washington. 1991. N-carboxymethyl chitosan inhibition of aflatoxin production: role of zinc. *Biotechnology Letters* 13: 441–444.
- Culbreath, A. K.; R. Rodríguez Kábana and G. Morgan Jones. 1985. The use of hemicellulosic waste matter for reduction of the phytotoxic effects of chitin and control of root-knot nematodes. *Nematropica* 15: 49–75.
- Devlieghere, F.; A. Vermeulen and J. Debevere. 2004. Chitosan: antimicrobial activity, interactions with food components and applicability as a coating on fruit and vegetables. *Food Microbiology* 21: 703–714.
- Du, J. M.; H. Gemma and S. Iwahori. 1997. Effects of chitosan coating on the storage of peach, Japanese pear, and kiwifruit. *Journal of the Japanese Society of Horticultural Science* 66: 15–22.
- El Ghaouth, A.; J. Arul, R. Ponnampalam and M. Boulet. 1991. Chitosan coating effect on storability and quality of fresh strawberries. *Journal of Food Science* 56: 1618–31.
- El-Ghaouth, A.; J. Arul, J. Grenier and A. Asselin. 1992a. Effect of chitosan and other polyions on chitin deacetylase in *Rhizopus stolonifer*. *Experimental Mycology* 16: 173–177.
- El-Ghaouth, A.; J. Arul, J. Grenier and A. Asselin. 1992b. Antifungal activity of chitosan on two postharvest pathogens of strawberry fruits. *Phytopathology* 82: 398–402.
- El Ghaouth, A., R. Ponnampalam, F. Castaigne and J. Arul. 1992c. Chitosan coating to extend the

- storage life of tomatos. *HortScience* 27: 1016–1018.
- El-Ghaouth, A.; J. Arul, J. Grenier, N. Benhamou, A. Asselin and G. Belanger. 1994. Effects of chitosan on cucumber plants: Suppression of *Pythium aphanidermatum* and induction of defense reactions. *Phytopathology* 84: 313–320.
- El-Ghaouth, A.; J. L. Smilanick and C. L. Wilson. 2000. Enhancement of the performance of *Candida saitoana* by the addition of glycolchitosan for the control of postharvest decay of apple and citrus fruit. *Postharvest Biology and Technology* 19: 103–110.
- Everett, K. R.; S. G. Owen and J. M. Cutting. 2005. Testing efficacy of fungicides against postharvest pathogens of avocado (*Persea Americana* cv. Hass). *New Zealand Plant Protection* 58: 89–95.
- Fernández, C.; S. Ausar, R. Badini, L. Castagna, I. Bianco and D. Beltramo. 2003. An FTIR spectroscopy study of the interaction between α_s -casein-bound phosphoryl groups and chitosan. *International Dairy Journal* 13: 897-901.
- Galed, G.; M. E. Fernández Valle, A. Martínez and A. Heras. 2004. Application of MRI to monitor the process of ripening and decay in citrus treated with chitosan solutions. *Magnetic Resonance Imaging* 22: 127–137.
- García, I.; D. Oviedo, J. M. Nieto, C. Peniche y R. D. Henriques. 1983. Método para el aprovechamiento integral del desecho de langosta común. Patente Cubana CU21658A1.
- Global Industry Analyst Inc. 2007. Chitin & Chitosan (Specialty Biopolymers). Global Strategic Business Report. Chapter 9. USA. Pub ID: GJOB1473672
- Goodman, W. G. 1989. Chitin: A magic bullet. *The Food Insects Newsletter* 2: 1, 6-7.
- Goycoolea, F.; E. Agulló y R. Mato. 2004. Fuentes y Procesos. En: *Quitina y Quitosano: obtención, caracterización y aplicaciones*. Fondo Editorial del Pontificia Universidad Católica del Perú. Ana Pastor Editora. Cap 3 p 105.
- Gutiérrez, A. 1998. Plan Estratégico del Estado Mérida. Algunas características importantes del Sector Agrícola del Estado Mérida. Provincia: *Revista Venezolana de Estudios Territoriales* 5-6 (I Etapa): 21-39.
- Hadwiger, L. A.; D. F. Kendra, B. W. Fristensky and W. Wagoner. 1986. Chitosan both activates genes in plants and inhibits RNA synthesis in fungi. In: Muzzarelli, R.A.A., Jeuniaux, C., Gooday, G.W. (Eds.), *Chitin in Nature and Technology*. Plenum Press, New York, pp. 209–214.
- Hadwiger, L. A. and P. O. McBride. 2006. Low-level copper plus chitosan applications provide protection against late blight of potato. *Plant Health Progress*, April. doi:10.1094/PHP-2006-04XX-01-RS.
- Helander, I. M.; E. L. Nurmiho Lassila, R. Ahvenainen, J. Rhoades and S. Roller. 2001. Chitosan disrupts the barrier properties of the outer membrane of Gram-negative bacteria. *International Journal of Food Microbiology* 71: 235-244.
- Hewajulige, I. G.; D. Sivakumar, Y. Sultanbawa, R. S. Wijeratnam and R. L. Wijesundera. 2006. Effect of chitosan coating on postharvest life of papaya (*Carica Papaya* L) var. Rathna Grown in Sri Lanka. Eighteenth Annual Congress of the PGIA, 16-17, Nov.
- Hewajulige, I. G.; D. Sivakumar, Y. Sultanbawa, R. S. Wijeratnam and R. L. Wijesundera. 2007. Effect of chitosan coating on the control of anthracnose and overall quality retention of papaya (*Carica papaya*) during storage. *Acta Horticulturae* 740: 245-250.
- Hirano, S. 1978. A facile method for the preparation of novel membranes from *N*-acyl and *N*-arylidine chitosan gels. *Agricultural and Biological Chemistry* 42: 1938.
- Hirano, A. and N. Nagano. 1989. Effects of chitosan, pectic acid, lysozyme, and chitinase on the growth of several phytopathogens. *Agricultural and Biological Chemistry* 11: 3065–3066.
- Hongfei, W. and L. Hesheng. 2003. Effects of chitosan on clarification of apple fruit juice. *LWT - Food Science and Technology* 36: 691-695.

- Kauss, H.; W. Jeblick and A. Domard. 1989. The degrees of polymerization and N-acetylation of chitosan determine its ability to elicit callose formation in suspension cells and protoplasts of *Catharanthus roseus*. *Planta* 178: 385–392.
- Kendra, D. F. and L. A. Hadwiger. 1984. Characterization of the smallest chitosan oligomer that is maximally antifungal to *Fusarium solani* and elicits pisatin formation in *Pisum sativum*. *Experimental Mycology* 8: 276–281.
- Khan, W.; B. Prithviraj and D. Smith. 2003. Chitosan and chitin oligomers increase phenylalanine ammonia-lyase and tyrosine ammonia-lyase activities in soybean leaves. *Journal of Plant Physiology* 160: 859–863
- Kneer, R.; A. Poulev, A. Olesinski and I. Raskin. 1999. Characterization of the elicitor-induced biosynthesis and secretion from roots of *Lupinus luteus* L. *Journal of Experimental Botany* 50: 1553-1559.
- Kurzawińska, H. 2007. Potential use of chitosan in the control of lettuce pathogens. *Polish Chitin Society Monograph XII*: 173–178.
- Lafontaine, P. J. and N. Benhamou. 1996. Chitosan treatment: an emerging strategy for enhancing resistance of greenhouse tomato to infection by *Fusarium oxysporum* f.sp. *radicilycopersici*. *Biocontrol Science and Technology* 6: 111-124.
- Launay, B.; J. L. Doublier and G. Cuvelier. 1986. Flow properties of aqueous solutions and dispersions of polysaccharides. En: *Functional properties of food macromolecules*. Mitchell, J. R. and Ledward, D. A.(eds.), Elsevier Applied Science Publishers, New York, 12-19.
- Lárez, C. 2002. Algunos usos del quitosano en sistemas acuáticos. *Revista Iberoamericana de Polímeros* 4: 91-109.
- Lárez, C.; L. Lozada, E. Millán, I. Katime y P. Sasía. 2003. La densidad de carga de polielectrolitos y su capacidad de neutralización en sistemas coloidales. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales* 23: 16-20.
- Lárez, C. 2006. Quitina y quitosano: materiales del pasado para el presente y el futuro. *Avances en Química* 1: 15-21.
- Lárez, C.; D. Medina, C. Torres y E. Millán. 2007. Kinetic of the enzymatic degradation of chitosan using bromelain: a viscosimetric study. *Avances en Química* 2: 25-32.
- Lárez C.; J. Sánchez y E. Millán. 2008. Viscosimetric studies of chitosan nitrate and chitosan chlorhydrate in acid free NaCl aqueous solution. e-polymers 014. www.e-polymers.org
- Lee, S.; H. Choi, S. Suh, I. S. Doo, K. Y Oh, E. Choi, A. T. Schroeder, P. S. Low and Y. Lee. 1999. Oligogalacturonic Acid and Chitosan Reduce Stomatal Aperture by Inducing the Evolution of Reactive Oxygen Species from Guard Cells of Tomato and *Commelina communis*. *Plant Physiology* 121: 147–152.
- Li, H. and Y. Yu. 2001. Effect of chitosan on incidence of brown rot, quality and physiological attributes of postharvest peach fruit. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 81: 269-274.
- Li, Y.; X. G. Chen, N. Liu, C. S. Liu, C. G. Liu, X. H. Meng, L. J. Yu and J. F. Kenedy. 2007. Physicochemical characterization and antibacterial property of chitosan acetates. *Carbohydrate Polymer* 67: 227–232.
- Lira, R.; R. G. López, M. E. Treviño y L. A. Villarreal. 2005. Solicitud de Patente para: Producto antifúngico para uso agrícola obtenido con formulaciones de extractos de resina de *Larrea tridentata* y el bipolarímero Quitosán. No. De Expediente: NL/a/2005/000284. México.
- Liu, H.; Y. Du, X. Wang and L. Sun. 2004. Chitosan kills bacteria through cell membrane damage. *International Journal of Food Microbiology* 95: 147– 155.
- Liu, J.; S. Tian, X. Meng and Y. Xua. 2007. Effects of chitosan on control of postharvest diseases and physiological responses of tomato fruit. *Postharvest Biology and Technology* 44: 300–306.
- Lockwood, G. B.; S. Bunrathap, T. Songsak and N. Ruangrunsi. 2007. Production of d-Limonene in Chitosan Elicited Citrus Japonica Suspension

- Cultures. *Journal of Essential Oils Research* March/April, 113-116.
- Luvian, A. R. y A. R. Toledo. 1993. Comparación de métodos de extracción de quitina y quitosano a partir de cáscara de camarón y análisis preliminar de su producción en planta piloto. CIAD, A.C. México. Sitio web: www.pncta.com.mx/pages/pncta_investigaciones_93b.asp; consultado 10/11/2007
- Mankau, R. and S. Das. 1969. The influence of chitin amendments on *Meloidogyne incognita*. *Journal of Nematology* 1: 15-16.
- McCormick, C. L.; K. W. Anderson and B. H. Hutchison. 1982. Controlled Activity Polymers with Pendently Bound Herbicides. *Polymer Reviews* 22: 57-87.
- Moerschbacher, B.; K. H Kogel, U. Noll and H. J. Reisener. 1986. An elicitor of the hypersensitive lignification response in wheat leaves isolated from the rust fungus *Puccinia graminis* f. sp. *tritici*. I. Partial purification and characterization. *Zeitung für Naturforschung* 41: 830-838.
- Nge, K. L.; N. Nwe, S. Chandrkrachang and W. F. Stevens. 2006. Chitosan as a growth stimulator in orchid tissue culture. *Journal of Plant Science* 170: 1185-1190.
- Nieto, O. M. 1980. Método para la obtención de quitina suficientemente pura. Patente Cubana CU20760A.
- Noguchi, H. 1981. In Rockland LB, Stewart GF, editors. *Water Activity: Influences on Food Quality*. New York: Academic Press, 281-293.
- Oszmiański, J. and A. Wojdyło. 2007. Effects of various clarification treatments on phenolic compounds and color of apple juice. *European Food Research and Technology* A224: 755-762.
- Palma, G.; P. Casals and G. Cárdenas. 2005. Synthesis and characterization of new chitosan-O-ethyl phosphonate. *Journal of the Chilean Chemistry Society* 50: 719-724.
- Palma Guerrero, J.; H. B. Jansson, J. Salinas, and L. V. Lopez Llorca. 2008. Effect of chitosan on hyphal growth and spore germination of plant pathogenic and biocontrol fungi. *Journal of Applied Microbiology*. 104: 541-553.
- Papineau, A. M.; D. G. Hoover, D. Knorr and D. J. Farkas. 1991. Antimicrobial effect of water-soluble chitosans with high hydrostatic pressure. *Food Biotechnology* 5: 45-57.
- Pearce, R. B. and J. P. Ride. 1982. Chitin and related compounds as elicitors of the lignification response in wounded wheat leaves. *Physiological and Molecular Plant Pathology* 20: 119-123.
- Pernía, Y. 2005. Estudio Técnico Económico: Instalación de una planta procesadora de residuos de camarones para la obtención de harina y quitina”. *Polímeros y Proteínas de Venezuela, CA*. Corpozulia – Maracaibo.
- Pospieszny, H.; S. Chirkov and J. Atabekov. 1989. Effect of chitosan on the hypersensitive reaction of bean to alfalfa mosaic virus. *Plant Science* 62: 29-31.
- Pospieszny, H.; S. Chirkov and J. Atabekov. 1991. Induction of antiviral resistance in plants by chitosan. *Plant Science* 79: 63-68.
- Pospieszny, H. 1997. Antiviroid activity of chitosan. *Crop Protection* 16: 105-106.
- Prapagdee, B.; K. Kotchadat, A. Kumsopa and N. Visarathanonth. 2007. The role of chitosan in protection of soybean from sudden death syndrome caused by *Fusarium solani* f. sp. *Glycines*. *Bioresource Technology* 98: 1353-1358.
- Ratanachinakorn, B.; W. Kumsiri, Y. Buchsapawanich and J. Singto. 2005. Effects of chitosan on the keeping quality of pummelos. *Acta Horticulturae* 682: 1769-1772.
- Rinaudo, M.; M. Milas and P. Dung. 1993. Characterization of chitosan. Influence of ionic strength and degree of acetylation on chain expansion. *International Journal of Biological Macromolecules* 15: 281-285.
- Rodríguez Kabana, R.; G. Morgan Jones and I. Chet. 1987. Biological control of nematodes: Soil amendments and microbial antagonists. *Plant and Soil* 100: 237-247.

- Rodríguez, M.; L. Albertengo, I. Vitale and E. Agulló. 2003. Relationship between astringency and chitosan saliva solutions turbidity at different pH. *Journal of Food Science* 68: 665-667
- Roller, S. and N. Covill. 1999. The antifungal properties of chitosan in laboratory media and apple juice. *International Journal of Food Microbiology* 47: 67-77.
- Root, T. and E. L. Johnson. 1978. A comparison of the use of chitosan and gelatin on the clarification of five blends of apple juice using both hot and cold treatment methods. In: Muzzarelli, M.M.A., Pariser, E.R. (Eds.), MIT Sea Grant Program. Proceedings First International Conference on Chitin/Chitosan. Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA, p 387-395.
- Roussy, J.; M. Van Vooren and E. Guibal. 2005. Chitosan for the Coagulation and Flocculation of Mineral Colloids. *Journal of Dispersion Science and Technology* 25: 663-677.
- Sathiyabama, M. and R. Balasubramanian. 1998. Chitosan induces resistance components in *Arachis hypogaea* against leaf rust caused by *Puccinia arachidis* Speg. *Crop Protection* 17: 307-313.
- Sharathchandra, R. G.; S. N. Raj, N. P. Shetty, K. N. Amruthesh and H. S. Shetty. 2004. A Chitosan formulation ElexaTM induces downy mildew disease resistance and growth promotion in pearl millet. *Crop Protection* 23: 881-888.
- Sibaja, M. 2001. Diseño y puesta en marcha del arte de captura y del diseño de una planta de industrialización del camarón "Langostino" (*Pleuroncodes planipes*) para la extracción de quitina y quitosano. Proyecto FC-026-01. Conicit Costa Rica. Sitio web: www.conicit.go.cr/conicit/memorias/infa2002/solconcur.html; consultado 27/02/2007.
- Sneh, B. and Y. Henis. 1972. Production of antifungal substances active against *Rhizoctonia solani* in chitin amended soil. *Phytopathology* 62: 595-600.
- Spiegel, Y.; E. Cohn and I. Chet. 1986. Use of chitin for controlling plant parasitic nematodes. I. Direct effects on nematode reproduction and plant performance. *Plant and Soil* 95: 87-95.
- Spiegel, Y.; I. Chet and E. Cohn. 1987. Use of chitin for controlling plant-parasitic nematodes II. Mode of action. *Plant and Soil* 98: 337-345.
- Srinivasa, P.; R. Baskaran, M. Ramesh, K. H. Prashanth and R. Tharanathan. 2004. Storage studies of mango packed using biodegradable chitosan film. *European Food Research and Technology* 215: 504-508.
- Strumia, M. 2004. Subproyecto: Recuperación, aprovechamiento y transformación química de Quitina/Quitosán extraído de los restos de crustáceos de las costas patagónicas. Proyecto: Funcionalización de materiales poliméricos: Síntesis, caracterización y aplicaciones. Subsidiado por: Agencia Nacional (FONCYT) No. 0609706, CONICET 03066, Res 1296/03, y Secyt (UNC) 62/03.
- Sudarshan, N. R.; D. G. Hoover and D. Knorr. 1992. Antibacterial action of chitosan. *Food Biotechnology* 6: 257-272.
- Szczeponek, A.; S. Mazur and J. Nawrocki. 2006. The usage of chitosan on protection of some peppermint and lemon balm pathogens. Polish Chitin Society Monograph XI. Sitio web: www.ptchit.lodz.pl/PTChit/11_24.pdf; consultado 10/11/2007
- Tsai, G. J. and W. H. Su. 1999. Antibacterial activity of shrimp chitosan against *Escherichia coli*. *Journal of Food Protection* 62: 239-243.
- Teixeira, M. A.; W. J. Paterson, E. J. Dunn, Q. Li, B. K. Hunter and M. F. Goosen. 1990. Assessment of Chitosan gels for the controlled release of agrochemicals. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 29: 1205-1209.
- Terbojevich, M.; A. Cosani, G. Conio, E. Marsano and E. Bianchi. 1991. Chitosan: Chain rigidity and mesophase formation. *Carbohydrate Research* 209: 251-260.
- Tolaimate, A.; A. Desbrieres, M. Rhazi, A. Alagui, M. Vicendon and P. Vottero. 2000. On the influence of deacetylation process on the physicochemical characteristic of chitosan from squid chitin. *Polymer* 41: 2463-2469.

- Thommohaway, C.; S. Kanlayanarat, A. Uthairatanakij and P. Jitareerat. 2007. Quality of fresh-cut guava (*Psidium Guajava L.*) as affected by chitosan treatment. *Acta Horticulturae* 746: 449-455.
- Varma, A. J.; S. V. Deshpande and J. F. Kennedy. 2004. Metal complexation by chitosan and its derivatives: a review. *Carbohydrate Polymer* 55: 77-93.
- Waliszewski, K. N.; V. T. Pardio and M. Ramirez. 2002. Effect of chitin on color during osmotic dehydration of banana slices. *Drying Technology* 20: 719-726.
- Wanichpongpan, P.; K. Suriyachan and S. Chandkrachang. 2001. Effects of chitosan on the growth of Gerbera flower plant (*Gerbera jamesonii*). In: T. Uragami, K. Kurita and T. Fukamizo, Editors. *Chitin and Chitosan in Life Science*, Yamaguchi, p 198-201.
- Wojdyła, A.; L. Orlikowski, A. Niekraszewicz and H. Struszczyk. 1996. Effectiveness of chitosan in the control of *Sphaerotheca pannosa* var. *Rosae* and *Peronospora sparsa* on roses and *Myrothecium roridum* on difenbachia. *Medical Faculty Landbouww, University of Gent* 2: 461-464.
- Worakeeratikul, W.; V. Srilaong, A. Uthairatanakij and P. Jitareerat. 2007. Effects of hydrocooling and chitosan coating on browning and physiological changes in fresh-cut rose apple. *Acta Horticulturae* 746: 427-434.
- Xu, J.; X. Zhao, X. Wang, Z. Zhao and Y. Du. 2007. Oligochitosan inhibits *Phytophthora capsici* by penetrating the cell membrane and putative binding to intracellular targets. *Pesticide Biochemistry and Physiology* 88: 167-175.
- Yeom, C. K.; Y. H. Kim and J. M. Lee. 2002. Microencapsulation of water-soluble herbicide by interfacial reaction. II. Release properties of microcapsules. *Journal of Applied Polymer Science* 84: 1025-1034.
- Yu, T.; H. Y. Li and X. D. Zheng. 2007. Synergistic effect of chitosan and *Cryptococcus laurentii* on inhibition of *Penicillium expansum* infections. *International Journal of Food Microbiology* 114: 261-266.
- Zhang, D. and P. C. Quantick. 1998. Antifungal effects of chitosan coating on fresh strawberries and raspberries during storage. *Journal of Horticultural Science and Biotechnology* 73: 763-767.
- Zhang, M. and T. W. Tan. 2003. Insecticidal and fungicidal activities of chitosan and oligochitosan. *Journal of Bioactive and Compatible Polymer* 18: 391-400.