

04-028

EFFECT OF SALTS INCORPORATION IN THE SUPERABSORBENT CAPACITY OF SOY PROTEIN-BASED BIOPLASTIC MATRICES

Jiménez-Rosado, Mercedes ⁽¹⁾; Martín, Adrián ⁽¹⁾; Pérez-Puyana, Víctor ⁽¹⁾; Rubio-Valle, José Fernando ⁽¹⁾; Romero, Alberto ⁽¹⁾

⁽¹⁾ Universidad de Sevilla

Recent studies have proposed the use of soy protein-based bioplastic matrices for the controlled incorporation of micronutrients into crops, mitigating the excessive use of fertilizers in horticulture. However, micronutrient incorporation reduces the superabsorbent capacity of these bioplastic matrices, limiting their use as a source of water for crops. The aim of this study was to evaluate the effects of different factors on the loss of water superabsorbent capacity. To this end, we analyzed: (1) the effect of pH, using zinc sulfate monohydrate (ZnSO₄·H₂O) as a reference and varying the matrix systems towards acid and base, (2) the complex character of the salt, comparing the resonant effect caused by ZnSO₄·H₂O with that of zinc chloride (ZnCl₂) and (3) the ionic strength, comparing the ZnSO₄·H₂O system with another with zinc chelated with 2,2',2'',2'''-(ethene-1,2-diynitrile)tetraacetic acid (Zn-EDTA), which is an insoluble salt, were evaluated. Thus, the mechanical (tensile and flexural), microstructural and functional (water uptake capacity and micronutrient incorporation) properties of the different systems were evaluated. The results of this study help to understand the effects of the variation in these three factors on the loss of the superabsorbent capacity of soy-protein bioplastic matrices with incorporated micronutrients.

Keywords: horticulture; bioplastic matrices; salts; soy; superabsorbent

EFEECTO DE LA INCORPORACIÓN DE SALES EN LA CAPACIDAD SUPERABSORBENTE DE MATRICES BIOPLÁSTICAS DE PROTEÍNA DE SOJA

Estudios recientes han propuesto el uso de matrices bioplásticas de proteína de soja para la incorporación controlada de micronutrientes a los cultivos, mitigando así el uso excesivo de fertilizantes en horticultura. No obstante, la incorporación de los micronutrientes reduce la capacidad superabsorbente de estas matrices, limitando su uso como fuente de agua para los cultivos. El objetivo de este estudio fue evaluar los efectos de diferentes factores en la pérdida de la capacidad superabsorbente de agua. Para ello, se evaluaron: (1) el efecto del pH, usando sulfato de zinc monohidratado (ZnSO₄·H₂O) como referencia y variando la matriz hacia pH ácido y básico, (2) el carácter complejo de la sal, comparando el efecto resonante provocado por el ZnSO₄·H₂O con el del cloruro de zinc (ZnCl₂), y (3) las fuerzas iónicas, comparando el sistema con ZnSO₄·H₂O y zinc quelatado con ácido 2,2',2'',2'''-(ethene-1,2-diynitrilo)tetraacético (Zn-EDTA), la cual es una sal insoluble. Así, se evaluaron las propiedades mecánicas (tracción y flexión), microestructurales y funcionales (capacidad de absorción de agua e incorporación del micronutriente) de los diferentes sistemas. Los resultados de este estudio ayudan a entender los efectos que estos factores tienen en la pérdida de la capacidad superabsorbente de las matrices proteicas al incorporarle micronutrientes.

Palabras clave: horticultura; matrices bioplásticas; sales; soja; superabsorbente

Correspondencia: Mercedes Jiménez Rosado mjimenez42@us.es



©2020 by the authors. Licensee AEIPRO, Spain. This article is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

1. Introducción

La horticultura es la rama de la agricultura dedicada al cultivo vegetal para el consumo humano, principalmente frutas y verduras (Relf, 1992). En 2018, la producción hortícola global registró 1988 billones de toneladas de vegetales cultivados. Esta producción fue aproximadamente un 13% mayor que en 2007 y un 2% mayor que en 2016 (FAO, 2018). Este crecimiento en la explotación hortícola se asocia con la últimamente conocida excesiva degradación de suelos, que no pueden regenerarse (Feng et al., 2017).

Esta regeneración se mejora a través del uso de fertilizantes y sustratos que contienen los nutrientes necesarios para el crecimiento satisfactorio del cultivo (Jin et al., 2011). Los nutrientes son incorporados dentro de los sustratos como sales. No obstante, debido a la poca asimilación de estos nutrientes por parte de las plantas, las sales se solubilizan con el riego o la lluvia, filtrándose hasta el subsuelo y aguas subterráneas y causando contaminación de los mismos (Kondraju y Rajan, 2019; Sanchez-Hernandez, 2019).

Con el objetivo de mejorar la eficiencia de los fertilizantes, muchos trabajos han propuesto incorporar los nutrientes dentro de matrices bioplásticas con base proteica (Castro-Enríquez et al., 2019; Daitx et al., 2019; Kong et al., 2019). Estas matrices pueden liberar los fertilizantes de forma controlada, presentando una mayor asimilación por las plantas. Además, como son de base proteica pueden elaborarse a partir de subproductos ricos en proteínas procedentes de la industria agroalimentaria, siendo una fuente de materia prima renovable y relativamente barata (Abdelmoez y Yoshida, 2007). En este contexto, el aislado proteico de soja, derivado del proceso de elaboración de aceite de soja, es una de las materias primas más interesantes actualmente debido a su naturaleza altamente hidrofílica, que permite a las matrices bioplásticas retener agua y liberarla de forma controlada, mejorando así el ciclo del agua, siendo esto un gran valor añadido en horticultura (Capezza et al., 2019; Jiménez-Rosado et al., 2019).

No obstante, hasta ahora los estudios de incorporación de micronutrientes en las matrices bioplásticas ha llevado a la pérdida de la capacidad superabsorbentes de estas matrices (Jiménez-Rosado et al., 2018). Esta pérdida puede deberse principalmente a tres efectos causados por la sal: la modificación del pH del sistema, el efecto resonante de la sal y las fuerzas iónicas generadas (Zhao et al., 2019). La variación del pH ha sido el efecto más estudiado en este tipo de materiales, ya que un cambio en el pH modifica la carga de la proteína (hacia cargas positivas o negativas dependiendo del punto isoeléctrico (pI)), que puede causar un cambio en su estructura (Capezza et al., 2019). Normalmente, las proteínas están cargadas negativamente a pH básico (superior al pI), lo que facilita la formación de puentes de hidrógeno con el agua. Por otro lado, las proteínas se cargan positivamente a pH ácidos (inferior al pI), generando el efecto contrario. El efecto resonante depende completamente de la sal incorporada. Si la sal tiene un anión resonante, como el sulfato o el perclorato, cuando se libera al suelo crea una competencia con la matriz bioplástica para generar puentes de hidrógeno con el agua, los cuales están favorecidos en la sal por la deslocalización de la carga efectiva, dejando a la matriz bioplástica con una pequeña capacidad de absorción. Finalmente, las fuerzas iónicas son también debidas a la incorporación de la sal. Normalmente, si hay fuertes fuerzas iónicas en el medio, la matriz bioplástica tiende a reducir su habilidad de hincharse, debido a las fuerzas repulsivas generadas entre la matriz bioplástica y los iones del medio, lo que hace imposible la

absorción de agua por parte de la matriz (Ma et al., 2011; Montesano et al., 2015; Sadeghi y Hosseinzadeh, 2008).

2. Objetivo

El objetivo global de este trabajo fue estudiar los diferentes efectos que pueden afectar a la capacidad de absorción de las matrices bioplásticas con zinc incorporado. Así se evaluaron los tres efectos más dominantes en este aspecto: pH, efecto resonante y fuerzas iónicas.

3. Metodología

Para conseguir el objetivo principal, se usó como referencia la matriz bioplástica con base proteica de soja con sulfato de zinc monohidratado ($\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) incorporado. El pH se modificó en el sistema de referencia para evaluar su efecto en estas matrices. Además, se seleccionaron dos sales para estudiar la influencia del efecto resonante y las fuerzas iónicas separadamente (cloruro de zinc (ZnCl_2) y zinc quelatado con ácido 2,2',2'',2'''-(eteno-1,2-diildinitrilo)tetraacético (EDTA Zn), respectivamente). Las propiedades mecánicas y funcionales de las diferentes matrices bioplásticas fueron evaluadas.

3.1 Materiales

Se utilizó un aislado proteico de soja (APS, *Glycine max L. Merril*) suministrado por Protein Technologies International (SUPRO 500E, Bélgica) como base proteica de la matriz. Este aislado es un subproducto de la producción industrial de aceite de soja con un mínimo del 91% en peso de proteína. El resto de los componentes de este son humedad (máx. 6%) y cenizas (máx. 5%). Además, se usó la glicerina (GL) como plastificante, la cual fue suministrada por Panreac Química S.A. (España). Finalmente, el zinc se incorporó en la matriz a través de tres sales diferentes: sulfato de zinc monohidratado ($\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), cloruro de zinc (ZnCl_2) y zinc quelatado con ácido 2,2',2'',2'''-(eteno-1,2-diildinitrilo)tetraacético (EDTA Zn). Estas sales fueron suministradas por Panreac Química S.A. (España), LABKEM (España) y Trade Corporation International S.A.U. (España), respectivamente.

3.2 Preparación de matrices bioplásticas

El protocolo seguido para obtener las matrices bioplásticas consiste en la secuencia de tres pasos: homogenización de las materias primas, moldeo por inyección y reforzamiento de las matrices bioplásticas.

En primer lugar, 45% APS, 45% GL y 10% sal ($\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, ZnCl_2 o EDTA Zn) se homogenizaron en un mezclador Polylab QC (ThermoHaake, Alemania) a 50 rpm durante 10 min en condiciones adiabáticas. Así, se midió el par de torsión (M) y la variación de la temperatura ($A=(T_i-T_0)/T_0 \cdot 100$) durante todo el mezclado. El sistema con 45% APS, 45% GL y 10% $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ se utilizó como referencia (Rf). Así, fue este el sistema utilizado (pH=5) para realizar los cambios en el pH añadiendo ácido sulfúrico concentrado e hidróxido de sodio para conseguir pH 4 (ácido) y 7 (básico), respectivamente. Cabe mencionar que pH más altos no se pudieron obtener debido al efecto tampón generado por el ion sulfato de la sal.

Seguidamente, las masas obtenidas se procesaron mediante moldeo por inyección usando una inyectora MiniJet Piston Injection Molding System II para obtener las matrices bioplásticas (rectangulares, 60x10x1 cm³). Los parámetros seleccionados en esta etapa fueron los utilizados en estudios anteriores (Jiménez-Rosado et al., 2018). Así, las temperaturas del cilindro y del molde fueron 40 y 90 °C, respectivamente; la presión de inyección fue 600 bar manteniéndose durante 20 s; y la presión de post-inyección 200 bar manteniéndose durante 300 s.

Finalmente, las matrices bioplásticas fueron reforzadas para mejorar su integridad y prevenir su desintegración cuando absorban agua. Para conseguir este propósito, las matrices bioplásticas se introdujeron en un horno convencional a 50 °C durante 24 h (Jiménez-Rosado et al., 2019).

3.3 Caracterización de matrices bioplásticas

Una vez elaboradas las matrices bioplásticas con las diferentes sales estas se caracterizaron para poder dar una comparación detallada de las mismas y evaluar que cambios de propiedades provocan cada uno de los efectos.

3.3.1 Propiedades mecánicas

Aunque la aplicación final de las matrices bioplásticas estudiadas no requiera grandes propiedades mecánicas, se necesita tener unas características mecánicas mínimas para facilitar su industrialización, transporte y almacenamiento. Por esto, es necesario evaluar las propiedades mecánicas de las diferentes matrices bioplásticas.

Siguiendo la norma ISO 527-2:2012 (“ISO 527-2:2012. Plásticos: Determinación de las propiedades a tracción. Parte 2: Condiciones de ensayo para plásticos moldeados y extruidos), los ensayos a tracción se realizaron para evaluar la resistencia mecánica de las matrices bioplásticas. Con este fin, se utilizó un analizador dinámico mecánico RSA3 (TA Instruments, EE.UU.), donde las matrices bioplásticas se sometieron a una fuerza axial creciente hasta la rotura a una velocidad de estiramiento de 1 mm/min. Así, se estudiaron el esfuerzo máximo, la deformación en la rotura y el módulo de Young de los diferentes sistemas para compararlos.

3.3.2 Propiedades funcionales

Carga del micronutriente

El contenido en zinc de las diferentes matrices bioplásticas se determinó mediante espectroscopía de emisión atómica de plasma acoplado por inducción (ICP-AES). Para ello, las matrices bioplásticas fueron primeramente digeridas con ácido (7:1 HNO₃:H₂O₂) para obtener una disolución, que se nebulizó y disoció en una antorcha de plasma a 6000 K. Así, las longitudes de ondas características de los diferentes elementos fueron medidas para determinar su concentración en zinc.

Estos ensayos se realizaron antes y después de un tratamiento severo con agua, que consisten en someter a la matriz bioplástica a una gran cantidad de agua durante un tiempo

excesivo para evaluar cómo se libera el micronutriente, lo que puede estimar su liberación controlada en el cultivo.

Capacidad de absorción de agua

Los ensayos para determinar la capacidad de absorción de agua de las diferentes matrices bioplásticas se realizaron siguiendo una modificación de la norma ASTM 130 D570-98. Para ello, las matrices bioplásticas se introdujeron en un recipiente cerrado con 300 mL de agua destilada durante 24 h. La capacidad de absorción de agua (CAA) se determinó utilizando la ecuación 1:

$$CAA (\%) = \frac{\text{peso matriz mojada tras ensayo} - \text{peso matriz seca tras ensayo}}{\text{peso matriz seca tras ensayo}} \cdot 100 \quad (1)$$

Además, se determinó la pérdida de material soluble (PMS) utilizando la ecuación 2:

$$PMS (\%) = \frac{\text{peso matriz seca antes del ensayo} - \text{peso matriz seca tras ensayo}}{\text{peso matriz seca antes del ensayo}} \cdot 100 \quad (2)$$

Por último, se obtuvieron datos del pH y la conductividad de la fase acuosa tras las medidas de la capacidad de absorción de agua para evaluar los diferentes efectos causados en el proceso de absorción.

3.4 Análisis estadístico

Se realizó al menos tres mediciones de cada muestra. El análisis estadístico se obtuvo mediante un test de comparación de medias (test t de Student) y realizando un análisis de varianza (ANOVA, $p \leq 0,05$) mediante el paquete estadístico SPSS 18. Además, se calcularon las desviaciones estándar de algunos parámetros seleccionados.

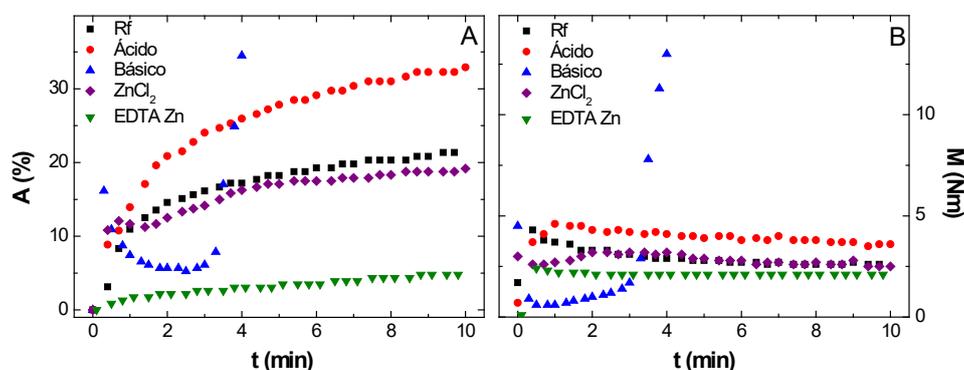
4. Resultados

4.1 Mezclado

La Figura 1 muestra la variación de temperatura (A) y el par de torsión (M) de las diferentes masas procesadas durante la homogenización de las materias primas. En primer lugar, se puede observar que todas las masas tuvieron un incremento en la temperatura, que es más pronunciado al principio del mezclado, estabilizándose con el tiempo (Figura 1A). Este incremento puede deberse al mayor esfuerzo inicial que se necesita para homogeneizar las materias primas. No obstante, la masa cuyo pH fue modificado hasta valores básicos no sigue esta tendencia, mostrando valores muy altos tras 5 min de mezclado. Por este motivo, la etapa de mezclado se tuvo que parar en este caso tras los 5 min de mezclado. Este comportamiento se debe probablemente a la interacción entre la proteína y la solución tampón básica incorporada para modificar el pH. Esta solución parece inhibir la eficiencia del plastificante, haciendo que la mezcla sea más difícil de procesable. En cuanto a las

diferentes sales, hubo un ligero incremento en la temperatura causado por la incorporación de EDTA Zn, que parece encajar bien con la matriz proteica (APS) y el plastificante (GL).

Figura 1. Perfiles de la variación de temperatura (A) y el par de torsión (B) durante el mezclado de las masas con diferentes sales incorporadas



Con respecto al par de torsión (Figura 1B), se puede observar un perfil con un comportamiento parecido al observado con la temperatura. Así, hay un primer incremento seguido de una estabilización del sistema durante el tiempo de mezclado. Como se explica anteriormente, para evitar modificaciones que conduzcan a un comportamiento frágil indeseable, el sistema con pH básico se mezcló solamente durante 5 min en los que se obtuvo una mezcla homogénea que también se procesó para producir matrices bioplásticas.

4.2 Propiedades mecánicas

Los parámetros (esfuerzo máximo, deformación a la rotura y módulo de Young) obtenidos tras los ensayos a tracción de las diferentes matrices bioplásticas se observan en la Tabla 1.

Tabla 1. Parámetros de tracción de las diferentes matrices bioplásticas con sal incorporada.

Sistema	Esfuerzo máximo (MPa)	Deformación en la rotura (%)	Módulo de Young (MPa)
Rf	1,1 ^a	1,7 ^A	67 ^{αγ}
Ácido	0,8 ^a	2,5 ^B	30 ^β
Básico	0,8 ^a	0,5 ^C	85 ^α
ZnCl ₂	1,5 ^b	0,8 ^C	100 ^α
EDTA Zn	2,1 ^c	26,1 ^D	30 ^γ

Valores con diferentes letras tienen diferencias significativas ($p \leq 0,05$).

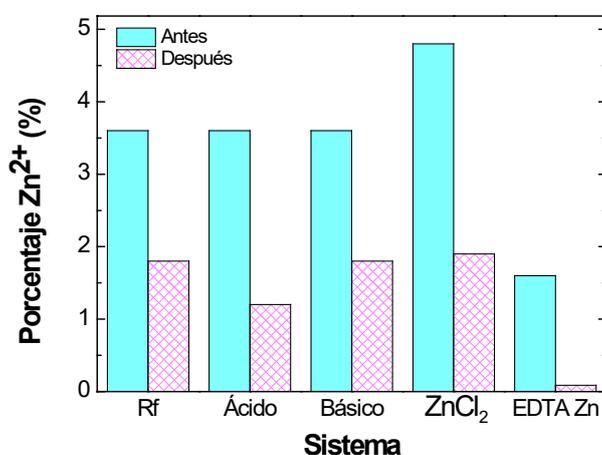
Como se puede observar, la modificación del pH no produce ningún cambio en el esfuerzo máximo, aunque puede ejercer una influencia significativa en la deformación a la rotura y el módulo de Young. Así, un pH ácido lleva a un incremento en la deformación a la rotura y un descenso del módulo de Young, mientras que un pH alcalino produce el efecto opuesto. Esta respuesta pudo ser causada por un cambio en las cargas de la proteína, que genera una mayor o menor obstaculización estérica consigo mismo y la sal incorporada. Además, diferencias significativas se encontraron entre las matrices bioplásticas que contienen diferentes sales, lo que puede atribuirse a los diferentes volúmenes involucrados en la incorporación de cada sal en el sistema y su interacción como material de relleno. Entre los parámetros más destacados está el gran incremento de la deformación a la rotura de las matrices bioplásticas con EDTA Zn incorporado, que puede deberse, como ya se previó antes, al gran acoplamiento entre la sal y la matriz polimérica.

4.3 Propiedades funcionales

4.3.1 Carga del micronutriente

La cantidad de micronutriente que se retiene en las matrices bioplásticas antes y después de un tratamiento severo de agua se observa en la Figura 2. Como se puede ver, la matriz bioplástica con la mayor cantidad de micronutriente es la realizada con $ZnCl_2$, posiblemente debido a la mayor cantidad de zinc incorporada en el mismo porcentaje de sal. Por esta misma razón, la matriz bioplástica con EDTA Zn fue la que incorporó la menor cantidad de zinc. En cuanto al zinc que se queda en las matrices bioplásticas tras el tratamiento de agua, los sistemas con $ZnSO_4 \cdot H_2O$, tanto el de referencia como el básico, son los que tienen un mayor porcentaje de retención (50%), debido a que la proteína está cargada negativamente e interactúa con los iones de zinc creando metaloproteínas. Este efecto parece ocurrir también en el caso del $ZnCl_2$, aunque en una menor cantidad. Por otro lado, la matriz bioplástica ácida presenta una gran pérdida de zinc, debido a la carga de las proteínas, que en este caso es positiva, causando la liberación de los iones de zinc por repulsión electrostática. En cuanto a la matriz bioplástica que incorpora EDTA Zn, esta presenta la peor retención (6%). Este resultado se debe a que EDTA Zn es una sal compleja que no se ioniza, no pudiéndose quedar retenida en la matriz por interacciones electrostáticas, lo que causa que sea completamente liberada al agua cuando se solubiliza.

Figura 2. Porcentaje de Zn^{2+} (%) en las matrices bioplásticas estudiadas antes y después de un tratamiento severo con agua.



4.3.2 Capacidad de absorción de agua

La capacidad de absorción de agua y la pérdida de material soluble de las diferentes matrices bioplásticas se muestran en la Tabla 2. Además, esta tabla presenta el pH y la conductividad de la fase acuosa restante tras la absorción de agua. Como se puede ver, el cambio de pH afecta moderadamente a la capacidad de absorción de agua, que es mayor a pH ácidos y menor a pH básicos. Aunque este efecto es contradictorio con lo encontrado en bibliografía para matrices bioplásticas con base proteica (Capezza et al., 2019), puede atribuirse al efecto del medio ácido o básico sobre la sal. La solución básica tenía un efecto tampón con el $ZnSO_4 \cdot H_2O$, que provoca una mayor rigidez en las matrices bioplásticas, reduciendo su capacidad de hinchamiento.

Tabla 2. Capacidad de absorción de agua y pérdida de material soluble de las diferentes matrices bioplásticas, así como pH y conductividad de la fase acuosa restante tras la absorción de agua.

Sistema	Capacidad de absorción de agua (%)	Pérdida de material soluble (%)	pH	Conductividad ($\mu S/cm$)
Rf	119 ^{ac}	53 ^A	5,0 ^α	325 ^I
Ácido	130 ^a	59 ^B	4,1 ^β	342 ^I
Básico	75 ^b	43 ^C	6,7 ^γ	312 ^I
ZnCl ₂	114 ^c	49 ^D	5,2 ^α	411 ^{II}
EDTA Zn	1101 ^d	53 ^A	5,6 ^δ	131 ^{III}

Valores con diferentes letras tienen diferencias significativas ($p \leq 0,05$).

En cuanto a la influencia de la deslocalización de carga, se puede analizar comparando la matriz bioplástica de referencia con la que incorpora ZnCl₂. Aunque este efecto cambia la conductividad de la fase acuosa, haciéndola mayor, la capacidad de absorción de agua no se ve afectada, no viéndose cambios significativos.

Finalmente, el efecto iónico (Rf y EDTA Zn) parece ser el más influyente en la variación de la capacidad de agua. Las fuerzas iónicas causan una mayor conductividad que crea repulsiones electrostáticas a las matrices bioplásticas, impidiendo su hinchamiento y, por tanto, que capturen una gran cantidad de agua. Este efecto reduce significativamente la capacidad superabsorbente (>1000%) de las matrices bioplásticas hasta un 10% de su capacidad.

En cuanto a la pérdida de material soluble, no parece estar fuertemente afectada por los cambios en las matrices bioplásticas, siendo en todos los casos superior a 45%. Así, todos los sistemas pierden toda la glicerina (debido a su afinidad con el agua) y parte de proteína y sal.

5. Conclusiones

En conclusión, los resultados de este estudio han ayudado a entender los efectos de la pérdida de la capacidad superabsorbente en las matrices bioplásticas de soja con zinc incorporado. De esta forma, parece ser que tras la incorporación de la sal el efecto del pH y la deslocalización de la carga pierden su importancia frente a las fuerzas iónicas presentes en el medio, siendo este último el efecto predominante tanto en las propiedades mecánicas como absorbentes de la matriz bioplástica. No obstante, es necesario encontrar una alternativa que mejore la capacidad de absorción de agua, sin perder la finalidad principal de estas matrices bioplásticas: incorporar zinc al cultivo, ya que las matrices bioplásticas con EDTA Zn no consiguen retener el zinc de forma eficiente.

Agradecimientos

Este proyecto está financiado por un proyecto MICINN (Ref.: RTI2018-097100-B-C21). Los autores también agradecen la beca predoctoral concedida a Mercedes Jiménez-Rosado (FPU2017/01718-MEFP).

6. Referencias

- ASTM D570-98: Standard Test Method for Water Absorption of Plastics, 2005.
- Abdelmoez, W., Yoshida, H., 2007. Mechanical and Thermal Properties of a Novel Protein-Based Plastic Synthesized Using Subcritical Water Technology. *Macromolecules*, 40, 9371–9377.
- AENOR, 2012. UNE-EN ISO 527-2:2012. Plásticos. Determinación de las propiedades en tracción. Parte 2: Condiciones de ensayo de plásticos para moldeo y extrusión.
- Capezza, A.J., Newson, W.R., Olsson, R.T., Hedenqvist, M.S., Johansson, E., 2019. Advances in the Use of Protein-Based Materials: Toward Sustainable Naturally Sourced Absorbent Materials. *ACS Sustainability Chemistry Engineering*, 7, 4532–4547.
- Castro-Enríquez, D.-D., Castillo-Ortega, M.-M., Romero-García, J., Rodríguez-Félix, D.-E., Dórame-Miranda, R.-F., Torres-Arreola, W., Vargas-López, J.-M., Burruel-Ibarra, S.-E., Rodríguez-Félix, F., 2019. Development of microparticles from wheat glutenins by electrospray and potential application as controlled-release fertilizers. *Bull. Materials Science*, 42, 41.
- Daitx, T.S., Giovanela, M., Carli, L.N., Mauler, R.S., 2019. Biodegradable polymer/clay systems for highly controlled release of NPK fertilizer. *Polymers for Advanced Technology*, 30, 631–639.
- Feng, D., Bai, B., Wang, H., Suo, Y., 2017. Novel Fabrication of Biodegradable Superabsorbent Microspheres with Diffusion Barrier through Thermo-Chemical Modification and Their Potential Agriculture Applications for Water Holding and Sustained Release of Fertilizer. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 65, 5896–5907.
- Jiménez-Rosado, M., Perez-Puyana, V., Cordobés, F., Romero, A., Guerrero, A., 2019. Development of superabsorbent soy protein-based bioplastic matrices with incorporated zinc for horticulture. *Journal of Science of Food and Agriculture*, 99, 4825–4832.
- Jiménez-Rosado, M., Pérez-Puyana, V., Cordobés, F., Romero, A., Guerrero, A., 2018.

- Development of soy protein-based matrices containing zinc as micronutrient for horticulture. *Industrial Crops and Products*, 121, 345–351.
- Jin, S., Yue, G., Feng, L., Han, Y., Yu, X., Zhang, Z., 2011. Preparation and Properties of a Coated Slow-Release and Water-Retention Biuret Phosphoramidate Fertilizer with Superabsorbent. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 59, 322–327.
- Kondraju, T.T., Rajan, K.S., 2019. Excessive fertilizer usage drives agriculture growth but depletes water quality. *ISPRS Annals of the Photogrammetry, Remote Sensing and Spatial Information Sciences*, IV-3/W1, 17–23.
- Kong, W., Li, Q., Li, X., Su, Y., Yue, Q., Gao, B., 2019. A biodegradable biomass-based polymeric composite for slow release and water retention. *Journal of the Environment Management*, 230, 190–198.
- Ma, Z., Li, Q., Yue, Q., Gao, B., Xu, X., Zhong, Q., 2011. Synthesis and characterization of a novel super-absorbent based on wheat straw. *Bioresource Technology*, 102, 2853–2858.
- Montesano, F.F., Parente, A., Santamaria, P., Sannino, A., Serio, F., 2015. Biodegradable Superabsorbent Hydrogel Increases Water Retention Properties of Growing Media and Plant Growth. *Agriculture and Agricultural Science Promedia*, 4, 451–458.
- Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura, 2018. Data on food and agriculture [WWW Document]. URL <http://www.fao.org/> (accessed 03.20.20).
- Relf, D., 1992. Human Issues in Horticulture. *Horticulture Technology*, 2, 159–171.
- Sadeghi, M., Hosseinzadeh, H., 2008. Synthesis of Starch—Poly(Sodium Acrylate-co-Acrylamide) Superabsorbent Hydrogel with Salt and pH-Responsiveness Properties as a Drug Delivery System. *Journal of Bioactive and Compatible Polymers*, 23, 381–404.
- Sanchez-Hernandez, J.C., 2019. Bioremediation of Agricultural Soils. CRC Press.
- Zhao, C., Zhang, M., Liu, Z., Guo, Y., Zhang, Q., 2019. Salt-Tolerant Superabsorbent Polymer with High Capacity of Water-Nutrient Retention Derived from Sulfamic Acid-Modified Starch. *ACS Omega*, 4, 5923–5930.