

04-012

SOY PROTEIN-BASED BIOPLASTICS WITH ZNO NANOPARTICLES FOR HORTICULTURAL APPLICATION.

Pérez Puyana, Víctor Manuel ⁽¹⁾; Jiménez Rosado, Mercedes ⁽¹⁾; Rubio Valle, José
Fernando ⁽²⁾; Guerrero, Antonio ⁽¹⁾; Romero, Alberto ⁽¹⁾

⁽¹⁾ Universidad de Sevilla, ⁽²⁾ Universidad de Huelva

Bioplastics consumption has increased due to their social, environmental and economic benefits. However, there are some specific applications, such as horticulture, where these bioplastics cannot reach their full potential. In this sense, the inclusion of ZnO nanoparticles could be a key factor, incorporating nutrients to the crops and avoiding pests, preventing the use of fertilizers and pesticides. Thus, they could improve the functions presented by the plastic devices used in the market. In this context, the objective of this work was to evaluate the incorporation of ZnO nanoparticles into soy protein-based bioplastics processing by injection molding. Thus, the proportion of nanoparticles and the mold temperature in the processing of soy protein-based bioplastics were evaluated through a mechanical and functional (water uptake capacity, micronutrient release and biodegradability) characterization. The results indicated that these parameters play an important role in the final characteristics of the bioplastics, being able to modify them. Ultimately, this study increases the versatility and functionality of the use of bioplastics in horticulture, helping to avoid the great environmental impact caused by plastics.

Keywords: Soy; nanoparticles; bioplastic; horticulture.

BIOPLÁSTICOS DE SOJA CON NANOPARTÍCULAS DE ZNO PARA SU USO EN HORTICULTURA.

El consumo de bioplásticos ha aumentado debido a los beneficios sociales, ambientales y económicos que presentan. No obstante, existen algunas aplicaciones específicas como puede ser la horticultura, donde estos bioplásticos no alcanzan su máximo potencial. En este sentido, la inclusión de nanopartículas de ZnO podría ser un factor clave, incorporando nutrientes a los cultivos y eliminando microorganismos perjudiciales, evitando de esta forma el uso de fertilizantes y pesticidas. Por tanto, se podría mejorar la funcionalidad de los materiales plásticos usados en el mercado. En este contexto, el objetivo de este trabajo fue evaluar la incorporación de nanopartículas de ZnO en bioplásticos proteicos de soja procesados mediante moldeo por inyección. Así, se evaluaron la proporción de nanopartículas y temperatura de moldeo usadas durante el procesado mediante la caracterización de las propiedades mecánicas y funcionales (capacidad de absorción de agua, liberación del micronutriente y biodegradabilidad) de los diferentes bioplásticos. Los resultados indicaron que estos parámetros juegan un papel importante en las características finales de los bioplásticos, siendo capaz de modificarlas. Finalmente, este estudio ha aumentado la versatilidad y funcionalidad de los bioplásticos usados en horticultura, ayudando a reducir el gran impacto medioambiental de los plásticos.

Palabras claves: Soja; nanopartículas; bioplásticos; horticultura.

Correspondencia: Víctor Manuel Pérez Puyana vperez11@us.es

Agradecimientos: Este trabajo es parte de un proyecto de investigación (Ref RTI2018-097100-B-C21) del Ministerio de Ciencia e Innovación-Agencia Estatal de Investigación (MINECO/AEI/FEDER, EU). Los autores agradecen su apoyo financiero. A los autores les gustaría agradecer también al servicio de microscopía del CITIUS (Universidad de Sevilla) por dar acceso y asistencia técnica durante las medidas de SEM. Finalmente, los autores agradecen a la Universidad de Sevilla y la Junta de Andalucía por el contrato postdoctoral de Víctor M. Pérez Puyana (PAIDI-DOCTOR) y al Ministerio de Educación y Formación Profesional por la beca predoctoral de Mercedes Jiménez Rosado (FPU2017/01718).



1. Introducción

En el sector hortícola cada vez son más los dispositivos de liberación controlada usados con el objetivo de liberar agua (Easter, 2019), fertilizantes (Ganetri et al., 2021) o pesticidas (Bahadir y Pfister, 1990). Generalmente, estos dispositivos se componen de un recubrimiento polimérico que contiene la sustancia a realizar. De esta forma, la sustancia se libera a través de los poros de la matriz polimérica mediante difusión, reduciendo su lixiviado y aumentando su eficiencia de asimilación (Beig et al., 2020; Mann et al., 2019). No obstante, estos dispositivos tienen algunos inconvenientes derivados de la baja biodegradabilidad de los materiales poliméricos de los que parten, quedando en el suelo tras su uso y siendo difícil su retirada. Por esta razón, se está prestando un mayor interés en el uso de matrices biopoliméricas, que permiten una liberación controlada de las sustancias durante su degradación. Con este objetivo, muchos estudios han evaluado el uso de matrices biopoliméricas en horticultura. Por ejemplo, Olad et al. (2020) fabricaron hidrogeles superabsorbentes a partir de almidón de patata para la liberación de agua. Por otro lado, se han incorporado diferentes nutrientes en matrices bioplásticas como sodio o NPK (Bi et al., 2020; Kartini et al., 2020; Merino et al., 2019). También hay ejemplos de liberación controlada de pesticidas, como el estudio de Singh et al. (2020). No obstante, no hay aún matrices biopoliméricas que permitan combinar diferentes cualidades. De esta forma, los biopolímeros han abierto un nuevo campo en el sector hortícola, generando una nueva reorganización del mismo, mejorando la eficiencia del cultivo y reduciendo la cantidad de plásticos usados. No obstante, aún es necesaria mucha investigación antes de que estos materiales puedan competir con los plásticos convencionales e incluso reemplazarlos.

En este sentido, la nanociencia proporciona una posibilidad novedosa para potenciar el atractivo de las matrices bioplásticas. En este sentido, permite detectar la presencia de plagas desde el comienzo, pudiendo salvar el cultivo (Ramezani et al., 2019). Además, permiten una alta asimilación de los fertilizantes por los cultivos, reduciendo la cantidad de fertilizantes necesaria evitando la contaminación por excesos de nutrientes en aguas subterráneas y reduciendo los costes de producción (Nuruzzaman et al., 2016). En este contexto, se han desarrollado nuevos materiales basados en nanopartículas metálicas, poliméricas e inorgánicas para mejorar la productividad de los cultivos, así como para mejorar la absorción e inmovilización de nutrientes en las plantas (nanobiofertilización) (Rios et al., 2020; Zulfiqar et al., 2019). Entre ellas, las nanopartículas de óxido de zinc (ZnO) son las más usadas, ya que no permiten solamente la incorporación de zinc al cultivo (micronutriente esencial para el crecimiento de cultivos), sino que también actúan como pesticida natural (Naderi y Danesh-Shahraki, 2013). En este caso, el uso de nanopartículas de ZnO genera un aumento de la eficiencia de asimilación de plantas con respecto a las sales convencionalmente usadas, debido a su menor tamaño. Esto permite que no sea necesario incorporar una gran cantidad de producto al terreno para sufragar las deficiencias de zinc. Por otro lado, las nanopartículas de ZnO tienen otros beneficios como su actividad antimicrobiana que evita el uso de pesticidas. Todo esto hace que, aunque el precio de las nanopartículas sea mayor que el de las sales convencionales, se presenten como una alternativa prometedora para su reemplazo (Eichert et al., 2008; Martínez-Fernández et al., 2015). No obstante, la novedad de estos materiales ha generado cierto rechazo por los agricultores, debido a que no se conocen sus efectos a largo plazo (Strand y Kjolberg, 2011).

El objetivo principal de este trabajo fue unificar ambos conceptos, matrices bioplásticas y nanopartículas, para crear dispositivos que permitan la liberación controlada de agua y fertilizantes, mientras también actúan como pesticidas. La incorporación de nanopartículas en las matrices bioplásticas permite reducir la cantidad de nanopartículas que se necesitan

incorporar al terreno, lo que podría reducir el rechazo por parte de los agricultores para su uso. Para conseguir este objetivo, se utilizó el aislado proteico de soja como matriz bioplástica.

2. Objetivos

Evaluar mecánica, morfológica y funcionalmente la incorporación de diferentes porcentajes de nanopartículas de ZnO a las matrices bioplásticas (0, 1,0, 2,0 y 4,5 % en peso).

Evaluar mecánica, morfológica y funcionalmente el uso de diferentes temperaturas de molde (70, 90 y 110 °C) durante el procesado de las matrices bioplásticas mediante moldeo por inyección.

3. Metodología

3.1 Materiales

Un aislado proteico de soja (APS, 91% peso de proteína), que es obtenido como subproducto en la producción de aceite de soja, se usó como matriz bioplástica. Este fue suministrado por Protein Technologies International (Bélgica). La glicerina, proporcionada por Panreac Química Ltd. (España), se utilizó como plastificante para facilitar el procesado de las matrices bioplásticas.

Las nanopartículas de óxido de zinc (ZnO) se sintetizaron mediante precipitación coloidal (Chen et al., 2008), usando cloruro de zinc (ZnCl₂) como precursor e hidróxido sódico (NaOH) como agente reductor. Ambos suministrados por Panreac Química Ltd. (España). Para obtener las nanopartículas de ZnO, se prepararon una disolución de ZnCl₂ y otra de NaOH, ambas al 0,2 M. El precipitado sólido obtenido de la mezcla de estas disoluciones se filtra, seca y calcina para obtener finalmente las nanopartículas de ZnO.

3.2 Preparación de bioplásticos

En primer lugar, una proporción 50/50 de APS y glicerina se mezclaron junto a diferentes porcentajes en peso de nanopartículas de ZnO (0, 1,0, 2,0 y 4,5 %) en un mezclador PolyLab QC (Thermo Haake, Alemania) durante 30 min a 50 rpm en condiciones adiabáticas.

Seguidamente, las masas homogeneizadas se moldearon en una inyectora MiniJet Piston Moulding System II (ThermoHaake, Alemania) para obtener las matrices bioplásticas con el fertilizante incorporado. Las condiciones usadas durante este proceso fueron 40 °C como temperatura de la cámara de pre-inyección, 600 bar de presión de inyección durante 20 s, 200 bar como presión de compactación durante 300 s y una temperatura del molde de 70, 90 o 110 °C. Este último parámetro fue modificado para evaluar la influencia de la temperatura de inyección en las propiedades de las matrices bioplásticas con nanopartículas de ZnO incorporadas.

3.2 Caracterización de los bioplásticos

3.2.1 Propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas de las matrices bioplásticas se evaluaron para asegurar una correcta distribución de las mismas sin que se dañen. Para ello, se realizaron ensayos estáticos con el objetivo de conocer la resistencia máxima de las matrices bioplásticas. Para ello, las matrices se sometieron a un esfuerzo axial de tracción (1 mm/min) en un analizador

dinámico-mecánico RSA3 (TA Instruments, EE.UU.) hasta que se rompieron. Se calcularon el esfuerzo máximo, módulo de Young y deformación en la rotura.

3.2.2 Propiedades morfológicas

Las propiedades morfológicas de las matrices bioplásticas se determinaron mediante microscopía electrónica de barrido. Para ello, las matrices fueron primero recubiertas con una fina capa de oro/paladio para mejorar su conductividad y, después, fueron observadas mediante un microscopio electrónico Zeiss EVO (EE.UU.) usando un voltaje de aceleración de 10 kV.

3.2.3 Propiedades funcionales

Estas matrices bioplásticas presentan tres propiedades funcionales características: capacidad de absorción de agua, capacidad de liberación controlada de zinc y biodegradabilidad. Por lo tanto, es importante evaluar estas propiedades para conocer el valor de estas matrices.

Capacidad de absorción de agua

La norma ASTM D570-98 establece que la capacidad de absorción de agua de un material puede medirse sumergiendo durante 24 h una probeta de 60x10x1 mm³ en 300 mL de agua destilada. De esta forma, la capacidad de absorción de agua de las matrices se calculó utilizando la ecuación 1.

$$\text{Capacidad de absorción de agua (\%)} = \frac{\text{peso matriz húmeda} - \text{peso matriz seca}}{\text{peso matriz seca}} \cdot 100 \quad (1)$$

Liberación de zinc

El estudio de liberación de zinc se llevó a cabo con el mismo protocolo propuesto por Essawy et al. (2016) (cita). Para ello, cada matriz bioplástica se sumergió en 300 mL de agua destilada y se midió la conductividad de la misma con un EC-Metro (BASIC 30, Spain) durante el tiempo. Esta conductividad está provocada por la liberación de las nanopartículas al medio, pudiendo así evaluar su cinética de liberación. El tiempo máximo de liberación se estimó como el tiempo al que no se observó variaciones de la conductividad durante los próximos 30 minutos.

Biodegradabilidad

La biodegradabilidad de un material se puede definir como su capacidad para degradarse sin liberar sustancias tóxicas. Esta cualidad se evaluó enterrando las matrices bioplásticas en suelo de cultivo (Compo, Italia) que se humedece diariamente. Estas muestras se desenterran a diferentes tiempos de estudio, evaluando su desintegración mediante observación directa.

3.3 Análisis estadístico

Por cada técnica se realizaron al menos tres mediciones de cada muestra. El análisis estadístico se realizó comparando los valores medios (t de Student) y se realizó un análisis

de varianza (ANOVA, $p < 0.05$) utilizando el paquete estadístico SPSS 18. Además, se incluyeron las desviaciones estándar de algunos parámetros seleccionados.

4. Resultados y discusión

4.1 Propiedades mecánicas

En la Tabla 1 se pueden observar los valores del esfuerzo máximo, módulo de Young y deformación a la rotura de las diferentes matrices bioplásticas. Como se puede observar, tanto el esfuerzo máximo como la deformación a la rotura aumentan conforme se incrementa la temperatura del molde. No obstante, en el módulo de Young no se observa este efecto, sino que se mantiene constante para cada proporción de nanopartículas usada, con la excepción del 0 % donde se observa un descenso del módulo de Young con el incremento de la temperatura. Por otro lado, la incorporación de nanopartículas en pequeña proporción (1,0 y 2,0 %) a las matrices bioplásticas mejoran el esfuerzo máximo y la deformación a la rotura de las matrices bioplásticas, aunque aumentar esta cantidad (4,5 %) vuelve a empeorarlas. Este comportamiento se debe a que un exceso de nanopartículas dificulta el entrecruzamiento entre las cadenas proteicas para formar la estructura de la matriz bioplástica.

Tabla 1: Esfuerzo máximo, módulo de Young y deformación a rotura. Las distintas letras en superíndice en cada una de las columnas indican diferencias significativas entre los sistemas ($p < 0,05$)

SISTEMAS		Esfuerzo máximo (Pa)	Módulo de Young (Pa)	Deformación en la rotura (%)
Temperatura (°C)	Nanopartículas (%)			
70	0	$7,5 \cdot 10^5$ ^a	$7,1 \cdot 10^5$ ^a	43 ^a
	1,0	$1,3 \cdot 10^6$ ^{bc}	$2,4 \cdot 10^5$ ^b	534 ^b
	2,0	$1,1 \cdot 10^6$ ^{ab}	$2,6 \cdot 10^5$ ^b	311 ^c
	4,5	$6,2 \cdot 10^5$ ^a	$1,4 \cdot 10^5$ ^c	76 ^a
90	0	$1,4 \cdot 10^6$ ^{bc}	$3,9 \cdot 10^5$ ^d	113 ^d
	1,0	$1,3 \cdot 10^6$ ^{bc}	$2,4 \cdot 10^5$ ^b	554 ^b
	2,0	$1,2 \cdot 10^6$ ^b	$2,8 \cdot 10^5$ ^b	520 ^b
	4,5	$1,1 \cdot 10^6$ ^{ac}	$1,5 \cdot 10^5$ ^c	312 ^c
110	0	$1,5 \cdot 10^6$ ^c	$2,6 \cdot 10^5$ ^b	721 ^e
	1,0	$1,4 \cdot 10^6$ ^{bc}	$2,8 \cdot 10^5$ ^b	847 ^f
	2,0	$1,4 \cdot 10^6$ ^{bc}	$3,0 \cdot 10^5$ ^b	793 ^{ef}
	4,5	$1,4 \cdot 10^6$ ^{bc}	$1,6 \cdot 10^5$ ^c	564 ^b

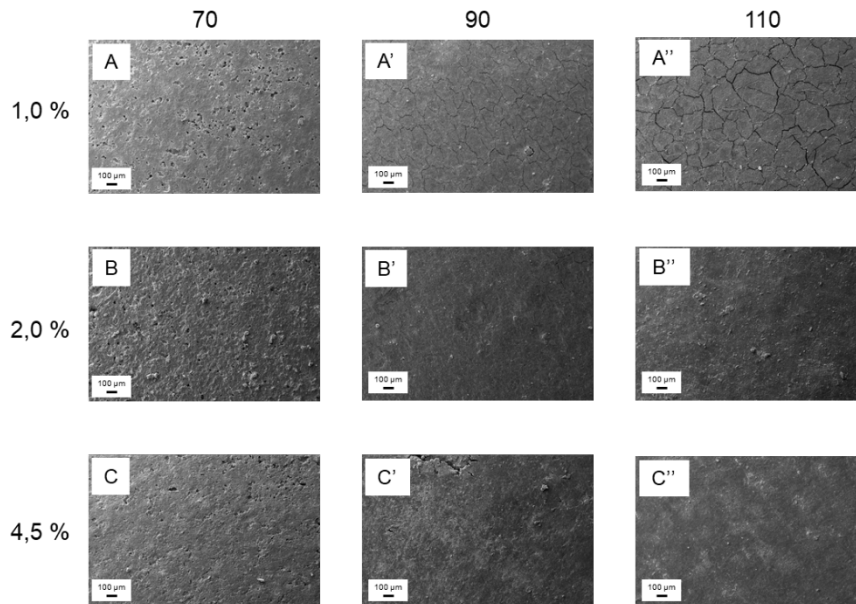
4.2 Propiedades morfológicas

La Figura 1 muestra la estructura microscópica de las diferentes matrices bioplásticas procesadas donde se pueden observar diferencias entre ellas. La temperatura generó una pérdida de la porosidad de la estructura. De esta forma, las matrices procesadas a 70 °C presentaron poros, independientemente de la cantidad de nanopartículas incorporadas, mientras que esto se pierden al aplicar una temperatura de 90 °C o superior. Este cierre de la microestructura causada por la temperatura se debe al mayor grado de entrecruzamiento generado a esas temperaturas, lo cual ya ha sido corroborado en trabajos anteriores (Klüver y Meyer, 2015; Su et al., 2010).

Por otro lado, la incorporación de diferentes porcentajes de nanopartículas no parece afectar significativamente la microestructura observada en las matrices, siendo parecida en todos los casos. Esto hace entender que las diferencias observadas en las propiedades mecánicas de las matrices al incorporarle diferentes porcentajes de nanopartículas se deben a la interacción entre las propias nanopartículas y las matrices, no generando cambios estructurales importantes en la matriz.

Figura 1: Estructura microscópica de las matrices bioplásticas procesadas con diferentes temperaturas de molde y porcentaje de nanopartículas. A, A' y A'': matrices bioplásticas con un 1,0% de nanopartículas procesadas a 70, 90 y 110 °C respectivamente. B, B' y B'': matrices

bioplásticas con un 2,0% de nanopartículas procesadas a 70, 90 y 110 °C respectivamente. C, C' y C'': matrices bioplásticas con un 4,5% de nanopartículas procesadas a 70, 90 y 110 °C respectivamente.



4.3 Propiedades funcionales

Capacidad de absorción de agua

En la Tabla 2 se observa el valor de la capacidad de absorción de agua de las diferentes matrices bioplásticas. Tanto el incremento de la temperatura como el porcentaje de las nanopartículas incorporado redujo la capacidad de absorción de agua de las matrices bioplásticas, causando la pérdida de su capacidad superabsorbente. Este comportamiento podría deberse al menor volumen libre de los sistemas y al mayor entrecruzamiento que se genera cuando se incrementa la temperatura o la cantidad de nanopartículas incorporadas, reduciendo el espacio disponible por las matrices bioplásticas para interactuar con el agua y formar puentes de hidrógenos que la retengan. No obstante, cabe mencionar que estas matrices retienen una mayor cantidad de agua que otros sistemas estudiados con la misma finalidad (Jiménez-Rosado et al., 2020, 2018), mejorando esta funcionalidad.

Tabla 2: Capacidad de absorción de agua de las matrices bioplásticas procesadas con diferentes temperaturas de molde y cantidad de nanopartículas incorporadas. Las distintas letras en superíndice en cada una de las columnas indican diferencias significativas entre los sistemas ($p < 0,05$)

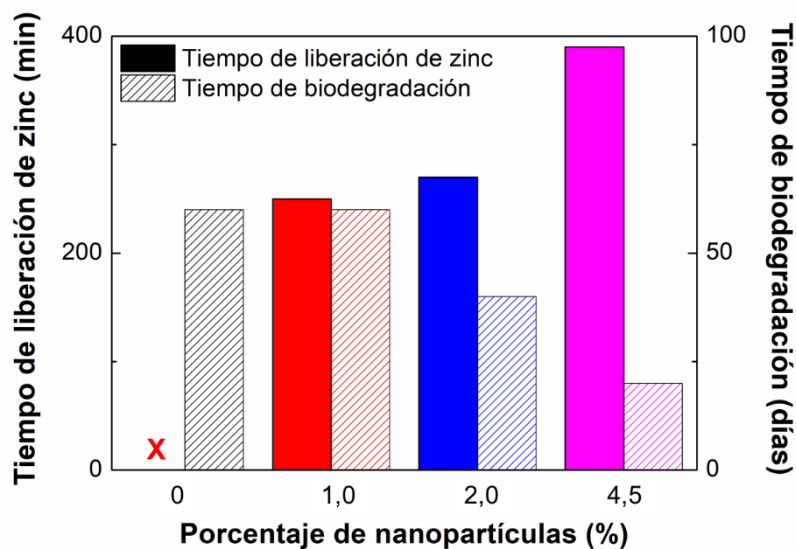
SISTEMAS		Capacidad de absorción de agua (%)
Temperatura (°C)	Nanopartículas (%)	
70	0	3184 ^a
	1,0	967 ^b
	2,0	864 ^c
	4,5	445 ^d
90	0	983 ^b
	1,0	762 ^e
	2,0	726 ^e
	4,5	423 ^d
110	0	968 ^b
	1,0	579 ^f
	2,0	547 ^f
	4,5	253 ^g

Liberación de zinc

El estudio de liberación de zinc se llevó a cabo en las matrices bioplásticas procesadas a 90 °C y diferente cantidad de nanopartículas incorporadas. De esta forma, la Figura 2 muestra el tiempo máximo de liberación de zinc de estas matrices. Como se puede observar, la incorporación de una mayor concentración de nanopartículas de ZnO generó un aumento en el tiempo máximo necesario para liberar todo el zinc de las matrices. Esto indica que todas las nanopartículas fueron liberadas de una forma controlada. Además, el tiempo de liberación máximo que presentan estas matrices es superior al encontrado en otras matrices donde se

incorporaron sales microestructuradas en vez de nanopartículas (Jiménez-Rosado et al., 2020), lo que indica que el control de la liberación es mejor en este caso.

Figura 2: Tiempo de liberación de zinc y de biodegradabilidad de las matrices bioplásticas procesadas a 90 °C con diferentes porcentajes de nanopartículas.



Biodegradabilidad

Por último, el tiempo de biodegradación de las matrices bioplásticas procesadas a 90 °C se puede observar también en la Figura 2. Como se puede observar, la incorporación de nanopartículas a las matrices bioplásticas aligera el proceso de biodegradación de las matrices, descomponiéndose más rápidamente. Excepto para los sistemas con un 1,0 % de ZnO. Este comportamiento podría deberse al hecho de que cuando las nanopartículas son liberadas, hay más huecos por donde las matrices bioplásticas quedan expuestas al medio, acelerando el proceso de biodegradación. Cabe mencionar que todas las matrices bioplásticas se descomponen en elementos primarios (mayoritariamente nitrógeno), sirviendo

como nutriente suplementario para el sistema y no requiriendo la eliminación de estas matrices tras su uso.

5. Conclusiones

Como conclusión general, las matrices proteicas de soja han mostrado su gran capacidad para albergar nanopartículas de ZnO y liberarlas de una forma controlada. En este sentido, dos líneas con especial interés en horticultura (bioplásticos y nanofertilización) se han unido, generando sinergias interesantes entre ellas y mejorando las funcionalidades de los dispositivos actuales. Así, se ha conseguido procesar un dispositivo biodegradable de liberación controlada que presenta funcionalidad para la liberación de agua y zinc, pudiéndose también usar como pesticida de largo efecto. Todo esto, mejorando la eficiencia en la horticultura. Además, estas matrices bioplásticas presentan una gran versatilidad para cambiar sus características modificando su composición o los parámetros de procesado. De esta forma, se pueden usar en diferentes cultivos, no siendo necesaria su eliminación tras su uso. No obstante, este es un estudio inicial, por lo que se requiere más investigación para evaluar su funcionalidad en cultivos reales.

Referencias

- Bahadir, M. & Pfister, G. (1990). Controlled release formulations of pesticides. En G. Haug & H. Hoffmann (Eds.), *Chemistry of plant protection* (pp. 1-64). Nueva York: Springer.
- Beig, B., Niazi, M.B.K., Jahan, Z., Kakar, S.J., Shah, G.A., Shahid, M., Zia, M., Haq, M.U. & Rashid, M.I. (2020). Biodegradable polymer coated granular urea slows down N release kinetics and improves spinach productivity. *Polymers*, 12, 2623.
- Bi, S., Barinelli, V., & Sobkowicz, M.J. (2020). Degradable controlled release fertilizer composite prepared via extrusion: fabrication, characterization and release mechanisms. *Polymers*, 12, 301.
- Chen, C.C., Liu, P. & Lu, C.H. (2008). Synthesis and characterization of nano-sized ZnO powders by direct precipitation method. *Chemical engineering journal*, 144, 509-513.
- Easter, K.W. (2019). Irrigation investment, technology and management strategies for development. Nueva York, EE.UU.: Taylor & Francis.
- Eichert, T., Kurtz, A., Steiner, U. & Goldbach, H.E. (2008). Size exclusion limits and lateral heterogeneity of the stomatal foliar uptake pathway for aqueous solutes and water-suspended nanoparticles. *Physiologia plantarum*, 134, 151-160.
- Ganetri, I., Essamlali, Y., Amadine, O., Danoun, K., Aboulhrouz, S. & Zahouily, M. (2021). Controlling factors of slow or controlled-release fertilizers. En F.B. Lewu, T. Volova, S. Thomas, K.R. Rakhimol (Eds.), *Controlled release fertilizers for sustainable agriculture* (pp. 111-129). New York: Elsevier.
- Jiménez-Rosado, M., Perez-Puyana, V., Cordobés, F., Romero, A. & Guerrero, A. (2018). Development of soy protein-based matrices containing zinc as micronutrient for horticulture. *Industrial crops & products*, 121, 345-351.
- Jiménez-Rosado, M., Perez-Puyana, V., Rubio-Valle, J.F., Guerrero, A. & Romero, A. (2020). Evaluation of superabsorbent capacity of soy protein-based bioplastic matrices with incorporated fertilizer for crops. *Journal of Polymers & the environment*, 28, 2661-2668.
- Kartini, I., Lumbantobing, E.T., Suyanta, S., Sutarno, S. & Adnan, R. (2020). Bioplastic composite of carboxymethyl cellulose/NPK fertilizer. *Key engineering materials*, 840, 156-161.

- Klüver, E. & Meyer, M. (2015). Thermoplastic processing, rheology and extrudate properties of wheat, soy and pea proteins. *Polymer engineering & science*, 55, 1912-1919.
- Mann, M., Kruger, J.E., Andari, F., McErlean, J., Gascooke, J.R., Smith, J.A., Worthongton, M.J.H., McKinley, C.C.C., Campbell, J.A., Lewis, D.A., Hasell, T., Perkins, M.V. & Chalker, J.M. (2019). Sulfur polymer composites as controlled-release fertilizers. *Organic & biomolecular chemistry*, 17, 1929-1936.
- Martínez-Fernández, D., Barroso, D. & Komárek, M. (2015). Root water transport of *Helianthus annuus* L. under iron oxide nanoparticle exposure. *Environmental science and pollution research*, 23, 1732-1741.
- Merino, D., Gutiérrez, T.J. & Alvarez, V.A. (2019). Potential agricultural mulch films base don native and phosphorylated corn starch with and without surface functionalization with chitosan. *Journal of polymers & the environment*, 27, 97-105.
- Naderi, M.H., & Danesh-Shahraki, A. (2013). Nanofertilizers and their roles in sustainable agriculture. *Environmental Science*, 5, 2229-2232.
- Nuruzzaman, M., Rahman, M.M., Liu, Y. & Naidu, R. (2016). Nanoencapsulation, nanoguard for pesticides: a now window for safe application. *Journal of agricultural and food chemistry*, 64, 1447-1483.
- Olad, A., Doustdar, F. & Gharekhani, H. (2020). Fabrication and characterization of a starch-based superabsorbent hydrogel composite reinforced with cellulose nanocrystals from potato peel waste. *Colloids surfaces A: physicochemical engineering aspects*, 601, 124962.
- Ramezani, M., Ramezani, F & Gerami, M. (2019). Nanoparticles in pest incidences and plant disease control. En D.G. Panpatte, Y.K. Jhala (Eds.) *Nanotechnology for agriculture: crop production & protection* (pp. 233-272). Singapore: Springer.
- Rios, J.J., Yepes-Molina, L. Martinez-Alonso, A. & Carvajal, M. (2020). Nanobiofertilization as a novel technology for highly efficient foliar application of Fe and B in almond trees. *Royal Society Open Science*, 7, 200905.
- Singh, A., Dhiman, N., Kar, A.K., Singh, D., Purohit, M.P., Ghosh, D. & Patnaik, S. (2020). Advances in controlled release pesticide formulations: prospects to safer integrated pest management and sustainable agriculture. *Journal of hazardous materials*, 385, 121525.
- Strand, R. & Kjolberg, K.L. (2011). Regulating nanoparticles: the problem of uncertainty. *European journal of law and technology*, 2, 1-10.
- Su, J.F., Huang, Z., Yuan, X.Y., Wang, X.Y. & Li, M. (2010). Structure and properties of carboxymethyl cellulose/soy protein isolate blend edible films crosslinked by Mallard reactions. *Carbohydrate polymers*, 79, 145-153.
- Zulfiqar, F., Navarro, M., Ashraf, M., Akram, N.A. & Munné-Bosch, S. (2019). Nanofertilizer use for sustainable agriculture: advantages and limitations. *Plant science*, 289, 110270.

Comunicación alineada con los Objetivos de Desarrollo Sostenible

