

04-027

IMPROVEMENT OF THE PROCESS OF MICRONUTRIENT INCORPORATION INTO SOY PROTEIN-BASED MATRICES WITH HORTICULTURE APPLICATION

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

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

Nowadays, there is an increasing need to develop new sustainable techniques for the incorporation of fertilizers into crops. Some researchers have proposed the controlled release of these fertilizers, using biodegradable protein-based matrices that incorporate the micronutrients necessary for the crop. However, this technique must be improved, as it involves a higher initial incorporation of micronutrients compared to that eventually retained by the matrix. Therefore, the aim of this work was to optimize the plasticizer removal stage, which is the cause of micronutrient loss during the matrix manufacturing process. To this end, three different aqueous media were used for the plasticizer removal (water, ethanol and a mixture of both), thus modifying the solubility of the salt used to incorporate the micronutrient ($ZnSO_4 \cdot H_2O$) into the matrices. Therefore, the capacity of the media to remove the plasticizer and the retention of micronutrient by the matrices were evaluated. In addition, the mechanical (compression), microstructural and functional (micronutrient release and water absorption) properties of the matrices were analyzed. The results showed that it is possible to optimize the process, obtaining matrices with a higher micronutrient retention.

Keywords: horticulture; controlled release; protein-based matrices; micronutrients; plasticizer removal

MEJORA DEL PROCESO DE INCORPORACIÓN DE MICRONUTRIENTES A MATRICES PROTEICAS DE SOJA CON APLICACIÓN EN HORTICULTURA

Hoy en día, la necesidad de desarrollar nuevas técnicas sostenibles para la incorporación de fertilizantes en los cultivos ha incrementado. Algunos investigadores han propuesto la liberación controlada de estos fertilizantes, usando para ello matrices proteicas biodegradables a las que les incorporan los micronutrientes necesarios para el cultivo. No obstante, esta técnica se debe mejorar, ya que supone una incorporación inicial de micronutrientes muy elevada con respecto a la que queda retenida en la matriz. Por este motivo, el objetivo del presente trabajo fue optimizar la etapa de eliminación del plastificante, la cual es la causante de la pérdida del micronutriente durante el proceso de obtención de la matriz. Para ello, se utilizaron tres medios acuosos diferentes para la eliminación del plastificante (agua, etanol y mezcla de ambos), modificando así la solubilidad de la sal empleada para incorporar el micronutriente ($ZnSO_4 \cdot H_2O$) en los mismos. Así, se evaluó la capacidad del medio para la eliminación del plastificante y la retención del micronutriente en las matrices. Además, también se analizaron las propiedades mecánicas (compresión), microestructurales y funcionales (liberación del micronutriente y capacidad absorbente) de las matrices. Los resultados mostraron que es posible optimizar el proceso, obteniendo matrices con una mayor retención de micronutrientes.

Palabras clave: horticultura; liberación controlada; matrices proteicas; micronutrientes; eliminación del plastificante

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

El consumo mundial de vegetales y frutas en 2018 ha incrementado más de 1,1 billones de toneladas. Esta gran consumición ha acarreado un incremento en la producción mundial del 22,9% en los últimos 10 años. Además, el uso de plantas ornamentales también ha subido, haciendo que toda la industria hortícola experimente un crecimiento exponencial en los últimos años. Sin embargo, las tierras de cultivo se han mantenido constantes, no incrementando su área, haciendo que los agricultores se vean forzados a sobreexplotarlas para lograr el aumento de la producción (FAO, 2018).

Todo esto ha llevado al agotamiento del suelo debido a la falta de tiempo, no siendo suficiente para regenerar los nutrientes y energía necesarios para soportar a los nuevos cultivos (Hazell y Wood, 2008). Así, con el objetivo de evitar la disminución de la producción, los agricultores han optado por el uso de fertilizantes, que suministran nutrientes al suelo y lo hacen disponible para el crecimiento de los cultivos. No obstante, el uso de estos fertilizantes, usados comúnmente en grandes cantidades por su poca eficiencia, son también responsable de muchos problemas graves, como la contaminación del subsuelo y las aguas subterráneas (Havlin et al., 1999). Estos problemas han llevado a la búsqueda de métodos alternativos para incorporar estos fertilizantes en los suelos, que puedan suministrarlos de una forma más controlada para evitar el uso excesivo de los mismos (Feng et al., 2017).

Una de las alternativas para la incorporación del fertilizante es el uso de matrices biodegradables (Jiménez-Rosado et al., 2018; Liu et al., 2019; Pourjavadi et al., 2012). Estas matrices pueden retener los fertilizantes (elementos primarios, secundarios o micronutrientes), liberándolos controladamente durante su biodegradación o con el agua de riego. Con este fin, se han desarrollado previamente matrices proteicas de soja con zinc (micronutriente) incorporado (Jiménez-Rosado et al., 2018).

Uno de los procedimientos más simples para el procesado de estas matrices es homogeneizar la proteína con el micronutriente con la adición de un plastificante y, seguidamente, procesar la masa resultante mediante moldeo por inyección o extrusión (Fernández-Espada et al., 2016A; Klüver y Meyer, 2015; Song et al., 2011). El uso del plastificante es necesario para facilitar el procesado de las matrices. No obstante, este plastificante debe eliminarse una vez que la matriz ha sido formada, ya que provoca una rápida liberación del micronutriente en el suelo de cultivo, no consiguiendo la liberación controlada esperada. El procedimiento más utilizado para la extracción de este plastificante es la inmersión en agua, debido a la gran afinidad de los plastificantes (normalmente glicerina) con el agua. No obstante, las sales usadas en horticultura para incorporar nutrientes son también muy solubles, perdiéndose la mayor parte de ellas en esta etapa (Jiménez-Rosado et al., 2019, 2018). Por ello, es necesario encontrar una alternativa a esta etapa de eliminación del plastificante, optimizando el método aplicado y asegurando su impacto en el mercado actual.

2. Objetivo

El objetivo global de este trabajo es optimizar la etapa de eliminación del plastificante en las matrices proteicas, para mejorar la retención de micronutriente en las matrices finales. De esta forma, se estima perder una menor cantidad de micronutriente durante la etapa de procesado, mejorando la eficiencia del ciclo.

3. Metodología

Las matrices desarrolladas en un estudio previo (Jiménez-Rosado et al., 2018) se termomoldean utilizando como materias primas un 45% de aislado proteico de soja (APS), 45% de glicerina (GL) y un 10% de sulfato de zinc monohidratado ($\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) antes de la eliminación del plastificante. Tras ello, se requiere la eliminación del plastificante (glicerina). Para tal fin, las matrices se sometieron a una etapa de eliminación del plastificante mediante inmersión con tres medios de inmersión diferentes. En este caso, se usó como medio de inmersión agua (usado como referencia ya que ha sido el utilizado en estudios anteriores), etanol y una mezcla de ambos. El etanol se seleccionó porque GL es muy soluble en él, mientras que $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ es insoluble. Por tanto, en este trabajo se estudió la capacidad de la eliminación del plastificante por cada uno de los medios usados, además de la cantidad de micronutriente que queda retenido en las matrices y su liberación controlada.

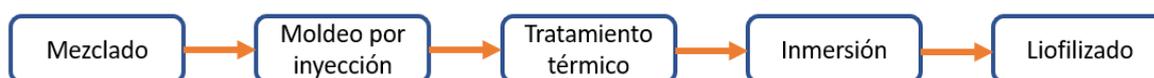
3.1 Materiales

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%). El sulfato de zinc monohidratado ($\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) se ha empleado como sal que proporciona el micronutriente deseado (Zn). Finalmente, la glicerina (GL) se usó como plastificante, necesario para el procesado de las matrices bioplásticas con base proteica, aunque esta se elimina en una etapa de inmersión posterior. Tanto el $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ como GL fueron suministrados por Panreac Química S.A. (España).

3.2 Preparación de matrices proteicas

El protocolo seguido para elaborar las matrices proteicas fue el mismo usado en estudios anteriores (Jiménez-Rosado et al., 2018). Así, se siguieron varias etapas (mezclado, moldeo por inyección, tratamiento térmico, inmersión y liofilización) para obtener las matrices con el micronutriente incorporado (Figura 1).

Figura 1. Proceso de fabricación de las matrices proteicas.



En primer lugar, las materias primas (45% APS, 45% GL y 10% $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) se homogenizaron en un mezclador rotatorio Polylab QC (ThermoHaake, Alemania) a 50 rpm durante 10 min bajo condiciones adiabáticas, empezando a temperatura ambiente (26 ± 1

°C), obteniendo masas. Estas condiciones de mezclado se seleccionaron como óptimas en trabajos anteriores (Felix et al., 2016; Fernández-Espada et al., 2016b).

En segundo lugar, las masas se transformaron en matrices bioplásticas (MB) de soja mediante una etapa de moldeo por inyección. Así, las masas se procesaron en una inyectora MiniJet Molding System II (ThermoHaake, Alemania). Los parámetros seleccionados en esta etapa, siguiendo trabajos previos (Jiménez-Rosado et al. 2018), fueron una temperatura de cilindro de 40 °C, una temperatura de moldeo de 90 °C, una presión de inyección de 600 bar durante 20 s y una presión de post-inyección de 200 bar durante 300 s.

Estas MB fueron seguidamente sometidas a un tratamiento térmico a 50 °C en un horno convencional (Memmert, Alemania). Este paso es importante para el reforzamiento de las matrices bioplásticas, que ayuda a mantener su integridad física durante la etapa de inmersión.

Una vez que las MB han sido formadas y reforzadas, se eliminó el plastificante de ellos. Para ello, MB se sumergieron en diferentes medios: agua (H₂O), etanol (EtOH) y una mezcla 1:1 de ambos (1:1 H₂O/EtOH). El uso de los diferentes medios de inversión se evaluó para optimizar el proceso, ya que en estudios previos el uso del agua causó una rápida liberación del micronutriente en esta etapa, causando matrices finales con una pequeña cantidad de micronutriente (Jiménez-Rosado et al., 2018).

Finalmente, las matrices obtenidas tras la etapa de inmersión se sometieron a una etapa de liofilización para eliminar el medio incorporado en las matrices durante la etapa de inmersión (este medio se incorpora al eliminar GL), y, así obtener las matrices finales (MF). Estas MF preparadas usando H₂O, EtOH y una mezcla 1:1 de H₂O/EtOH, se han denominado MFA, MFE y MFM, respectivamente. Todo este paso se realizó en dos etapas. Primero las matrices se introdujeron en un congelador durante 2 h a -40 °C y, luego, se introdujeron en un equipo de liofilización (LyoQuest, Testlar, España) durante 24 h a -80 °C y 0,01 mbar, donde el medio se eliminó mediante sublimación.

3.3 Caracterización de matrices bioplásticas

3.3.1 Análisis de la eliminación del plastificante

Para determinar el tiempo necesario de inmersión para eliminar todo el plastificante, se midió la pérdida de material soluble (*PMS*). Para ello, las diferentes MB se sumergieron en 300 mL de medio (H₂O, EtOH o 1:1 H₂O/EtOH) y se retiraron a diferentes tiempos (1, 2, 4, 8, 10, 12, 13, 24 y 48 h). La ecuación 1 se utilizó para calcular la pérdida de material soluble en porcentaje.

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

Este parámetro define la cantidad de materia que pasa desde la MF al medio, que puede ser la suma entre la GL y parte de APS y ZnSO₄·H₂O. Este parámetro no permite calcular exactamente cuánto de cada componente se ha perdido, aunque si permite estimar el

tiempo requerido para eliminar toda la parte soluble, que corresponderá con el tiempo necesario para la estabilización del peso de las matrices (midiéndose de forma discreta a diferentes tiempos).

3.3.2 Retención del micronutriente

Para determinar la cantidad de micronutriente retenida por cada MF (MFA, MFE o MFM), una vez acabada la inmersión, se realizaron análisis espectroscópicos de emisión atómica de plasma acoplado por inducción (ICP-AES). Con este análisis, se obtuvo la cantidad de zinc (Zn^{2+}) y sulfato (SO_4^{2-}) en cada una de las MF. Aunque SO_4^{2-} no es el micronutriente estudiado en este trabajo, también actúa como elemento secundario en los cultivos. De esta forma, su inclusión en las matrices puede causar un valor añadido a ellas.

Para llevar a cabo estas medidas, las muestras fueron primero sometidas a una digestión por microondas con H_2O_2 y HNO_3 y, seguidamente, sometidas a una temperatura de 6000 K (plasma) en un ICP SpectroBlue TI (Spectro, Alemania), donde se midieron las longitudes de onda características de cada elemento.

3.3.3 Liberación controlada de los micronutrientes

La liberación controlada de los micronutrientes es el objetivo principal de estas matrices. Un método rápido para comprobar esta liberación es forzarla en agua (Essawy et al., 2016). Para ello, cada MF se sumergió en 300 mL de agua destilada, midiendo su conductividad regularmente hasta alcanzar el equilibrio, usando un EC-metro BASIC 30 (Crison, España). Esta liberación es similar a la ocurrida en el suelo de cultivo, aunque en un menor tiempo.

3.3.4 Capacidad de absorción de agua

Otro valor añadido a estas matrices es su capacidad de absorción de agua (Capezza et al., 2019). Esta propiedad hace de estas matrices una fuente de agua para el cultivo, reduciendo la cantidad de agua de riego requerida en la producción y, así, mejorando la eficiencia del ciclo del agua. Para calcular la capacidad de absorción de agua de cada MF, estas se sometieron a una inmersión en 300 mL de agua destilada durante 24 h, siguiendo la norma ASTM D570-98 ("ASTM D570-98: Standard Test Method for Water Absorption of Plastics", 2005). La capacidad de absorción de agua (CAA) se calculó siguiendo la ecuación 2.

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

3.4 Análisis estadístico

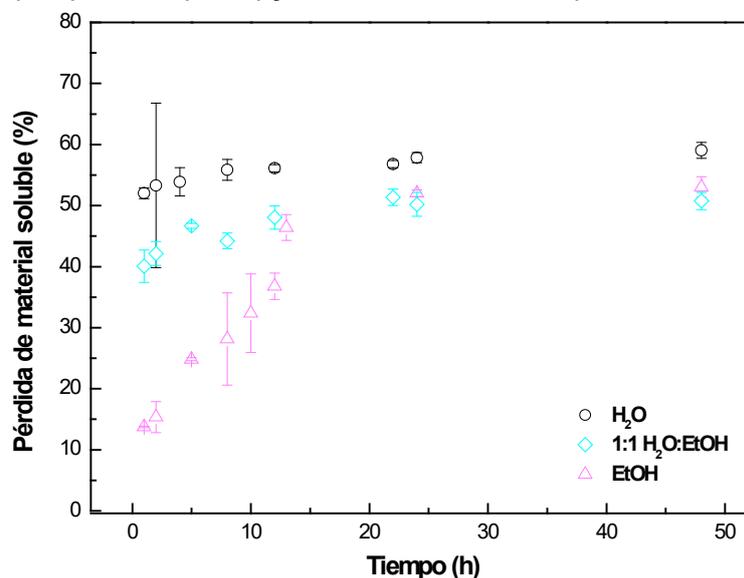
Se realizó al menos tres mediciones de cada muestra. El análisis estadístico se obtuvo mediante un test de comparación de medias (test t de Student) y realizando un análisis de varianza (ANOVA, $p \leq 0,05$) mediante el paquete estadístico SPSS 18. Además, se calcularon las desviaciones estándar de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

4. Resultados

4.1 Estudio de la eliminación de plastificante

La Figura 2 muestra la evolución de la PMS en las diferentes inmersiones. Como se puede observar, la liberación del material soluble se vio enormemente afectada por el disolvente usado durante la etapa de inmersión. Cuando se utilizó solamente agua, la PMS fue mayor, presentando valores entre el 50 y el 60% y permaneciendo constante después de 8 h de inmersión. Esta mayor pérdida se debe a la mayor afinidad de la proteína por el agua, así como a la alta solubilidad de la sal. En este caso, una parte del porcentaje de la PMS corresponde a la proteína y a la sal contenida en las matrices, perdiéndose toda la glicerina. Por tanto, se espera que la cantidad de micronutriente perdida fuera mayor en este caso.

Figura 2. Evolución de la pérdida de material soluble en cada uno de los medios usados: agua (H_2O), etanol (EtOH) y mezcla 1:1 de ambos (1:1 H_2O :EtOH).



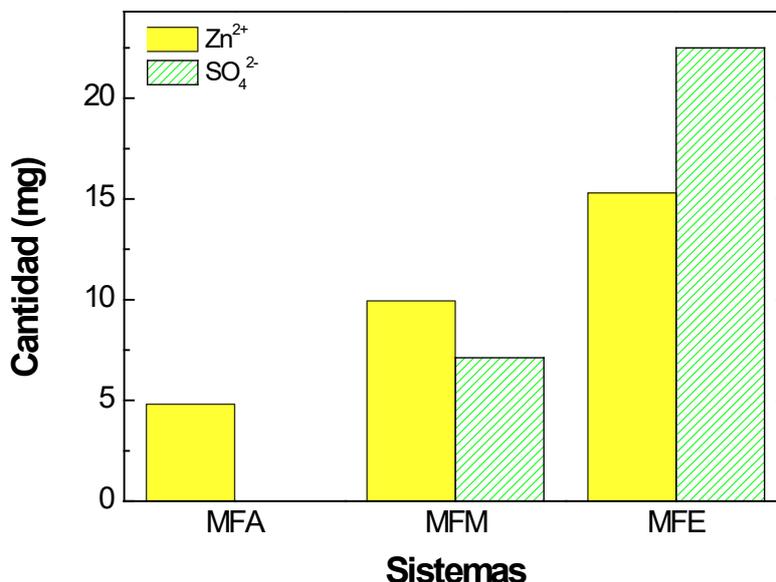
Cuando se usa EtOH para la inmersión, la PMS fue considerablemente menor en todo el intervalo de tiempo estudiado, con valores entre el 13 y el 50%. Este descenso en los valores se debe a la poca solubilidad del $ZnSO_4 \cdot H_2O$ en EtOH. Como resultado, la PMS corresponde en su mayoría a la pérdida de la GL, y en una pequeña parte a la proteína soluble. Por ello, se espera que la retención de micronutriente en estas matrices sea mayor que en el caso del agua. Además, en este caso, la PMS incrementa más lentamente que en el caso anterior, tomando más tiempo obtener un valor constante (alrededor de 12 h de inmersión).

Interesantemente, cuando las matrices se sumergieron en la solución 1:1 H_2O /EtOH, se produjo una situación intermedia entre los dos casos anteriores. La PMS fue menor que en el agua, pero se el perfil observado fue claramente dominado por la parte acuosa, al menos en las 10 primeras horas de inmersión. Como consecuencia, el perfil es similar al observado en el agua. Estos resultados reflejan que la parte acuosa de la solución ha podido captar parte de la proteína soluble y la sal, aunque en menor medida. No obstante, después de periodos largos de inmersión (15-20 h), el perfil de liberación se convierte incluso coincidente con el perfil mostrado por la inmersión en etanol.

4.2 Retención del micronutriente

La Figura 3 muestra la cantidad de Zn^{2+} y SO_4^{2-} en las matrices finales (MF) procesadas con las diferentes etapas de inmersión.

Figura 3. Cantidad de Zn^{2+} y SO_4^{2-} en las matrices finales (MFA, MFM y MFE) procesadas con las diferentes etapas de inmersión (agua, mezcla 1:1 agua:etanol y etanol, respectivamente).



Como se puede ver, la cantidad de micronutriente perdido fue mayor cuando MB se sumergió en agua. Estos resultados se deben a la mayor solubilidad del $ZnSO_4$ en agua (577 g/kg agua a 25 °C (Lide, 2006)). Por otro lado, las MF obtenidas después de la inmersión en EtOH (MFE) fueron las que mayor retención tuvieron (61%), debido a la poca solubilidad de la sal en EtOH (0,29 g/kg etano a 25 °C (Seidell y Linke, 1940)). Además, SO_4^{2-} , que es altamente liberado en las MF obtenidas después de la inmersión en agua (MFA) debido a la carga negativa de la proteína, se retiene en MF obtenidas tras la inmersión en EtOH (MFE). Además, estando en la misma proporción molar que el Zn^{2+} , dándole a estas matrices un valor añadido. Todo esto es debido a que la sal no se ionizó durante la inmersión en EtOH, lo que evito la contribución de las fuerzas iónicas. Estos resultados son coherentes con los obtenidos en la PMS, donde el agua fue el medio que registró una mayor pérdida, mientras que el etanol registró la menor pérdida.

En el caso de la mezcla 1:1 $H_2O:EtOH$, la pérdida de Zn^{2+} y SO_4^{2-} no fue tan drástica como en el caso del agua, pero su retención es menor que la observada en el caso del etanol.

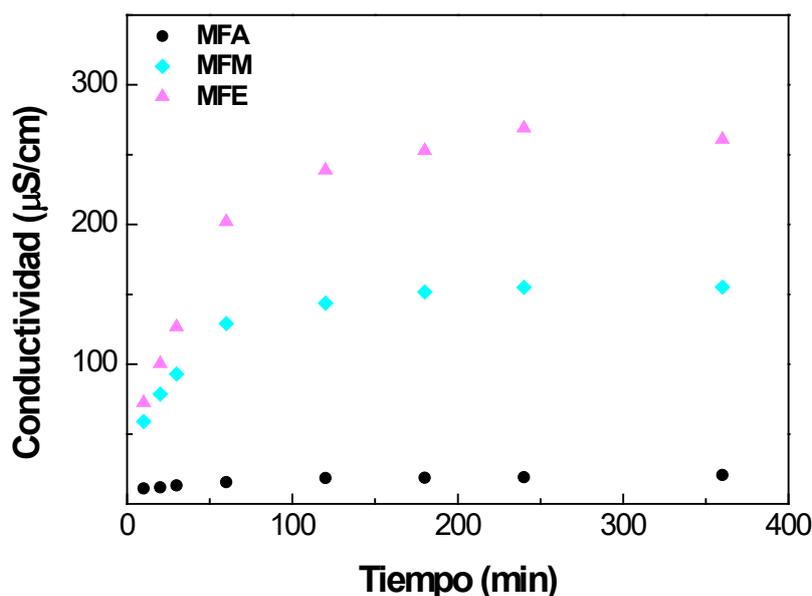
4.3 Liberación controlada del micronutriente en agua

Con el objetivo de medir la liberación de micronutriente, se evaluó la conductividad del medio (agua) con el tiempo, como se puede observar en la Figura 4. Hay una dependencia fuerte entre la conductividad obtenida tras la inmersión de cada MF en agua con el tipo de MF usada y, por lo tanto, con la cantidad de especies iónicas retenidas en la matriz. En todos los casos, se necesitó al menos 3 horas para la liberación completa del micronutriente

desde las matrices al medio. Así, la mayor diferencia encontrada entre los sistemas no fue el tiempo de liberación sino la cantidad de micronutriente liberado en cada caso.

Así, MFA muestra menores conductividades que los otros dos sistemas. Este sistema muestra un incremento moderado de la conductividad en el tiempo debido a la pequeña cantidad de micronutriente (Zn) presente en la matriz. Por otro lado, MFE presenta un incremento pronunciado de la conductividad con el tiempo, siendo esta la matriz que contiene la mayor cantidad de sal y, por tanto, la que mayor cantidad de micronutriente puede liberar al medio.

Figura 4. Conductividad del medio durante la liberación del micronutriente en agua.



4.4 Capacidad de absorción de agua

Como se ha mencionado previamente, la capacidad de absorción de agua de las matrices es un posible valor añadido que puede mejorar su incorporación en el mercado. En este caso, aunque tienen la capacidad de retener agua (Tabla 1), ninguna de las matrices estudiadas presentó capacidad superabsorbente (> 1000 %). Así, la matriz que presentó la mayor capacidad de absorción de agua fue MFA. En cuanto a los otros dos sistemas (MFE y MFM), no se encontraron diferencias significativas entre ellos, aunque su absorción fue significativamente menor que en el caso de MFA. Esta baja capacidad de absorción de agua puede deberse a las fuerzas iónicas presentes en el medio, que no dejan a las matrices hincharse. De esta forma, el agua que las matrices pueden retener se incorpora en el volumen libre dejado después de la eliminación de la glicerina. Como la matriz obtenida después de la inmersión en agua (MFA) fue la que presentó un mayor volumen libre y una menor cantidad de sal (fuerzas iónicas más suaves), fue la que obtuvo la mayor capacidad de absorción de agua.

Tabla 1. Capacidad de absorción de agua (CAA) de las diferentes matrices finales procesadas con inmersión en agua (MFA), etanol (MFE) o mezcla 1:1 de ambas (MFM).

Sistema	CAA (%)
MFA	113 ^a
MFM	42 ^b
MFE	44 ^b

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

5. Conclusiones

El proceso para obtener matrices proteicas de soja con zinc incorporado se ha mejorado realizando una etapa de inmersión con etanol para eliminar la glicerina (plastificante), como se planteaba en el objetivo del trabajo. En este sentido, las matrices obtenidas presentan una menor *PMS* en la etapa de inmersión, siendo capaz de retener una mayor cantidad de micronutriente (Zn). Además, estas matrices cumplen con las propiedades funcionales requeridas, teniendo una liberación controlada del micronutriente y cierta capacidad para retener agua que, aunque no sea alta, puede generar cierto valor añadido. Por lo tanto, estos resultados pueden permitir prever mejor una nueva línea de fertilización, mucho más eficiente y sostenible.

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).

Referencias

- ASTM D570-98: Standard Test Method for Water Absorption of Plastics, 2005.
- Essawy, H.A., Ghazy, M.B.M., El-Hai, F.A., Mohamed, M.F., 2016. Superabsorbent hydrogels via graft polymerization of acrylic acid from chitosan-cellulose hybrid and their potential in controlled release of soil nutrients. *International Journal of Biological Macromolecules*, 89, 144–151.
- Felix, M., Carpintero, V., Romero, A., Guerrero, A., 2016. Influence of sorbitol on mechanical and physico-chemical properties of soy protein-based bioplastics processed by injection molding. *Polímeros*, 26, 277–281.
- 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.

- Fernández-Espada, L., Bengoechea, C., Cordobés, F., Guerrero, A., 2016a. Thermomechanical properties and water uptake capacity of soy protein-based bioplastics processed by injection molding. *Journal of Applied Polymer Science*, 133, 43524.
- Fernández-Espada, L., Bengoechea, C., Cordobés, F., Guerrero, A., 2016b. Protein/glycerol blends and injection-molded bioplastic matrices: Soybean versus egg albumen. *Journal of Applied Polymer Science*, 133, 42980.
- Havlin, J.L., Beaton, J.D., Tisdale, S.L., Nelson, W.R., 1999. Soil fertility and fertilizers: an introduction to nutrient management. Prentice Hall, New Jersey.
- Hazell, P., Wood, S., 2008. Drivers of change in global agriculture. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, 236, 495–515.
- 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 the Science of Food 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.
- Klüver, E., Meyer, M., 2015. Thermoplastic processing, rheology, and extrudate properties of wheat, soy, and pea proteins. *Polymer Engineering Science*, 55, 1912–1919.
- Lide, D.R., 2006. CRC Handbook of Chemistry and Physics. CRC Press/Taylor and Francis Group, Boca Raton.
- Liu, J., Yang, Y., Gao, B., Li, Y.C., Xie, J., 2019. Bio-based elastic polyurethane for controlled-release urea fertilizer: Fabrication, properties, swelling and nitrogen release characteristics. *Journal of Cleaner Production*, 209, 528–537.
- 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 10.13.19).
- Pourjavadi, A., Doulabi, M., Soleyman, R., Sharif, S., Eghtesadi, S.A., 2012. Synthesis and characterization of a novel (salep phosphate)-based hydrogel as a carrier matrix for fertilizer release. *Reactive & Functional Polymers*, 72, 667–672.
- Seidell, A., Linke, W.F., 1940. Solubilities of inorganic and metal organic compounds; a compilation of quantitative solubility data from the periodical literature. D. Van Nostrand Company, New York.
- Song, F., Tang, D.L., Wang, X.L., Wang, Y.Z., 2011. Biodegradable Soy Protein Isolate-Based Materials: A Review. *Biomacromolecules*, 12, 3369–3380.