INSTITUTO SUPERIOR DE ENGENHARIA DO PORTO

MESTRADO EM BIORRECURSOS

Produção de um laminado ecofriendly com aplicação na indústria da higiene

FILIPA FONSECA RIBEIRO

Setembro de 2023

P.PORTO

Produção de um laminado *ecofriendly* com aplicação na indústria da higiene

Filipa Fonseca Ribeiro

Dissertação Submetida como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Biorrecursos

Sob orientação de: Drª. Susana Sousa
Eng. Diogo Esteve

Setembro, 2023

Agradecimentos

Quero agradecer em primeiro lugar aos meus orientadores. À professora Susana Sousa por todo o apoio, incentivo e orientação disponibilizados no decorrer do estágio e na elaboração desta dissertação. Ao Diogo Esteves por ter acreditado que seria capaz de realizar este estágio, pela orientação e partilha de ideias durante o decorrer deste trabalho.

Também gostaria de deixar aqui o meu agradecimento sincero à empresa Elastictek pela oportunidade de estágio e a toda a sua equipa. Todos contribuíram para que este trabalho pudesse ser realizado e todos se mostram disponíveis para me ajudar. Agradecer em especial às equipas da produção que produziram estes laminados.

Agradecer ainda à professora Simone Morais por me ter apresentado esta oportunidade de estágio e tudo ter feito para a sua realização. Agradecer também a sua disponibilidade para me assistir sempre que necessário.

Deixar também o meu agradecimento à equipa do CICECO (Centro de Investigação em Materiais Cerâmicos e Compósitos) da Universidade de Aveiro, em particular ao Vítor Sencadas pela colaboração na análise SEM e FTIR.

Deixo aqui o meu sincero agradecimento a todos aqueles que tornaram possível este trabalho!

Resumo

As fraldas descartáveis contribuem para uma melhoria significativa da qualidade de vida, aumentando o conforto e higiene do bebé e facilitando a vida quotidiana dos pais. Estas também fazem parte dos produtos para incontinência de adultos, promovendo a qualidade de vida das pessoas que sofrem esta condição. A contrapartida deste produto são as toneladas de lixo geradas todos os anos. Estima-se que globalmente as fraldas usadas representem 12% dos resíduos sólidos depositado em aterros. Os polímeros termoplásticos e o polímero superabsorvente (SAP) que constituem as fraldas descartáveis são os principais responsáveis pelo impacte ambiental no seu fim de vida. Uma forma de colmatar este problema é a criação de uma fralda em que todos os componentes sejam facilmente biodegradáveis, ou compostáveis.

Atualmente já existem algumas soluções para componentes de fraldas descartáveis com base em materiais biodegradáveis, no entanto, ainda é necessário investigar e desenvolver outras soluções para muitos dos seus componentes, como é o caso da banda elástica. Na área de materiais poliméricos têm surgido nos últimos anos duas vertentes como alternativas mais sustentáveis: os biopolímeros e os polímeros biodegradáveis. Exemplos de biopolímeros incluem o amido termoplástico, o poli(ácido lático) (PLA), os polihidroxialcanoatos (PHAs), ou a celulose. O poli(butileno adipato-*co*-tereftalato) (PBAT), ou a policaprolactona (PCL) são exemplos de polímeros biodegradáveis.

Neste contexto, o objetivo principal deste trabalho foi o desenvolvimento e reformulação de um dos componentes das fraldas descartáveis, a banda elástica, na empresa Elastictek, para obtenção de um produto sustentável e com menor impacte ambiental. Com esse propósito, estabeleceram-se duas hipóteses para o produto final: um laminado com matérias-primas de origem biológica, ou que fosse biodegradável e, possivelmente, compostável.

Numa primeira fase, fez-se a prospeção de mercado a nível de biopolímeros e polímeros biodegradáveis destinados à produção do filme elástico e de tecidos não-tecidos (TNT) compostos por fibras biodegradáveis. As matérias-primas escolhidas para constituir o laminado final foram o TNT de Liocel e os polímeros Bio-Flex e PBAT para formar o filme. Em seguida, produziu-se em linha o novo produto de três camadas, formado por duas de TNT e uma camada central de filme. Posteriormente, fez-se a caracterização do produto final, assim como das suas matérias-primas, a nível mecânico (ensaio de tração, histerese, *peel*) e de propriedades físico-químicas (gramagem, FTIR, MFI e SEM).

O laminado de TNT de Liocel com uma camada de filme PBAT mostrou melhor desempenho mecânico que o laminado de TNT de Liocel com Bio-Flex. A termolaminação a 130 °C parece ser a mais adequada para o laminado Liocel/PBAT, obtendo-se nestas condições valores médios de tensão máxima (0,4 ± 0,02 MPa) e alongamento na rotura (120,9 ± 10,8%,) superiores. A temperatura de termolaminação parece condicionar a resistência do TNT, produzindo um laminado menos resistentes. Através do SEM verificou-se que a melhor adesão foi entre Liocel e PBAT, assim como um filme mais uniforme comparativamente ao Bio-Flex. No entanto, este laminado possui pouca recuperação ao deslocamento, com valores de deformação residual elevados. No entanto, as propriedades mecânicas e físicas observadas para o laminado de Liocel e PBAT demonstram que este laminado cumpre o objetivo de criar uma alternativa mais sustentável e viável para a banda da fralda.

Palavras-chave: fraldas descartáveis, laminado, bioplástico, sustentabilidade, filme, tecido não-tecido.

Abstract

Quality of life has been significantly improved by disposable diapers, increasing the comfort and hygiene of the newborn, and making the parents' daily life easier. Besides, these are part of the adult incontinence products, promoting the quality of life of people suffering from this condition. The undesirable counterpart is the tons of waste generated every year. It is estimated that globally used diapers account for 12% of solid waste deposited in landfills. The thermoplastic polymers (usually called plastics) and the superabsorbent polymer (SAP) who compose disposable diapers are the main responsible for the environmental impact at the end of the product life. The design of a fully biodegradable or compostable diaper is one approach to overcome this problem.

Currently, there are already some biodegradable material solutions for disposable diaper components. Nevertheless, for certain components such as the elastic band, new solutions still needed to be developed and studied. In recent years, on the field of polymeric materials two strands have emerged as sustainable alternatives: biopolymers and biodegradable polymers. Some examples of biopolymers include thermoplastic starch, polylactic acid (PLA), polyhydroxyalkanoates (PHAs), or cellulose. The poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT), or polycaprolactone (PCL) are examples of biodegradable polymers.

In this context, the aim of this work was to develop and reformulate one of the components of disposable diapers, the elastic band, at Elastictek company, to obtain a sustainable product with less environmental impact. To accomplish this, two hypotheses for a final product have been established: a laminated with biobased raw materials, or a biodegradable laminated, and possibly compostable.

Initially, market research on biopolymers and biodegradable polymers for stretch film production and nonwoven fabrics composed of biodegradable fibers was carried. The raw materials chosen to compose the final laminate were lyocell nonwoven and Bio-Flex and PBAT polymers for the film. In the final stage of the project, the new three-layer product was produced in-line, comprising two layers of nonwoven and a middle layer of film. Later, mechanical (tensile-elongation, hysteresis, and peel test) and physical-chemical (basis weight, FTIR, MFI and SEM) properties of the final product and its raw materials were characterized.

Liocel nonwoven laminate with a middle layer of PBAT film showed better mechanical performance in relation to Liocel nonwoven with a film layer of Bio-Flex polymer. Thermobonding at 130 °C appears to be the most suitable for the lyocell/PBAT laminate, with higher average values of maximum stress (0.4 ± 0.02 MPa) and elongation at break (120.9 ± 10.8%). The thermobonding temperature appears to affect the nonwoven strength, producing a less resistant laminate. SEM images shows better adhesion between lyocell and PBAT layers, as well as a more uniform film compared to Bio-Flex. The less promising results were the small recovery of the laminate to deformation, with high residual deformation values. Nevertheless, the mechanical and physical properties observed for the lyocell and PBAT laminate supported the assumption that this laminate meets the aim of creating a more sustainable and feasible alternative to the diaper band.

Keywords: disposable diapers, laminate, bioplastics, sustainability, film, nonwoven.

Índice

1. Introdução 1

1.1 Enquadramento 1

1.2 Objetivos 2

1.3 A Elastictek 3

1.3.1 Processo produtivo do laminado 3

1.4 Organização da dissertação 5

2. Revisão da literatura 7

2.1 Constituição de uma fralda descartável 7

2.1 Laminado elástico da fralda 9

2.2 Polímeros das fraldas descartáveis 10

2.2.1 Conceito de polímero 10

2.2.2 Polímeros constituintes da fralda 13

2.3 Ciclo de vida e as novas abordagens mais sustentáveis 14

2.3.1 Avaliação de ciclo de vida da fralda descartável 14

2.3.2 Aterro sanitário 16

2.3.3 Incineração 17

2.3.4 Fraldas de pano reutilizáveis 17

2.3.5 Reciclagem 17

2.3.6 Biodegradação 18

2.4 Bioplástico, biopolímeros e polímeros biodegradáveis 19

2.4.1 Biopolímero 19

2.4.2 Polímero biodegradável 19

2.4.3 Bioplástico 19

2.4.4 Rótulos e acreditação 21

2.5 Soluções para TNT: fibras naturais e bioplásticos 22

2.5.1 Fibras de algodão 23

2.5.2 Fibras de viscose de bambu 23

2.5.3 Fibras de cânhamo 24

2.5.4 Fibras de bananeira 24

2.5.5 Fibras de coco 24

2.5.6 Fibras de linho e sisal 25

2.5.7 Viscose e Liocel 25

2.6 Soluções para filme: bioplásticos 26

2.6.1 PLA 26

2.6.2 Amido 27

2.6.3 PCL 29

2.6.4 PBAT 29

2.6.5 PHAs 30

2.6.6 PBSA 32

2.7 Abordagem base biológica vs abordagem biodegradável 33

3. Aspetos técnicos da produção de um laminado 34

4. Metodologia 35

4.1 Identificação de possíveis bioplásticos a aplicar e contacto com fornecedores 36

4.2 Comparação das amostras de filme 37

4.3 Comparação das amostras de TNT 37

4.4 Preparação e produção do compósito laminado 38

4.5 Caracterização do laminado e análise ao seu desempenho 39

4.5.1 Análise espectroscopia de infravermelhos com transformação Fourier (FTIR) 39

4.5.2 Microscopia eletrónica de varrimento (SEM) 40

4.5.3 Medição de gramagem e espessura 40

4.5.4 Ensaio de tração e histerese 40

4.5.5 Módulo de elasticidade 40

4.5.6 Teste peel 41

4.6 Análise estatística 41

5. Resultados e discussão 42

5.1 Opções biodegradáveis para o filme 42

5.2 Opções biodegradáveis para o TNT 43

5.3 Caracterização do laminado produzido 44

5.4 Performance do laminado 50

5.5 Análise de custos e viabilidade 53

6. Conclusão 55

Bibliografia 56

Anexos 70

Índice de figuras

Figura 1.1 -Número de bebés dos 0 aos 2 anos de idade e toneladas de resíduos produzidos por fraldas, na EU. Adaptado de: Cabrera & Garcia (2019). 1

Figura 1.2 – Esquematização da constituição do laminado de 3 camadas para bandas elásticas. Adaptado de: Elastictek (n.d.)..... 3

Figura 1.3 - Fluxograma do processo produtivo do laminado de 3 camadas. 5

Figura 2.1 - Estrutura e organização dos diferentes componentes que constituem uma fralda descartável (A a J), com especificação da parte absorvente [(A) camada interna; (B) camada de distribuição; (C) proteção do núcleo; (D) núcleo absorvente; (G) camada externa]. Adaptado de: Shutterstock (n.d.). ... 7

Figura 2.2 - Classificação geral dos polímeros. Adaptado de: Young *et al.* (2011)..... 11

Figura 2.3 - Fluxograma representativo de ciclo de vida de uma fralda descartável. Adaptado de: Khoo *et al.* (2019); Cordella *et al.* (2015)..... 15

Figura 2.4 – Diagrama de classificação de bioplásticos. Adaptado de: European Bioplastics (2022b) e Rosenboom *et al.* (2022). 20

Figura 2.5 - Capacidade de produção anual por tipo de bioplástico a nível global para o ano de 2022. (1) PEF está ainda em desenvolvimento; (2) filme de celulose regenerada. Adaptado de: European Bioplastics (2022a)..... 21

Figura 2.6 - Estrutura molecular do PLA (Garrison *et al.*, 2016)..... 27

Figura 2.7 - Estrutura molecular do amido, em que (a) amilose e (b) amilopectina (Garrison *et al.*, 2016). 28

Figura 2.8 - Estrutura molecular do PCL (McKeen, 2017). 29

Figura 2.9 - Estrutura molecular do PBAT (Garrison *et al.*, 2016). 30

Figura 2.10 - Estrutura molecular do PH3B, PHBV e PHV (McKeen, 2017). 32

Figura 2.11 - Estrutura molecular do PBSA (Garrison *et al.*, 2016). 33

Figura 4.1 – Cronograma para os tempos do projeto. 35

Figura 4.2 - Fluxograma do processo de comunicação com o fornecedor de matérias-primas para o laminado. 36

Figura 4.3 – Representação gráfica da curva tensão-alongamento. Adaptado de Davarpanah *et al.* (2020). 40

Figura 5.1 – Valores médios de tensão máxima e alongamento na rotura obtidos no ensaio de tração uniaxial para os filmes estudados. As letras (minúsculas para tensão e maiúsculas para alongamento) representam diferenças significativas ($p<0,05$) entre médias. Variáveis com a mesma letra, a diferença entre as médias não é estatisticamente significativa..... 42

Figura 5.2 - Valores médios de tensão máxima e alongamento para cinco amostras de TNT submetidas ao ensaio de tração uniaxial na direção transversal (a) e gramagem (b). As letras (minúsculas para tensão e gramagem e maiúsculas para alongamento) representam diferenças significativas ($p<0,05$) entre médias. Para as variáveis com a mesma letra, a diferença entre as médias não é estatisticamente significativa. 44

Figura 5.3 - Espectros FTIR dos laminados Liocel/Bio-Flex (a) e dos laminados produzidos Liocel/PBAT (b)..... 46

Figura 5.4 – Caracterização do TNT de Liocel comparativamente aos TNTs habitualmente utilizados pela empresa. (a) Imagens SEM para o estudo da morfologia das fibras de Liocel e das fibras dos TNTs *standards*. (b) Distribuição de frequências para o diâmetro das fibras. 47

Figura 5.5 - Caracterização do filme de Bio-Flex e PBAT comparativamente ao filme habitualmente produzido pela empresa. (a) Imagens SEM para o estudo da morfologia de superfície dos dois filmes produzidos com biopolímeros e do filme *standard*. (b) EDS dos filmes produzidos com biopolímeros. 48

Figura 5.6 –Imagens SEM para o estudo da morfologia de superfície dos cinco laminados produzidos comparativamente ao laminado *standard*..... 49

Figura 5.7 - Valores obtidos no ensaio de tração uniaxial na direção transversal para os cinco laminados produzidos relativamente ao laminado *standard*: (a) tensão e alongamento; (b) curvas carga-deslocamento. No gráfico (a) são expressos valores de média e desvio padrão. As letras (minúsculas para tensão e maiúsculas para alongamento) representam diferenças significativas ($p<0,05$) entre médias para os laminados produzidos. 51

Figura 5.8 - Valores de alongamento a 10 N para quatro dos laminados produzidos comparativamente ao laminado standard. São expressos valores de média e desvio padrão. 52

Figura 5.9 – Curvas de histerese do cinco laminados produzidos comparativamente ao laminado standard. 53

Figura C.1 – Valore médios de tensão máxima e alongamento para cinco amostras de TNT submetidas ao ensaio de tração uniaxial na direção da máquina..... 73

Figura D.1 - Valores médios do ensaio de tração uniaxial na direção da máquina para os cinco laminados produzidos comparativamente ao laminado standard..... 74

Índice de tabelas

Tabela 2.1 - Tipos de elastómeros termoplásticos (Holden, 2011; Shanks & Kong, 2012, 2013)..... 13

Tabela 2.2 – Alguns exemplos de produtos bioplásticos comercializados (Kijchavengkul & Auras, 2008; McKeen, 2017; Mohanty *et al.*, 2000). 21

Tabela 4.1 - Composição principal dos polímeros utilizados para comparação de *performance*. 37

Tabela 4.2 - Propriedades dos materiais adquiridos (dados dos fornecedores). 38

Tabela 4.3 - Temperaturas dos patamares das 3 extrusoras. 39

Tabela 4.4 – Combinações de formulações e condições de produção para a produção de 5 laminados finais. 39

Tabela 5.1 - Valores médios de gramagem e desvio padrão para os laminados produzidos e para o laminado *standard*. As letras representam diferenças significativas ($p<0,05$) entre médias. Para as variáveis com a mesma letra, a diferença entre as médias não é estatisticamente significativa..... 45

Tabela 5.2 - Tabela do Módulo de Young calculado para cada laminado produzido. 50

Tabela A.1 - Lista de possíveis polímeros ou fibras a aplicar nas camadas do laminado. 70

Tabela B.1 - Lista de possíveis fornecedores pesquisados e com os quais foi estabelecido o contacto.71

Lista de abreviaturas, siglas e símbolos

ASTM	*American Society for Testing and Materials* (Sociedade Americana para testes de materiais)
EN	Normas europeias
EU	*European Union* (União europeia)
ISO	*International Organization for Standardization* (Organização Internacional para a Normalização)
SAP	*Superabsorbente polymer* (polímero superabsorvente)
TNT	Tecido não-tecido
MD	*Machine direction* (direção da máquina)
CD	*Cross direction (*direção transversal*)*
PBAT	Poli(butileno adipato-co-tereftalo)
PBSA	Poli(butileno succinato-co-adipato)
PBT	Poli(butileno tereftalato)
PCL	Policaprolactona
PE	Polietileno
PEST	Poliéster
PET	Poli(etileno tereftalato)
PHA	Polihidroxialcanoato
PHB	Poli(β-hidroxibutirato)
PHBV	Poli(3-hidroxibutirato-*co*-3-hidroxivalerato)
PHV	Polihidroxivalerato
PLA	Poli(ácido láctico) ou ácido polilático
PP	Polipropileno
PTT	Poli(trimetileno tereftalato)
PU	Poliuretano
TPS	Amido termoplástico
T_g	Temperatura de transição vítrea
T_m	Temperatura de fusão

1. Introdução

1.1 Enquadramento

Atualmente, observa-se um crescente interesse e preocupação em relação aos impactes ambientais provocados pela produção, consumo e eliminação de produtos de utilização única (Cabrera & Garcia, 2019), com a adoção de novos modelos empresariais assentes na economia circular e o desenvolvimento de soluções alternativas aos produtos existentes, como por exemplo, materiais biodegradáveis. As fraldas descartáveis são um dos produtos de utilização única que contribuem para o problema da acumulação de resíduos (Czarnecka *et al.*, 2022; Mendoza *et al.*, 2019).

As fraldas descartáveis desde a sua origem, em 1942, têm contribuído para uma melhoria significativa da qualidade de vida, aumentando o conforto e higiene do bebé e facilitando a vida quotidiana dos pais (Dyer, 2005; Mendoza *et al.*, 2019). Porém, foi sobretudo entre 1960 e 1980 que estas atingiram verdadeiramente o mercado, ocorrendo assim a sua expansão global (Dyer, 2005). Desde então, as fraldas descartáveis representam um importante produto para o mercado económico em termos de volume de produção (Cordella *et al.*, 2015).

A contrapartida deste produto são as toneladas de resíduos geradas anualmente. Estima-se que globalmente as fraldas usadas representem 12% dos resíduos sólidos depositado em aterros, sendo precisos 400 a 500 anos para a sua decomposição total (Czarnecka *et al.*, 2022; Khoo *et al.*, 2019; Nealis, 2021). Embora os resíduos da fralda sejam principalmente matéria orgânica, também integram a fralda materiais de difícil degradação, como o polímero superabsorvente (SAP) e os plásticos. A sua acumulação tem um impacto ambiental significativo, exigindo a uma dispendiosa gestão dos mesmos (Colón *et al.*, 2013; Czarnecka *et al.*, 2022).

Tipicamente, cada indivíduo descarta aproximadamente 6300 fraldas nos seus primeiros anos de vida, se considerarmos que em média um bebé utiliza 6 fraldas descartáveis por dia e só deixa a fralda ao fim de dois anos e meio (Cabrera & Garcia, 2019; EDANA, 2005; Khoo *et al.*, 2019).

Em 2017, na EU-28 existiam mais de 15 milhões de bebés entre os 0 e os 2 anos de idade. Atendendo ao estudo de Cabrera & Garcia (2019), calcula-se que nesse ano foram consumidas cerca de 33 mil milhões de fraldas e produzidas 6,7 milhões de toneladas de lixo só na União Europeia (EU). Os autores consideraram os 2 anos como idade máxima e que cada bebé utiliza 6 fraldas por dia. A figura 1.1 ilustra a variação de resíduos de fraldas descartáveis de 2009 a 2017 para a EU.

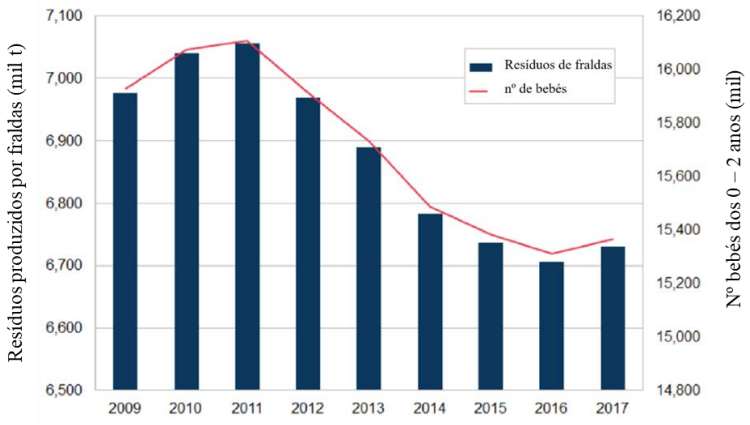

Figura 1.1 -Número de bebés dos 0 aos 2 anos de idade e toneladas de resíduos produzidos por fraldas, na EU. Adaptado de: Cabrera & Garcia (2019).

Sensivelmente na mesma altura, nos Estados Unidos da América (EUA) cerca de 20 mil milhões de fraldas foram utilizadas, gerando 3,5 milhões de toneladas de resíduos sólidos. Na Malásia, o consumo estimado de fraldas descartáveis foi cerca de 4,1 mil milhões, correspondendo aproximadamente a 1,7 milhões de toneladas de lixo produzido anualmente (Khoo *et al.*, 2022).

As fraldas descartáveis para bebés compõem apenas 36% do grupo de produtos de higiene absorventes, que englobam também as fraldas para incontinência, os produtos de higiene feminina e as toalhitas. Todos estes produtos têm basicamente o mesmo fim, o aterro sanitário, ou a incineração (Arena *et al.*, 2016; Mendoza *et al.*, 2019). Nos países pertencentes à Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Económico (OCDE), os resíduos urbanos contêm, em média, 2,7% (m/m) de fraldas descartáveis infantis, 4,8% (m/m) de produtos para incontinência de adultos e 0,5% (m/m) de pensos higiénicos (Brewster *et al.*, 2022). Alguns países da Europa já começaram a fazer reciclagem de fraldas (Arena *et al.*, 2016), contudo, este processo é tecnicamente difícil e economicamente dispendioso, devido à sua composição mista (Cabrera & Garcia, 2019).

A evolução das composições das fraldas, essencialmente para o bem-estar das crianças e adultos, promoveu também algumas melhorias a nível ambiental. A redução e até mesmo a eliminação do uso de colas e adesivos, optando por métodos ultrassónicos e de termocolagem, é um exemplo disso (Mendoza *et al.*, 2019; Nealis, 2021). Outro exemplo, é a redução do peso das fraldas a partir da substituição do núcleo de celulose por um superabsorvente. Mas, se por um lado, a redução do peso das fraldas diminui a quantidade e volume de material que é produzido e descartado, por outro, levou a um aumento dos plásticos introduzidos nas fraldas (Cordella *et al.*, 2015; Nealis, 2021). A consciência do impacte ambiental negativo criado pelas fraldas descartáveis fez regressar ao mercado as fraldas de pano reutilizáveis, assim como outras opções mais ecológicas (Khoo *et al.*, 2019). Todavia, segundo Nealis (2021) ainda não existem fraldas descartáveis que possam ser consideradas 100% livres de plástico. Apesar de já existirem algumas soluções no mercado intituladas como "verdes", com uma redução drástica do seu conteúdo em plástico, alguns elementos da fralda, como a camada externa ou a banda elástica, ainda são fabricados a partir de polímeros termoplásticos. Estas marcas apenas conseguiram atingir os 53% de conteúdo de base biológica.

O mercado cada vez mais reconhece a procura dos consumidores por produtos mais "verdes", isto é, produtos com menos impacte ambiental e para a saúde, assim como por produtos de origem natural (Bhat & Parikh, 2010; Nealis, 2021). Atendendo a este facto, a reformulação e o desenvolvimento de produtos de utilização única a partir de matérias-primas renováveis e/ou biodegradáveis, torna-se fundamental para o futuro das indústrias.

1.2 Objetivos

Este trabalho visa o desenvolvimento e reformulação de um dos componentes das fraldas descartáveis, a banda elástica, para obtenção de um produto sustentável e com menos impacte ambiental. Com esse propósito, estabeleceram-se duas hipóteses para um produto final:

1. Um produto laminado com matérias-primas de origem biológica – diminuindo o impacte ambiental por redução de matérias-primas de fontes não renováveis;
2. Um produto laminado biodegradável e, possivelmente, compostável – diminuindo o impacte ambiental dos resíduos gerados durante o processo para a sua produção e sobretudo no seu fim de vida.

A realização deste projeto de dissertação de mestrado decorreu na empresa Elastictek – Indústria de Plásticos. S.A, na qual são produzidas bandas elásticas para aplicação em fraldas descartáveis.

1.3 A Elastictek

A Elastictek – Indústria de Plásticos. S.A foi fundada em 2014, com o objetivo de desenvolver, produzir e comercializar produtos laminados para bandas elásticas, camada externa, resguardos têxteis e outros produtos relacionados com a indústria de dispositivos de higiene e saúde para bebés e adultos. A empresa está sediada na zona industrial de Ovar e exporta para vários países da EU, África, EUA e Ásia, sobretudo para empresas do sector das fraldas descartáveis de bebés e adultos (Elastictek, n.d.).

O seu principal produto é a banda elástica das fraldas descartáveis. Esta é formada por um laminado de três camadas, composto por uma camada central de filme elástico e uma camada superior e inferior de tecido não-tecido (TNT) à base de polipropileno, como pode ser observado na figura 1.2.

A sua principal inovação está no seu processo produtivo, que através de um processo de extrusão e termolaminação em linha permite obter um produto livre de colas e adesivos, o qual traz diversas vantagens, tanto em termos do processo produtivo, como da sua sustentabilidade. Outro aspeto importante, está no facto desta empresa utilizar os subprodutos da sua produção para a composição do laminado, chegando alguns produtos a conter 30 % de reciclado. Este processo circular só é possível por não serem utilizadas colas nem adesivos durante o processo produtivo. Assim, as aparas e outros desperdícios podem ser reaproveitados como matéria-prima para o filme, após passarem por um processo de extrusão e granulação.

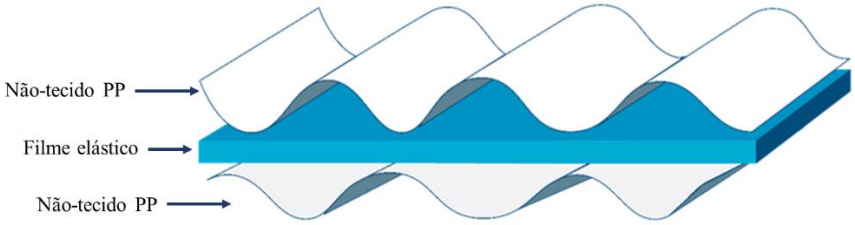

Figura 1.2 – Esquematização da constituição do laminado de 3 camadas para bandas elásticas. Adaptado de: Elastictek (n.d.).

Este projeto centra-se nos valores da empresa de inovação e promoção da sustentabilidade. Antevendo a procura futura pelos seus clientes por produtos mais sustentáveis e futuras limitações colocadas pela EU de forma a atingir as metas ambientais estabelecidas, foi proposto a reformulação do laminado produzido habitualmente para a criação de um novo produto mais sustentável.

1.3.1 Processo produtivo do laminado

Como mencionado anteriormente, o produto principal da empresa é um laminado de três camadas, onde as duas camadas externas são constituídas por TNT termoplástico e a camada interna por filme elástico. As camadas de TNT de polipropileno são compradas a fornecedores e depois laminadas ao filme extrudido em linha. Este processo de produção do laminado pode ser dividido em seis etapas: alimentação de matérias-primas, extrusão, arrefecimento do filme, laminação, corte e enrolamento final.

Na formulação do filme são utilizadas diferentes matérias-primas em formato de grânulo (*pellets*) à base de poliolefinas, elastómeros termoplásticos, reciclado (reaproveitamento de subprodutos da empresa) e uma pequena quantidade de aditivos. Essas matérias-primas são doseadas automaticamente

e passam para o misturador, onde se realiza a mistura de todos os componentes antes de entrarem para a extrusora.

Em seguida, os grânulos passam para a operação de extrusão em *cast film*. Nesta etapa o material é fundido e misturado por três extrusoras monofuso, aplicando temperatura e pressão, de forma a criar uma mistura homogénea. O aquecimento nesta fase é feito por patamares num perfil crescente. Estas três extrusoras vão então formar as cinco camadas do filme elástico. Uma das extrusoras é responsável pelas camadas externas, a segunda extrusora forma as camadas intermédias e a última extrusora forma a camada interior. A jusante nas extrusoras, o material fundido é filtrado de modo a retirar impurezas e partículas de gel que se formaram (material que não fundiu corretamente), seguindo para a cabeça da extrusora. A partir da cabeça da extrusora o material é direcionado, numa sequência definida por um bloco de alimentação (*feed block*), para a fieira. O bloco de alimentação e a fieira são aquecidos para manterem a fluidez do material proveniente das extrusoras.

Na fieira é formado um filme bastante fino que cai sobre os rolos de arrefecimento. A fieira permite regular a espessura e largura do filme, conferindo-lhe a forma. Enquanto os rolos de arrefecimento são responsáveis pela solidificação e cristalização. A adesão correta aos rolos é assegurada por descargas de energia eletrostática para fixar as extremidades do filme ao rolo e pela disposição dos rolos. Entre esta etapa e a próxima efetuam-se as leituras da espessura do filme e a deteção de defeitos.

O filme passa então à operação unitária de termolaminação, juntamente com as duas camadas de TNT. Nesta etapa, são aplicadas pressão e temperatura para unir as camadas. De seguida, o laminado passa por uma etapa de ativação do TNT, pois, frequentemente, a sua elasticidade é insuficiente. Este processo tem como objetivo cortar algumas das fibras do TNT, através da sua passagem por duas calandras dentadas, permitindo assim aumentar a capacidade elástica do produto final, bem como melhorar o seu aspeto físico e a sua suavidade ao toque.

No final, o laminado é cortado por várias laminas ajustadas na largura pretendida e segue para enrolamento final, a última operação, na qual o laminado é enrolado aplicando tensão e pressão. A figura 1.3 reflete o processo produtivo do laminado.

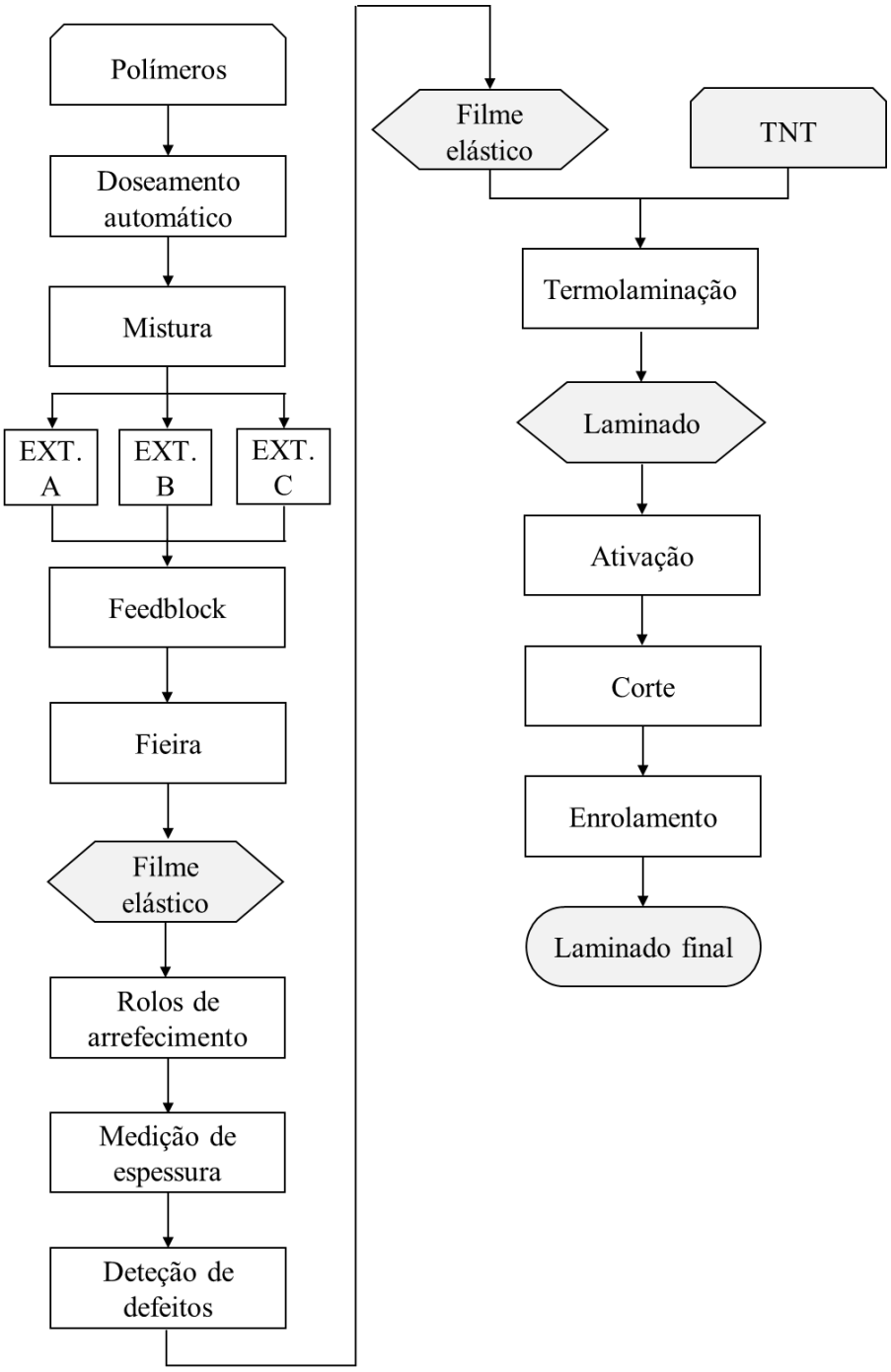

Figura 1.3 - Fluxograma do processo produtivo do laminado de 3 camadas.

1.4 Organização da dissertação

A presente tese está organizada em 5 capítulos fundamentais:

- Capítulo 1, onde se efetua a introdução da relevância do tema deste projeto, fazendo um enquadramento do contexto das fraldas descartáveis e da importância da criação de soluções alternativas. Seguindo-se a definição dos objetivos deste trabalho e, por fim, a apresentação empresa na qual decorreu, assim como do processo produtivo do seu laminado.

- No capítulo 2, apresenta-se a revisão da literatura sobre a composição da fralda descartável, focando no processo de produção e composição do laminado elástico e abordando também os principais materiais poliméricos presentes. Apresenta-se também o ciclo de vida deste produto, os impactes provocados e as soluções existentes até à data.
- No capítulo 3, são descritos os procedimentos necessários para a execução deste trabalho, os ensaios realizados e as análises de caraterização dos produtos.
- O capítulo 4, mostra os resultados obtidos e a discussão desses mesmos resultados, comparando-os com trabalhos anteriores.
- O capítulo 5, reúne as principais conclusões desta tese de mestrado, bem como algumas propostas para investigação futura.

2. Revisão da literatura

2.1 Constituição de uma fralda descartável

Uma fralda descartável é organizada em várias camadas e cada camada tem uma funcionalidade diferente. A principal função da fralda é reter os fluídos no seu núcleo absorvente e impedir que estes passem para o exterior, mantendo ao mesmo tempo a respirabilidade e secura da pele, evitando assim irritações, infeções e/ou desconforto (EDANA, 2005; Sasikumar *et al.*, 2014). A organização multicamada das fraldas pode ser observada na figura 2.1. Estas camadas são compostos por diferentes materiais e depois unidas entre si. As principais camadas das fraldas descartáveis, assim como a sua função e materiais são descritos posteriormente (Czarnecka *et al.*, 2022; EDANA, 2005, 2019; Nealis, 2021).

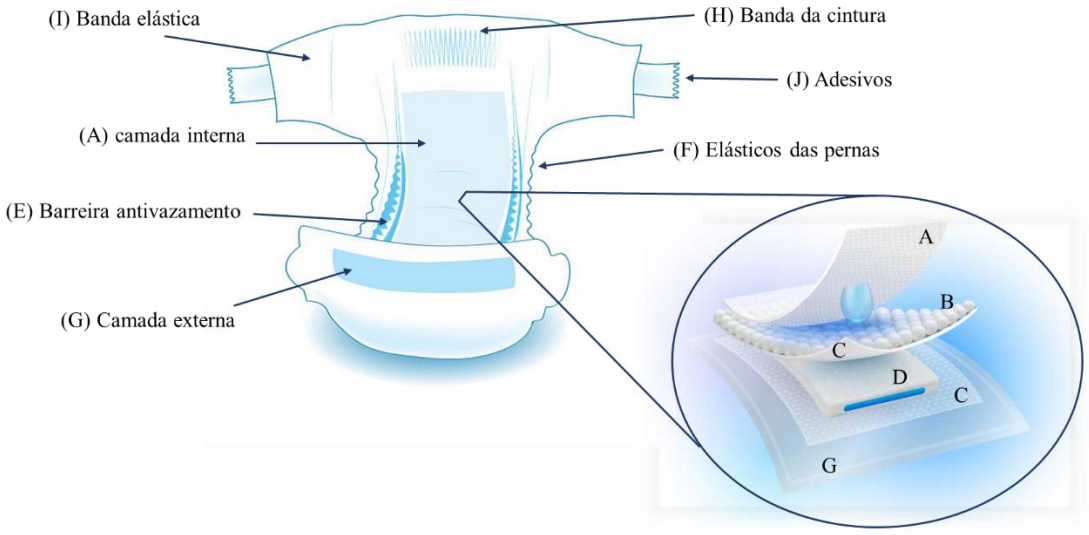

Figura 2.1 - Estrutura e organização dos diferentes componentes que constituem uma fralda descartável (A a J), com especificação da parte absorvente [(A) camada interna; (B) camada de distribuição; (C) proteção do núcleo; (D) núcleo absorvente; (G) camada externa]. Adaptado de: Shutterstock (n.d.).

A. Camada interna (*top sheet*) – em contacto com a pele

Função: Conferir conforto e secura, através da rápida transferência dos fluídos para a camada de distribuição, que está imediatamente abaixo.

Materiais: Tecido não-tecido suave de PP (polipropileno), PE (polietileno), poliéster (PEST), mistura de PE e PP, viscose rayon, ou algodão.

B. Camada de distribuição (*acquisition distribution layer, ADL*)

Função: Tem como função distribuir rapidamente os fluídos recebidos da camada interna, pelo núcleo da fralda.

Materiais: Normalmente é um tecido não-tecido poroso composto por fibras de celulose ou sintéticas (PEST, PP, PE).

C. Proteção do núcleo (*core wrap*) – opcional

Função: Algumas marcas utilizam tecido não-tecido ou tecido de papel envolto no núcleo absorvente, de modo a reter o material do núcleo absorvente e torná-lo mais resistente quando saturado.

Materiais: PEST, PE, PP, viscose, ou polpa de papel.

D. Núcleo absorvente (*absorbent core*)

Função: É o componente principal de uma fralda descartável e serve para armazenar e reter a urina e outros líquidos no centro da fralda. Esta camada tem de absorver de forma rápida a urina que recebe e distribuí-la por toda a estrutura do núcleo da fralda.

Materiais: Mistura de fibras de polpa de celulose ou algodão e polímero superabsorvente (*super absorbent polymer*, SAP), geralmente composto por polímeros de poliacrilato.

E. Barreira antivazamento (*containment flap with elastic*, ou *leak guard*) – opcional

Função: Impede a fuga de urina pelas laterais. Também contém elástico para um ajuste melhor ao corpo.

Materiais: Tecido não-tecido de PE, PP, PU (poliuretano), ou elástico sintético.

F. Elásticos das pernas (*Leg cuff with elastic*)

Função: Prevenir fugas de fluídos e aperfeiçoar o ajuste da fralda, de forma a selar à volta das pernas.

Materiais: Tecido não-tecido de PE, PP, PU, ou elástico sintético.

G. Camada externa (*Backsheet*)

Função: Normalmente constituída por filme, ou tecido não-tecido, ou uma mistura dos dois. Esta camada é impermeável para impedir fugas da fralda para a roupa. Simultaneamente, deve permitir o transporte do vapor de água e ar para o exterior.

Materiais: O mais comum é o compósito filme/TNT de PE, mas também é utilizado PP, ou algodão. Utiliza-se como aditivo ao PE e PP, o carbonato de cálcio para promover a respirabilidade.

H. Banda da cintura (*Waistband*)

Função: Permite o ajuste da fralda à volta da cintura do bebé e, por isso, geralmente tem capacidade elástica.

Materiais: Tecido não-tecido de polímeros sintéticos, como o PE, PP, PU e elástico sintético.

I. Banda elástica ou sistema de fixação (*Fasteners and elastic ears*)

Função: Faz parte do ajuste das fraldas e permite fechar a fralda. Este sistema é constituído por bandas laterais que se encontram na parte da frente e traseira da fralda ligadas aos fechos da fralda.

Materiais: Tecido não-tecido elástico de PP, PE, PU, elástico sintético e polímeros elastómeros termoplásticos.

J. Adesivos (*adhesives*)

Função: Ligar a parte da frente da fralda com a parte de trás.

Materiais: Polímeros termoplásticos e resinas sintéticas.

Todos estes constituintes passam posteriormente ao processo de montagem. Nesta etapa, o produtor de fraldas recebe as diferentes camadas produzidas que seguidamente vão ser cortadas, moldadas e unidas (Mendoza *et al.*, 2019; Nealis, 2021). A ligação das camadas é normalmente realizada através de colas, adesivos, calor ou soldagem ultrassónica. Esta fase do processo é complexa e restringe a escolha das matérias-primas para as camadas, podendo ser um fator limitante no desenvolvimento de alternativas mais ecológicas (Nealis, 2021).

2.1 Laminado elástico da fralda

O laminado elástico que integra a banda da cintura das fraldas é habitualmente composto por três camadas, duas camadas de tecido não-tecido e uma de filme, que posteriormente são laminadas. O filme confere elasticidade ao material, enquanto o TNT confere suporte e suavidade no contacto com a pele. Esta banda elástica tem a finalidade de esticar e voltar ao seu tamanho inicial, por forma a permitir um bom ajuste à cintura e possibilitar que a fralda possa ser aberta e fechada várias vezes.

A fim de alcançar melhores propriedades para um dado material, diferentes polímeros são misturados, obtendo-se assim um material mais avançado ou de alta *performance*, a que chamamos de compósitos. Os compósitos são utilizados em várias aplicações em diversas indústrias, uma delas a indústria têxtil. Os polímeros que o constituem podem ser de origem natural ou sintética, ou uma mistura destes. Alguns compósitos são formados por uma matriz resistente e dúctil, que atua como um ligante e por um reforço de fibras fortes e rígidas. Estes compósitos são denominados de tecido não-tecido (Ajmeri & Ajmeri, 2010; Das *et al.*, 2012).

Existem diferentes definições dadas aos tecidos não-tecidos. Resumidamente e de forma abrangente, podem ser definidos como tecidos ou estruturas filamentosas formadas por entrelaçamento de fibras, fios ou filamentos, ligados entre si por via química, mecânica ou térmica (Ajmeri & Ajmeri, 2010; Das *et al.*, 2012; EDANA, 2023).

Os polímeros são também processados de forma a produzir uma película, o filme, que serve de revestimento ou para formar laminados de várias camadas (Das *et al.*, 2012; EDANA, 2005). O filme elástico é produzido a partir da mistura de vários polímeros. Na sua composição pode constar polietileno, polipropileno, poliuretano e materiais elásticos, como os elastómeros termoplásticos (TPEs) (Conrad, n.d.; EDANA, 2019).

Existem diferentes técnicas para o processo de extrusão de filme. Na indústria das fraldas a extrusão por sopro (*blown film*) e a extrusão de filme fundido (*cast film*) são as técnicas mais utilizadas (Nealis, 2021). Na primeira etapa de extrusão, os polímeros granulados (matérias-primas) selecionados vão ser misturados e aquecidos. Esta etapa compreende os seguintes passos: alimentação, fusão, mistura e filtração. Resumidamente, este processo consiste em fazer passar a mistura de matérias-primas por um cilindro a elevadas temperaturas com o auxílio de um fuso, permitindo assim, a fusão e homogeneização dos materiais (Abdel-Bary, 2003; Ferreira, 2014).

Na técnica de extrusão por sopro, o material fundido em formato tubular é extrudido verticalmente formando-se uma espécie de balão, cujas paredes do filme são estiradas em circunferência pelo ar injetado. No decorrer deste processo o filme vai sendo arrefecido em altura, devido à alta velocidade do ar que circula (Abdel-Bary, 2003; Ferreira, 2014). Esta técnica utiliza a pressão do ar para produzir uma tração na direção transversal (CD) e uma velocidade do rolo de arrasto para obter uma tração na direção da máquina (MD) (Wagner, 2010).

Na técnica de extrusão de *cast*, o material fundido arrefece sob a forma de filme ao cair sobre um ou mais rolos de aço refrigerados, que se localizam à saída da extrusora. A película fundida tem normalmente baixa cristalinidade e um aspeto transparente, devido ao arrefecimento rápido provocado

pelos rolos de refrigeração. Este método tem a vantagem de oferecer boas propriedades óticas, elevada taxa de produção e um bom controlo da espessura da película (Abdel-Bary, 2003; Wagner, 2010).

Os TNTs podem ser definidos pela sua confeção, propriedades, ou tecnologia das matérias-primas (Madej-Kiełbik *et al.*, 2022). Estes podem ser divididos conforme o sistema de formação do tecido não-tecido: em sistema de fibras descontinuas, ou sistema de fibras fundidas. Dentro do sistema de fibras descontinuas, existe a técnica *dry-laid* (unidas a seco, cardadas) e *wet-laid* (unidas por via húmida). Dentro do sistema de fibras fundidas, existe o *spunlaid/spunbond* (fiado) e o *meltblown* (fundido por sopro). Os TNTs podem ainda ser classificados com base no método de ligação das fibras em adesão mecânica, térmica ou química (Ajmeri & Ajmeri, 2010; Madej-Kiełbik *et al.*, 2022; Rengasamy, 2014; Santos *et al.*, 2021). Dependendo da forma como as fibras são alinhadas, estruturadas e mantidas unidas, as características do produto final podem ser drasticamente diferentes, mesmo entre produtos com a mesma composição de fibras (Shim, 2013) .

Os principais TNTs utilizados em laminados para fraldas são: o *spunlace*, o *spunbond*, o *thermobond* e a mistura *spunbond-spunlace*. O *spunlace* (ou *hydroentangled*) utiliza jatos de água a alta pressão para emaranhar uma rede de fibras soltas. Esta técnica produz um TNT mais macio, absorvente, forte e flexível (Santos *et al.*, 2021). Nos TNTs de *thermobond*, o calor aplicado permite estabilizar ou unir a rede de fibras termoplásticas, neste caso as fibras servem de ligante. Este tipo de TNT confere alta eficiência na filtração de microrganismos, partículas solidas e aerossóis (Madej-Kiełbik *et al.*, 2022; Santos *et al.*, 2021). O *spunbond* baseia-se na técnica de fiação. Os filamentos produzidos na fieira são emaranhados e depositados aleatoriamente em formato rede, numa cinta porosa e movível para sofrer calandragem térmica (Zhang, 2006). Estes TNTs são mais económicos em comparação com outros TNTs e tem a vantagem de manter a pele seca, o que torna o produto mais confortável de utilizar (Nealis, 2021). A combinação *spunlace-spunbond* permite obter um TNT com velocidades de linha mais altas, como na produção do *spunbond* e, simultaneamente, um material mais suave e forte, como o *spunlace* (Lu & Qian, 2011).

Após o processo de produção dos componentes do laminado, estes passam pelo processo de laminação. Inicialmente, esta fase do processo era alcançada através de adesivos solventes, passando a adesivos de fusão quente. Atualmente, aplica-se a laminação ultrassónica e a termolaminação (EDANA, 2005; Zhang, 2006).

A termolaminação utiliza temperatura e pressão para unir as camadas de tecido não-tecido ao filme. Para que a adesão aconteça, as camadas devem conter polímeros termoplásticos e existir compatibilidade química. A ligação entre camadas pode ser feita por pontos ou por área conforme a finalidade e caraterísticas que se pretendem do produto (Autran *et al.*, 2020). De forma que as camadas se unam, tem de existir compatibilidade interfacial entre as mesmas e, para isso, é necessário que a energia superficial seja semelhante (Börmann & Schreiner, 2011; Rother *et al.*, 2016).

2.2 Polímeros das fraldas descartáveis

2.2.1 Conceito de polímero

As fraldas descartáveis são na sua essência formadas por materiais poliméricos de natureza plástica, difíceis ou praticamente impossíveis de degradar (Czarnecka *et al.*, 2022). Estes polímeros são responsáveis pela formação dos filmes e igualmente pela formação das fibras, que depois de agrupadas vão constituir TNTs. Em conjunto, estes dois materiais moldam a fralda (Ajmeri & Ajmeri, 2010; EDANA, 2005; Nealis, 2021).

Um polímero é uma substância composta por macromoléculas obtidas pela polimerização de unidades estruturais repetidas, designadas de monómeros (Young & Lovell, 2011). Quando o polímero só apresenta um tipo de monómero é designado de homopolímero, no caso de possuir mais que um tipo de monómero é intitulado de copolímero (Fernandes, 2017). As ligações covalentes entre monómeros originam diferentes arquiteturas moleculares, podendo ser formadas cadeias lineares, cadeias ramificadas, ou cadeias ligadas entre si. Por sua vez, as cadeias ligadas entre si exibem estruturas tridimensionais cíclicas ou reticuladas (em rede) (Fernandes, 2017; Young & Lovell, 2011).

Além das anteriores classificações, os polímeros podem ser agrupados segundo a sua natureza e propriedades térmicas (figura 2.2). A primeira grande divisão corresponde à sua origem: em naturais, exemplo disso são os glícidos, lípidos ou as proteínas, e em sintéticos, como os termoplásticos e termoendurecíveis, a que geralmente chamamos de plásticos. De acordo com as suas propriedades térmicas podemos dividir em termoplásticos, elastómeros e termoendurecíveis (Fernandes, 2017; Young & Lovell, 2011).

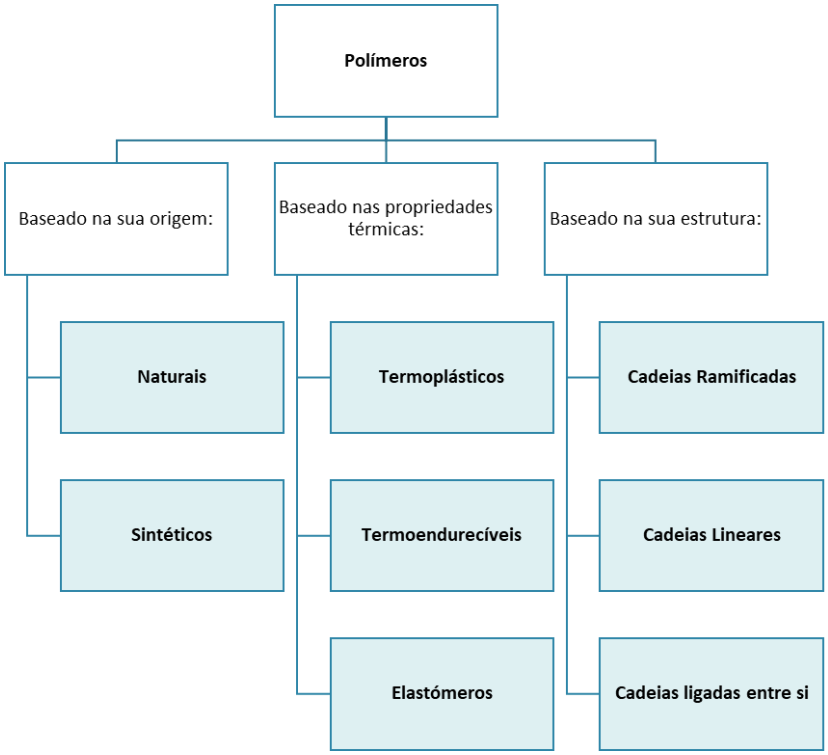

Figura 2.2 - Classificação geral dos polímeros. Adaptado de: Young *et al.* (2011).

Os elastómeros são polímeros que possuem um elevado grau de elasticidade. Por outras palavras, quando submetidos a uma tensão estes polímeros deformam-se e, após o fim dessa tensão, recuperam imediatamente a sua forma original (Young & Lovell, 2011). Esta resposta elástica deve-se à sua estrutura e arquitetura molecular. Estes polímeros possuem elevada massa molar, com longas cadeias enroladas entre si e flexíveis, e possuem fracas ligações intermoleculares. O limite da resposta elástica dá-se quando as moléculas estão em conformações totalmente estendidas (Shanks & Kong, 2012, 2013).

O processamento dos elastómeros compreende, geralmente, duas etapas principais. A primeira é a formulação da mistura para um produto final específico e a segunda é o processo de produção. Na fase de produção durante a etapa de moldagem, dá-se a vulcanização (Fancy *et al.*, 2013). A vulcanização é

um processo químico entre a borracha e um grupo funcional, geralmente sob aquecimento. A reação envolve a formação de ligações cruzadas entre moléculas longas do elastómero, de modo a obter um produto mais forte, mais elástico, mais resistente à tração e menos sensível às mudanças de temperatura e à ação de solventes do que o polímero original (Cheremisinoff, 2001; Nair & Joseph, 2014).

Alguns exemplos de elastómeros aplicados na indústria são a borracha butadieno-estireno, a borracha de policloropreno (conhecida comercialmente por neoprene), os poliuretanos (PU), ou a borracha de silicone (Shanks & Kong, 2013). Estes também podem ser de origem natural, um exemplo é a borracha natural obtida por meio do látex, proveniente da seringueira, *Hevea brasiliensis* (Shanks & Kong, 2013).

Os termoplásticos são polímeros com a capacidade de suportar vários ciclos térmicos (de fusão e solidificação), sem perderem significativamente as suas propriedades. Estes são constituídos por macromoléculas lineares ou cadeias ramificadas, em que a coesão intermolecular é exercida por ligações químicas fracas. Ao solidificarem formam-se regiões cristalinas e amorfas, sendo por essa razão designados de materiais semicristalinos (Fernandes, 2017; Young & Lovell, 2011).

As poliolefinas são um subgrupo dos polímeros termoplásticos e são aplicadas numa grande variedade de produtos do nosso dia-a-dia, desde material de construção, a sacos de plástico para compras. Os seus monómeros são compostos apenas por carbono e hidrogénio, provenientes de fontes não renováveis - petroquímicas ou gás natural. Uma das propriedades mais apreciada, para além da sua fácil processabilidade, é a sua durabilidade, porém, esta mesma propriedade torna a sua degradação muito lenta após o descarte e faz com que daí resultem micro e nano plásticos. As poliolefinas são resistentes à biodegradação, por efeito da ausência de grupos funcionais que tornam a sua superfície hidrofóbica, inibindo assim o crescimento de microrganismos (Agboola *et al.*, 2017). Exemplos de termoplásticos são o polipropileno (PP), o polietileno (PE), o poliestireno (PS) e o poli(cloreto de vinilo) (PVC) (Fernandes, 2017).

A mistura entre polímeros termoplásticos e elastómeros produz um material com as características de processamento dos termoplásticos e uma parte elastomérica. Este material é designado de elastómero termoplástico (TPE). Estes polímeros conservam propriedades semelhantes às da borracha como a flexibilidade, suavidade e elasticidade. Porém, a sua processabilidade dá-se fisicamente, por meio de solidificação, ao contrário do processo de vulcanização dos elastómeros.

Os elastómetros termoplásticos possuem duas fases. Uma fase elastomérica, que contém um elemento que está a uma temperatura acima da sua temperatura de transição vítrea (T_g) e da sua temperatura de fusão (T_m), e possibilita que as cadeias tenham uma grande mobilidade. E uma segunda fase, constituída por reticulações físicas que lhe conferem rigidez e na qual o elemento está a uma temperatura abaixo da sua T_m ou T_g (Grady & Cooper, 2005; Holden, 2011; Shanks & Kong, 2012, 2013). Este tipo de polímero possui igualmente características de processamento dos termoplásticos, permitindo que estes materiais sejam reutilizados ou reciclados. O seu processamento pode ocorrer a altas temperaturas, a solidificação ocorre rapidamente e o seu processamento é reversível (Grady & Cooper, 2005; Holden, 2011). As suas desvantagens são a fraca resistência química e térmica (Grady & Cooper, 2005). Existem diferentes tipos de TPEs com diferentes classificações e divisões. Uma das classificações mais aplicada está referida na tabela 2.1.

Tabela 2.1 - Tipos de elastómeros termoplásticos (Holden, 2011; Shanks & Kong, 2012, 2013).

Tipo de TPE	Abreviatura	Categoria
Copolímeros de estireno em bloco	TPE-S; TPE; SBC	Copolímeros multibloco
Poliolefina termoplástica	TPE-O; TPO	Mistura
Copoliéster termoplástico	TPE-E; TPC	Copolímeros multibloco
Copolímeros de poliamida em bloco	TPE-A; TPA; COPA; PEBA	Copolímeros multibloco
Poliuretano termoplástico	TPE-U; TPU	Copolímeros multibloco
Vulcanizados termoplásticos	TPV	Mistura

Por último os termoendurecíveis são polímeros que assumem a sua forma definitiva quando processados, isto significa que só podem ser sujeitos a um único ciclo térmico sem deterioração das suas propriedades. Estes são compostos por estruturas poliméricas muito ramificadas e a coesão intermolecular é garantida por ligações químicas fortes – reticulações. Os PUs e as resinas de silicone são exemplos de termoendurecíveis (Fernandes, 2017).

2.2.2 Polímeros constituintes da fralda

Com base nos capítulos anteriores é possível inferir que a composição da fralda descartável se resume a três principais materiais: o polímero superabsorvente (SAP), a polpa de celulose ou de algodão, e os laminados de TNT formados por polímeros termoplásticos (essencialmente PE e PP). O peso da fralda deve-se sobretudo ao seu núcleo absorvente (Cordella *et al.*, 2015). Atualmente, de acordo com os dados de Cordella *et al.* (2015), o peso uma fralda descartável produzida é de 36 g, destes aproximadamente 37% correspondem à polpa de celulose e 31% ao SAP (Khoo *et al.*, 2019).

O surgimento do polímero superabsorvente permitiu diminuir consideravelmente o peso da fralda e melhorar a sua eficiência (Khoo *et al.*, 2019). Este componente é, geralmente, formado por reticulados granulares de poliacrilato de sódio (Zhang, 2006). Estas partículas atuam como uma esponja e conseguem absorver cerca de 200 vezes o seu peso em líquidos (Nealis, 2021). Forma-se assim um gel onde o fluído fica retido, mesmo em condições de pressão (Balda *et al.*, 2021; Cordella *et al.*, 2015; Zhang, 2006).

Outro componente sintético utilizado nas fraldas são as poliolefinas. Os polímeros mais aplicados são o polipropileno (PP) e o polietileno (PE) (Agboola *et al.*, 2017; Nealis, 2021). O PE é um polímero termoplástico hidrofóbico, formado por polimerização catalítica de monómeros de etileno, C_2H_4. Este polímero de aspeto semicristalino apresenta diversas vantagens tais como: dureza, resistência e excelente inércia química, coeficiente de fricção baixo, processamento fácil, não-toxicidade, absorção de humidade perto do zero e baixa condutividade (Agboola *et al.*, 2017; Nealis, 2021). Dependendo do método de polimerização, o PE pode ser de alta densidade (HDPE), de baixa densidade (LDPE), ou linear de baixa densidade (LLDPE) (Agboola *et al.*, 2017; Das *et al.*, 2012; Nealis, 2021). Estes três tipos de polímeros conferem diferentes propriedades ao material e, por essa razão são utilizados numa vasta gama de aplicações no mercado dos plásticos (Nealis, 2021). A partir destes polímeros podem ser produzidas fibras altamente flexíveis, conforme a estrutura e arranjo molecular das cadeias (Das *et al.*, 2012).

O PP é um termoplástico semicristalino de baixa densidade (Maddah, 2016). Este polímero sintético é produzido por polimerização do monómero propileno, C_3H_6, e contém grupos metilo ligados

à sua cadeia de carbonos (Maddah, 2016; Nealis, 2021). Durante a polimerização podem ser formados três isómeros consoante a posição dos grupos metilo: duas configurações são estéreo-regulares, a isotática, em que grupos metilo ficam do mesmo lado da cadeia, e a sindiotática, em que os grupos metilo se encontram alternados em ambos os lados; e a terceira configuração não tem um rearranjo regular e é designada atática (Agboola *et al.*, 2017; Maddah, 2016). A variabilidade da estrutura de polipropileno permite assim produzir elastómeros termoplásticos altamente flexíveis, ou fibras termoplásticas rígidas, apenas pelo controlo da arquitetura da cadeia polimérica (Das *et al.*, 2012). Este polímero apresenta propriedades como: elevado peso molecular, estabilidade, boa processabilidade, excelente potencial de barreira, natureza oleofílica, baixa absorção de humidade, boa resistência ao impacto, resistência a abrasão e aquecimento, suavidade, não-toxicidade e é resistente à deterioração por químicos e microrganismos (Agboola *et al.*, 2017; Das *et al.*, 2012; Maddah, 2016; Mukhopadhyay, 2014; Nealis, 2021).

Embora as propriedades do PP sejam semelhantes às do PE, as suas propriedades mecânicas e térmicas são consideradas superiores. Estas propriedades dependem do peso molecular e da sua distribuição, cristalinidade e componentes copoliméricos. (Maddah, 2016; Nealis, 2021). Consequentemente, as fibras de PP representam 60% das fibras utilizadas no fabrico de tecidos não-tecidos (Mukhopadhyay, 2014). Estas fibras são de natureza hidrofóbica e, por esse motivo, em TNTs absorventes para higiene recebem inicialmente um tratamento de modo a se tornarem hidrofílicas (Maddah, 2016).

As fibras de poliéster são as segundas fibras mais utilizadas em TNTs (Mukhopadhyay, 2014). O poliéster mais conhecido é o PET (polietileno tereftalato), mas também existem o PBT (polibutileno tereftalato) e o PTT (politrimetileno tereftalato). Estas fibras são relativamente fortes, com uma cristalinidade à volta de 60 a 85%. A baixa absorção de água e a resistência a ácidos e alcalinos por estas fibras, resultam da combinação do seu grau de cristalinidade com a presença de um anel aromático (Maddah, 2016; Mukhopadhyay, 2014). Algumas vantagens da utilização das fibras de poliéster são: alta resistência, elevado módulo de elasticidade, elevada tenacidade, boa resistência a abrasão, baixa absorção de humidade, resistência a químicos e biocompatibilidade (Mukhopadhyay, 2014). Assim como as fibras de PP, as fibras de PEST são hidrofóbicas. Setenta e cinco por cento do PET é utilizado na produção de fibras sintéticas para TNTs, sobretudo para os sectores do vestuário, têxteis de casa e têxteis técnicos (Zhang, 2006).

Na formação de filmes são utilizadas misturas de poliolefinas e TPEs. As poliolefinas utilizadas são o PP e o PE (Zhang, 2006). A camada elástica do filme é geralmente composta por copolímeros de estireno em bloco (SBC), como o estireno-etileno/butileno-estireno (SEBS), estireno-isopreno- estireno (SIS) e o estireno-butadieno- estireno (SBS); TPOs; óleos vegetais; e TPUs. Estes TPEs permitem a compatibilidade entre camadas e conferem elasticidade ao material (Chang *et al.*, 2022; DuBois *et al.*, 2006; Scholz & Gehringer, 2021; Sollmann & Baldauf, 2013; Wu *et al.*, 2007).

2.3 Ciclo de vida e as novas abordagens mais sustentáveis

2.3.1 Avaliação de ciclo de vida da fralda descartável

Nos últimos anos, vários estudos inerentes ao ciclo de vida das fraldas foram efetuados. Ainda que o foco principal desses estudos seja a avaliação de ciclo de vida, diferentes âmbitos são abordados pelos autores, nomeadamente, a avaliação do impacte das fraldas descartáveis em comparação com as fraldas reutilizáveis (Hoffmann *et al.*, 2020; Khoo *et al.*, 2019), o redesenho do produto (Mendoza *et al.*, 2019), a utilização de novas matérias-primas de base biológica (Colón *et al.*, 2013; Mirabella *et al.*, 2013) e também a avaliação do impacte no seu fim de vida (Cordella *et al.*, 2015; Nealis, 2021). Este

facto evidência a importância da avaliação de ciclo de vida (LCA), definida pela norma ISO 14040-14044 (International Organization for Standardization, 2006a, 2006b), como metodologia para aferir os impactes ambientais provocados pelos produtos, processos e/ou serviços (Cordella *et al.*, 2015; Jacquemin *et al.*, 2012). Esta ferramenta é considerada fundamental para a avaliação do impacte provocado pela indústria no ambiente, saúde humana e gestão de recursos e também como ferramenta base para a tomada de decisão no estabelecimento políticas e regulamentação pelos decisores políticos (European Bioplastics, 2019; Jacquemin *et al.*, 2012).

Durante a análise do ciclo de vida, a definição inicial dos objetivos e do seu propósito é crucial, uma vez que a análise será direcionada para responder às questões para as quais foi idealizada. Consequentemente, a comparação entre estudos para o mesmo produto ou processo, mas com objetivos iniciais diferentes torna-se muitas vezes difícil, uma vez que os resultados estão fortemente relacionados com o modelo adotado (Clancy *et al.*, 2013). Adicionalmente, os resultados obtidos estão dependentes das condições locais, que variam bastante entre países, por exemplo, o seu método de produção de energia, ou a forma como é feita a gestão dos resíduos são fatores que condicionam os resultados. Assim, os resultados não devem ser generalizados globalmente, ao invés devem ser considerados como vinculados regionalmente (Hoffmann *et al.*, 2020).

Na análise LCA, o percurso das fraldas descartáveis pode ser dividido em quatro categorias principais: a produção e aquisição dos seus componentes; a produção da fralda; a distribuição e consumo da fralda; e o fim de vida que corresponde ao descarte, geralmente, em aterros, ou por incineração (Cordella *et al.*, 2015; Khoo *et al.*, 2019). Este percurso pode ser observado detalhadamente na figura 2.3.

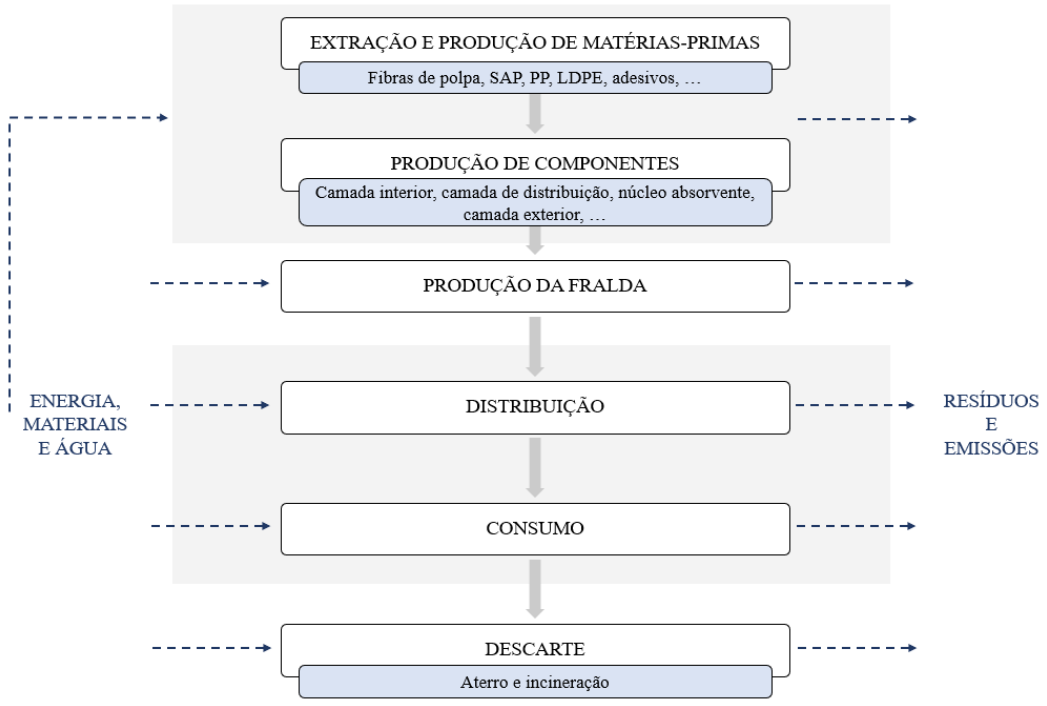

Figura 2.3 - Fluxograma representativo de ciclo de vida de uma fralda descartável. Adaptado de: Khoo *et al.* (2019); Cordella *et al.* (2015).

Independentemente de não ser simples a comparação entre estudos de LCA, de forma geral, reconhece-se que os maiores impactes ambientais das fraldas descartáveis ocorrem durante a fase de extração e produção das matérias-primas e no seu fim de vida (Cordella *et al.*, 2015; Hoffmann *et al.*, 2020; Nealis, 2021). De acordo com Cordella *et al.* (2015) e Mendoza *et al.* (2019) a fase de produção e extração de matérias-primas é a que apresenta maior impacte ambiental, principalmente a nível da diminuição de recursos renováveis e não-renováveis e devido ao consumo de energia. Já no seu fim de vida, no caso europeu, as fraldas descartáveis são depositadas em aterros sanitários ou incineradas (com ou sem recuperação de energia), contribuindo assim para a emissão de gases com efeito de estufa, para o potencial de eutrofização e para o potencial de oxidação fotoquímica (Cordella *et al.*, 2015; Hoffmann *et al.*, 2020; Nealis, 2021).

Atualmente, uma das grandes preocupações europeias é a geração de resíduos. Por esse motivo, a estratégia Europa 2020 contempla a gestão eficiente dos recursos, como um dos objetivos principais definidos. Com esse propósito, foi desenvolvido um novo quadro regulamentar de orientação para impulsionar a economia circular e diminuir o uso dos plásticos de utilização única. Produtos como as fraldas descartáveis para bebés e adultos, produtos menstruais e toalhitas estão inseridos na gama de produtos de utilização única e que geram uma grande quantidade de resíduos difíceis de tratar (Cabrera & Garcia, 2019).

Após a sua utilização, as fraldas descartáveis são normalmente misturadas com os resíduos sólidos urbanos convencionais (RSU) (Cordella *et al.*, 2015). No momento em que é rejeitada, a fralda descartável contém maioritariamente urina, cerca de 76% do seu peso, mas em seguida surgem os materiais inorgânicos e de difícil degradação, que correspondem a cerca de 13% do seu peso (Khoo *et al.*, 2019).

De acordo com os dados de Arnold *et al.* (2023), para o ano 2017, o lixo produzido pelas fraldas descartáveis para bebés e adultos correspondeu a 2,7% do total de resíduos urbanos produzidos na Europa. O seu destino final na maioria dos estados-membros foi a incineração ou aterro sanitário.

Na Europa, os dados de 2020 mostram que do total de RSUs recolhidos, 59,1% foi tratado em operações de recuperação. Denotar que desses, 39,9% foi reciclado, 12,7% foi utilizado para preenchimento de vazios de escavação e 6,5% foi incinerado com recuperação de energia. Os restantes resíduos foram depositados em aterros (32%), ou foram incinerados sem recuperação de energia (0,5%), ou ainda depositados sobre outra forma (8,2%) (Eurostat, 2020).

2.3.2 Aterro sanitário

A deposição em aterro sanitário é a primeira opção para estes produtos. Em países desenvolvidos, estes espaços são revestidos a argila ou em telas de plástico para evitar a percolação de lixiviados e cobertos com solo numa série de camadas. Estes aterros possuem ainda recuperação de gás metano para produção de eletricidade e os lixiviados são recolhidos e tratados (EDANA, 2005; Khoo *et al.*, 2019).

A desvantagem deste tipo de fim de vida está no tempo para a decomposição desses resíduos, apesar de grande parte da fralda poder ser degradada, as condições existentes em aterros sanitários não são as ideais (Płotka-Wasylka *et al.*, 2022). Outro fator a ter em consideração é que, à medida que os preços dos terrenos sobem e pressão ambiental aumenta, será cada vez mais difícil encontrar locais adequados para este método (EDANA, 2005). Exemplo dessa mudança é a Diretiva da EU relativa a aterros sanitários (99/31/CE), que limita a percentagem de resíduos municipais depositados em aterro a 10% até 2035 (European Commission, n.d.).

2.3.3 Incineração

Em alternativa, a incineração é atualmente o método para tratamento de resíduos mais aceite, preferencialmente se existir recolha de gases e recuperação de energia, permitindo reduzir até 90% o seu volume (Arena *et al.*, 2016; Khoo *et al.*, 2022). Porém, no caso das fraldas usadas não é o método mais conveniente, por efeito da grande quantidade de líquido proveniente da urina e fezes. Também, porque durante a sua incineração são produzidas substâncias potencialmente tóxicas, como dioxinas, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs), gases com efeito de estufa e metais pesados (Khoo *et al.*, 2019, 2022; Nealis, 2021).

Em países em desenvolvimento estas opções trazem ainda mais desvantagens. Nestes países as especificações e normas para uma deposição correta e segura de resíduos são praticamente inexistentes e os resíduos são depositados ou queimados a céu aberto. Os resíduos de fraldas são assim um problema, devido à escassez de locais apropriados para aterros e devido ao risco que representa para a saúde pública e para o meio ambiente, podendo levar à exposição a diferentes tipos de agentes patogénicos e contaminantes (Arena *et al.*, 2016; Płotka-Wasylka *et al.*, 2022).

2.3.4 Fraldas de pano reutilizáveis

As fraldas reutilizáveis modernas são uma alternativa mais ecológica no que diz respeito ao consumo de matérias-primas e produção de resíduos (Hoffmann *et al.*, 2020; Khoo *et al.*, 2019). Atualmente, as fraldas de pano dispõem de uma vasta gama de materiais em diferentes combinações a fim de otimizar a sua *performance*. Estas melhorias permitem otimizar o potencial de absorção, a impermeabilidade, a respirabilidade, o *design*, a facilidade de utilização e a durabilidade da fralda. Existem assim diferentes modelos adaptados às exigências do consumidor (Hoffmann *et al.*, 2020).

Nestas fraldas também são utilizadas matérias-primas de fontes não renováveis e o produto final não é biodegradável. Contudo, acabam por ter melhor *performance* ambiental, porque podem ser utilizadas várias vezes. Ainda assim, os estudos de LCA permitem concluir que nenhuma das opções, fraldas descartáveis ou fraldas reutilizáveis, é ambientalmente superior em todos os seus aspetos (EDANA, 2005; Hoffmann *et al.*, 2020). Os principais pontos negativos de ciclo de vida das fraldas de pano é o consumo elevado de energia, água e detergentes para a sua lavagem, acentuados pela necessidade de trocar com maior frequência a fralda. Adicionalmente, algumas destas fraldas contém ainda um núcleo absorvente descartável que também vai integrar o conjunto de resíduos sólidos urbanos (Hoffmann *et al.*, 2020; Khoo *et al.*, 2019).

2.3.5 Reciclagem

Uma nova abordagem é a reciclagem das fraldas. Reconhecendo estes resíduos como um recurso valioso do qual se podem recuperar biofibras, plásticos e outros polímeros, começam a ser implementadas algumas instalações de reciclagem. Este método de tratamento envolve uma série de processos complexos, como a recolha, a trituração, a esterilização e os processos de separação (Khoo *et al.*, 2019).

Um exemplo de empresas que já reciclam fraldas está localizado no Reino Unido, em West Bromwich, com uma instalação para tratamento de 36 000 t/ano. Este centro de reciclagem de fraldas permite obter componentes plásticos, que podem ser aplicados em compósitos de betão e aço, e também fibras, que podem ser utilizadas em camas para animais de estimação, aditivos para betão e alcatrão, fabrico de tijolos e materiais de isolamento (Arena *et al.*, 2016; Khoo *et al.*, 2019).

Outro centro de reciclagem com capacidade para tratamento de 8000 t/ano está instalado em Itália, mais precisamente em Treviso, no qual um novo sistema de reciclagem japonês criado na Universidade de Fukuoka foi implementado. Com o propósito de recuperar o polímero superabsorvente das fraldas para produzir um condicionador para os solos (Arena *et al.*, 2016). Também estão a ser implementadas empresas de reciclagens de fraldas descartáveis na Ásia e Estados Unidos (Arnold *et al.*, 2023; Khoo *et al.*, 2019).

Embora a reciclagem seja um método apelativo, do qual se podem extrair diferentes produtos com valor económico, este método ainda tem dificuldade em compensar os seus custos de produção e os elevados custos inerentes à recolha e triagem dos resíduos (Mendoza *et al.*, 2019; Nealis, 2021). Apesar de permitir a circularidade, o processo de reciclagem ainda assim produz resíduos e requer a utilização adicional de outros materiais, com a água, energia e químicos. Outra desvantagem observada é na introdução de novos materiais de base biológica ou biodegradáveis, que torna o processo ainda mais complexo e exige novas e avançadas tecnologias (Nealis, 2021).

Ainda assim, de acordo com o estudo de Arena *et al.* (2016), um centro de reciclagem para fraldas tem um desempenho ecológico melhor que as opções tradicionais de incineração ou aterro, em matéria de alterações climáticas e consumo de recursos não renováveis, sobretudo se a fração celulósica for utilizada para produção de vapor para a fase de esterilização.

2.3.6 Biodegradação

Outro método que importa mencionar é a biodegradação. Este processo pode ocorrer por via aeróbica ou anaeróbica. Em condições aeróbicas (compostagem) os produtos finais de são o dióxido de carbono e a água. Em condições anaeróbicas são produzidos dióxido de carbono, água e metano (biogás). A biodegradação é um mecanismo biológico a partir do qual os microrganismos ou fungos decompõem compostos (EDANA, 2005; Khoo *et al.*, 2019). Se as fraldas enviadas para aterro sanitário forem biodegradáveis o seu impacte ambiental será menor (Goswami & O'Haire, 2016).

Apesar de ser possível teoricamente a degradação de todos os componentes da fralda (Khoo *et al.*, 2019), os componentes plásticos demoram demasiado tempo a decompor para poderem ser considerados biodegradáveis (Nealis, 2021). Em condições ideais, é possível a decomposição quase total de polipropileno ou polietileno por certas espécies de fungos em apenas 90 dias (Płotka-Wasylka *et al.*, 2022).

Um fator a ter em consideração na aplicação deste método são os organismos patogénicos associados aos produtos de excreção na fralda, que limitam a utilização do composto formado durante o processo de compostagem, por forma a manter a segurança e saúde pública (Płotka-Wasylka *et al.*, 2022). Outro inconveniente da compostagem de fraldas convencionais, apesar de não afetar significativamente a qualidade do composto, é a concentração ligeiramente acima de zinco e a alteração de pH (Colón *et al.*, 2013; Espinosa-Valdemar *et al.*, 2014).

Na compostagem doméstica não é recomenda a adição de fraldas descartáveis usuais, devido à dificuldade em separar os componentes biodegradáveis dos sintéticos e não serem reunidas as condições para que ocorra a degradação dos componentes plásticos (Czarnecka *et al.*, 2022; Płotka-Wasylka *et al.*, 2022). Uma forma de colmatar este problema é a elaboração de uma fralda em que todos os componentes sejam facilmente biodegradáveis (Czarnecka *et al.*, 2022). Contudo, o processo de biodegradação ainda está em estudo e desenvolvimento, sendo necessários avanços na sua tecnologia e otimização do processo (Khoo *et al.*, 2019; Płotka-Wasylka *et al.*, 2022).

Atualmente já existem algumas soluções para componentes de fraldas descartáveis com base em materiais biodegradáveis, no entanto, ainda é necessário investigar e desenvolver novas soluções para muitos dos seus componentes (Czarnecka *et al.*, 2022; Nealis, 2021), como é o caso da banda elástica.

Outros métodos de tratamento de resíduos que podem ser aplicados são o tratamento mecânico e biológico, a separação mecânica, a digestão anaeróbica e a pirolise (Nealis, 2021; Płotka-Wasylka *et al.*, 2022).

2.4 Bioplástico, biopolímeros e polímeros biodegradáveis

Na área dos materiais poliméricos têm surgido nos últimos anos duas vertentes como alternativas mais sustentáveis: os biopolímeros e os polímeros biodegradáveis. Embora frequentemente confundíveis, a designação biopolímeros serve a todos os polímeros de origem renovável e biológica, o que não significa que sejam biodegradáveis (Kijchavengkul & Auras, 2008).

2.4.1 Biopolímero

Um biopolímero é um polímero formado na natureza durante os ciclos de crescimento dos organismos. A síntese de biopolímeros ocorre dentro das células através processos metabólicos complexos. Geralmente, envolve reações catalisadas por enzimas, nas quais há crescimento por polimerização de monómeros ativos (Chandra, 1998; Vroman & Tighzert, 2009). Os materiais de base biológica que dão origem a biopolímeros podem ser extraídos diretamente da biomassa ou então sintetizados a partir desta por reações bioquímicas (Rosenboom *et al.*, 2022). Um material pode ser considerado de base biológica ou biopolímero se uma parte deste incluir material de origem biológica (European Bioplastics, 2022b; Nealis, 2021).

2.4.2 Polímero biodegradável

Os polímeros biodegradáveis podem ser provenientes de fontes renováveis ou não-renováveis, como o petróleo, mas têm a capacidade de serem degradados por organismos em compostos mais simples, como o dióxido de carbono, água e biomassa (Chandra, 1998; European Bioplastics, 2022b; Rosenboom *et al.*, 2022).

2.4.3 Bioplástico

Outro conceito muitas vezes mencionado é o de bioplástico. De acordo com a organização *European Bioplastics* um material pode ser definido como bioplástico se for de base biológica, se for biodegradável, ou apresentar ambas as caraterísticas (European Bioplastics, 2022b). Exemplos de biomassa aplicada em bioplástico são a cana-de-açúcar, o milho, a celulose, ou a quitina (Chandra, 1998; European Bioplastics, 2022b). Por outro lado, estes polímeros também podem ser sintetizados a partir de processos bioquímicos, como o poli(ácido láctico) (PLA), o PBS (polibutileno succinato), ou o polihidroxialcanoato (PHA) (Rosenboom *et al.*, 2022). Na figura 2.4 é ilustrada a classificação dos diferentes bioplásticos.

Estes produtos são obtidos a partir de biorrefinarias. Embora exista a preocupação com facto de as biorrefinarias virem a competir por recursos (biomassa) destinados à alimentação, os estudos demonstram que a produção atual utiliza somente 0,02% das terras agrícolas mundiais. Mesmo colocando o cenário de que toda a produção de plástico estivesse dependente dos bioplásticos, a biomassa necessária para a sua produção seria apenas de 5% de toda a biomassa cultivada. Além disso, o desenvolvimento e avanços feitos nas biorrefinarias de segunda geração permitem a utilização de

resíduos agrícolas e alimentares, assim como outros recursos pouco explorados (Rosenboom *et al.*, 2022; van den Oever *et al.*, 2017).

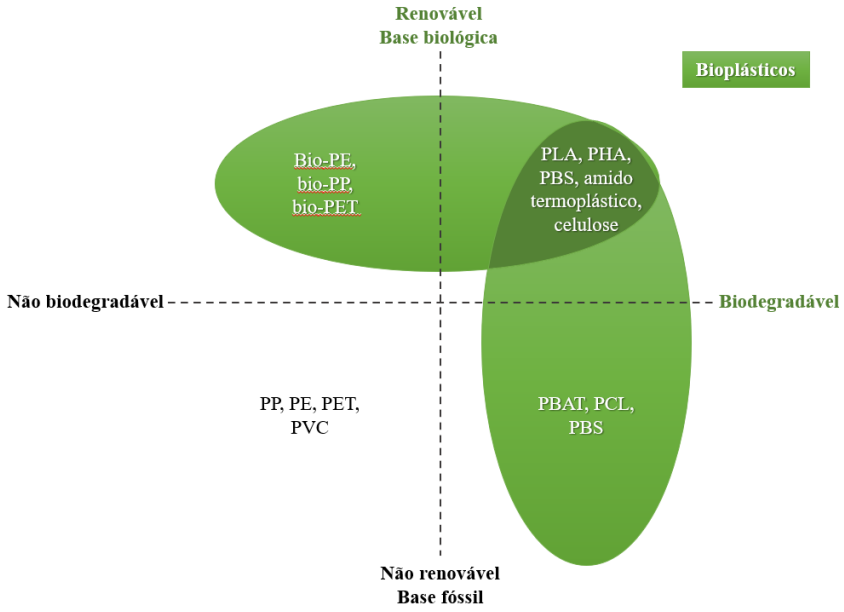

Figura 2.4 – Diagrama de classificação de bioplásticos. Adaptado de: European Bioplastics (2022b) e Rosenboom *et al.* (2022).

Apesar do crescente interesse e da mudança assistida no mercado dos plásticos, os bioplásticos continuam a representar menos de 1% da produção global de plástico (European Bioplastics, 2022a; Masutani & Kimura, 2015; Siracusa & Blanco, 2020). De acordo com a organização *European Bioplastics* (2022a) a produção anual de bioplásticos para o ano de 2022 correspondeu a cerca de 2,2 milhões de toneladas. A perspetiva é que a sua produção continue a aumentar, prevendo-se uma produção de 6,3 milhões de toneladas para o ano 2027.

Dentro da produção de bioplásticos mais de metade dos polímeros são biodegradáveis (51,5%) e o restante é material de base biológica, mas não biodegradável. Na figura 2.5 podem ser observadas as percentagens de produção de cada tipo de bioplástico presente no mercado.

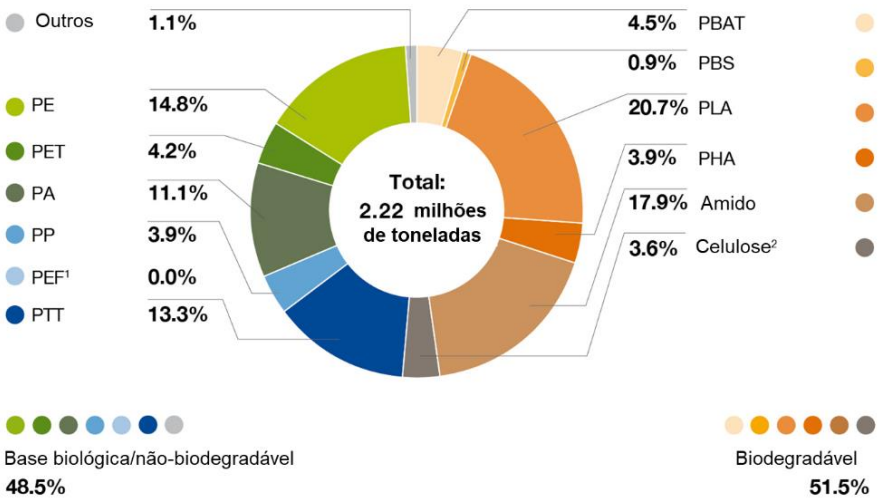

Figura 2.5 - Capacidade de produção anual por tipo de bioplástico a nível global para o ano de 2022. (1) PEF está ainda em desenvolvimento; (2) filme de celulose regenerada. Adaptado de: European Bioplastics (2022a).

A maior parte desta produção está localizada na Ásia (41,4%), enquanto a produção europeia apenas se fica por um quarto da produção global (26,5%), aproximadamente. A perspetiva futura é que a quota de produção asiática continue a aumentar, alcançando os 63% (European Bioplastics, 2022a). Na tabela 2.2, são referidos alguns dos produtos bioplásticos comercializados mais conhecidos e as empresas detentoras.

Tabela 2.2 – Alguns exemplos de produtos bioplásticos comercializados (Kijchavengkul & Auras, 2008; McKeen, 2017; Mohanty *et al.*, 2000).

Nome do produto	Empresa	Polímero
Bionelle™	Showa Highpolymer (Japão)	PBS
Ecoflex®	BASF (Alemanha)	Poli(butileno adipato-co-tereftalo) (PBAT)
NatureWorks/Ingeo®	NatureWorks LLC (EUA)	PLA
Mater-Bi®	Novamont (Itália)	Mistura de amido e poliéster
CAPA®	Solvay Polymers (Itália)	Policaprolactona (PCL)
Natureflex™	Innovia Films (Reino Unido)	Celulose regenerada
Nodax™	Procter & Gamble Co. (EUA)	PHAs
Eastar Bio™	Eastman (EUA)	Poli(tetrametileno adipato-co-tereftalato) (PTAT)

2.4.4 Rótulos e acreditação

Ainda não existe legislação restritiva para os rótulos ambientais. Isto permite que sejam criados rótulos e declarações nas embalagens, sugerindo que o produto é amigo do ambiente quando muitas vezes não o é. Esta prática de falsas declarações ambientais é apelidada de "*green washing*" e constitui um problema a ser combatido pela comissão europeia.

A aplicação de rótulos independentes e internacionalmente aceites é, por isso, importante para que os consumidores recebam informação o mais transparente e correta sobre o produto que querem comprar (European Bioplastics, 2023; European Comission, 2005; Nealis, 2021). As normas para a certificação de biodegradabilidade dos materiais são:

- biodegradação e compostagem de embalagens - EN 13432 (uma das mais utilizadas na indústria dos bioplásticos) e ASTM D6400 (American Society for Testing and Materials, 2023; European Standards, 2007);
- biodegradação em água –DIN EN ISO 14853 e ASTM D5271 (American Society for Testing and Materials, 2010; European Standards, 2018);
- biodegradação em água salgada – ASTM D6691 (American Society for Testing and Materials, 2017);
- biodegradação em solo – ASTM D5988 e EN ISO 17556 (American Society for Testing and Materials, 2018; European Standards, 2019c).

Dentro dos polímeros biodegradáveis existe o subgrupo dos compostáveis. Estes polímeros permitem obter um composto (húmus), através de processos de compostagem industrial ou doméstica (European Bioplastics, 2022b). As normas para a certificação em compostável são:

- compostável - EN 13432, ASTM D6400 e EN ISO 14855 (American Society for Testing and Materials, 2023; European Standards, 2007, 2019a);
- plásticos compostáveis - EN 14495, ASTM D5338 e ASTM D6868 (American Society for Testing and Materials, 2021a, 2021b; European Standards, 2006);
- compostagem doméstica - prEN 17427 (European Standards, 2020).

Os polímeros de base biológica também podem ser certificados quanto ao seu conteúdo em carbono de base biológica pelas normas EN 16640, ASTM D6866 e ISO 16620-2 (American Society for Testing and Materials, 2022; European Standards, 2017, 2019b).

A acreditação, assim como a atribuição de rótulos para os produtos baseados nas normas europeia e americana podem ser concretizados pelas organizações TÜV Austria e DIN CERTCO (European Bioplastics, 2022b).

2.5 Soluções para TNT: fibras naturais e bioplásticos

As fibras naturais como o algodão, o linho, ou a celulose podem sofrer biodegradação, quando eliminadas de forma adequada em aterros sanitários, ou através de compostagem industrial. Devido à sua capacidade de biodegradação, a maior preocupação a nível ambiental centra-se na sua produção e processamento. Além das fibras naturais, algumas fibras sintéticas também exibem a capacidade de biodegradação, como é o caso do PLA, do rayon, ou do Liocel (Goswami & O'Haire, 2016).

Existem algumas questões técnicas importantes a considerar na utilização de fibras naturais em compósitos como: a fraca ligação interfacial entre as fibras e a matriz polimérica; a suscetibilidade à degradação térmica e oxidativa durante o processo de fusão; e a degradação ambiental dos compósitos. Estes problemas têm sido estudados e já existem algumas soluções que contornam estas questões (Chow *et al.*, 2007). A presença de celulose torna a fibra hidrofílica por natureza, o que dificulta a compatibilidade com a matriz polimérica hidrofóbica (Ibrahim *et al.*, 2016). Contudo, é possível melhorar esta compatibilidade modificando a superfície da fibra por tratamentos químicos e/ou térmicos (Ibrahim *et al.*, 2016; Sharma & Devnani, 2022).

2.5.1 Fibras de algodão

O algodão é a fibra mais utilizada, devido à sua popularidade em vestuário e outros tecidos. Esta fibra é reconhecida como durável, respirável e macia (Bhat & Parikh, 2010). Outras propriedades a destacar são a boa absorção de água, a elevada resistência à humidade, ser hipoalérgico e ser um bom isolante térmico e acústico. Naturalmente, o algodão torna-se uma boa opção para TNTs utilizados em aplicações médicas, na cosmética e em toalhitas (Imran *et al.*, 2020; Santos *et al.*, 2021). No entanto, as impurezas vegetais presentes nestas fibras e o desenvolvimento de outros tipos de fibras levaram à redução da sua utilização em tecidos não-tecidos médicos e de higiene (Kiekens & Zamfir, 2002). As fibras de algodão são também aplicadas em compósitos compostáveis para automóveis e no microencapsulamento de aloé vera para têxteis funcionais. Ainda, as suas fibras recicladas são utilizadas em TNTs para absorção sonora (Santos *et al.*, 2021).

Apesar do algodão possuir várias propriedades atrativas, a sua ampla aplicação fez surgir algumas preocupações ambientais. Especialmente no que se refere ao elevado consumo de água para a sua irrigação, ao uso de uma quantidade considerável de pesticidas - cerca de 17% dos inseticidas utilizados mundialmente são provenientes da produção de algodão, com a exceção da produção de algodão orgânico- e devido à necessidade de uma limpeza intensiva e homogeneização das fibras durante o pré-tratamento (Santos *et al.*, 2021).

Recentemente, devido ao aperfeiçoamento das técnicas de branqueamento e ao desenvolvimento de novas aplicações de acabamento, a velocidade de processamento do algodão tornou-se equiparável à das fibras sintéticas. O algodão tem o acréscimo de oferecer propriedades superiores. Além disso, a grande prevalência no mercado deve-se ao facto de existir uma notável preferência do consumidor final por esta fibra. As fibras de algodão branqueadas apresentam elevados níveis de absorção, são macias ao toque, respiráveis e biodegradáveis (Bhat & Parikh, 2010).

Igualmente, é possível reciclar fibras de algodão, provenientes de resíduos de pós-consumo, ou de excedentes de produção. O reciclado é depois utilizado como matéria-prima na produção de novos materiais, fechando assim o ciclo de produção. Neste processo de reciclagem, as fibras são dissolvidas por forma a obter-se uma solução de celulose que é utilizada para a produção de fibras de celulose regenerada (Heikkilä *et al.*, 2020).

2.5.2 Fibras de viscose de bambu

O bambu é uma alternativa mais ecológica ao algodão, pois não requer irrigação e pode ser produzido de forma natural, sem a aplicação de pesticidas. Esta planta possui um crescimento rápido, com uma taxa de renovação de 3 a 4 anos, contudo, também é utilizado como alimento (Tausif *et al.*, 2015).

As propriedades principais da fibra de bambu são ser respirável, fresca, muito suave, com grande capacidade de absorção de humidade, capacidade antibacteriana e anti-UV. As propriedades de absorção e ventilação provêm da sua configuração, uma vez que a secção transversal destas fibras contém microadesões e micro-orifícios. Esta característica também facilita a rápida evaporação da humidade e, consequentemente, não favorece o surgimento de bactérias. Como resultado, estas fibras têm vindo a ser aplicadas na indústria de vestuário, higiene, geotêxteis, compósitos e membranas de filtração (Tausif *et al.*, 2015).

Estudos sobre as propriedades do bambu evidenciam que a sua adição a compósitos melhora a resistência à tração e ao rasgo do tecido não-tecido e, ao mesmo tempo, permite obter uma baixa densidade do material final (Gao *et al.*, 2022; Le Phuong *et al.*, 2019; Tausif *et al.*, 2015). Por outro

lado, devido à presença de grupos hidroxilos estas fibras apresentam fraca compatibilidade com fibras hidrofóbicas (Gao *et al.*, 2022). Os TNTs de fibras de bambu exibem elevada capacidade de absorção em comparação com outras fibras naturais, assim como melhor velocidade de absorção (Foster & Montgomery, 2021; Shanmugasundaram & Gowda, 2011).

2.5.3 Fibras de cânhamo

As fibras de cânhamo são uma opção interessante em virtude do seu rápido crescimento sem a necessidade de fertilizantes ou tratamentos. O seu cultivo não produz alteração dos solos e requer menos irrigação que outras culturas com o mesmo propósito. As fibras de cânhamo têm uma boa relação custo-benefício, uma vez que possuem elevada resistência, elasticidade, fácil processabilidade, natureza higroscópica, baixa espessura, são 4 a 6 vezes mais fortes do que o algodão e também recicláveis (Santos *et al.*, 2021).

Adicionalmente, estas fibras têm propriedades atraentes para fraldas, tais como a capacidade antimicrobiana, a resistência ao bolor e apodrecimento e são facilmente degradadas pela luz UV. Em contrapartida, os tecidos feitos 100% de fibras de cânhamo podem causar irritações graves para a pele do bebé, devido à sua rigidez. Este problema pode ser corrigido misturando com outras fibras mais suaves (Kakonke, 2019).

A Hempline é uma empresa fornecedora de fibras de cânhamo presente em Delaware, Canadá. As fibras de reforço de cânhamo para substratos de TNT são o seu principal produto. Com 50% das sua vendas realizadas para a indústria de TNTs, esta tem vindo a notar um rápido aumento na procura dos seus produtos, especialmente para fibras de reforço (Bhat & Parikh, 2010).

2.5.4 Fibras de bananeira

As fibras da planta produtora de banana são extraídas do seu caule. Estas fibras têm chamado a atenção de vários investigadores, devido aos seus valores de força de tração e do seu módulo de elasticidade. As fibras são aplicadas sobretudo no reforço de compósitos poliméricos. Para isso, estas sofrem um pré-tratamento para reduzir a higroscopicidade, por eliminação da lenhina, pectina, ceras e outras substâncias solúveis (Hiremath & Sridhar, 2020).

Em comparação com outras fibras naturais, como o bambu, as fibras de banana apresentam menor força de tração, módulo de elasticidade e módulo de flexão (Rao *et al.*, 2010). Estas exibem também baixa condutividade térmica e elevada permeabilidade ao ar (Thilagavathi *et al.*, 2010).

Devido às suas excelentes propriedades de absorção e resistência, a fibra de banana tem um grande potencial, como material de suporte no fabrico de pensos higiénicos. Por essa razão, diversas marcas em países como a Índia estão a criar pensos higiénicos feitos unicamente de um TNT de fibras de bananeira, ou bambu e uma camada de filme de bioplástico de milho (Balda *et al.*, 2021).

2.5.5 Fibras de coco

As fibras do coco são essencialmente constituídas por lenhina, sendo a sua proporção muito elevada em comparação com a celulose. Esta composição diferenciada faz com que estas fibras possuam baixa força de tração e módulo de elasticidade, mas possuam elevado alongamento de rotura.

As fibras de coco são geralmente aplicadas no ramo automóvel e de agricultura, devido à sua resistência e capacidade de retenção de água. A aplicação de fibras de coco como reforço em compósitos é apelativa, por possuir uma camada de cera que ajuda a promover a ligação entre as fibras e a resina

polimérica (Hiremath & Sridhar, 2020; Sakthivel & Sivashankar, 2021). Esta fibras também são aplicadas na indústria têxtil, em tapetes, carpetes, alcatifas e cordas (Owolabi *et al.*, 1985).

2.5.6 Fibras de linho e sisal

As fibras de linho são amplamente utilizadas na produção de tecidos para peças de vestuário, mas também são aplicadas numa vasta variedade de sectores como: têxtil para casa, cordas e fios, papel para dinheiro, sacos de chá, cigarros, reforço de compósitos para construção e automóveis.

As propriedades físicas que levam à sua grande procura são os excelentes valores para o módulo de tração específico e para a força de tração (Hiremath & Sridhar, 2020). Por essa razão, as fibras de linho são ideais para substituição de fibras sintéticas. Além disso, o seu cultivo não necessita de condições de solo especiais, nem do uso de pesticidas e requer pouca irrigação para ser mantido (Santos *et al.*, 2021).

As fibras de sisal têm propriedades interessantes como a sua força de tração, baixa densidade, custo e serem ecológicas. Normalmente, estas fibras são combinadas com outros materiais poliméricos para formar compósitos. A sua função é sobretudo de reforço, conferindo melhores propriedades mecânicas (Ibrahim *et al.*, 2016; Sharma & Devnani, 2022).

2.5.7 Viscose e Liocel

As fibras celulósicas regeneradas, designadas de *Rayon*, podem ser produzidas por diferentes métodos e os seus produtos são designados de Liocel, Viscose e Modal, consoante a técnica de produção (Niaounakis, 2017; Santos *et al.*, 2021; Woodings, 2003). Estas fibras são produzidas a partir de polímeros naturais, que após modificação apresentam elevada funcionalidade, assim como, maior potencial de biodegradação e reciclagem que as fibras sintéticas. Contudo, têm como desvantagens a necessidade de *scale up* das suas tecnologias, a relação custo-benefício em comparação com outras fibras sintéticas, a utilização de solventes e o impacte ambiental dos seus processos produtivos (Santos *et al.*, 2021).

Para produção de viscose, a polpa de celulose de madeira ou as fibras de algodão são inicialmente embebidas em hidróxido de sódio e trituradas. De seguida, são misturadas com dissulfureto de carbono para formar xantato de celulose, produto intermediário. O xantato de celulose é dissolvido em hidróxido de sódio e a solução regenerada resultante é extrudida para um banho ácido. Por fim, a viscose é fiada num filamento contínuo (Santos *et al.*, 2021; Zhang, 2006).

Na produção de Liocel é aplicado um processo de fiação com solvente, em que a celulose de madeira é dissolvida diretamente em N-óxido de N-metilmorfolina (NMO) a alta pressão e temperatura. A celulose precipita em forma de fibra à medida que o solvente é diluído, podendo depois ser purificada e o solvente recuperado. O Liocel tem propriedades superiores à viscose em relação à tensão e absorção e requer menos intervenientes químicos, visto o processo ser em ciclo fechado (Woodings, 2003; Zhang, 2006).

As fibras de viscose rayon são suaves, altamente absorventes e fáceis de tingir. Comparativamente ao algodão, possuem maior flexibilidade, alongamento e absorção de água (Santos *et al.*, 2021). A sua degradação é mais rápida e completa comparativamente a outras fibras semissintéticas, como o azlon, ou o PLA, demorando cerca de quatro semanas (Brinsko *et al.*, 2016). Estas fibras já são aplicadas na produção de compósitos de viscose-algodão, ou compósitos de viscose-quitosano para a utilização em pensos médicos para o tratamento de feridas. Igualmente, estas fibras são utilizadas exclusivamente ou em mistura com algodão em tampões de higiene feminina (Santos *et al.*, 2021).

Segundo Sasikumar *et al.* (2014), a viscose possui vantagens semelhantes às do algodão, nomeadamente, a tolerância cutânea, a segurança fisiológica, a boa absorção de humidade, ser degradável e o seu acabamento simples. Por esse motivo, os autores testaram a utilização das fibras de viscose em TNTs para a composição de uma fralda biodegradável. Os autores concluíram com este estudo que o protótipo da fralda biodegradável cumpre as suas funcionalidades e que possui uma boa capacidade de retenção de líquido, impedindo o vazamento da fralda.

Por sua vez, as fibras de Liocel são muito resistentes, particularmente no estado húmido, e são fáceis de enredar, o que facilita a sua utilização em tecidos não-tecidos *spunlace*. Estas formam TNTs muito fortes e estáveis e, simultaneamente, preservam o drapeado e a suavidade. Em contrapartida, o seu preço ainda permanece elevado em comparação com o algodão ou a viscose. Estes tecidos não-tecidos têm vindo a ser aplicados em toalhitas e produtos de higiene pessoal, um exemplo deste tipo de produtos é o *Tencel* (Santos *et al.*, 2021).

2.6 Soluções para filme: bioplásticos

2.6.1 PLA

O poli(ácido lático) é um termoplástico poliéster alifático de cadeia linear muito versátil (figura 2.6). Este polímero pode ser utilizado na matriz polimérica ou em fibras dos TNTs, em filme, em embalagens rígidas, em utensílios plásticos rígidos e em garrafas (Castro-Aguirre *et al.*, 2016; McKeen, 2017; Santos *et al.*, 2021). Apesar de ser descrito nas soluções para filme, este polímero, por ser muito versátil, também pode ser aplicado como matéria-prima do TNT.

O seu monómero, o ácido lático, é obtido por fermentação de açúcares presentes no milho, na beterraba, no amido, ou na cana-de-açúcar, por exemplo (Bhat & Parikh, 2010; Santos *et al.*, 2021). Este termoplástico extremamente versátil tem recebido atenção devido à suas características: biodegradável, compostável, biocompatível e à sua natureza biológica (Bhat & Parikh, 2010; McKeen, 2017).

Adicionalmente, este polímero possui elevada resistência, cerca de 50 MPa de força de tração e elevado módulo de flexão, cerca de 3,5 GPa (McKeen, 2017; Syduzzaman *et al.*, 2020). No entanto, estes valores podem variar dependendo da razão entre isómeros L e D. Por exemplo, um polímero tipicamente comercializado com uma razão de 96L:4D tem uma força de tração de 69 MPa e um alongamento de 2 a 7%. O rácio de isómeros óticos L e D varia consoante os catalisadores utilizados na produção de PLA e, consequentemente, faz variar as propriedades do polímero (Garrison *et al.*, 2016; Santos *et al.*, 2021). O PLA 100% L é semicristalino e tem um ponto de fusão de 180 °C. Em oposição, o PLA racémico é amorfo e permite baixar a temperatura de fusão, aumentando assim a janela de processamento, uma vez que a temperatura de degradação é 200 °C (Santos *et al.*, 2021). A T_g do PLA varia entre 50 e 80 °C e a T_m entre 130 e 180 °C (Castro-Aguirre *et al.*, 2016).

As suas propriedades óticas, mecânicas, térmicas e de barreira são semelhantes aos polímeros presente no mercado, como o PP, PET e PS. O PLA tem ainda a vantagem de poder ser processado nas diversas formas: moldagem por injeção, moldagem por sopro, termoformação, extrusão, extrusão *cast*, fiação de fibras (*spunbond*) e formação de espuma (Castro-Aguirre *et al.*, 2016).

Relativamente ao PLA aplicado em TNTs, as técnicas mais utilizadas na sua produção são o *spunbond* e o *meltblown*. A sua utilização destina-se sobretudo a artigos descartáveis de higiene, agricultura, fraldas e aplicações médicas (toalhetes, máscaras cirúrgicas, vestuário de proteção e cortinas). Este polímero pode ser utilizado em laminados de diferentes camadas e cada camada ter uma propriedade específica. Por exemplo, podem ser criadas camadas de tecido não-tecido *spunbond* para dar suporte, ou atuar como camada de filtração, ou de absorção e podem ser criadas camadas de filme

para conferir impermeabilidade e efeito barreira ao material (Bhat & Parikh, 2010). Nos EUA, tecidos não-tecidos de PLA já são aplicados em produtos de higiene feminina e como folha superior em produtos de incontinência, pelo grupo Fitesa (Goswami & O'Haire, 2016).

Segundo Castro-Aguirre *et al.* (2016), o PLA é um produto biodegradável em condições de compostagem industrial e reciclável, através de um processo inicial de hidrólise. Neste artigo, a reciclagem é referida como o método mais adequado para o fim de vida do PLA. No entanto, em produtos já muito contaminados devido ao seu propósito, a biodegradação será a melhor opção. Os autores referem ainda que o descarte em aterros é a opção menos aconselhável, pois apesar de ser biodegradável, este polímero só o é em condições específicas, muitas vezes difíceis de obter em aterros. A biodegradação do PLA é altamente dependente de temperaturas elevadas e humidade, dado que é necessário o polímero passar por um processo inicial de hidrólise para depois ser possível a degradação via biológica, que acontece a temperaturas elevadas.

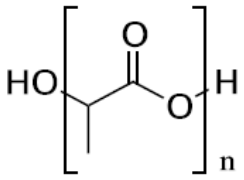

Figura 2.6 - Estrutura molecular do PLA (Garrison *et al.*, 2016).

2.6.2 Amido

O amido é um polissacarídeo constituído por grupos de amilose linear e amilopectina ramificada (figura 2.7), organizados numa estrutura granular que contém domínios amorfos e cristalinos. Este polímero é produzido pelas plantas como reserva de energia (Mohanty *et al.*, 2000; Santos *et al.*, 2021). A fonte de amido faz variar a razão de amilose e amilopectina. Contudo a quantidade de amilose é sempre inferior à da amilopectina, correspondendo a 20-30%. A fração predominantemente, amilopectina, é insolúvel e responsável pelas propriedades cristalinas dos grânulos (Araújo, 2006; Mohanty *et al.*, 2000).

Os grânulos de amido são ricos em grupos hidroxilo que possibilitam a ligação por pontes de hidrogénio, facilitando a ligação em TNTs. Quando expostos a elevada humidade, absorvem água e aumentam de volume. À temperatura ambiente, estes grânulos são insolúveis em água, devido às fortes ligações de hidrogénio (Araújo, 2006; Santos *et al.*, 2021).

Atualmente, entre todas as matérias-primas utilizadas na produção de bioplástico o amido corresponde a 18%, fazendo parte dos plásticos de base biológica e biodegradáveis (European Bioplastics, 2022a). A vasta aplicação do amido resulta do facto de ser um dos polímeros biodegradáveis mais baratos no mercado, disponível em elevadas quantidades, completamente biodegradável, não-toxicidade, dispersor de água e um ligante eficaz (Araújo, 2006; Mohanty *et al.*, 2000; Santos *et al.*, 2021).

Este material abundante provém sobretudo do milho, mas também da batata, do trigo e do arroz (Garrison *et al.*, 2016; Mohanty *et al.*, 2000). O amido pode ser transformado em termoplástico, tornando-se uma alternativa interessante aos polímeros tradicionais, quando não é exigido longa durabilidade do material plástico (Mohanty *et al.*, 2000).

No processo de conversão de amido em amido termoplástico, o tipo (razão amilose/amilopectina), a quantidade de água, a pressão, a temperatura, o tipo e quantidade de agentes plastificantes são parâmetros importantes a ter em consideração (Araújo, 2006). Por exemplo, a formação de filme plástico apenas a partir de amido é conseguida com adição de agentes plastificantes (Garrison *et al.*, 2016). Os agentes plastificantes podem ser água e/ou poliálcoois. Pela alteração dos diferentes parâmetros é possível produzir diversos termoplásticos de amido com diferentes viscosidades, solubilidades e taxas de absorção de água (Mohanty *et al.*, 2000).

Noutra perspetiva, o amido tem sido misturado com outros plásticos biodegradáveis para formar compósitos aplicados em material filme, espumas e revestimentos (Garrison *et al.*, 2016). Estas misturas permitem contrariar a sensibilidade do amido à humidade, formando assim um compósito mais estável. O Mater-Bi® é uma mistura à base de amido e outros componentes sintéticos, capaz de substituir os plásticos convencionais, como o polietileno e o poliestireno. Este produto não só é reciclável, como também biodegradável (Mohanty *et al.*, 2000). Outra característica do amido é poder cristalizar quando armazenado durante longos períodos, diminuindo as suas propriedades mecânicas. A adição de agentes plastificantes específicos permite contrariar a sua recristalização (Araújo, 2006).

Os biopolímeros termoplásticos à base de amido incluem os amidos termoplásticos (TPS) e as misturas poliméricas de amido termoplástico com adição de outros polímeros (Mohanty *et al.*, 2000). O amido termoplástico (TPS) é obtido por modificação dos grânulos quando humedecidos e aquecidos sob tensão, permitindo a sua fusão. A este podem ser adicionados outros polímeros biodegradáveis, como o PLA, para produção de tecidos não-tecidos e de materiais absorventes descartáveis. O desafio deste material é a sua tensão de rotura a baixo de 6 MPa. A sua resistência pode ser aumentada aplicando apenas água como agente plastificante, subindo para os 40 MPa a uma humidade de 50%, acima de 80% a tensão de rotura volta a descer consideravelmente. Por outro lado, aumentando o teor em amilose ou adicionando agentes plastificantes que não água, é possível aumentar a resistência à humidade, a força de tração e a flexibilidade do polímero (Santos *et al.*, 2021).

A degradação do amido pode acontecer por via enzimática ou catálise ácida, hidrolisando o amido em dextrinas, maltose e, por fim, glucose. Em ambos os processos as zonas semicristalinas sofrem mais facilmente e rapidamente a hidrólise que as zonas cristalinas (Araújo, 2006). O processo de biodegradação pode ser realizado em condições aeróbicas e anaeróbicas. Os filmes de amido podem sofrer biodegradação quando enterrados ou no processo de compostagem (B. Wang *et al.*, 2022).

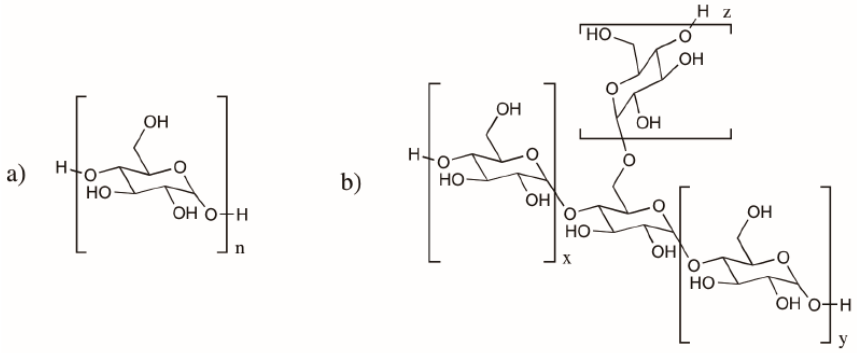

Figura 2.7 - Estrutura molecular do amido, em que (a) amilose e (b) amilopectina (Garrison *et al.*, 2016).

2.6.3 PCL

A policaprolactona (PCL) (figura 2.8) é um poliéster alifático composto por unidades repetidas de hexanoato (Labet & Thielemans, 2009). Este polímero sintético proveniente do petróleo caracteriza-se por ser biodegradável, elástico, hidrofóbico, semicristalino, muito solúvel à temperatura ambiente e de fácil processamento (Guarino *et al.*, 2017; Siracusa & Blanco, 2020).

As suas propriedades físicas, térmicas e mecânicas dependem sobretudo do peso molecular e do grau de cristalinidade. A cristalinidade tende a diminuir com o aumento do peso molecular (Labet & Thielemans, 2009; Woodruff & Hutmacher, 2010). Este polímero possui a particularidade única de ser miscível com diversos outros polímeros e possuir compatibilidade mecânica (Labet & Thielemans, 2009). As excecionais propriedades reológicas e viscoelásticas do PCL, quando comparado com outros poliésteres alifáticos, fazem dele um material simples de produzir e adaptar a uma grande variedade de dispositivos biodegradáveis (Guarino *et al.*, 2017).

Relativamente às suas propriedades físico-químicas, a temperatura de transição vítrea é de -60 °C e o ponto de fusão é próximo de 60 °C (McKeen, 2017; Mohanty *et al.*, 2000). O PCL possui um alongamento superior a 1100% e uma resistência à tração de 33 MPa, no ponto de rotura (Ortega-Toro *et al.*, 2016). Todas as propriedades supracitadas fazem deste polímero um material de interesse na área dos biomateriais e bioplásticos (Guarino *et al.*, 2017; Labet & Thielemans, 2009; Woodruff & Hutmacher, 2010).

O PCL tem o potencial de ser degradado por microrganismos, como bactérias e fungos, existindo uma variedade de espécies capazes de o fazer (Guarino *et al.*, 2017; Labet & Thielemans, 2009; Woodruff & Hutmacher, 2010). A sua biodegradação ocorre por meio de enzimas, como as lípases, que são secretadas por microrganismos e hidrolisam as ligações éster (McKeen, 2017; Mohanty *et al.*, 2000). O tempo de degradação deste polímero varia entre vários meses a vários anos, dependendo do seu peso molecular e grau de cristalinidade, mas também das condições de degradação (Labet & Thielemans, 2009). Na literatura é mencionado que a sua biodegradação é de 95% em 6 semanas quando enterrado em solo de aterros, outros autores referem entre 2 e 4 anos para a sua degradação total (Goswami & O'Haire, 2016; Woodruff & Hutmacher, 2010).

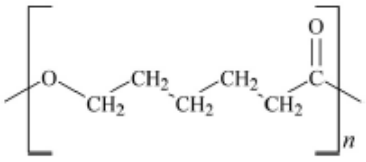

Figura 2.8 - Estrutura molecular do PCL (McKeen, 2017).

2.6.4 PBAT

O poli(butileno adipato-*co*-tereftalato) (PBAT), desenvolvido pela BASF em 1998, é um polímero biodegradável sintético proveniente de fontes fósseis (figura 2.9) (Moraes Filho, 2020; Siracusa & Blanco, 2020). Este copolímero pertencente ao grupo dos poliésteres alifáticos-aromáticos e tem um comportamento bastante dúctil, similar ao do LDPE (Jian *et al.*, 2020; Scaffaro *et al.*, 2019).

O seu módulo Young (módulo de elasticidade) é de 20-35 MPa, a força de tração de 32-36 MPa e o alongamento próximo de 700% (Ferreira *et al.*, 2019), tendo assim um desempenho semelhante ao

de um elastómero termoplástico (Deng *et al.*, 2018). O PBAT possui propriedades hidrofílicas e boa processabilidade, sendo a sua temperatura de transição vítrea de -30 °C e o seu ponto de fusão entre 115-125 °C (Deng *et al.*, 2018; Jian *et al.*, 2020).

Devido ao seu comportamento, este polímero torna-se ideal para preparação de filmes por extrusão ou para revestimentos. As várias aplicações possíveis são: composição de embalagens alimentares, filmes de cobertura de solos para a agricultura, produtos de higiene, equipamento médico, materiais biomédicos e sacos compostáveis (Ferreira *et al.*, 2019; Moraes Filho, 2020; Scaffaro *et al.*, 2019). A adição desse polímero a TNTs biodegradáveis aumenta a sua elasticidade, conferindo maior flexibilidade a estes materiais, devido ao enfraquecimento das interações intermoleculares entre as suas cadeias poliméricas (Costa, 2019).

A degradação do PBAT, considerado 100% biodegradável, pode ocorrer por duas formas. Via enzimática, através de microrganismos como bactérias, fungos e algas. Ou por via não enzimática, por despolimerização, seguindo-se a metabolização dos compostos (Ferreira *et al.*, 2019). Fatores como a temperatura, o meio de degradação, o conteúdo em ácido tereftálico e os compostos de preenchimento (como nanocristais de celulose) têm um papel determinante na degradação enzimática do PBAT (Ferreira *et al.*, 2019; Jian *et al.*, 2020).

O aumento da temperatura promove significativamente a degradação do polímero, pelo contrário o aumento do conteúdo em tereftalato diminui a taxa de degradação. Por esse motivo, durante a polimerização do PBAT o intervalo ideal de ácido tereftálico é de 30-55 mol%, dado que esta fração está relacionada com a cristalização e o peso molecular do PBAT (Ferreira *et al.*, 2019). Relativamente, aos oligómeros aromáticos mais longos deste composto também podem ser biodegradáveis a temperaturas elevadas, devido à hidrólise química (Jian *et al.*, 2020).

O PBAT detém a certificação de composto biodegradável e totalmente compostável segundo as normas europeia, americana e japonesa, respetivamente EN 13432, ASTM D 6400 e GreenPla, cumprindo todos os critérios de biodegradação, desintegração e qualidade (Jian *et al.*, 2020; Moraes Filho, 2020).

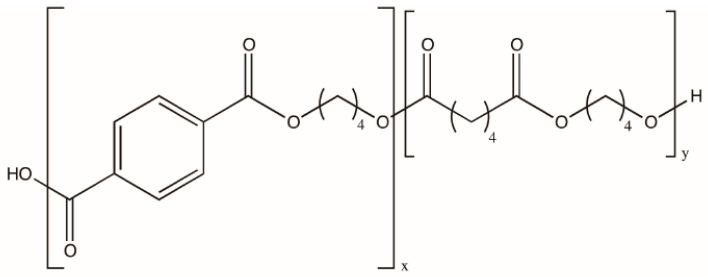

Figura 2.9 - Estrutura molecular do PBAT (Garrison *et al.*, 2016).

2.6.5 PHAs

Os polihidroxialcanoatos (PHAs) são poliésteres naturais produzidos através de diversos processos de biossíntese, sobretudo a partir de fontes de carbono de origem renovável (Mohanty et al., 2000; Reddy et al., 2003). Estes compostos são sintetizados por diferentes bactérias como reserva de carbono, atingindo cerca de 90% da sua massa seca (Tan *et al.*, 2017). No grupo dos PHAs incluem-se o poli(β-hidroxibutirato) (PHB), o poli(3-hidroxibutirato) (PH3B) e o poli(hidroxivalerato) (PHV)

(figura 2.10) (McKeen, 2017). O processamento destes polímeros é semelhante ao dos plásticos comuns e podem ser aplicados como agentes ligantes em TNTs (Santos *et al.*, 2021).

O copolímero poli(3-hidroxibutirato-*co*-3-hidroxivalerato) (PHBV), comercialmente designado por Biopol®, é um poliéster termoplástico biodegradável presente já há alguns anos no mercado. Este biopolímero pode ser degradado por diferentes bactérias em água e dióxido de carbono. O seu desenvolvimento ocorreu da junção de PHB e PHV. Como o PHB apresenta algumas desvantagens no que respeita à fragilidade (cristalinidade) e ao curto intervalo de processabilidade, foi lhe adicionado outro polímero do mesmo grupo, o PHV. Esta modificação permite que o ponto de fusão passe de 180 °C para 75 °C, adicionando aproximadamente 40 mol% 3HV (Mohanty *et al.*, 2000).

Uma das principais vantagens dos PHAs é a variedade de matérias-primas que podem ser utilizadas para a sua obtenção. Estes podem ser obtidos a partir de fontes renováveis (açúcares, amido, celulose, triglicerídeos), subprodutos (melaço, proteína do leite, glicerol), químicos (acido propiónico, ácido 4-hidroxi-butirico), dióxido de carbono e fontes fósseis (metano, óleo mineral, lignite, antracite) (Reddy *et al.*, 2003). Outras vantagens e propriedades mencionadas são a biodegradabilidade, biocompatibilidade, a grande variedade de monómeros, não-toxicidade, elevado grau de polimerização e cristalinidade, hidrofobicidade e permitir a barreira a gases. Estas propriedades fazem com que estes polímeros sejam semelhantes ao polipropileno e um possível concorrente (Reddy *et al.*, 2003; Tan *et al.*, 2017). Porém, atualmente estes biopoliésteres apenas possuem uma quota inferior a 4% no sector dos bioplásticos (European Bioplastics, 2022a).

Os PHAs são aplicados particularmente em processos de extrusão para aplicações médicas, como plástico rígido ou flexível (Garrison *et al.*, 2016). Outras aplicações previstas são: embalagens, revestimentos para papel, filme para agricultura, TNTs, materiais descartáveis (laminas, utensílios, fraldas, produtos de higiene, frascos de cosméticos), aditivos de desempenho, medicamentos e outros químicos, aditivos para alimento animal e biocombustíveis (Garrison *et al.*, 2016; Reddy *et al.*, 2003; Tan *et al.*, 2017).

A sua biodegradação depende de vários fatores como a atividade microbiana, a área superficial exposta, a humidade, a temperatura, o pH, o peso molecular, a composição de monómeros e a cristalinidade. O tempo estimado para a degradação de 85% dos PHAs existentes é de 7 semanas. Estes polímeros degradam-se em ambiente aquáticos (marinho e água doce) e são compostáveis (doméstica e industrial) (Garrison *et al.*, 2016; Koller & Mukherjee, 2023; Reddy *et al.*, 2003). Por exemplo, o Nodax® é um TNT que contém PHAs e dessa forma pode ser descartado nos efluentes domésticos (Santos *et al.*, 2021)

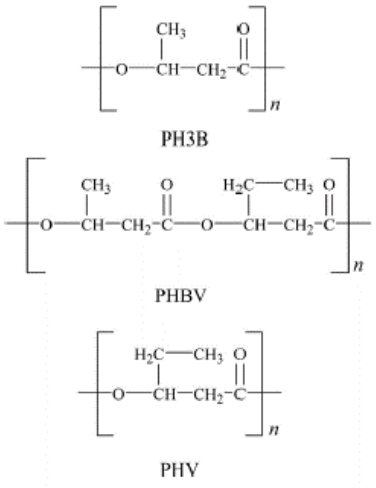

Figura 2.10 - Estrutura molecular do PH3B, PHBV e PHV (McKeen, 2017).

2.6.6 PBSA

O poli(butileno succinato-co-adipato) (PBSA) é um copoliéster alifático obtido por policondensação de 1,4-butanodiol, ácido succínico e ácido adípico (figura 2.11). Embora este polímero seja normalmente sintetizado a partir de combustíveis fósseis, também é possível obter os seus monómeros a partir de matérias-primas de base biológica (Niaounakis, 2015; Ratto *et al.*, 1999). Para a produção de ácido succínico têm vindo a ser desenvolvidos processos por fermentação de açúcares a partir de lenhocelulose. O butanodiol pode ser obtido por *hydrocracking* de amido ou açúcares, processo catalítico no qual moléculas de maior peso molecular sofrem quebra e são convertidas em compostos mais simples (Rosenboom *et al.*, 2022).

Dos polibutilenos succinatos, o PBSA possui menor cristalinidade, sendo por essa razão mais adequado para aplicações em filme (Niaounakis, 2015). Este polímero possui menor resistência à tração e apresenta maior alongamento, devido ao número de unidades de adipato (Vroman & Tighzert, 2009). Os custos de produção de PBSA são relativamente baixos e este polímero possui propriedades semelhantes às das poliolefinas (Ray *et al.*, 2007).

Os copolímeros de PBSA são termoplásticos cristalinos com uma temperatura de transição vítrea entre -45 e -10 °C e um ponto de fusão entre 90 e 120 °C. Este bioplástico possui excelente processabilidade e densidade de aproximadamente 1,23 g/cm^3 (Mohanty *et al.*, 2000). Outras propriedades interessantes exibidas por este poliéster são a resistência mecânica e térmica, ser semicristalino, natureza hidrofóbica e biodegradabilidade (Coiai *et al.*, 2021; C.-S. Wu, 2011).

Toda a gama de PBSA é biodegradável por várias enzimas produzidas por diversas espécies de microrganismos, apresentando melhores resultados os polímeros com conteúdo equimolar das unidades butileno adipato (BA) e butileno succinato (BS). Estes polímeros possuem menor cristalinidade (Coiai *et al.*, 2021). Isto sugere que, no caso dos copolímeros PBSA, a cristalinidade é o principal fator que determina a taxa de degradação enzimática. Este polímero possui elevado desempenho em termos de biodegradabilidade em vários ambientes (Salomez *et al.*, 2019)

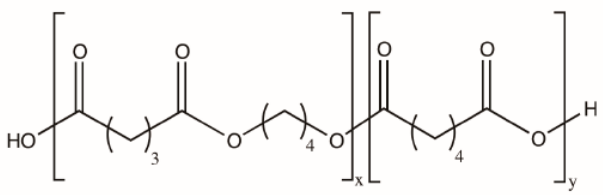

Figura 2.11 - Estrutura molecular do PBSA (Garrison *et al.*, 2016).

2.7 Abordagem base biológica vs abordagem biodegradável

Os bioplásticos de base biológica são importantes na resposta à elevada procura por polímeros termoplásticos. Estes polímeros provenientes de *stocks* renováveis reduzem a pressão sobre recursos fósseis. Simultaneamente, a diminuição da utilização de petroquímicos permite reduzir os gases com efeitos de estufa e a produção de resíduos. Os plásticos produzidos por fontes petrolíferas não podem ser todos reciclados e ficam acumulados durante um longo período no ambiente, provocando um conjunto de problemas a nível de persistência de resíduos. Além disso, as plantações que servem de fonte para obtenção de matérias-primas na produção bioplásticos promovem o sequestro de carbono.

Desde 1980, a indústria de polímeros de base biológica tem vindo a desenvolver-se. Esta indústria tem crescido, tornando-se cada vez mais atrativa para a indústria dos plásticos. Todavia, continua a ser necessário o desenvolvimento do conhecimento das propriedades e dos métodos de produção destes polímeros para a sua expansão (Kijchavengkul & Auras, 2008; Rosenboom *et al.*, 2022; Siracusa & Blanco, 2020). Por essa razão, estes biopolímeros ainda são muitas vezes misturados com polímeros de origem fóssil para obtenção das propriedades pretendidas (Bhat & Parikh, 2010; Kijchavengkul & Auras, 2008). Alguns polímeros contraíram este facto e já estão bastante desenvolvidos, podendo ser aplicados a 100% em diversos materiais, como é o caso do PLA (Castro-Aguirre *et al.*, 2016).

Por sua vez, os polímeros biodegradáveis permitem combater talvez a maior questão dos plásticos, a produção de resíduos. A acumulação de plásticos no meio ambiente tem conduzido a diversos problemas ecológicos, ameaçando a qualidade dos solos, dos sistemas aquáticos e a biodiversidade. A maior parte destes problemas devem-se à persistência do plástico sob a forma de micro e nano-plástico (Koller & Mukherjee, 2023). A produção de polímeros com capacidade de biodegradação permite que o problema da acumulação de resíduos e as consequências provocadas por esta acumulação sejam reduzidos. No entanto, a biodegradação destes materiais está dependente de vários fatores abióticos como a temperatura, a humidade, o pH e a disponibilidade de oxigénio (Chandra, 1998). A degradação dos plásticos depende também de muitos fatores associados ao polímero, incluindo as suas propriedades, a sua estrutura química, a massa molar, a temperatura de transição vítrea, o ponto de fusão, a polidispersão, a cristalinidade e a sua superfície (Madej-Kiełbik *et al.*, 2022).

3. Aspetos técnicos da produção de um laminado

Na produção de um laminado, diversos aspetos técnicos devem ser considerados para o desenvolvimento de um novo produto. Aqui são mencionados alguns dos principais fatores relevantes para o processo, nas etapas de extrusão, arrefecimento, termolaminação e ativação do TNT.

Durante a extrusão, o tipo de polímeros utilizados assim como as características técnicas e operacionais da extrusora têm um papel fundamental no processo. Relativamente ao material processado, a humidade, a viscosidade e a composição química são fatores fundamentais. Na parte operacional, a taxa de compressão e a configuração do parafuso, a sua velocidade de rotação, a temperatura e a pressão aplicada no cilindro são também fatores condicionantes (Zuilichem *et al.*, 2011).

Um fator importante no processamento de biopolímeros é o controlo da humidade, dado que valores de humidade elevada durante o processo de extrusão, aumentam a fluidez do material fundido, devido à cisão das cadeias (Reichert *et al.*, 2020). A humidade excessiva também resulta em porosidade do filme, formando furos no material. Outros motivos para a porosidade são a utilização de componentes altamente voláteis e presença de ar (Fancy *et al.*, 2013).

Entre a etapa de extrusão e arrefecimento nos rolos podem ocorrer defeitos na espessura e largura do filme, devido ao estrangulamento acentuado do filme ou a uma instabilidade de estiragem (diferenças de velocidade entre os rolos de arrefecimento e a velocidade de extrusão) (Zuilichem *et al.*, 2011).

Ainda na fase de extrusão, alguns dos defeitos comuns são partículas, pontos de gel, buracos, estrias, bolhas de ar e defeitos de espessura. Os aparelhos de deteção de defeitos e medição de espessura ajudam a controlar a qualidade do produto. Alguns ajustes nos parâmetros de processamento e na composição da mistura permitem obter um filme livre ou quase livre de defeitos (Johnson, 2009).

Como já foi referido anteriormente neste trabalho, existem diferentes técnicas de laminação das camadas. Esta etapa é crucial para que a adesão entre camadas ocorra. No caso da termolaminação, este método mecânico é ativado pela temperatura e pressão. O calor permite que o ligante se torne termoplástico, enquanto a pressão promove o contacto entre camadas. Para isso, são aplicadas calandras metálicas aquecidas com relevo, que formam pontos de contacto (Roy *et al.*, 2018) . Um fator importante nesta etapa é a adesão entre camadas. A adesão e a força interfacial afetam diretamente o desempenho e as propriedades dos compósitos, incluindo a resistência ao rasgo, a resistência à flexão e a resistência à delaminação. A adesão é a atração entre dois materiais em contacto e pode ser descrita em termos de energia interfacial. Pelo que o trabalho de adesão W_a, ou seja, a energia necessária para separar duas camadas em contacto, é definido como:

$$W_a = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12} \tag{3.1}$$

Onde γ_1 e γ_2 são a tensão superficial em cada fase por unidade de área e γ_{12} é a tensão interfacial entre a fase 1 e 2. A baixa energia interfacial resultante da afinidade molecular de dois compostos em contacto leva a um elevado trabalho de adesão. As características estruturais e propriedades dos TNTs têm impacto na processabilidade e desempenho dos compósitos finais. Estas podem afetar as condições ótimas de processabilidade da laminação e afetar a força de adesão entre camadas (Shim, 2013).

Antes de estar concluído, o laminado passa por um processo de ativação do TNT. Este processo permite esticar o material de forma que algumas fibras se quebrem conferindo mais estiramento ao laminado, uma vez que o TNT passa a oferecer menor resistência. Existem vários métodos de ativação, um deles é através de rolos formados por vários discos. Os discos vão permitir esticar o material alternadamente pela parte superior e inferior do laminado (Hornfeck, 2013).

4. Metodologia

Neste capítulo é descrita a metodologia adotada para o desenvolvimento deste trabalho. Para um período de aproximadamente seis meses e meio estabeleceu-se um prazo a adotar para cada etapa do projeto, resultando no cronograma que pode ser observado na figura 4.1.

A primeira etapa correspondeu à pesquisa bibliográfica das possíveis matérias-primas a aplicar, investigando soluções alternativas para o filme (de preferência conferindo alguma elasticidade), como para o TNT. No anexo A, encontra-se a lista de matérias-primas com potencial de aplicação neste projeto. Em seguida, procedeu-se ao contacto com os fornecedores de matérias-primas, nesta fase, obteve-se informação dos materiais mais desenvolvidos e já aplicados na indústria. Após vários contatos, selecionaram-se os biopolímeros e TNTs a utilizar na elaboração do laminado sustentável. No anexo B estão listados os fornecedores contactados durante esta fase. Antes da produção, algumas amostras de matérias-primas foram testadas de forma a escolher as mais adequadas. Por fim, iniciou-se o processo produtivo do laminado e testagem à sua *performance*.

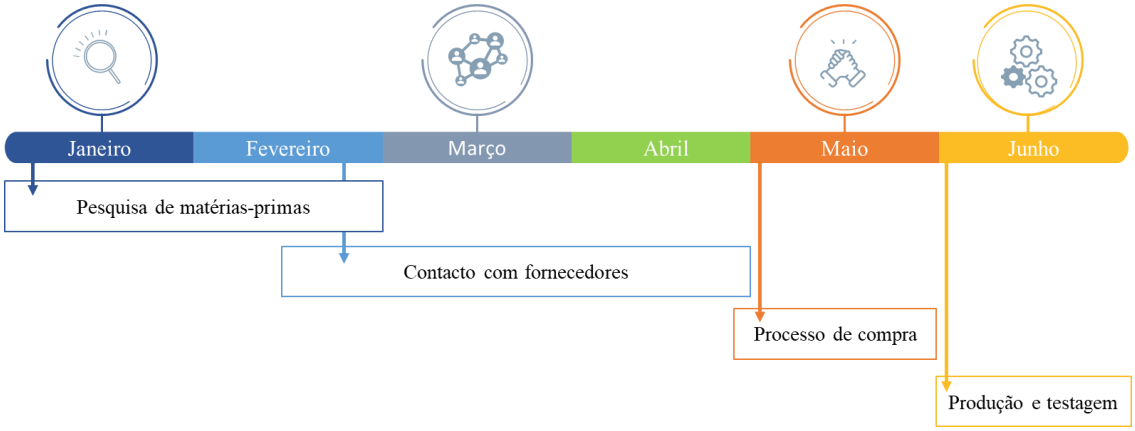

Figura 4.1 – Cronograma para os tempos do projeto.

4.1 Identificação de possíveis bioplásticos a aplicar e contacto com fornecedores

Após se proceder ao levantamento das matérias-primas com potencial, efetuou-se a pesquisa e contacto com os vários fornecedores na área dos filmes plásticos e dos tecidos não-tecidos. O foco de interesse foi, sobretudo, fornecedores europeus. O processo de comunicação com os vários fornecedores e tomada de decisão está representado na figura 4.2.

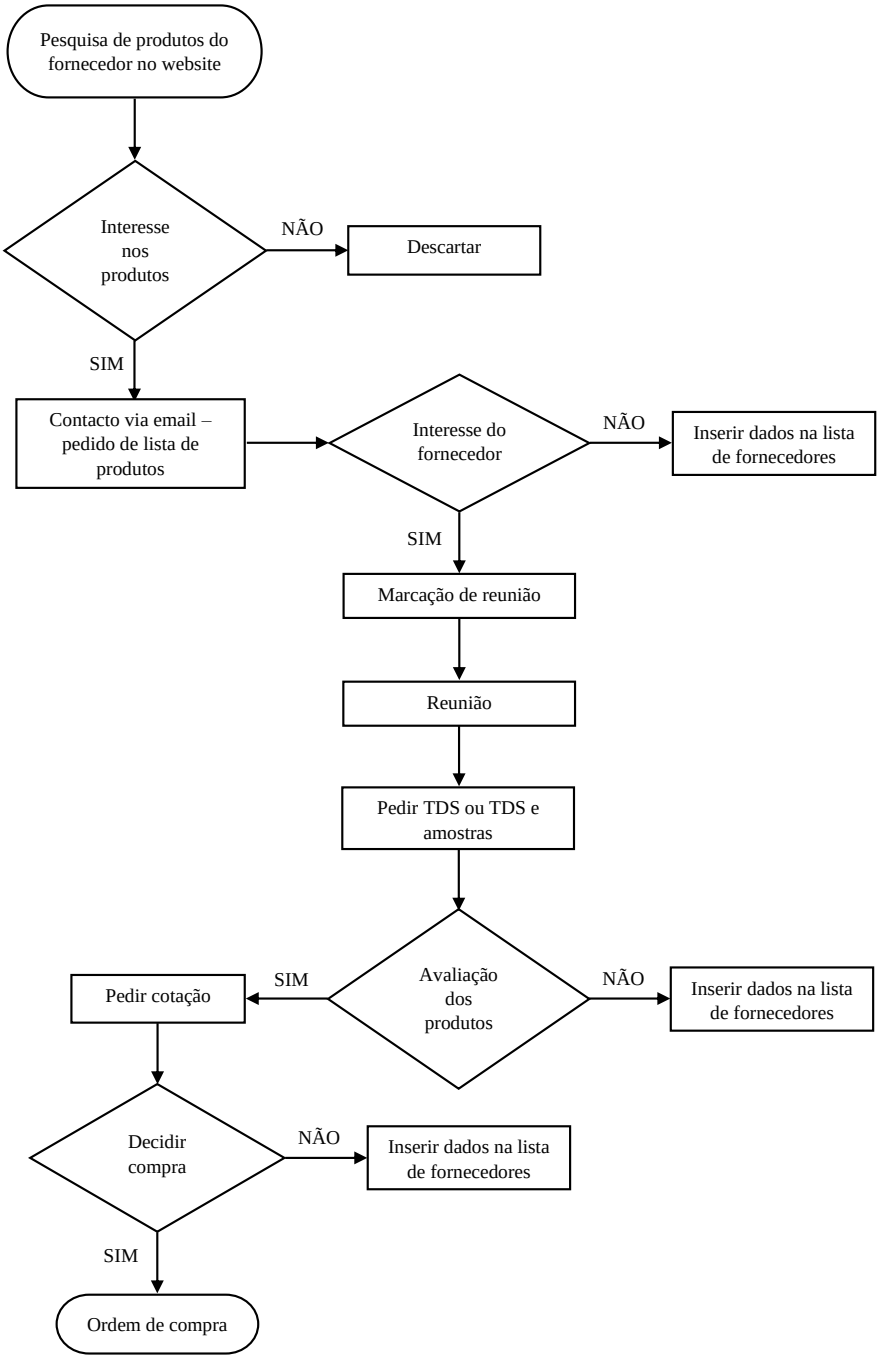

Figura 4.2 - Fluxograma do processo de comunicação com o fornecedor de matérias-primas para o laminado.

4.2 Comparação das amostras de filme

Durante a etapa de contacto com os fornecedores algumas amostras de polímeros ou filme foram disponibilizadas. As amostras de biopolímeros testadas foram: o Bio-Flex FX1130 da Fkur, o Septon Bio-hybrid da Kuraray e o PBE 006 da Natureplast. A composição principal destes graus de polímeros está descrita na tabela 4.1. Estas foram comparadas com o filme habitualmente produzido pela empresa Elastictek, apelidado de filme *standard*, cujo a composição é uma mistura de polipropileno, elastómeros termoplásticos (TPOs [PP/PE]; SEBS [Estireno-Etileno/Butileno-Estireno]) e até 30% de reciclado do laminado. O reciclado do laminado é uma recuperação de aparas e desperdícios da banda elástica produzida na empresa, que passa por um processo de extrusão e granulação para voltar a ser introduzido em linha.

Tabela 4.1 - Composição principal dos polímeros utilizados para comparação de *performance*.

Nome comercial	Composição principal
Bio-Flex FX1130	Mistura de PLA e copoliésteres
Septon Bio-hybrid	Mistura de poli(β-farnesene), poliestireno e bio-PP
PBE 006	PBAT
Filme standard	PP, TPEs e até 30% de reciclado do laminado

As amostras foram submetidas ao ensaio de tração uniaxial para avaliação das suas propriedades mecânicas. A testagem foi realizada no equipamento Máquina Universal Shimadzu, AGS-X STD, com tratamento de dados no *software* Trapezium X. Realizou-se o teste de tensão na rotura segundo a norma ASTM D 882, utilizando 4 bandas de filme, cada banda possuía uma largura de 25 mm e um comprimento de 180 mm. A distância entre as garras foi de 50 mm e a velocidade de teste de 508 mm/min.

O comportamento reológico dos polímeros fornecidos foi caracterizado com base na medição do índice de fluidez (*Melt Flow Index*, MFI). Este parâmetro foi obtido no equipamento Melt Indexer Gottfert Mi 2.3, seguindo a norma ASTM D 1238-13 à temperatura de 190 °C e à carga de 2,16 kg. Na determinação do MFI dos polímeros foi determinada a densidade e, posteriormente, medido o índice de fluidez no equipamento. A densidade obteve-se segundo a norma ASTM D 792.

4.3 Comparação das amostras de TNT

De forma a comparar as amostras de TNTs de base biológica com o TNT de polipropileno habitualmente utilizado pela empresa, testou-se a tração uniaxial e a gramagem. Efetuou-se a testagem de quatro tipos de TNTs biodegradáveis e de base biológica: 100% viscose da Orsa; 100% Liocel hidrofóbico P (*plain*, liso ou simples) e 100% Liocel hidrofóbico A (*apertured*, aberto) da Deatexgroup; e 100% PLA da Ahlstrom.

Para o ensaio de tração uniaxial, as amostras foram testadas no equipamento Máquina Universal Shimadzu, AGS-X STD 1 kN, com tratamento dos dados no *software* Trapezium X. O ensaio de tração para determinação da tensão e alongamento máximos baseou-se no procedimento Edana NWSP 110.4.

Para o teste cortou-se 5 amostras com dimensões de 50 mm de largura e 280 mm de comprimento, a distância entre garras de 200 mm e a velocidade de 100 mm/min. O teste foi realizado nos dois sentidos do não-tecido, CD (direção transversal) e MD (direção da máquina).

A gramagem, expressa em $g.m^{-2}$, obteve-se pesando uma amostra de área conhecida. Para isso, cortou-se as amostras de tecido não-tecido, resultando em áreas de 0,034 e 0,05 m^2, em seguida, pesou-se as amostras numa balança analítica e calculou-se a gramagem.

4.4 Preparação e produção do compósito laminado

Para a produção do laminado sustentável e biodegradável foram selecionados 2 biopolímeros para o filme e um TNT de biofibras. Os grânulos de mistura de PLA e copoliésteres sob o nome Bio-flex Fx1130 foram fornecidos pela Fkur e os grânulos de PBAT sob o nome PBE 006 foram fornecidos pela Natureplast. O TNT 100% Liocel hidrofóbico *plain* foi fornecido pela Deatexgroup. As propriedades das matérias-primas adquiridas encontram-se descritas na tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Propriedades dos materiais adquiridos (dados dos fornecedores).

Polímeros do filme						
Material	**Densidade (g/cm^3)**	**MFI (g/10 min)** (a) [210 °C; 2,16 kg] (b) [190 °C; 2,16 kg]	**T_m (°C)**	**Tensão no ponto de rotura (MPa)**	**Alongamento no ponto de rotura (%)**	**Módulo Young (MPa)**
PBAT	1,26	4 – 6 (b)	110 – 115	> 17	> 590	85
Bio-Flex	1,39	2 – 55 (b)	> 155	21	510	200
TNT						
Material	**Gramagem (g/cm^2)**	**Espessura (mm)**	**Tensão no ponto de rotura (N/m)**		**Alongamento no ponto de rotura (%)**	
Liocel P	27	0,33	80		100	

Neste trabalho foram testadas duas formulações de laminado e fez-se variar as condições de operação:

- 1ª formulação: filme composto por PBAT e o TNT de Liocel;
- 2ª formulação: filme composto por Bio-Flex e o TNT de Liocel.

Em ambos os testes, na produção de filme adicionou-se à mistura antioxidante (Masterbatch AOX ADT AOX L075 + MB PPA ADT AP L068) e um pigmento branco (Masterbatch branco IsoWhite L-075).

O processo de produção foi realizado em linha de produção (descrito no ponto 1.3.1). As condições de extrusão foram muito semelhantes em todos os testes, fazendo-se pequenos ajustes para estabilização do filme. As temperaturas entre patamares das extrusoras foram de 165-175 °C (tabela 4.3). A temperatura do *feedblock* e da fieira foi de 196 °C. A capacidade de produção entre 212 e 224

kg/h, a velocidade do processo de 40 m/min e a espessura do filme de 50 µm. Os rolos de arrefecimento foram mantidos entre 16 e 20 °C.

Tabela 4.3 - Temperaturas dos patamares das 3 extrusoras.

Extrusora	Patamar								
	1	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**
A	165	165	168	168	170	170	175	175	--
B	165	165	168	168	168	170	170	175	175
C	165	165	168	168	168	170	170	175	175

No processo de termolaminação, fez-se variar as condições de temperatura, entre os 130 - 160 °C e a pressão foi mantida nos 83 bar. A ativação do TNT variou entre -3 e -3.5 mm. Todas as condições do processo produtivo do laminado foram determinadas com base no know-how da empresa, nas folhas de informação técnica das matérias-primas e na literatura disponível (tabela 4.4).

Tabela 4.4 – Combinações de formulações e condições de produção para a produção de 5 laminados finais.

Designação	Composição do laminado	Condições de termolaminação
BF-L 160	BioFlex - Liocel	160 °C; 83 bar
BF-L 140	BioFlex - Liocel	140 °C; 83 bar
PB-L 140	PBAT - Liocel	140 °C; 83 bar
PB-L 135	PBAT - Liocel	135 °C; 83 bar
PB-L 130	PBAT - Liocel	130 °C; 83 bar

4.5 Caracterização do laminado e análise ao seu desempenho

Posteriormente à produção dos laminados, procedeu-se à avaliação da sua composição e gramagem, bem como à determinação das suas propriedades mecânicas. Para a caracterização das propriedades físico-químicas, efetuou-se a análise espectroscopia de infravermelhos com transformação Fourier (FTIR) e microscopia eletrónica de varrimento (SEM) às matérias-primas adquiridas e ao produto final. Realizou-se também os ensaios ao comportamento, através do teste de tração, histerese e *peel*.

4.5.1 Análise espectroscopia de infravermelhos com transformação Fourier (FTIR)

A caracterização da estrutura química dos polímeros e TNT adquiridos para este trabalho e a identificação de possíveis rearranjos moleculares após a produção do laminado final obteve-se pela análise FITR aos componentes. As amostras de matérias-primas e laminado final foram testadas num espectrómetro Bruker, Aplha II numa gama de varrimento entre 4000 e 400 cm^{-1}.

4.5.2 Microscopia eletrónica de varrimento (SEM)

A analise da morfologia superficial dos laminados finais e das suas matérias-primas realizou-se por microscopia eletrónica de varrimento (Scanning Electron Microscopy, SEM). A superfície das amostras foi observada num equipamento Hitachi, SU-70 e EDS num equipamento Bruker, Quantax 400, com tratamento dos dados no *software* Spirit. A medição do diâmetro das fibras foi efetuada no programa Image J, medindo-se 100 fibras de forma aleatória.

4.5.3 Medição de gramagem e espessura

A medição da gramagem do laminado foi realizada pelo mesmo procedimento descrito para a comparação das amostras de TNT facultadas durante o contacto com os fornecedores (descrito no ponto 4.3).

4.5.4 Ensaio de tração e histerese

O ensaio de tração foi realizado pelo mesmo procedimento descrito para a comparação das amostras de TNT (descrito no ponto 4.3).

O ensaio de histerese foi realizado no equipamento SHIMADZU, AGS-X STD 1 kN, com o *software* Trapezium X. Para a realização do teste foram cortadas 5 amostras com as dimensões de 50 mm de largura e 280 mm de comprimento, a distância entre garras de 50 mm e a velocidade de 300 mm/min. O teste foi realizado nos dois sentidos do filme, CD e MD.

4.5.5 Módulo de elasticidade

O módulo de elasticidade, ou módulo de *Young* (Y ou E), é uma grandeza proporcional à rigidez do material quando este é submetido a tração ou compressão (figura 4.3). Expressa a dificuldade oferecida às deformações elásticas. Este parâmetro é calculado através da razão entre a variação de tensão e a correspondente variação de deformação (tangente do ângulo alfa formado entre a porção linear da curva e o eixo da deformação), que consiste na relação apresentada na equação 4.1 (Davarpanah *et al.*, 2020; Vaidya & Pathak, 2019).

$$E = \frac{\Delta\sigma}{\Delta\varepsilon} = \tan(\alpha) \tag{4.1}$$

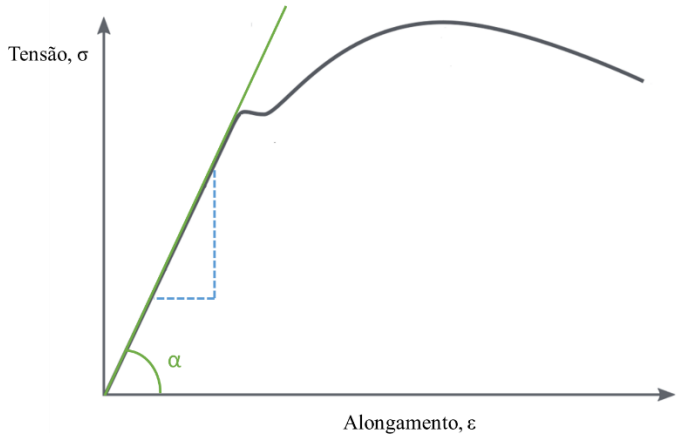

Figura 4.3 – Representação gráfica da curva tensão-alongamento. Adaptado de Davarpanah *et al.* (2020).

4.5.6 Teste *peel*

Este ensaio mecânico serve para testar as forças de adesão entre o TNT e o filme, ligados por termolaminação, através da aplicação de uma força. As amostras de laminado foram testadas de acordo com o método Edana NWSP 401.0 e no equipamento Máquina Universal Shimadzu, AGS-X STD 1 kN, com tratamento dos dados no *software* Trapezium X. Para o teste cortou-se 5 amostras para cada laminado produzido. As dimensões das amostras foram de 25 mm de largura, a distância entre garras de 50 mm e a velocidade de 300 mm/min. O teste foi realizado nos dois sentidos do filme CD e MD e com delaminação manual inicial.

4.6 Análise estatística

A análise estatística dos dados foi efetuada em Microsoft Excel, utilizando um nível de significância de 5% para todas as comparações. A homogeneidade das variâncias foi verificada através do teste de Levene e realizada uma análise de variância (ANOVA). As diferenças das médias entre grupos foram verificas através do teste de Tukey. A relação entre a temperatura de termolaminação e o desempenho mecânico dos laminados produzidos foi estimada por regressão linear múltipla um nível de significância de 5%.

5. Resultados e discussão

5.1 Opções biodegradáveis para o filme

Os resultados obtidos dos ensaios de tração para as diferentes amostras de filmes para a banda são apresentados na figura 5.1. Observaram-se diferenças significativas entre o filme *standard* e as restantes amostras ($p<0.05$). O filme Septon Bio-Hybrid apresentou o valor de alongamento na rotura mais próximo ao obtido para o filme *standard*, no entanto, o seu valor médio de tensão máxima registado ficou notavelmente abaixo ao pretendido, registando apenas 4,9 ± 1,8 MPa comparativamente aos 17,8 ± 0,7 MPa do filme *standard* (figura 5.1). Em contraste, o Bio-Flex 1130 e o PBE 006, revelaram valores de alongamento aproximadamente 50% inferiores ao da amostra *standard*. Estes resultados sugerem uma limitação na capacidade desses materiais suportarem alongamentos extensos antes de atingirem o seu ponto de rotura. Contudo, apresentaram valores mais elevados de tensão relativamente à amostra Septon Bio-Hybrid. Não se registaram diferenças significativas para a média de tensão e alongamento destes dois laminados ($p<0,05$).

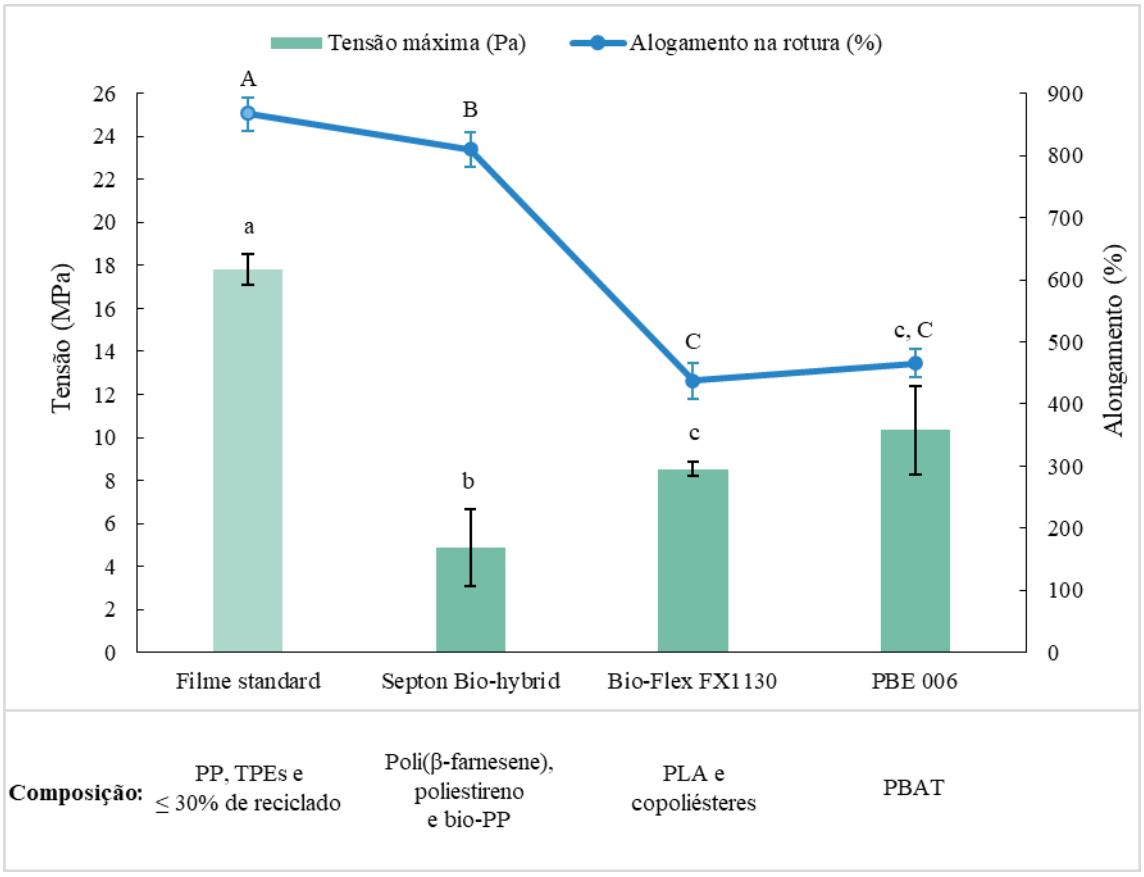

Figura 5.1 – Valores médios de tensão máxima e alongamento na rotura obtidos no ensaio de tração uniaxial para os filmes estudados. As letras (minúsculas para tensão e maiúsculas para alongamento) representam diferenças significativas ($p<0,05$) entre médias. Variáveis com a mesma letra, a diferença entre as médias não é estatisticamente significativa.

Referir que neste trabalho não foi estabelecido um intervalo de valores a ser alcançado pelos polímeros para as propriedades mecânicas. Os critérios para a seleção da composição do filme e TNT visavam aproximá-lo dos valores do filme e TNT *standard.* Porém, sem a expectativa que os materiais bioplásticos atingissem valores idênticos ao dos termoplásticos e elastómeros.

A partir dos resultados obtidos e dos valores disponibilizados pelos fornecedores nas fichas técnicas selecionaram-se o Bio-Flex (mistura de PLA e copoliéster) e o PBE (PBAT) como polímeros para produção do filme. Esta decisão foi também apoiada nas características referidas em estudos anteriores. A escolha do Bio-Flex (composto por PLA) foi fundamentada pela boa processabilidade deste biopolímero, pela sua versatilidade e pela possibilidade de aumentar a compatibilidade entre camadas se o TNT for de PLA (Castro-Aguirre *et al.*, 2016; McKeen, 2017; Santos *et al.*, 2021). No caso do PBAT por ser ideal para extrusão, por promover a elasticidade do material e ser um candidato ideal para a mistura com PLA (Costa, 2019; Scaffaro *et al.*, 2019). Além disso, esta decisão teve por base a disponibilidade destes polímeros e o seu custo no mercado.

Antes da produção foram obtidos os valores de índice de fluidez, MFI, para caracterização do comportamento do material fundido durante a extrusão. Este parâmetro permite determinar a capacidade de um polímero de fluir, sob a aplicação de uma carga padrão e a uma temperatura específica (van Krevelen & Te Nijenhuis, 2009). Quanto maior o valor de MFI, menor a viscosidade do polímero. O Bio-Flex e o PBE apresentaram um MFI de 3,5 ± 0,003 g/10 min e 3,3 ± 0,2 g/10 min, respetivamente. As densidades foram de 1,29 g/cm^3 e 1,08 g/cm^3, respetivamente. Os dois materiais atingiram valores de MFI similares e próximos aos descritos pelos fornecedores, sugerindo que ambos os polímeros têm uma boa capacidade de processamento (Nakayama *et al.*, 2018; Spear *et al.*, 2015).

5.2 Opções biodegradáveis para o TNT

A comparação entre as amostras de TNT e o *standard* relativamente ao ensaio de tração na direção transversal (CD) e à gramagem pode ser observada na figura 5.2. Para a produção de banda elástica os resultados em CD são os mais relevantes, pois será sobretudo nesta direção que se espera o estiramento e resistência do material. Em função disso, os resultados do teste de tração em MD encontram-se no anexo C para visualização, não sendo discutidos neste trabalho.

Os valores médios de tensão máxima e alongamento máximo foram afetados significativamente, pelo tipo de amostras de TNT ($p<0,05$). As amostras de Liocel apresentaram valores mais próximos ao do TNT habitualmente produzido, cujo valor de tensão é 0,96 ± 0,2 MPa e o alongamento de 224 ± 13%. O Liocel P (malha simples) foi o TNT com resultados mais próximos ao *standard*, tendo-se obtido 0,43 ± 0,05 MPa de tensão e 150 ± 10% de alongamento. Porém, o Liocel A (malha aberta) exibiu valores médios de tensão máxima bastante inferiores ao TNT *standard*, apenas 0,27 ± 0,02 MPa, provavelmente devido à elevada porosidade do material. Para as amostras de viscose e PLA obtiveram-se valores de alongamento significativamente inferiores ao TNT *standard* ($p<0,05$), 48,3 ± 3,0% e 20,2 ± 0,6%, respetivamente. Os valores reduzidos de alongamento para estes dois materiais, viscose e PLA, resultaram na exclusão destes materiais para a produção do laminado, dado que as suas propriedades não são as mais indicadas para o objetivo em questão. Contudo, não se traduz na eliminação por completo destas fibras como uma alternativa para o TNT da banda elástica das fraldas. Ambas as fibras possuem boas propriedades, como mencionado na revisão da literatura neste estudo, e a modificação do método de produção do TNT pode resultar em propriedades mais próximas às ambicionadas. Relativamente à gramagem, todas as amostras exceto o TNT de viscose apresentarem valores semelhantes, entre os 20 e os 30 g/m^2.

Optou-se pela aplicação do TNT de Liocel P para produção do laminado sustentável, uma vez que suas propriedades se aproximaram mais do pretendido. Esta decisão também foi assente nos mesmos fundamentos aplicados ao filme, custo e disponibilidade. Ainda, a sua escolha recai no facto de já existirem artigos de higiene produzidos a partir de fibras de Liocel (Santos *et al.*, 2021).

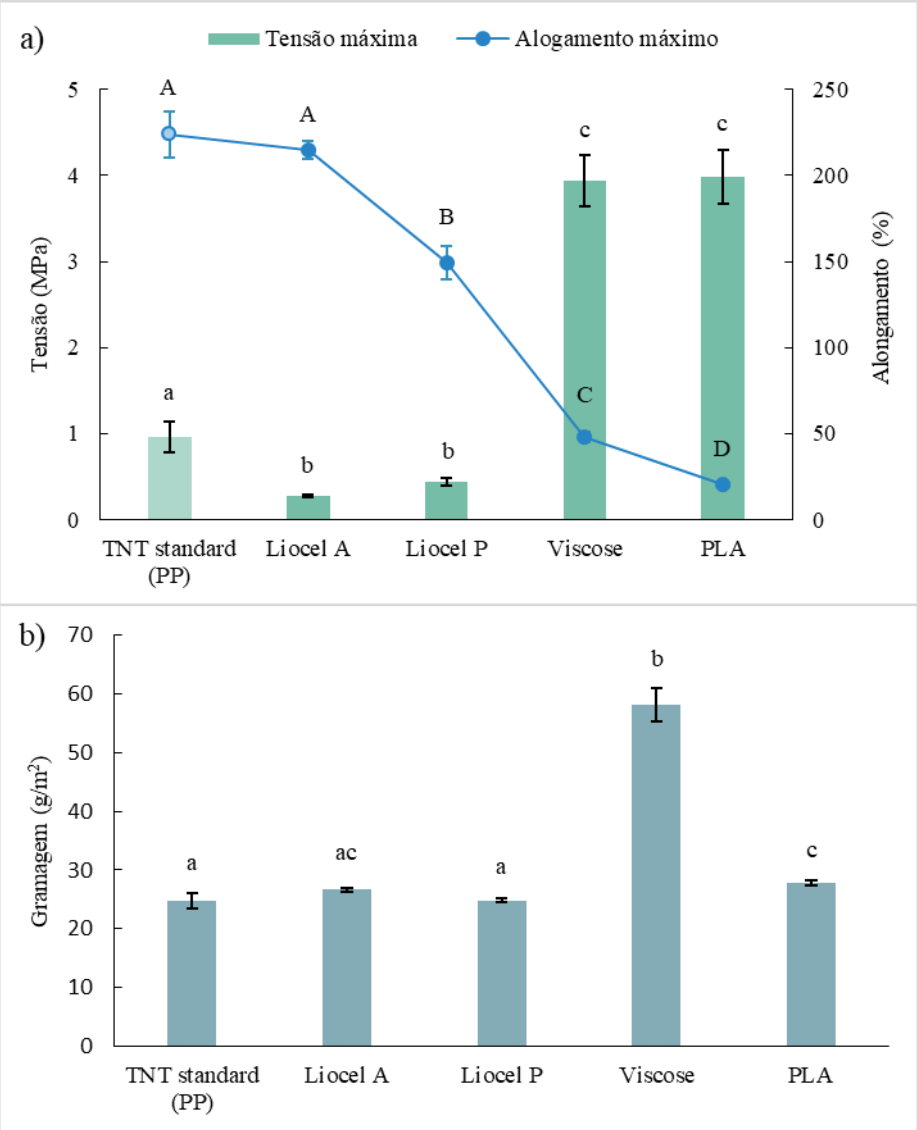

Figura 5.2 - Valores médios de tensão máxima e alongamento para cinco amostras de TNT submetidas ao ensaio de tração uniaxial na direção transversal (a) e gramagem (b). As letras (minúsculas para tensão e gramagem e maiúsculas para alongamento) representam diferenças significativas ($p<0,05$) entre médias. Para as variáveis com a mesma letra, a diferença entre as médias não é estatisticamente significativa.

5.3 Caracterização do laminado produzido

Os biopolímeros PBAT e Bio-Flex (mistura de PLA com copoliésteres) exibiram compatibilidade com o Liocel. Esta compatibilidade entre o PLA e o Liocel já havia sido demonstrada em estudos anteriores (Graupner & Müssig, 2017; Ramamoorthy *et al.*, 2015), não tendo sido encontradas referências em estudos anteriores para mistura PBAT e Liocel.

A tabela 5.1 apresenta os valores médios das gramagens obtidas para os vários laminados produzidos. Para estes laminados as espessuras estimadas são de 1,00 mm para o laminado *standard* e 1,16 mm para os laminados produzidos. Estes valores foram determinados com base nas matérias-primas e parâmetros estabelecidos no processo produtivo. As gramagens apresentaram valores adequados ao produto, entre 79,2 ± 0,9 e 88,6 ± 1,6 g/m^2, uma vez que uma elevada gramagem ou espessura se refletiria num produto com menos desempenho mecânico, no que respeita ao alongamento. É importante referir que materiais biodegradáveis como estes não exibem naturalmente elevado alongamento e boa recuperação, por isso, a redução da sua espessura permite melhorar o seu desempenho (Reddy, 1989). Outro fator é a biodegradabilidade, aumentar a gramagem e espessura do material pode significar uma redução na capacidade de biodegradação do material (Gutierrez-Wing *et al.*, 2011; Meereboer *et al.*, 2020).

Tabela 5.1 - Valores médios de gramagem e desvio padrão para os laminados produzidos e para o laminado *standard*. As letras representam diferenças significativas (p<0,05) entre médias. Para as variáveis com a mesma letra, a diferença entre as médias não é estatisticamente significativa.

Produto	**Gramagem (g/m^2)**
Laminado *standard*	79,2 ± 0,9 ^{a}
BF-L 160	88,6 ± 1,6 ^{b}
BF-L 140	83,2 ± 0,8 ^{c}
PBAT-L 140	85,5 ± 3,4 ^{dc}
PBAT-L 135	88,3 ± 1,1 ^{bd}
PBAT-L 130	81,9 ± 1,4 ^{ac}

A figura 5.3 exibe os espectros FTIR dos laminados produzidos e dos seus componentes, Bio-Flex, PBAT e Liocel. A análise por FTIR permitiu confirmar as composições das matérias-primas. O Liocel apresentou picos característicos da sua composição e estrutura, correspondentes à banda larga de vibração de alongamento -OH próximo de 3321 cm^{-1}, o pico 2892 cm^{-1} devido à vibração de alongamento C-H, o pico 1653 cm^{-1} correspondente à vibração de flexão O-H, o pico 1375 cm^{-1} devido à vibração de flexão C-H e a 1020 e 895 cm^{-1} a vibração de alongamento C-O-C (Adnan & Moses, 2020; Carrillo *et al.*, 2004; Mengal *et al.*, 2016; Xiao *et al.*, 2021; Zhang *et al.*, 2021).

A formulação integral do BioFlex não é conhecida, sendo apenas documentada a presença de PLA e copoliésteres. Segundo Scaffaro *et al.* (2020) o espectro formado pelo BioFlex sugere que este possui uma mistura de PLA e PBAT, justificado pela presença de picos típicos do polímero PBAT a 2957 e 2864 cm^{-1}, correspondente a vibrações de alongamento de C-H de grupos CH_3 e os picos entre 1412 e 1378 cm^{-1} de vibrações de ligação C=C. Durante a análise do seu espectro FTIR foram observados picos característicos anteriormente descritos (Sedlarik *et al.*, 2008, 2012) (figura 5.3a).

O polímero PBAT (figura 5.3b) exibiu picos característicos a 2958 cm^{-1} devido a vibrações de alongamento de grupos metileno, o pico 1717 cm^{-1} correspondente à vibração de alongamento de C=O, os picos entre 1105 e 1113 cm^{-1} referentes à vibração de alongamento do grupo C-O-C, o pico 725 cm^{-1} relativo à vibração deflexão C-H e o pico entre 700 e 900 cm^{-1} indicando a existência de um anel de

benzeno (Costa *et al.*, 2020; Sim *et al.*, 2019; Siyamak *et al.*, 2012; Tsou *et al.*, 2022). Os espectros observados dos laminados, BF-L 160, BF-L 140, PBAT-L 140, PBAT-L 135, PBAT-L 130, exibiram padrões semelhantes a ambos os seus constituintes, sugerindo que existiu a mistura desses materiais. Os resultados parecem ainda indicar que os picos nos espectros do laminados correspondem sobretudo aos picos do Liocel, o que pode ser resultado da maior quantidade deste material no laminado.

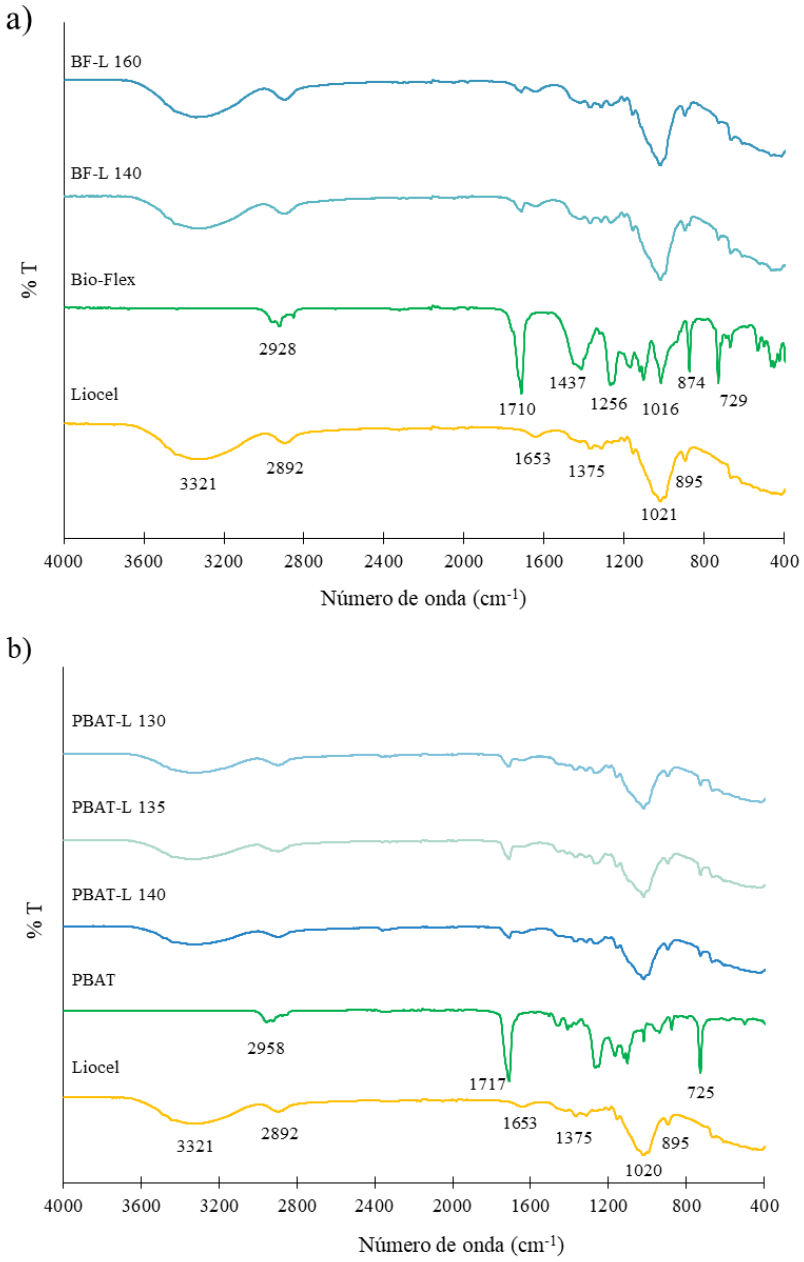

Figura 5.3 - Espectros FTIR dos laminados Liocel/Bio-Flex (a) e dos laminados produzidos Liocel/PBAT (b).

A fim de compreender melhor as características morfológicas superficiais das matérias-primas e observar a adesão entre camadas do produto final foi realizada uma análise por SEM. A figura 5.4 exibe as imagens SEM das fibras de Liocel e das fibras de PP em dois tipos de TNTs utilizados pela empresa. Observando a figura 5.4a, parece haver maior orientação por parte das fibras de Liocel,

comparativamente às fibras de PP. A maior ampliação, os dados sugerem que as fibras de Liocel possuem menor diâmetro e são mais irregulares, o que pode refletir-se em maior fragilidade do não-tecido. A medição do diâmetro das fibras permitiu corroborar a observação das imagens SEM, verificando-se que as fibras de Liocel apresentam um diâmetro significativamente inferior comparativamente às fibras de PP ($p<0,05$), tendo-se obtido um valor médio de 116,5 ± 21,9 µm para as fibras de Liocel, 171,2 ± 29,9 µm para as fibras *carded thermobonded* e de 157,8 ± 21,6 µm para as fibras *spunlace* (figura 5.4b).

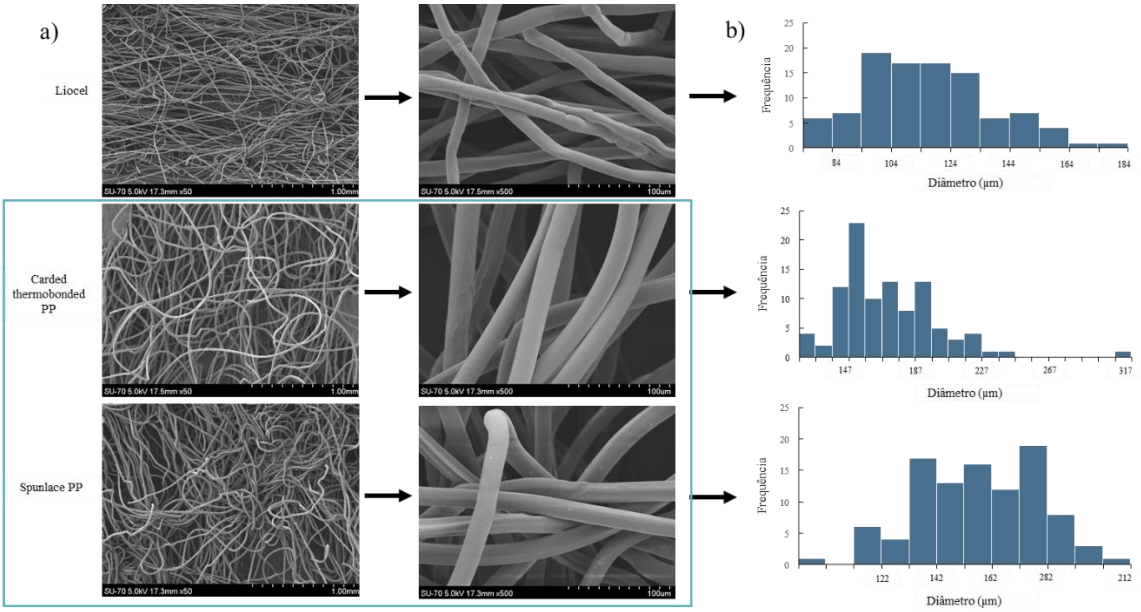

Figura 5.4 – Caracterização do TNT de Liocel comparativamente aos TNTs habitualmente utilizados pela empresa. (a) Imagens SEM para o estudo da morfologia das fibras de Liocel e das fibras dos TNTs *standards*. (b) Distribuição de frequências para o diâmetro das fibras.

A análise da superfície dos filmes parece indicar menor rugosidade no filme de PBAT (figura 5.5a). Imagens SEM da superfície de filmes de PBAT de estudos anteriores também mostraram uma superfície suave com baixa rugosidade (Venkatesan *et al.*, 2023; Wang *et al.*, 2023). No caso do Bio-Flex, maioritariamente constituído por PLA, a superfície rugosa foi também anteriormente descrita, sobretudo quando são adicionados outros compostos (Kim *et al.*, 2019; Tampau *et al.*, 2020). A rugosidade observada nos filmes, devido a pontos de gel e/ou partículas sólidas, evidencia menor qualidade na mistura de matérias-primas. Um motivo provável para a melhor mistura e aparência do filme de PBAT é a sua composição mais simples. Uma composição mais complexa, pode originar menor compatibilidade entre compostos e aumentar a tensão de cisalhamento. A rugosidade pode traduzir-se em menor qualidade do filme, aumentando as zonas com tendência a quebra e reduzindo a resistência do material. Estes defeitos podem ser melhorados, alterando as condições do processo produtivo, como por exemplo a temperatura e o tempo de extrusão e o tipo de filtros aplicados na extrusora.

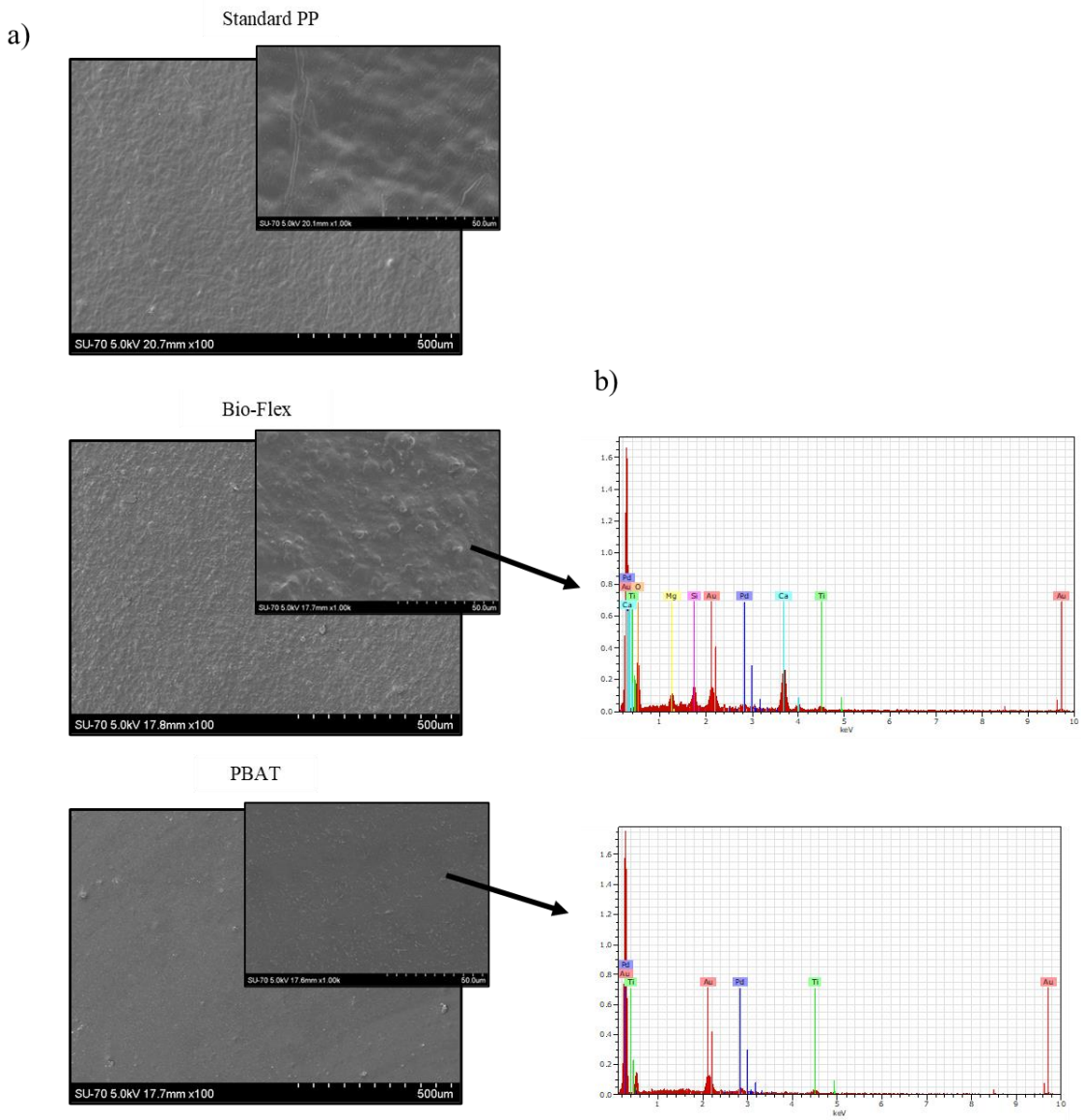

Figura 5.5 - Caracterização do filme de Bio-Flex e PBAT comparativamente ao filme habitualmente produzido pela empresa. (a) Imagens SEM para o estudo da morfologia de superfície dos dois filmes produzidos com biopolímeros e do filme *standard*. (b) EDS dos filmes produzidos com biopolímeros.

A figura 5.5b mostra os resultados do EDS realizado aos filmes produzidos. Para os ensaios foram utlizados o porta-amostras de alumínio e o filme condutor de ouro e paládio. As partículas e pontos de gel tinham na sua composição oxigénio, sílica, cálcio, magnésio e titânio. O titânio, que se verificou estar presente nos dois filmes, e o oxigénio são provenientes do aditivo para a coloração branca que é composto maioritariamente por dióxido de titânio. Possivelmente a sílica, o cálcio e o magnésio estão presentes na composição do Bio-Flex, justificado pela ausência destes elementos no EDS do filme PBAT.

A figura 5.6 apresenta as imagens SEM dos laminados biodegradáveis produzidos e do laminado *standard*. Relativamente à compatibilidade e adesão entre camadas, os resultados sugerem que a adesão foi menor para os laminados biodegradáveis em relação ao laminado *standard*. A maior ampliação, os dados parecem apontar para uma elevada aglutinação das fibras de PP no laminado *standard*.

Entre os laminados biodegradáveis produzidos, as imagens SEM parecem evidenciar maior laminação e aglutinação de fibras para o laminado BF-L 160. Teoricamente, o aumento da temperatura de termolaminação, resulta numa maior adesão entre camadas e na aglutinação das fibras, produzindo um material de menor espessura e uma textura menos macia e suave. Como expectável, a subida da temperatura no processo de termolaminação, resultou em maior adesão das fibras ao filme, formando uma malha mais densa. Porém, também parece ter ocorrido a redução da orientação das fibras e um número superior de defeitos nas fibras de Liocel. A elevada temperatura provoca a quebra de algumas ligações das fibras, tornando-as mais fracas e menos lineares, resultando assim em dobras.

O laminado BF-L 140 apresentou uma fraca laminação, como sugerido pelas imagens de SEM, onde as imagens parecem indicar um elevado número de espaços e menor aglutinação das fibras.

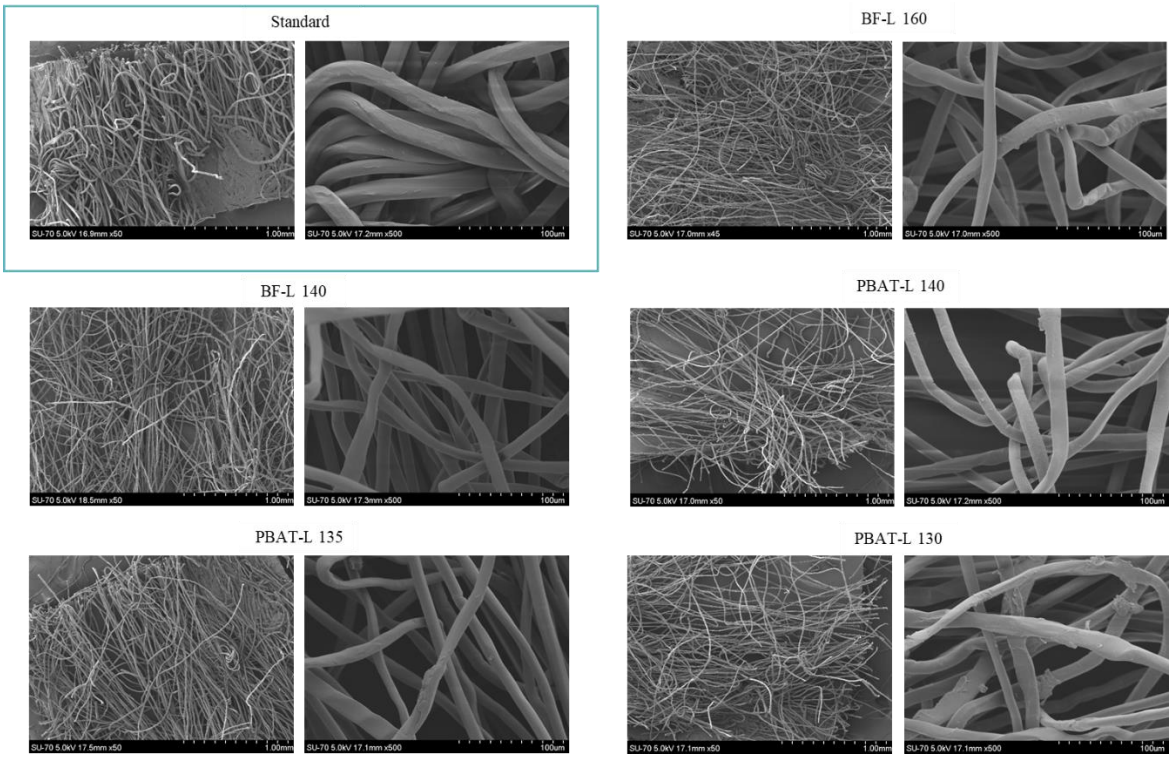

Figura 5.6 –Imagens SEM para o estudo da morfologia de superfície dos cinco laminados produzidos comparativamente ao laminado *standard*.

A adesão entre as fibras de Liocel e o filme de PBAT parece ter sido maior a menor temperatura. Comparando as imagens SEM do laminado *standard* com as do BF-L 160, os dados parecem sugerir menor adesão entre camadas por parte do laminado Liocel/PBAT, uma vez que parece observar-se um maior número de espaços e menor aglutinação das fibras. No entanto, a utilização de temperaturas inferiores para os laminados Liocel/PBAT, parece ter preservado a orientação das fibras e a sua forma linear (menos dobras). Quanto menor a temperatura de termolaminação, mais evidente foi este efeito. Estes laminados tornam-se, por isso, mais suaves, dado que as fibras se mantêm mais soltas e menos rígidas.

5.4 *Performance* do laminado

A figura 5.7 exibe o comportamento mecânico dos laminados biodegradáveis e do laminado *standard*. O laminado PBAT-L 130 obteve valores médios de tensão máxima (0,40 ± 0,02 MPa) e alongamento na rotura (120,9 ± 10,8%) mais próximos ao laminado *standard*. O seu valor médio de tensão máxima e alongamento na rotura foi significativamente diferente dos restantes laminados produzidos ($p<0,05$), exceto para o valor de alongamento na rotura do laminado BF-L 140. Referir novamente que o objetivo deste trabalho não foi conseguir um laminado com valores iguais ou mesmo semelhantes ao do laminado *standard*, contudo, este serviu como referência. A figura 5.7a demonstra que o aumento da temperatura aplicado no processo de termolaminação parece estar relacionado com a diminuição do alongamento e da tensão dos laminados. Os resultados da regressão indicam que a temperatura explica 97% da variação de alongamento na rotura ($F(2,2)= 28,04$, $p=0,03$), assim como de tensão máxima ($F(2,2)= 30,01$, $p=0,03$). Uma explicação possível para esta tendência é que o aumento da temperatura pode resultar no enfraquecimento das fibras de Liocel. Como anteriormente observado nas imagens SEM (figura 5.6), o aumento da temperatura de termolaminação parece resultar num número superior de defeitos nas fibras do laminado. De acordo com a literatura, o aquecimento das fibras de Liocel entre 130 e 160 °C provoca o seu encolhimento e enfraquecimento e acima dos 150 °C ocorre uma perda de resistência. A modificação destas fibras está relacionada com as alterações físico-químicas ocorridas na celulose com o aumento da temperatura, conduzindo à sua degradação. Esta degradação pode ser detetada pela perda de resistência da fibra, associada à diminuição da sua cristalinidade e da força das ligações de hidrogénio nas regiões cristalinas (Chavan & Patra, 2004; Dadashian *et al.*, 2005).

A partir das curvas de carga-deslocamento foi possível verificar que os laminados de Liocel/PBAT apresentaram um maior deslocamento e força suportada, tendo o laminado Liocel/PBAT com termolaminação a 130 °C exibido os valores mais elevados (figura 5.7b). Os laminados Liocel/Bio-Flex demonstraram menor deslocamento e resistência, possivelmente devido à menor compatibilidade entre camadas e à aplicação de temperaturas de termolaminação mais elevada, resultando no enfraquecimento das fibras. Os valores do teste de tração em MD encontram-se no anexo D para visualização, não sendo discutidos neste trabalho.

O módulo de Young de cada laminado produzido foi calculado a partir das curvas de carga-deslocamento (tabela 5.2). Os valores do módulo de Young estão em concordância com os resultados anteriormente obtidos. Neste caso, quanto maior o valor menor a elasticidade do material. Para o laminado PBAT-L 130 determinou-se o menor valor de modulo de elasticidade, 2,6 MPa, indicando que este material possui uma elasticidade superior aos restantes laminados.

Tabela 5.2 - Tabela do Módulo de Young calculado para cada laminado produzido.

Laminado produzido	**Módulo de Young (MPa)**
BF-L 160	2,92
BF-L 140	3,55
PBAT-L 140	2,75
PBAT-L 135	2,71
PBAT-L 130	2,60

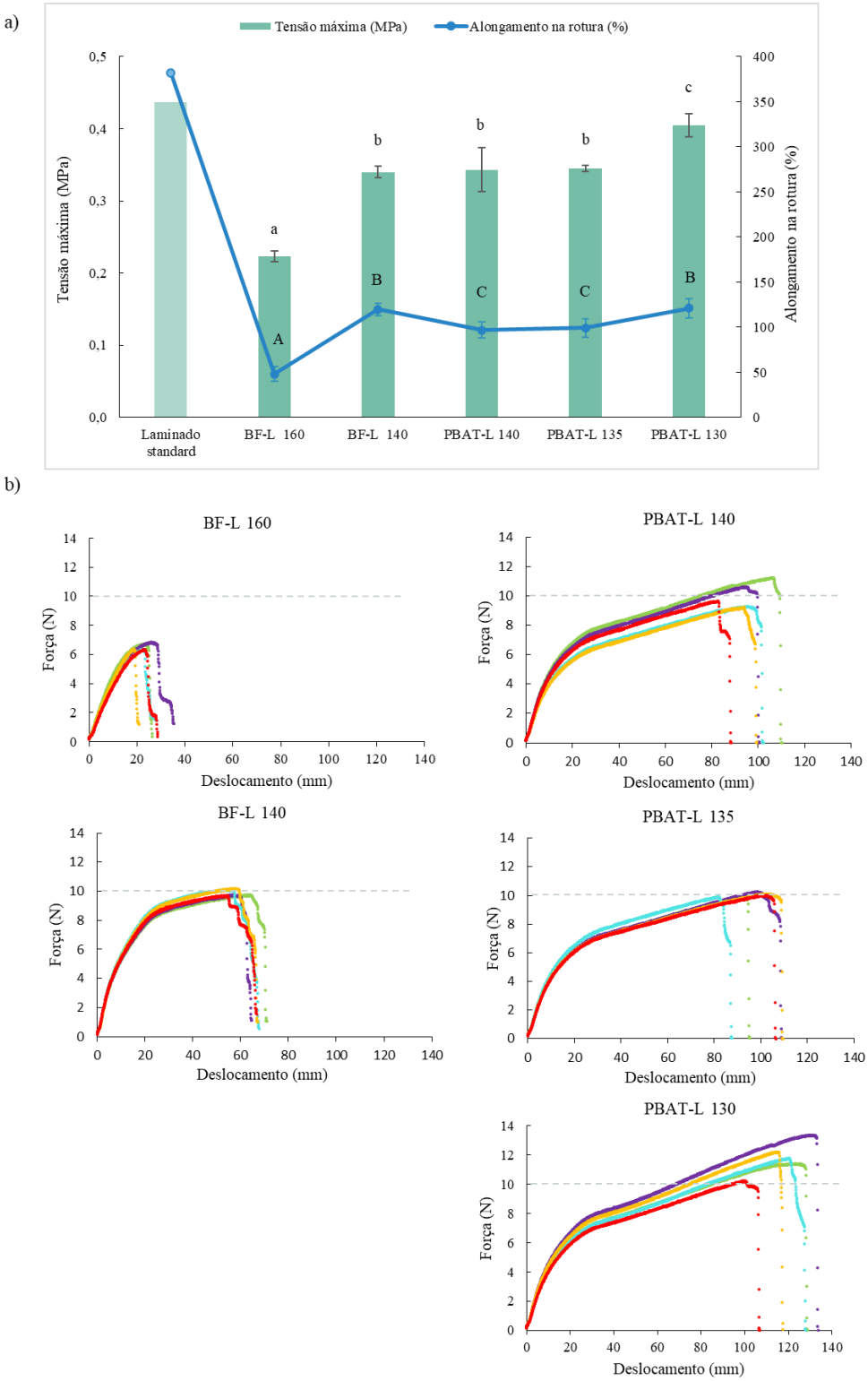

Figura 5.7 - Valores obtidos no ensaio de tração uniaxial na direção transversal para os cinco laminados produzidos relativamente ao laminado *standard*: (a) tensão e alongamento; (b) curvas carga-deslocamento. No gráfico (a) são expressos valores de média e desvio padrão. As letras (minúsculas para tensão e maiúsculas para alongamento) representam diferenças significativas ($p<0,05$) entre médias para os laminados produzidos.

A figura 5.8 ilustra o alongamento a 10 N para cada laminado produzido e para o laminado *standard*. Este valor de força é analisado isoladamente, por ser a força estabelecida pela indústria das fraldas, como a força média utilizada pelos pais na altura de abertura e manuseamento da fralda. Verificou-se que a 10 N o alongamento dos laminados produzidos foi bastante inferior ao do laminado *standard*, indicando uma capacidade inferior destes materiais em deformar. Apesar do compósito Liocel/Bio-Flex a 140 °C ter alcançado o valor mais elevado entre os laminados produzidos, este resultado provavelmente deveu-se à baixa resistência das fibras de Liocel, originada pelo enfraquecimento das fibras, devido à temperatura de termolaminação, e não ao facto de este ser um material mais elástico, como foi possível verificar na figura 5.7b.

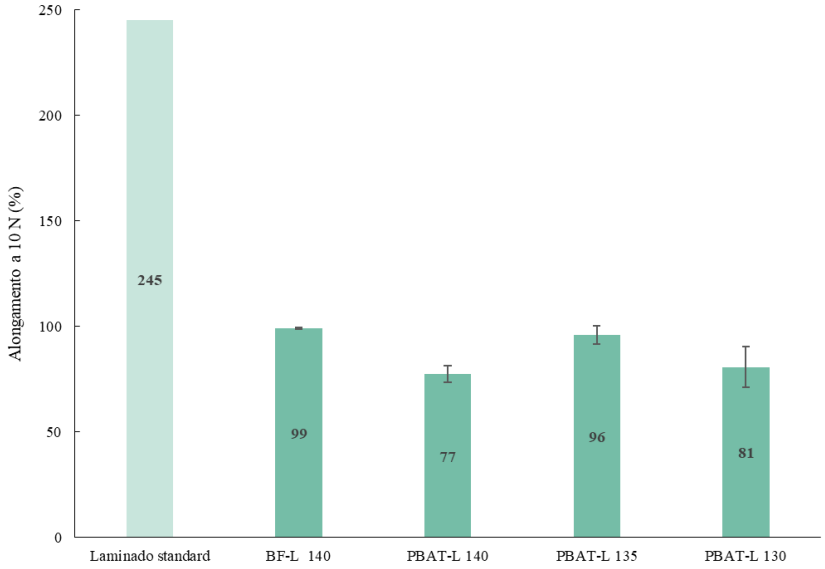

Figura 5.8 - Valores de alongamento a 10 N para quatro dos laminados produzidos comparativamente ao laminado standard. São expressos valores de média e desvio padrão.

Na figura 5.9, observa-se os resultados do teste de histerese para os cinco laminados produzidos relativamente ao laminado *standard*. Este teste permite determinar a capacidade do material de retornar ao seu estado original após a aplicação de uma carga em vários ciclos. Conforme demonstrado nas curvas de histerese, o laminado BF-L 160 apresentou baixa resistência, rompendo abaixo dos 15 N, seguido do laminado BF-L 140. Esses resultados indicam que os laminados não tem resistência para o método de teste escolhido e, por isso, não cumpriram o ensaio de histerese. Além disso, os resultados corroboram os resultados anteriormente apresentados, mostrando menor resistência por parte do compósito Liocel/Bio-Flex. Pelo contrário, os laminados Liocel/PBAT permitiram realizar o ensaio de histerese segundo a norma escolhida.

A área entre as curvas dos ciclos de histerese corresponde à perda de energia, indicando que os laminados de Liocel/PBAT possuem menor resiliência que o laminado *standard*. Os resultados evidenciam que estes materiais possuem pouca recuperação, uma vez que os valores de deformação residual (assinalados a tracejado) foram elevados, indicando a baixa elasticidade dos laminados sustentáveis comparativamente ao laminado *standard.* No entanto, os valores obtidos para o laminado Liocel/PBAT são aceitáveis para a sua aplicação em questão.

Não foi possível realizar a analise *peel*, uma vez que o material não apresentou resistência suficiente para o teste aplicado, rompendo durante a sua execução. Assim sendo, não foi possível determinar a delaminação, provavelmente devido à baixa resistência das fibras de Liocel do TNT escolhido.

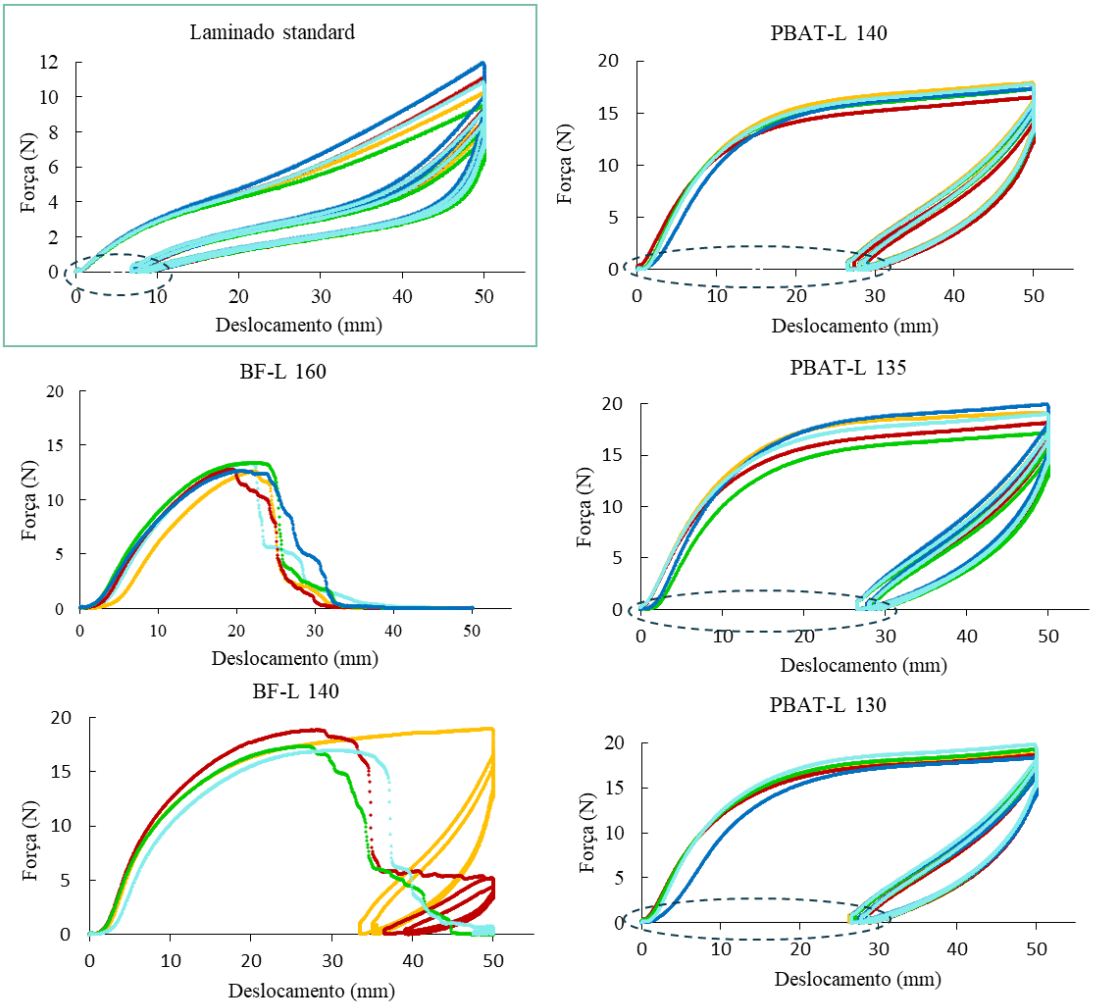

Figura 5.9 – Curvas de histerese do cinco laminados produzidos comparativamente ao laminado standard.

5.5 Análise de custos e viabilidade

A partir dos resultados anteriores tornou-se evidente a possibilidade de desenvolver e produzir laminados biodegradáveis com matérias-primas mais sustentáveis. Também foi possível verificar que alguns destes laminados possuem propriedades bastante razoáveis para o seu objetivo final. Referir que nem todas as fraldas utilizam esta parte da banda com características elásticas, podendo o material ser rígido e sem alongamento. Igualmente verificou-se a possibilidade de criar um laminado com reduzida espessura para permitir manter a biodegradabilidade.

Relativamente aos custos de produção, as matérias-primas adquiridas são 3 vezes mais dispendiosas que as matérias-primas habitualmente utilizadas, o que se traduz num custo de produção mais elevado e, consequentemente, num produto final cujo preço de mercado é superior. Porém, estas

matérias-primas requerem temperaturas de produção mais baixas, o que também se traduz numa redução de custos. Ainda de referir que os custos se devem à reduzida quantidade de matérias-primas adquiridas aos fornecedores e muitos destes produtos ainda estarem em fase de testagem e desenvolvimento. Uma análise mais detalhada dos custos seria fundamental para verificar a viabilidade da sua entrada no mercado, no entanto, com os dados apresentados não demonstra ser inviável.

6. Conclusão

A necessidade de alternativas mais sustentáveis para produtos de utilização única torna-se importante para uma evolução mais sustentável não só a nível ambiental, como socioeconómico. O objetivo deste trabalho consistiu no desenvolvimento e reformulação da banda elástica das fraldas descartáveis a partir de matérias-primas renováveis e/ou biodegradáveis. Diversas opções foram consideradas na produção do laminado de três camadas, resultando num produto com matérias-primas biodegradáveis certificadas. Dentro dos materiais escolhidos apenas o TNT de fibras de Liocel pode ser considerado de base biológica. Tornou-se evidente que a oferta de mercado de matérias-primas biodegradáveis, relativamente a polímeros de base biológica, está mais avançada. Embora existam várias opções de base biológica descritas na literatura, o PLA é certamente o mais presente no mercado, outras opções de compostos de base biológica não são facilmente encontradas sobretudo para produção de filmes.

Para este trabalho foram desenvolvidas duas formulações, o laminado Liocel/ Bio-Flex e o laminado Liocel/ PBAT. O laminado que apresentou melhor desempenho mecânico foi o laminado Liocel/PBAT, demonstrando superior alongamento e tensão. Este laminado também demonstrou melhor adesão entre camadas e um filme mais uniforme, nas imagens SEM de superfície. Pelo contrário, a formulação Liocel/Bio-Flex apresentou menor adesão e compatibilidade entre as camadas, resultando em valores de tensão e alongamento inferiores.

Comparativamente ao laminado habitualmente produzido, embora já tenha sido referido neste trabalho que o objetivo não era chegar a esses valores, estes serviram como referência. A análise de histerese e o teste de tração aos laminados revelaram as diferenças evidentes entre o laminado de poliolefinas e elastómeros termoplásticos e o laminado de fibras naturais e bioplástico, principalmente em relação à baixa elasticidade dos laminados biodegradáveis. Contudo, os resultados obtidos são bastante satisfatórios para o objetivo do laminado na fralda.

Este trabalho cumpriu o seu objetivo principal formulando um novo produto com características adequadas ao mercado e com matérias-primas biodegradáveis. Será, no entanto, necessário continuar os testes em produção para otimizar o produto, por exemplo, para obter uma elasticidade superior. Outra sugestão para a continuação deste trabalho, é testar outras matérias-primas. Existem várias opções de TNTs que foram expostas neste trabalho e deveriam ser testadas para se verificar se possuem melhor compatibilidade com o PBAT, como por exemplo, o bambu ou mistura de PLA com fibras de celulose. Outra hipótese seria testar novos biopolímeros para o filme, exemplo do PCL e PBS, e inclusive testar misturas de biopolímeros com propriedades diferentes.

Em termos de biodegradabilidade, apesar das matérias-primas serem certificadas, a testagem e ainda a certificação do produto final são essenciais para aumentar a confiança do cliente e comprovar que o produto final também é biodegradável e compostável.

Em conclusão, este trabalho abriu caminho para o desenvolvimento de componentes ou produtos de higiene de utilização única mais sustentáveis, visto que muitos destes materiais têm exigências e composições semelhantes e todos eles acabam por se tornar um problema na gestão de resíduos.

Bibliografia

Abdel-Bary, E. M. (2003). *Handbook of Plastic Films*. Rapra Technology, Shrewsbury.

Adnan, M., & Moses, J. (2020). A study on the thermophysiological and tactile comfort properties of silk/lyocell blended fabrics. *Matéria*, 25(3). https://doi.org/10.1590/s1517-707620200003.1096

Agboola, O., Sadiku, R., Mokrani, T., Amer, I., & Imoru, O. (2017). Polyolefins and the environment. In S. C. O. Ugbolue (Ed.), *Polyolefin Fibres: Structure, Properties and Industrial Applications* (pp. 89–133). Elsevier. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101132-4.00004-7

Ajmeri, J. R., & Ajmeri, C. J. (2010). Nonwoven personal hygiene materials and products. In R.A. Chapman (Ed.), *Applications of Nonwovens in Technical Textiles* (pp. 85–102). Elsevier. https://doi.org/10.1533/9781845699741.2.85

American Society for Testing and Materials. (2010). Standard Test Method for Determining the Aerobic Biodegradation of Plastic Materials in an Activated-Sludge-Wastewater-Treatment System (ASTM D5271). https://www.astm.org/d5271-02.html

American Society for Testing and Materials. (2017). *Standard Test Method for Determining Aerobic Biodegradation of Plastic Materials in the Marine Environment by a Defined Microbial Consortium or Natural Sea Water Inoculum (ASTM D6691).* https://www.astm.org/d6691-17.html

American Society for Testing and Materials. (2018). *Standard Test Method for Determining Aerobic Biodegradation of Plastic Materials in Soil (ASTM D5988).* https://www.astm.org/d5988-18.html

American Society for Testing and Materials. (2021a). *Standard Specification for Labeling of End Items that Incorporate Plastics and Polymers as Coatings or Additives with Paper and Other Substrates Designed to be Aerobically Composted in Municipal or Industrial Facilities (ASTM D6868).* https://www.astm.org/d6868-21.html

American Society for Testing and Materials. (2021b). *Standard Test Method for Determining Aerobic Biodegradation of Plastic Materials Under Controlled Composting Conditions, Incorporating Thermophilic Temperatures (ASTM D5338).* https://www.astm.org/d5338-15r21.html

American Society for Testing and Materials. (2022). *Standard Test Methods for Determining the Biobased Content of Solid, Liquid, and Gaseous Samples Using Radiocarbon Analysis (ASTM D6866).* https://www.astm.org/d6866-22.html

American Society for Testing and Materials. (2023). *Standard Specification for Labeling of Plastics Designed to be Aerobically Composted in Municipal or Industrial Facilities (ASTM D6400).* https://doi.org/10.1520/D6400-23

Araújo, M. A. (2006). *Avaliação do processo de degradação de misturas termoplásticas à base de amido de milho*. [Tese de Doutoramento, Universidade do Minho]. Repositório da Universidade do Minho. https://hdl.handle.net/1822/5654

Arena, U., Ardolino, F., & Di Gregorio, F. (2016). Technological, environmental and social aspects of a recycling process of post-consumer absorbent hygiene products. *Journal of Cleaner Production*, *127*, 289–301. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.03.164

Arnold, M., Wahlström, M., Gilli, R., Nelen, D., & Colgan, S. (2023). *Headache fractions in mixed municipal waste*. https://www.eionet.europa.eu/etcs/etc-ce/products/etc-ce-report-2023-3-headache-fractions-in-mixed-municipal-waste

Autran, J.-P., Muslat, I., Bland David, Cancio, L., Mansfield, T., & Neton, J. (2020). *Extrusion Bonded Laminates for Absorbent Articles* (Patent No. EP 2 234 571 B1).

Balda, S., Sharma, A., Capalash, N., & Sharma, P. (2021). Banana fibre: a natural and sustainable bioresource for eco-friendly applications. *Clean Technologies and Environmental Policy*, *23*(5), 1389–1401. https://doi.org/10.1007/s10098-021-02041-y

Bhat, G., & Parikh, D. V. (2010). Biodegradable materials for nonwovens. In R. A. Chapman (Ed.), *Applications of Nonwovens in Technical Textiles* (pp. 46–62). Woodhead Publishing Limited. https://doi.org/10.1533/9781845699741.1.46

Börmann, L., & Schreiner, G. (2011). Nonwoven/film laminates (Patent No. US20120034436A1). https://patents.google.com/patent/US20120034436#citedBy

Brewster, E. T., Rounsefell, B., Lin, F., Clarke, W., & O'Brien, K. R. (2022). Adult incontinence products are a larger and faster growing waste issue than disposable infant nappies (diapers) in Australia. *Waste Management*, 152, 30–37. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2022.07.038

Brinsko, K. M., Sparenga, S. B., & King, M. B. (2016). *Examining the Effects of Environmental Degradation on the Optical Properties of Manufactured Fibers of Natural Origin.* https://www.ojp.gov/ncjrs/virtual-library/abstracts/examining-effects-environmental-degradation-optical-properties

Cabrera, A., & Garcia, R. (2019). *The environmental & economic costs of single-use menstrual products, baby nappies & wet wipes*. https://zerowasteeurope.eu/library/the-environmental-economic-costs-of-single-use-menstrual-products-baby-nappies-wet-wipes/

Carrillo, F., Colom, X., Suñol, J. J., & Saurina, J. (2004). Structural FTIR analysis and thermal characterisation of lyocell and viscose-type fibres. *European Polymer Journal*, 40(9), 2229–2234. https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2004.05.003

Castro-Aguirre, E., Iñiguez-Franco, F., Samsudin, H., Fang, X., & Auras, R. (2016). Poly(lactic acid)—Mass production, processing, industrial applications, and end of life. *Advanced Drug Delivery Reviews*, *107*, 333–366. https://doi.org/10.1016/j.addr.2016.03.010

Chandra, R. (1998). Biodegradable polymers. *Progress in Polymer Science*, *23*(7), 1273–1335. https://doi.org/10.1016/S0079-6700(97)00039-7

Chang, L., Wu, C., Lan, P., Bai, B., Jiang, L., Chen, S., Jerrams, S., & Ma, J. (2022). Elastic melt-blown nonwoven fabrication of styrene-ethylene/butylene-styrene copolymer and polypropylene blends: a study of morphology and properties. *Textile Research Journal*, 92(9–10), 1620–1630. https://doi.org/10.1177/00405175211066359

Chavan, R. B., & Patra, A. K. (2004). Development and processing of lyocell. *Indian Journal of Fibre and Textile Research*, 29, 483–492.

Cheremisinoff, N. P. (2001). *Condensed Encyclopedia of Polymer Engineering Terms*. Elsevier. https://doi.org/10.1016/C2009-0-25687-X

Chow, C., Xing, X., & Li, R. (2007). Moisture absorption studies of sisal fibre reinforced polypropylene composites. Composites Science and Technology, 67(2), 306–313. https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2006.08.005

Clancy, G., Fröling, M., & Svanström, M. (2013). Changing from petroleum to wood-based materials: critical review of how product sustainability characteristics can be assessed and compared. *Journal of Cleaner Production, 39*, 372–385. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2012.07.027

Coiai, S., Di Lorenzo, M. L., Cinelli, P., Righetti, M. C., & Passaglia, E. (2021). Binary Green Blends of Poly(lactic acid) with Poly(butylene adipate-co-butylene terephthalate) and Poly(butylene succinate-co-butylene adipate) and Their Nanocomposites. *Polymers, 13*(15), 2489. https://doi.org/10.3390/polym13152489

Colón, J., Mestre-Montserrat, M., Puig-Ventosa, I., & Sánchez, A. (2013). Performance of compostable baby used diapers in the composting process with the organic fraction of municipal solid waste. *Waste Management, 33*(5), 1097–1103. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.01.018

Conrad, R. (n.d.). *Consumer goods*. Kuraray.https://www.elastomer.kuraray.com/applications/consumer-goods/

Cordella, M., Bauer, I., Lehmann, A., Schulz, M., & Wolf, O. (2015). Evolution of disposable baby diapers in Europe: life cycle assessment of environmental impacts and identification of key areas of improvement. *Journal of Cleaner Production, 95*, 322–331. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.02.040

Costa, A. R. M., Crocitti, A., Carvalho, L. H., Carroccio, S. C., Cerruti, P., & Santagata, G. (2020). Properties of Biodegradable Films Based on Poly(butylene Succinate) (PBS) and Poly(butylene Adipate-co-Terephthalate) (PBAT) Blends. *Polymers*, 12(10), 2317. https://doi.org/10.3390/polym12102317

Costa, C. L. B. R. (2019). Obtenção e caracterização de não tecidos biodegradáveis. Centro de Tecnologia [Master's thesis, Universidade Federal do Rio Grande do Norte]. https://repositorio.ufrn.br/handle/123456789/27714

Czarnecka, E., Walczak, M., Kumar, G., Piechota, G., & Nowaczyk, J. (2022). Degradation of biodegradable diapers as an element circular economy in waste containing various plastics. *Journal of Cleaner Production, 377*, 134426. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.134426

Dadashian, F., Yaghoobi, Z., & Wilding, M. A. (2005). Thermal behaviour of lyocell fibres. *Polymer Testing*, 24(8), 969–977. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2005.08.005

Das, D., Pradhan, A. K., Chattopadhyay, R., & Singh, S. N. (2012). Composite Nonwovens. *Textile Progress*, *44*(1), 1–84. https://doi.org/10.1080/00405167.2012.670014

Deng, Y., Yu, C., Wongwiwattana, P., & Thomas, N. L. (2018). Optimising Ductility of Poly(Lactic Acid)/Poly(Butylene Adipate-co-Terephthalate) Blends Through Co-continuous Phase Morphology. *Journal of Polymers and the Environment*, *26*(9), 3802–3816. https://doi.org/10.1007/s10924-018-1256-x

DuBois, D., Keyzer, N. De, & Dupont, M. (2006*). High Performance Styrenic Block Copolymers Featuring a Novel Hybrid Midblock Phase.* In Adhesives & Sealants Council Meeting (pp. 14–21). Adhesives & Sealants Council Meeting. https://citeseerx.ist.psu.edu/document?repid=rep1&type=pdf&doi=2791f9908d131546638846d2fc1eca6ee8f7a2ef

Dyer, D. (2005). *Seven decades of diapers - A Record of Continuous Innovation and Expanding Benefit.* https://www.edana.org/nw-related-industry/nonwovens-in-daily-life/absorbent-hygiene-products/baby-diapers

EDANA. (2005). *Sustainability Report: Baby diapers and incontinence products*. https://www.edana.org/how-we-take-action/edana-sustainability-initiatives/sustainability-reports

EDANA. (2019). *Absorbent Hygiene Products components: BABY DIAPERS (taped diapers & pants).* https://www.edana.org/docs/default-source/absorbent-hygiene-products/common-nomenclature_ahp-baby-diapers_201912_final.pdf?sfvrsn=726477a9_8

EDANA. (2023). *What are nonwovens?* https://www.edana.org/nw-related-industry/what-are-nonwovens

Elastictek. (n.d.). *História*. Retrieved 13 June 2023, from https://www.elastictek.com/pt/elastictek-home-pt/

Espinosa-Valdemar, R. M., Sotelo-Navarro, P. X., Quecholac-Piña, X., García-Rivera, M. A., Beltrán-Villavicencio, M., Ojeda-Benítez, S., & Vázquez-Morillas, A. (2014). Biological recycling of used baby diapers in a small-scale composting system. Resources, *Conservation and Recycling*, *87*, 153–157. https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2014.03.015

European Bioplastics. (2019). *Sound LCA as a basis for policy formulation.* Position Papers. https://docs.european-bioplastics.org/publications/pp/EUBP_PP_LCA_as_a_basis_for_policy_formulation.pdf

European Bioplastics. (2022a). Bioplastics market data. https://www.european-bioplastics.org/market/

European Bioplastics. (2022b). *What are bioplastics? Material types, terminology, and labels – an introduction.* https://docs.european-bioplastics.org/publications/fs/EuBP_FS_What_are_bioplastics.pdf

European Bioplastics. (2023). *Harmonised standards for bioplastics.* https://www.european-bioplastics.org/bioplastics/standards/

European Comission. (2005). *Misleading green claims Extract of the Guidance for the implementation/application of Directive 2005/29/EC on unfair commercial practices.* https://ec.europa.eu/environment/eussd/pdf/green_claims/en.pdf

European Commission. (n.d.). *Landfill waste - Council Directive 1999/31/EC*. Environment. https://environment.ec.europa.eu/topics/waste-and-recycling/landfill-waste_en

European Standards. (2006). *Plastics - Evaluation of compostability - Test scheme and specifications (CSN EN 14995)*. https://www.en-standard.eu/csn-en-14995-plastics-evaluation-of-compostability-test-scheme-and-specifications/

European Standards. (2007). *Requirements for packaging recoverable through composting and biodegradation - Test scheme and evaluation criteria for the final acceptance of packaging (EN 13432)*. https://www.en-standard.eu/search/?q=EN+13432

European Standards. (2017). *Bio-based products - Bio-based carbon content - Determination of the bio-based carbon content using the radiocarbon method (EN 16640)*. https://www.en-standard.eu/search/?q=EN+16640

European Standards. (2018). *Plastics - Determination of the ultimate anaerobic biodegradation of plastic materials in an aqueous system - Method by measurement of biogas production (ISO 14853).* https://www.en-standard.eu/din-en-iso-14853-plastics-determination-of-the-ultimate-anaerobic-biodegradation-of-plastic-materials-in-an-aqueous-system-method-by-measurement-of-biogas-production-iso-14853-2016/

European Standards. (2019a). *Determination of the ultimate aerobic biodegradability of plastic materials under controlled composting conditions - Method by analysis of evolved carbon dioxide - Part 1: General method (ISO 14855-1).* https://www.en-standard.eu/bs-en-iso-17556-2019-plastics-determination-of-the-ultimate-aerobic-biodegradability-of-plastic-materials-in-soil-by-measuring-the-oxygen-demand-in-a-respirometer-or-the-amount-of-carbon-dioxide-evolved/?gclid=CjwKCAjwyqWkBhBMEiwAp2yUFjexw6m2tPArW9IXnTEgeyr0PmxnhjWbGyWkqwmbW1VfT0iqBaFGExoC7xMQAvD_BwE

European Standards. (2019b). *Plastics - Biobased content - Part 2: Determination of biobased carbon content (ISO 16620-2)*. https://www.en-standard.eu/iso-16620-2-plastics-biobased-content-part-2-determination-of-biobased-carbon-content-2/

European Standards. (2019c). *Plastics. Determination of the ultimate aerobic biodegradability of plastic materials in soil by measuring the oxygen demand in a respirometer or the amount of carbon dioxide evolved (EN ISO 17556)*. https://www.en-standard.eu/bs-en-iso-17556-2019-plastics-determination-of-the-ultimate-aerobic-biodegradability-of-plastic-materials-in-soil-by-measuring-the-oxygen-demand-in-a-respirometer-or-the-amount-of-carbon-dioxide-evolved/?gclid=CjwKCAjwyqWkBhBMEiwAp2yUFjexw6m2tPArW9IXnTEgeyr0PmxnhjWbGyWkqwmbW1VfT0iqBaFGExoC7xMQAvD_BwE

European Standards. (2020). *Packaging. Determination of the degree of disintegration under simulated home composting conditions (prEN 17427)*. https://www.en-standard.eu/20-30408427-dc-bs-en-17428-packaging-determination-of-the-degree-of-disintegration-under-simulated-home-composting-conditions/

Eurostat. (2020). *Waste statistics*. Statistics Explained. https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php?title=Waste_statistics#Total_waste_generation

Fancy, M. A., Joseph, R., & Varghese, S. (2013). Elastomer Processing. In Visakh, P., Thomas, S., Chandra, A., Mathew, A. (eds), *Advances in Elastomers I. Advanced Structured Materials* (Vol. 11, pp. 137–166). Springer. https://doi.org/10.1007/978-3-642-20925-3_5

Fernandes, P. J. F. (2017). *Análise superficial de filmes de elastómeros termoplásticos após tratamentos superficiais para promover molhabilidade - adesão de acabamento*. [Dissertação de Mestrado, Universidade do Minho]. Repositório da Universidade do Minho. https://hdl.handle.net/1822/54887

Ferreira, J. (2014). *Desenvolvimento do Filme Plástico Paper Like* [Dissertação de mestrado em Engenharia Química, ISEP]. Repositório Científico do Instituto Politécnico do Porto. http://hdl.handle.net/10400.22/6105

Ferreira, F. V., Cividanes, L. S., Gouveia, R. F., & Lona, L. M. F. (2019). An overview on properties and applications of poly(butylene adipate- co -terephthalate)-PBAT based composites. *Polymer Engineering & Science*, *59*(s2), E7–E15. https://doi.org/10.1002/pen.24770

Foster, J., & Montgomery, P. (2021). A Study of Environmentally Friendly Menstrual Absorbents in the Context of Social Change for Adolescent Girls in Low- and Middle-Income Countries. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, *18*(18), 9766. https://doi.org/10.3390/ijerph18189766

Gao, X., Zhu, D., Fan, S., Rahman, M. Z., Guo, S., & Chen, F. (2022). Structural and mechanical properties of bamboo fiber bundle and fiber/bundle reinforced composites: a review. *Journal of Materials Research and Technology*, *19*, 1162–1190. https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.05.077

Garrison, T., Murawski, A., & Quirino, R. (2016). Bio-Based Polymers with Potential for Biodegradability. *Polymers*, *8*(7), 262. https://doi.org/10.3390/polym8070262

Goswami, P., & O'Haire, T. (2016). Developments in the use of green (biodegradable), recycled and biopolymer materials in technical nonwovens. In G. Kellie (Ed.), *Advances in Technical Nonwovens* (pp. 97–114). Elsevier. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100575-0.00003-6

Grady, B. P., & Cooper, S. L. (2005). Thermoplastic Elastomers. In J. Mark & F. Burak Erman (Eds.), *The science and technology of rubber* (3rd ed., pp. 555–612). Elsevier Academic Press. https://doi.org/10.1016/B978-012464786-2/50016-X

Graupner, N., & Müssig, J. (2017). Cellulose Fiber-Reinforced PLA versus PP. *International Journal of Polymer Science*, 1–10. https://doi.org/10.1155/2017/6059183

Guarino, V., Gentile, G., Sorrentino, L., & Ambrosio, L. (2017). Polycaprolactone: Synthesis, Properties, and Applications. In *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, (pp. 1–36). Wiley. https://doi.org/10.1002/0471440264.pst658

Gutierrez-Wing, M. T., Stevens, B. E., Theegala, C. S., Negulescu, I. I., & Rusch, K. A. (2011). Aerobic Biodegradation of Polyhydroxybutyrate in Compost. *Environmental Engineering Science*, 28(7), 477–488. https://doi.org/10.1089/ees.2010.0208

Heikkilä, P., Määttänen, M., Jetsu, P., Kamppuri, T., & Paunonen, S. (2020). *Nonwovens from Mechanically Recycled Fibres for Medical Applications*. (Report No. VTT-R-00923-20). VTT Technical Research Centre of Finland. https://cris.vtt.fi/ws/portalfiles/portal/42412286/VTT_R_00923_20.pdf

Hiremath, A., & Sridhar, T. (2020). Use of Bio-Fibers in Various Practical Applications. In S. Hashmi, I.A. Choudhury (eds.), *Encyclopedia of Renewable and Sustainable Materials* (pp. 931–935). Elsevier. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.11116-6

Hoffmann, B. S., de Simone Morais, J., & Teodoro, P. F. (2020). Life cycle assessment of innovative circular business models for modern cloth diapers. *Journal of Cleaner Production, 249*, 119364. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119364

Holden, G. (2011). Thermoplastic Elastomers. In M. Kutz (Ed.), *Applied Plastics Engineering Handbook* (pp. 77–90). William Andrew Publishing.

Hornfeck, U. (2013, July 13). *Performance and Fit*. https://www.nonwovens-industry.com/issues/2013-01/view_features/performance-and-fit/

Ibrahim, I. D., Jamiru, T., Sadiku, E. R., Kupolati, W. K., Agwuncha, S. C., & Ekundayo, G. (2016). Mechanical properties of sisal fibre-reinforced polymer composites: a review. *Composite Interfaces, 23*(1), 15–36. https://doi.org/10.1080/09276440.2016.1087247

Imran, M. A., Khan, M. Q., Salam, A., & Ahmad, A. (2020). Cotton in Nonwoven Products In H. Wang, & H. Memon, (eds) *Cotton Science and Processing Technology*. (pp. 305–332). Springer. https://doi.org/10.1007/978-981-15-9169-3_12

International Organization for Standardization (2006a). *Environmental management - Life cycle assessment - Principles and framework (ISO Standard No. 14040)*. https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:37456:en

International Organization for Standardization (2006b). *Environmental management - Life cycle assessment - Principles and framework (ISO Standard No. 14044)*. https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso:14044:ed-1:v1:en

Jacquemin, L., Pontalier, P.-Y., & Sablayrolles, C. (2012). Life cycle assessment (LCA) applied to the process industry: a review. *The International Journal of Life Cycle Assessment, 17*(8), 1028–1041. https://doi.org/10.1007/s11367-012-0432-9

Jian, J., Xiangbin, Z., & Xianbo, H. (2020). An overview on synthesis, properties and applications of poly(butylene-adipate-co-terephthalate)–PBAT. *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research, 3*(1), 19–26. https://doi.org/10.1016/j.aiepr.2020.01.001

Johnson, J. T. (2009). *Defect and thickness inspection system for cast thin films using machine vision and full-field transmission densitometry* [Master of Science in Mechanical Engineering]. Georgia Institute of Technology.

Kakonke, M. C. G. (2019). *Valorization of chicken feathers: Production of superabsorbant fabrics via nonwoven technology* [Master of Science in Engineering, University of Pretoria]. Waste

Research, Development and Innovation Roadmap. https://wasteroadmap.co.za/wp-content/uploads/2020/03/4_CSIR_Final_Dissertation_Kankonke.pdf

Khoo, S. C., Ma, N. L., Peng, W. X., Ng, K. K., Goh, M. S., Chen, H. L., Tan, S. H., Lee, C. H., Luang-In, V., & Sonne, C. (2022). Valorisation of biomass and diaper waste into a sustainable production of the medical mushroom Lingzhi Ganoderma lucidum. *Chemosphere*, *286*, 131477. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131477

Khoo, S. C., Phang, X. Y., Ng, C. M., Lim, K. L., Lam, S. S., & Ma, N. L. (2019). Recent technologies for treatment and recycling of used disposable baby diapers. *Process Safety and Environmental Protection*, *123*, 116–129. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.psep.2018.12.016

Kiekens, P., & Zamfir, M. (2002). Non-Wovens from Cotton Fibres for Absorbent Products Obtained by the Needle-Punching Process. *Autex Research Journal*, *2*(4), 166–174. https://www.degruyter.com/journal/key/aut/html

Kijchavengkul, T., & Auras, R. (2008). Compostability of polymers. *Polymer International*, *57*(6), 793–804. https://doi.org/10.1002/pi.2420

Kim, I., Viswanathan, K., Kasi, G., Sadeghi, K., Thanakkasaranee, S., & Seo, J. (2019). Poly(Lactic Acid)/ZnO Bionanocomposite Films with Positively Charged ZnO as Potential Antimicrobial Food Packaging Materials. *Polymers*, 11(9), 1427. https://doi.org/10.3390/polym11091427

Koller, M., & Mukherjee, A. (2023). Polyhydroxyalkanoate (PHA) Bio-polyesters – Circular Materials for Sustainable Development and Growth. *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, 36(49), 273-293. https://doi.org/10.15255/CABEQ.2022.2124

Labet, M., & Thielemans, W. (2009). Synthesis of polycaprolactone: a review. *Chemical Society Reviews*, *38*(12), 3484-3504. https://doi.org/10.1039/b820162p

Le Phuong, H. A., Izzati Ayob, N. A., Blanford, C. F., Mohammad Rawi, N. F., & Szekely, G. (2019). Nonwoven Membrane Supports from Renewable Resources: Bamboo Fiber Reinforced Poly(Lactic Acid) Composites. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, *7*(13), 11885–11893. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b02516

Lu, Z. M., & Qian, X. M. (2011). Combination Technology of Spunbond & Spunlace. *Advanced Materials Research*, *331*, 241–244. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.331.241

Maddah, H. A. (2016). Polypropylene as a Promising Plastic: A Review. *American Journal of Polymer Science*, *6*(1), 1–11. https://doi.org/doi:10.5923/j.ajps.20160601.01

Madej-Kiełbik, L., Gzyra-Jagieła, K., Jóźwik-Pruska, J., Wiśniewskia-Wrona, M., & Dymel, M. (2022). Biodegradable Nonwoven Materials with Antipathogenic Layer. *Environments*, *9*(7), 79. https://doi.org/10.3390/environments9070079

Masutani, K., & Kimura, Y. (2015). Biobased Polymers. In S. Kobayashi & K. Müllen (Eds.), *Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials* (pp. 1–7). Springer. https://doi.org/10.1007/978-3-642-36199-9_390-1

McKeen, L. W. (2017). Environmentally Friendly Polymers. In *Permeability Properties of Plastics and Elastomers* (pp. 305–323). Elsevier. https://doi.org/10.1016/B978-0-323-50859-9.00013-0

Meereboer, K. W., Misra, M., & Mohanty, A. K. (2020). Review of recent advances in the biodegradability of polyhydroxyalkanoate (PHA) bioplastics and their composites. *Green Chemistry*, 22(17), 5519–5558. https://doi.org/10.1039/D0GC01647K

Mengal, N., Sahito, I. A., Arbab, A. A., Sun, K. C., Qadir, M. B., Memon, A. A., & Jeong, S. H. (2016). Fabrication of a flexible and conductive lyocell fabric decorated with graphene nanosheets as a stable electrode material. *Carbohydrate Polymers*, 152, 19–25. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.06.099

Mendoza, J. M. F., D'Aponte, F., Gualtieri, D., & Azapagic, A. (2019). Disposable baby diapers: Life cycle costs, eco-efficiency and circular economy. *Journal of Cleaner Production, 211*, 455–467. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.11.146

Mirabella, N., Castellani, V., & Sala, S. (2013). Life cycle assessment of bio-based products: a disposable diaper case study. *The International Journal of Life Cycle Assessment*, *18*(5), 1036–1047. https://doi.org/10.1007/s11367-013-0556-6

Mohanty, A. K., Misra, M., & Hinrichsen, G. (2000). Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: An overview. *Macromolecular Materials and Engineering*, *276–277*(1), 1–24. https://doi.org/10.1002/(SICI)1439-2054(20000301)276:1<1::AID-MAME1>3.0.CO;2-W

Moraes Filho, L. E. P. T. (2020). *Desenvolvimento de filmes ativos de poli (butileno adipato co-tereftalato) (PBAT) e investigação da biodegradação em solo*. [Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Pernambuco]. Repositório UFPE. https://repositorio.ufpe.br/handle/123456789/38249

Mukhopadhyay, S. (2014). Natural and synthetic fibres for composite nonwovens. In D. Das & B. Pourdeyhimi (Eds.), *Composite Non-Woven Materials* (pp. 20–29). Elsevier. https://doi.org/10.1533/9780857097750.20

Nair, A. B., & Joseph, R. (2014). Eco-friendly bio-composites using natural rubber (NR) matrices and natural fiber reinforcements. In Shinzo Kohjiya & Yuko Ikeda (Eds.), *Chemistry, Manufacture and Applications of Natural Rubber* (pp. 249–283). Woodhead Publishing. https://doi.org/10.1533/9780857096913.2.249

Nakayama, D., Wu, F., Mohanty, A. K., Hirai, S., & Misra, M. (2018). Biodegradable Composites Developed from PBAT/PLA Binary Blends and Silk Powder: Compatibilization and Performance Evaluation. *ACS Omega*, 3(10), 12412–12421. https://doi.org/10.1021/acsomega.8b00823

Nealis, C. (2021). *Technology and market screening for "green" disposable diapers* [Master's thesis, KTH Royal Institute of Technology]. KTH Library. http://urn.kb.se/resolve?urn=urn:nbn:se:kth:diva-298121

Niaounakis, M. (2015). Introduction. In *Biopolymers: Processing and Products* (pp. 1–77). Elsevier. https://doi.org/10.1016/B978-0-323-26698-7.00001-5

Niaounakis, M. (2017). The Problem of Marine Plastic Debris. In *Management of Marine Plastic Debris* (pp. 1–55). Elsevier. https://doi.org/10.1016/B978-0-323-44354-8.00001-X

Ortega-Toro, R., Muñoz, A., Talens, P., & Chiralt, A. (2016). Improvement of properties of glycerol plasticized starch films by blending with a low ratio of polycaprolactone and/or polyethylene glycol. *Food Hydrocolloids, 56*, 9–19. https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2015.11.029

Owolabi, O., Czvikovszky, T., & Kovács, I. (1985). Coconut-fiber-reinforced thermosetting plastics. *Journal of Applied Polymer Science, 30*(5), 1827–1836. https://doi.org/10.1002/app.1985.070300504

Płotka-Wasylka, J., Makoś-Chełstowska, P., Kurowska-Susdorf, A., Treviño, M. J. S., Guzmán, S. Z., Mostafa, H., & Cordella, M. (2022). End-of-life management of single-use baby diapers: Analysis of technical, health and environment aspects. *Science of The Total Environment, 836*, 155339. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.155339

Ramamoorthy, S. K., Skrifvars, M., & Persson, A. (2015). A Review of Natural Fibers Used in Biocomposites: Plant, Animal and Regenerated Cellulose Fibers. *Polymer Reviews*, 55(1), 107–162. https://doi.org/10.1080/15583724.2014.971124

Rao, K. M. M., Rao, K. M., & Prasad, A. V. R. (2010). Fabrication and testing of natural fibre composites: Vakka, sisal, bamboo and banana. *Materials & Design, 31*(1), 508–513. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2009.06.023

Ratto, J. A., Stenhouse, P. J., Auerbach, M., Mitchell, J., & Farrell, R. (1999). Processing, performance and biodegradability of a thermoplastic aliphatic polyester/starch system. *Polymer, 40*(24), 6777–6788. https://doi.org/10.1016/S0032-3861(99)00014-2

Ray, S. S., Bandyopadhyay, J., & Bousmina, M. (2007). Thermal and thermomechanical properties of poly[(butylene succinate)-co-adipate] nanocomposite. *Polymer Degradation and Stability, 92*(5), 802–812. https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2007.02.002

Reddy, C. S. K., Ghai, R., Rashmi, & Kalia, V. C. (2003). Polyhydroxyalkanoates: an overview. *Bioresource Technology, 87*(2), 137–146. https://doi.org/10.1016/S0960-8524(02)00212-2

Reddy, J. N. (1989). On the Generalization of Displacement-Based Laminate Theories. *Applied Mechanics Reviews*, 42(11S), S213–S222. https://doi.org/10.1115/1.3152393

Reichert, C. L., Bugnicourt, E., Coltelli, M.-B., Cinelli, P., Lazzeri, A., Canesi, I., Braca, F., Martínez, B. M., Alonso, R., Agostinis, L., Verstichel, S., Six, L., Mets, S. De, Gómez, E. C., Ißbrücker, C., Geerinck, R., Nettleton, D. F., Campos, I., Sauter, E., … Schmid, M. (2020). Bio-Based Packaging: Materials, Modifications, Industrial Applications and Sustainability. *Polymers*, 12(7), 1558. https://doi.org/10.3390/polym12071558

Rengasamy, R. S. (2014). Composite nonwovens in wipes. In D. Das & B. Pourdeyhimi (Eds.), *Composite Nonwoven Materials* (pp. 89-119). Elsevier. https://doi.org/10.1533/9780857097750.89

Rosenboom, J.-G., Langer, R., & Traverso, G. (2022). Bioplastics for a circular economy. *Nature Reviews Materials, 7*(2), 117–137. https://doi.org/10.1038/s41578-021-00407-8

Rother, R., Schuler, A.-K., Prucker, O., Rühe, J., & Müller, C. (2016). *Reactive lamination of thermoplastic materials with thermosets.* https://www.dgao-proceedings.de/download/117/117_p48.pdf

Roy, P. K., Malik, T., & Sinha, T. K. (2018). *Thermal bonded nonwoven - an overview*.

Sakthivel, J. C., & Sivashankar, L. (2021). Studies on the Water Retention Properties of Coir Needle Punched Nonwovens. In Midha, V., Mukhopadhyay, A. (Eds.), *Recent Trends in Traditional and Technical Textiles* (pp. 223–229). Springer. https://doi.org/10.1007/978-981-15-9995-8_20

Salomez, M., George, M., Fabre, P., Touchaleaume, F., Cesar, G., Lajarrige, A., & Gastaldi, E. (2019). A comparative study of degradation mechanisms of PHBV and PBSA under laboratory-scale composting conditions. *Polymer Degradation and Stability, 167*, 102–113. https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2019.06.025

Santos, A. S., Ferreira, P. J. T., & Maloney, T. (2021). Bio-based materials for nonwovens. *Cellulose, 28*(14), 8939–8969. https://doi.org/10.1007/s10570-021-04125-w

Sasikumar, G., Senthil, M., Visagavel, K., Zubar, H. A., & Dheenathayalan, T. (2014). Development of bio-degradable baby diapers. *IJRET: International Journal of Research in Engineering and Technology*. http://www.ijret.org

Scaffaro, R., Maio, A., Gulino, E. F., Morreale, M., & La Mantia, F. P. (2020). The Effects of Nanoclay on the Mechanical Properties, Carvacrol Release and Degradation of a PLA/PBAT Blend. *Materials*, 13(4), 983. https://doi.org/10.3390/ma13040983

Scaffaro, R., Maio, A., Sutera, F., Gulino, E., & Morreale, M. (2019). Degradation and Recycling of Films Based on Biodegradable Polymers: A Short Review. *Polymers, 11*(4), 651. https://doi.org/10.3390/polym11040651

Scholz, G., & Gehringer, M. (2021). Thermoplastic Elastomers. De Gruyter. https://doi.org/10.1515/9783110739848

Sedlarik, V., Otgonzul, O., Kitano, T., Gregorova, A., Hrabalova, M., Junkar, I., Cvelbar, U., Mozetic, M., & Saha, P. (2012). Effect of Phase Arrangement on Solid State Mechanical and Thermal Properties of Polyamide 6/Polylactide Based Co-polyester Blends. *Journal of Macromolecular Science, Part B*, 51(5), 982–1001. https://doi.org/10.1080/00222348.2011.610265

Sedlarik, V., Saha, N., Sedlarikova, J., & Saha, P. (2008). Biodegradation of Blown Films Based on Poly(lactic acid) under Natural Conditions. *Macromolecular Symposia*, 272(1), 100–103. https://doi.org/10.1002/masy.200851214

Shanks, R., & Kong, I. (2012). Thermoplastic Elastomers. In A. El- Sonbati (Ed.), *Thermoplastic Elastomers* (pp. 137–154). IntechOpen. https://doi.org/10.5772/2038

Shanks, R., & Kong, I. (2013). General Purpose Elastomers: Structure, Chemistry, Physics and Performance. In P. M. Visakh, S. Thomas, A. K. Chandra, & Aji. P. Mathew (Eds.), *Advances in Elastomers I: Blends and Interpenetrating Networks* (pp. 11–45). Springer. https://doi.org/10.1007/978-3-642-20925-3_2

Shanmugasundaram, O. L., & Gowda, R. V. M. (2011). Study of Bamboo and Cotton Blended Baby Diapers. *Research Journal of Textile and Apparel*, *15*(4), 37–43. https://doi.org/10.1108/RJTA-15-04-2011-B005

Sharma, K., & Devnani, G. L. (2022). Recent advancement in sisal fiber reinforced polymer composites. *Materials Today: Proceedings*, *65*, 3893–3901. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.07.185

Shim, E. (2013). Bonding requirements in coating and laminating of textiles. In *Joining Textiles* (pp. 309–351). Elsevier. https://doi.org/10.1533/9780857093967.2.309

Shutterstock. (n.d.). Vetores de Diaper. Retrieved 13 June 2023, from https://www.shutterstock.com/pt/search/diaper?image_type=vector

Sim, J. Y., Raj, C. J., & Yu, K. H. (2019). Poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT)/Antimony-doped Tin Oxide Polymer Composite for Near Infrared Absorption Coating Applications. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 40(7), 674–679. https://doi.org/10.1002/bkcs.11750

Siracusa, V., & Blanco, I. (2020). Bio-Polyethylene (Bio-PE), Bio-Polypropylene (Bio-PP) and Bio-Poly(ethylene terephthalate) (Bio-PET): Recent Developments in Bio-Based Polymers Analogous to Petroleum-Derived Ones for Packaging and Engineering Applications. *Polymers*, *12*(8), 1641. https://doi.org/10.3390/polym12081641

Siyamak, S., Ibrahim, N. A., Abdolmohammadi, S., Yunus, W. M. Z. W., & Rahman, M. Z. A. (2012). Effect of Fiber Esterification on Fundamental Properties of Oil Palm Empty Fruit Bunch Fiber/Poly(butylene adipate-co-terephthalate) Biocomposites. *International Journal of Molecular Sciences*, 13(2), 1327–1346. https://doi.org/10.3390/ijms13021327

Sollmann, H., & Baldauf, G. (2013). *Elastic film for making a diaper fastener (Patent No. US 2013 O143 054A1)*.

Spear, M. J., Eder, A., & Carus, M. (2015). 10 - Wood polymer composites. In M. P. Ansell (Ed.), *Wood Composites* (pp. 195–249). Woodhead Publishing. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-454-3.00010-X

Syduzzaman, M., Al Faruque, M. A., Bilisik, K., & Naebe, M. (2020). Plant-Based Natural Fibre Reinforced Composites: A Review on Fabrication, Properties and Applications. *Coatings*, *10*(10), 973. https://doi.org/10.3390/coatings10100973

Tampau, A., González-Martínez, C., Vicente, A. A., & Chiralt, A. (2020). Enhancement of PLA-PVA Surface Adhesion in Bilayer Assemblies by PLA Aminolisation. *Food and Bioprocess Technology*, 13(7), 1215–1228. https://doi.org/10.1007/s11947-020-02475-0

Tan, D., Yin, J., & Chen, G.Q. (2017). Production of Polyhydroxyalkanoates. In A. Pandey, S. Negi & C. Ricardo (Eds.), *Current Developments in Biotechnology and Bioengineering* (pp. 655–692). Elsevier. https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63662-1.00029-4

Tausif, M., Ahmad, F., Hussain, U., Basit, A., & Hussain, T. (2015). A comparative study of mechanical and comfort properties of bamboo viscose as an eco-friendly alternative to conventional cotton fibre in polyester blended knitted fabrics. *Journal of Cleaner Production*, *89*, 110–115. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.11.011

Thilagavathi, G., Pradeep, E., Kannaian, T., & Sasikala, L. (2010). Development of Natural Fiber Nonwovens for Application as Car Interiors for Noise Control. *Journal of Industrial Textiles, 39*(3), 267–278. https://doi.org/10.1177/1528083709347124

Tsou, C.-H., Chen, Z.-J., Yuan, S., Ma, Z.-L., Wu, C.-S., Yang, T., Jia, C.-F., & Reyes De Guzman, M. (2022). The preparation and performance of poly(butylene adipate) terephthalate/corn stalk composites. *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*, 5, 100329. https://doi.org/10.1016/j.crgsc.2022.100329

van den Oever, M., Molenveld, K., van der Zee, M., & Bos, H. (2017). Bio-based and biodegradable plastics – facts and figures. *Focus on food packaging in the Netherlands*. https://edepot.wur.nl/408350

van Krevelen, D. W., & Te Nijenhuis, K. (2009). Chapter 24 - Processing Properties. In D. W. Van Krevelen & K. Te Nijenhuis (Eds.), *Properties of Polymers* (4th ed.) (pp. 799–818). Elsevier. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-08-054819-7.00024-8

Venkatesan, R., Alagumalai, K., & Kim, S.-C. (2023). Preparation and Performance of Biodegradable Poly(butylene adipate-co-terephthalate) Composites Reinforced with Novel AgSnO2 Microparticles for Application in Food Packaging. *Polymers*, 15(3), 554. https://doi.org/10.3390/polym15030554

Vroman, I., & Tighzert, L. (2009). Biodegradable Polymers. *Materials, 2*(2), 307–344. https://doi.org/10.3390/ma2020307

Wagner, J. R. (2010). Blown film, cast film and lamination processes. In *Multilayer Flexible Packaging* (pp. 107–112). Elsevier. https://doi.org/10.1016/B978-0-8155-2021-4.10009-7

Wang, B., Yu, B., Yuan, C., Guo, L., Liu, P., Gao, W., Li, D., Cui, B., & Abd El-Aty, A. M. (2022). An overview on plasticized biodegradable corn starch-based films: the physicochemical properties and gelatinization process. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 62*(10), 2569–2579. https://doi.org/10.1080/10408398.2020.1868971

Wang, K., Sun, X., Li, F., & Xie, D. (2023). Enhanced water vapor barrier and gas barrier properties of transparent poly(butylene adipate co terephthalate)/poly(lactic acid)/hexagonal boron nitride nanosheets composite films. *Materials Letters*, 352, 135171. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2023.135171

Woodings, C. (2003). Cellulose Fibers, Regenerated. In *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. Wiley. https://doi.org/10.1002/0471440264.pst046

Woodruff, M. A., & Hutmacher, D. W. (2010). The return of a forgotten polymer—Polycaprolactone in the 21st century. *Progress in Polymer Science, 35*(10), 1217–1256. https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2010.04.002

Wu, C.-S. (2011). Performance and biodegradability of a maleated polyester bioplastic/recycled sugarcane bagasse system. *Journal of Applied Polymer Science, 121*(1), 427–435. https://doi.org/10.1002/app.33713

Wu, P. C., Jones, G., Shelle, C., & Woelfli, B. (2007). Novel Microporous Films and Their Composites. *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, 2(1). https://doi.org/10.1177/15589250070020010

Young, R. J., & Lovell, P. A. (2011). *Introduction to Polymers* (3rd ed.). CRC Press.

Xiao, M., Guo, Y., Zhang, J., Liu, Y., Ren, Y., & Liu, X. (2021). Diethylene triamine penta methylene phosphonic acid encountered silver ions: a convenient method for preparation of flame retardant and antibacterial lyocell fabric. *Cellulose*, 28(11), 7465–7481. https://doi.org/10.1007/s10570-021-04000-8

Zhang, H., Li, Q., Edgar, K. J., Yang, G., & Shao, H. (2021). Structure and properties of flax vs. lyocell fiber-reinforced polylactide stereocomplex composites. *Cellulose*, 28(14), 9297–9308. https://doi.org/10.1007/s10570-021-04105-0

Zhang, D. (2006). *Developments in Nonwovens for Personal Care*. Pira International Ltd.

Zuilichem, D. J. V., Janssen, L. P. B. M., & Mościcki, L. (2011). Engineering Aspects of Extrusion. In L. Moscick (Ed.), *Extrusion-Cooking Techniques: Applications, Theory and Sustainability* (pp. 25–44).

Anexos

Anexo A – Matérias-primas

Neste anexo estão listados os polímeros e fibras considerados para este trabalho como possíveis de aplicar filme e TNT, antes da pesquisa no mercado e contacto com os fornecedores.

Tabela 0.1 - Lista de possíveis polímeros ou fibras a aplicar nas camadas do laminado.

Polímero/fibras	Degradação	Origem	Fonte	Aplicação
Amido (fibras ou TPS)	Biodegradável	Natural	Renovável	TNT
Celulose diacetato	Biodegradável	Natural	Renovável	TNT
Quitosano	Biodegradável	Natural	Renovável	TNT
Viscose de bambu	Biodegradável	Natural	Renovável	TNT
Cânhamo	Biodegradável	Natural	Renovável	TNT
Alginato de cálcio	Biodegradável	Natural	Renovável	TNT
Colagénio	Biodegradável	Natural	Renovável	TNT
Juta	Biodegradável	Natural	Renovável	TNT
Sisal	Biodegradável	Natural	Renovável	TNT
Fibras de coco	Biodegradável	Natural	Renovável	TNT
Linho	Biodegradável	Natural	Renovável	TNT
Fibras de banana	Biodegradável	Natural	Renovável	TNT
Rayon viscose	Biodegradável	Sintético	Renovável	TNT
Liocel	Biodegradável	Semissintética	Renovável	TNT
PBAT - poli (butileno tereftalo-co-adipato)	Biodegradável	Sintético	Não renovável	TNT e filme
PBS – Polibuteno sucinato	Biodegradável	Sintético	Mistura	TNT e filme
PTAT - poly (tetramethylene adipate-co-terephthalate)	Biodegradável	Sintético	Renovável	TNT e filme
PLA (ácido polilático)	Biodegradável	Sintético	Renovável	TNT e filme
PHAs (PHB, PHV, PHBV)	Biodegradável	Sintético	Renovável	TNT e filme
Bio-PP; bio-PE	Não biodegradável	Sintético	Renovável	TNT e filme
Amido termoplástico com poliésteres – Mater-Bi®	Biodegradável	Sintético	Renovável	TNT e filme
PUL – laminados de poliuretano	Pouco biodegradável	Sintético	Renovável e não renovável	TNT e filme
PCL - policaprolactona	Biodegradável	Sintético	Não renovável	TNT e filme

Anexo B - Fornecedores

Nesta secção são listados os fornecedores pesquisados e com os quais foi estabelecido um primeiro contacto. O primeiro contacto estabeleceu-se por email requerendo informação sobre portefólio de produtos biodegradáveis ou de base biológica. Com os fornecedores que se mostraram disponíveis estabeleceu-se depois um contacto via videoconferência ou reunião presencial e várias trocas de email. Na tabela B.1 encontra-se o resumo da informação recolhida nesta fase do projeto.

Tabela 0.1 - Lista de possíveis fornecedores pesquisados e com os quais foi estabelecido o contacto.

Fornecedor	Tipo produto	Produto		Composição	Origem	Observações
		Nome	Grau			
Basf	Polímeros	Ecoflex®		PBAT	Alemanha (Portugal)	Fonte não renovável
FKUR	Polímeros	Bio-Flex®	FX 1130	PLA	Alemanha	Origem biológica e compostável
B4Plastics	Polímeros	Rubran®; FortePlastics		borracha sustentável; bioplásticos; fibras	Bélgica	Conteúdo de origem biológica, mas não biodegradável
Benvic	Polímeros			PLA; PBAT; PBS	França	Conteúdo de origem biológica e também biodegradável
Kompuestos	Polímeros	okean®		resinas compostáveis	Espanha	Produtos biodegradáveis em água
TotalEnergies Corbion PLA	TNT	Luminy® PLA		fibras de PLA	Países Baixos	
Versalis	Polímeros			bio-PE	Itália	Origem biológica
Celanese	Polímeros	BlueRidge®		celulose acetado	EUA	
Nurel	Polímeros	INZEA®		PLA	Espanha	
United Biopolymers, S.A.	Polímeros	BIOPAR®		amido e PBAT	Portugal	
BIOFIBRE	TNT	BIOFIBRE®		biofibras	Alemanha	
Cabamix	Aditivos do filme	Carbomax®Bio		carbonato de cálcio e polímeros	França	Aditivo de elevado desempenho de base carbonato de cálcio e numa mistura de polímeros 100% biodegradáveis
Kuraray	Polímeros	Septon bio-series		Poli (β-farnesene) e poliestireno	Alemanha	
Hexpol	Polímeros	Dryflex Green; Dryflex circular		termoplásticos de origem biológica	Suécia	Não biodegradável
Orsa	TNT			100% viscose	Itália	
Natureplast	Polímeros		PLE 11A; PBE 001	PLA; PBSA	França	Também tem elastómeros de base biológica
Mogul	TNT	Aqualace	Spunlace Parallel Laid (Flat ou embossed)	100% viscose	Turquia	

Bio-Fed	Polímeros	MVERA	B5029		Alemanha	Compostável
Novamont	Polímeros	Mater-Bi®		PLA	Itália	
Prime Biopolymers	Polímeros	ZIMIA	F721; F728; F725; F821	açúcares	Espanha	Compostáveis
Eurekaplast	Polímeros			PLA; PBAT; PBS	Portugal	Distribuidor
Deatexgroup	TNT		JETG604; JETG602	100% Liocel; 100% viscose	Itália	Malha do tipo plain ou apertured
Ahlstrom	TNT	BioWeb®	CD50158M	PLA	Finlândia	Biodegradável e compostável
Promovita	Compósito TNT			TNT de viscose revestido com Mater-Bi®	Itália	Patente de processo de Bio plastificação de TNT com Mater-Bi®
Suominen	TNT	Biolace®		Celulose; Liocel; bambu; algodão…	Finlândia	Biodegradável e compostável
Ultrapolymers	Polímeros				Portugal	Distribuidor
IMCD Portugal, Produtos Quimicos, Lda	Polímeros				Países Baixos (Portugal)	Distribuidor
Kraiburg	Polímeros			TPU modificado	Alemanha	Produto ainda em desenvolvimento
Biotec	Polímeros	Bioplast	105; GS 2188	PLA e amido	Alemanha	Compostável industrialmente
Nature Works	Polímeros	Ingeo		Ingeo PLA	EUA	Fibras e TNT
Teksis	TNT				Turquia	
Green dot bioplastic	Polímeros	Terratek Flex; Terratek BD		Elastómeros e bioresinas	EUA	Produtos biodegradáveis ou de base biológica
Gema Polimer	Polímeros	GemaBio	F 2910	Amido e biopolímeros	Turquia	Biodegradável e compostável
BCNonwovens	TNT				Espanha	Biodegradável, compostável e reciclável
Albis	TNT				Itália	Não tem produtos de base biológica ou biodegradáveis
Freudenberg	TNT			PLA e fibras bio	Alemanha	Variante elástica dos seus superabsorventes flexíveis para pensos de feridas modernos; produto compostável e biodegradável
Ad Bioplastic	Polímeros/aditivos	ADBio PLA+		PLA e biopolímeros	Espanha	Biodegradável e compostável

Anexo C – Comparação entre amostras de TNT: teste tração em MD

Nesta secção pode observar-se os valores médios de tensão e alongamento máximos na direção da máquina para as quatro amostras de TNT, relativamente ao TNT *standard* (figura C.1).

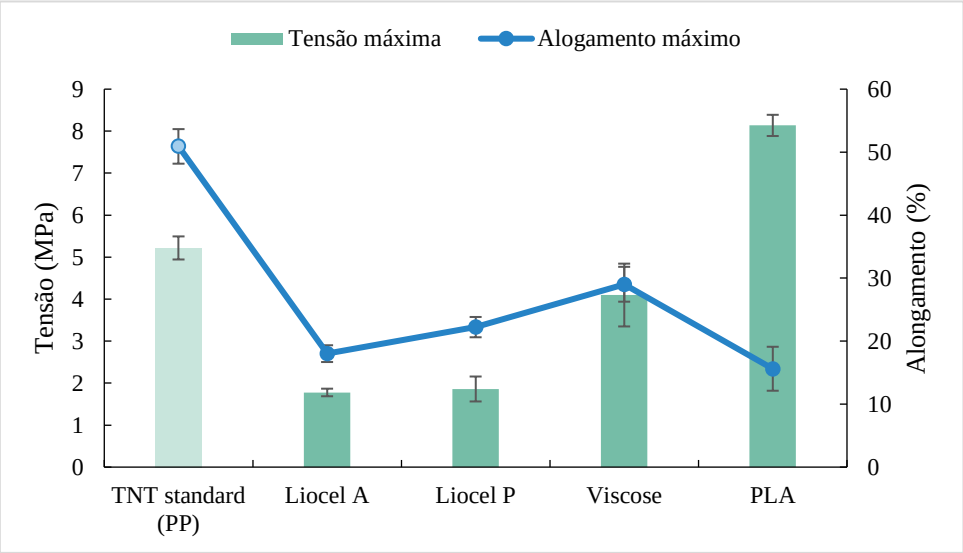

Figura 0.1 – Valore médios de tensão máxima e alongamento para cinco amostras de TNT submetidas ao ensaio de tração uniaxial na direção da máquina.

Anexo D – Análise à performance do laminado: teste de tração MD

A figura D.1 mostra os valores médios obtidos no ensaio de tração na direção da máquina aos cinco laminados produzidos.

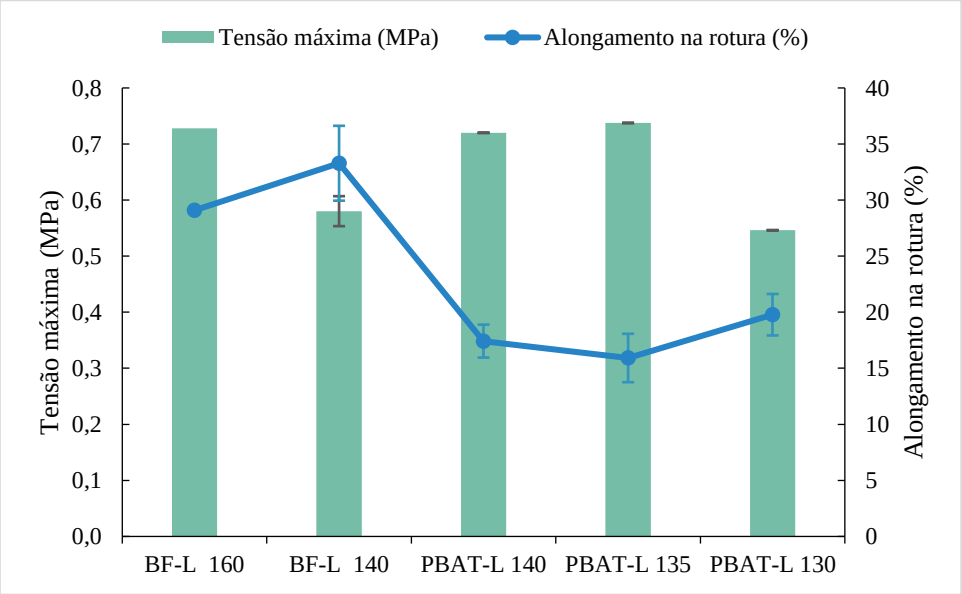

Figura 0.1 - Valores médios do ensaio de tração uniaxial na direção da máquina para os cinco laminados produzidos comparativamente ao laminado standard.