

**INSTITUTO SUPERIOR DE ENGENHARIA DO PORTO**

**MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**RAMO DE OPTIMIZAÇÃO ENERGÉTICA NA INDÚSTRIA QUÍMICA**



# **Estruturas flexíveis multicamada para gestão de humidade**

Manuela José Cubelo Torres da Fonseca e Madeira

Dezembro de 2009

**Orientador ISEP:** Doutora Teresa Sena Esteves

**Co-Orientador ISEP:** Doutor Paulo Silva

**Orientador CeNTI:** Doutora Carina Machado



# Agradecimentos

Gostaria de agradecer à Engenheira Teresa Sena Esteves, por todo o apoio, ajuda, prontidão e paciência demonstradas no decorrer desta tese, principalmente na parte das correcções.

Ao Doutor Paulo Silva, um muito obrigado pelo seu espírito crítico e prático na resolução de obstáculos.

À Engenheira Carina Machado agradeço o incentivo e acompanhamento ao longo de todo o trabalho.

Ao CeNTI, e ao director Mestre António Vieira, um agradecimento especial pela possibilidade oferecida de realizar esta tese em ambiente empresarial, e aos restantes elementos do CeNTI agradeço a excelente recepção e entreaajuda demonstrada.

Aos outros estagiários que comigo viveram a experiência do companheirismo e aprendizagem, que o estágio no CeNTI nos ofereceu, um muito obrigado.

Por fim, à minha família e amigos pelo apoio incondicional na conclusão de mais uma etapa do meu percurso académico.



# Sumário

O conforto é uma necessidade para a maioria das pessoas. A busca de vestuário que se adapte às condições ambientais tornou-se essencial. Queremos materiais que nos mantenham quentes ou frescos, em condições de frio ou calor, e sejam capazes de nos manter secos se chover, ou se transpirarmos, devido a actividade intensa, ou simplesmente porque está quente.

O objectivo principal deste trabalho era desenvolver uma estrutura multicamada respirável, para posterior aplicação num sapato perfurado, tornando-o respirável e impermeável.

São já aplicados em peças de roupa e calçado, materiais que permitem essa gestão de calor e humidade – as membranas. Neste trabalho, foram apresentadas algumas membranas, de fabricantes e materiais diferentes, que foram testadas de modo a obter valores para a transmissão de vapor de água e classificá-las quanto à sua respirabilidade, relativamente a uma membrana de referência. Foram feitos testes com as membranas isoladas, laminadas e com sobreposição de duas membranas laminadas. Verificou-se que a laminagem não diminuía, substancialmente, a respirabilidade das membranas. Já a sobreposição de membranas, demonstrou diminuir em 35 % a respirabilidade das membranas. A membrana com melhor desempenho é constituída por um polímero de base éter e blocos de amida (PEBA).

Ainda pouco aplicado em vestuário e calçado, mas com algum potencial, são os não-tecidos impregnados com polímeros super absorventes (SAP's). Estes podem absorver até 500 vezes o seu peso em água, dependendo da quantidade de SAP's com que o não tecido é impregnado e da aplicação final. Esta capacidade de adsorção seria uma mais-valia, em condições de chuva intensa, mas por outro lado, se atingir a saturação, não permite a entrada ou saída de ar, o que poderia levar a desconforto no utilizador.

Por fim, foi utilizado um manequim térmico (pé), onde se testaram diferentes calçados, verificando-se que só é possível perder calor e vapor de água pela sola do sapato se esta se encontrar perfurada e utilizar um sistema respirável.

Futuramente, pretende-se aplicar uma outra camada de não-tecido, na outra face das membranas já testadas, de modo a criar um sistema de 3 camadas, e testar a sua respirabilidade. Sugere-se, também, criar uma estrutura sólida e arejada para utilizar os não-tecidos impregnados em SAPs. Posteriormente, deve-se aplicar estas estruturas num sapato com a sola perfurada e testá-las no manequim térmico.

**Palavras – chave:** Conforto Térmico; Gestão de humidade; Respirabilidade; Membranas; Laminagem; Polímeros Super Absorventes.



# Abstract

Comfort is a necessity for most people. The search for clothing that suits the environmental conditions has become essential. We want materials that keep us warm in cold conditions or fresh in hot climate, and also materials that keep us dry if it rains, or if we sweat because of intense activity, or simply because it's hot.

The main purpose of this work was to develop a breathable multilayer structure, for later implementation in a perforated shoe, making it breathable and waterproof.

Membranes have been used for clothing and footwear, to allow heat and moisture management. Some membranes, made of different materials and from different manufacturers, were tested in this work, to obtain values for the water vapor transmission rate and classify them as to its breathability. Trials were carried out with the membranes themselves, laminated and overlapping two laminated layers. It was found that the lamination process did not diminish, substantially, membranes breathability. Overlapping membranes, showed a decrease of 35% in the membrane breathability. The best membrane performance was made of an ether based polymer with amide blocks (PEBA).

With few applications for clothing and footwear, but with some potential, are the nonwovens impregnated with superabsorbent polymers (SAPs). These can absorb up to 500 times its weight in water, depending on the amount of impregnated SAPs and on the final application. This absorption capacity would be an asset for continuous rain, but on the other hand, the saturation does not allow air entry or exit, which could lead some discomfort to the user.

Finally, we used a thermal manikin (foot), where different shoes were tested, verifying that it can only lose heat through the sole shoe if it is punctured.

In the future, we intend to apply another layer of non-woven on the other side of the tested membranes, creating a 3 layer system, and test its breathability. It is suggested, as well, to create a solid and airy structure to use the nonwovens impregnated with SAPs. Later, these structures should be applied on the shoe with perforated sole and tested in the thermal manikin (foot).

**Key – words:** Comfort, Moisture management; Breathability, Membranes; Lamination; Super Absorbent Polymers.



# Índice

Índice de Figuras.....	vii
Índice de Tabelas.....	ix
Capítulo 1 - Enquadramento.....	1
Capítulo 2 - Introdução.....	3
2.1.    Conforto Humano .....	3
2.2.    Características dos tecidos.....	4
2.3.    Materiais para gestão de humidade.....	4
2.3.1.    Membranas.....	5
2.3.1.1.    Tipos de membranas e sua caracterização.....	6
2.3.1.2.    Aplicações.....	10
2.3.2.    Polímeros Super Absorventes (SAP's – Super Absorbent Polymers).....	11
2.4.    Métodos de determinação da permeabilidade ao vapor de água.....	14
2.5.    Manequins térmicos.....	20
Capítulo 3 - Descrição experimental.....	23
3.1.    Membranas.....	23
3.1.1.    Material utilizado .....	24
3.1.2.    Membranas analisadas .....	25
3.1.3.    Procedimento.....	25
3.1.4.    Laminagem .....	27
3.2.    Polímeros Super Absorventes .....	29
3.2.1.    Material utilizado .....	29
3.2.2.    Procedimento.....	29
3.3.    Pé térmico .....	30
3.3.1.    Software.....	31
3.3.2.    Procedimento.....	32
Capítulo 4 – Resultados e discussão.....	35
4.1.    Membranas.....	35
4.1.1.    Membrana de referência .....	35
4.1.1.1.    Efeito da posição.....	35

4.1.1.2.	Influência da temperatura, humidade relativa e velocidade do ar .....	37
4.1.1.3.	Efeito da laminagem e sobreposição de membranas .....	39
4.1.2.	Membranas testadas.....	41
4.1.2.1.	Membranas não laminadas .....	41
4.1.2.2.	Membranas laminadas e sobrepostas.....	43
4.2.	Polímeros Super Absorventes .....	45
4.3.	Pé térmico .....	47
Capítulo 5 - Conclusões e sugestões para trabalho futuro.....		53
Bibliografia .....		55

# Índice de Figuras

Figura 2.1 – Representação esquemática do funcionamento de um tecido com membrana em contacto com a pele <sup>[7]</sup> .....	5
Figura 2.2 – Transmissão de vapor através de uma membrana: a) monolítica; b) microporosa ou perfurada <sup>[8]</sup> .....	6
Figura 2.3 – Representação esquemática para o transporte de água através de uma membrana monolítica/hidrofílica de TPU <sup>[2]</sup> .....	8
Figura 2.4 – Microfotografias tiradas com um microscópio electrónico Jeol JSM-S1, com uma ampliação de 5500 vezes: a) PU microporoso; b) PTFE microporoso; c) PU hidrofílico <sup>[3]</sup> .....	8
Figura 2.5 – Representação de um sistema de 3 camadas <sup>[3]</sup> .....	10
Figura 2.6 – Representação esquemática das alterações da estrutura de um polímero super absorvente quando em contacto com água <sup>[16]</sup> .....	12
Figura 2.7 – Amostra de poliacrilato de sódio seco e hidratado <sup>[18]</sup> .....	13
Figura 2.8 – Modo de acção do tecido super absorvente Luquafleece® <sup>[21]</sup> .....	14
Figura 2.9 – Conjunto do copo direito <sup>[22]</sup> .....	16
Figura 2.10 – Conjunto do copo invertido (material em contacto com água) <sup>[22]</sup> .....	16
Figura 2.11 – Conjunto de copo invertido (o material em análise está entre a água e o dessecante) <sup>[22]</sup> .....	17
Figura 2.12 – Representação esquemática do método da placa quente transpirante <sup>[4]</sup> .....	18
Figura 2.13 – Imagem real do pé térmico existente no CeNTI.....	20
Figura 3.1 – Vistas do secador: a) lateral início, b) frontal.....	23
Figura 3.2 – Vistas do secador: a) interior da câmara, b) zona de saída do ar do interior do secador.....	24
Figura 3.3 – a) Representação esquemática do secador, e zona de colocação de amostras; b) Amostras colocadas no interior da câmara do secador e posicionamento do anemómetro para leitura das velocidades pontuais.....	26
Figura 3.4 – Instrumentos de medida: a) termopar; b) anemómetro rotativo; c) anemómetro pontual; d) ventoinha do anemómetro pontual.....	26
Figura 3.5 – Apresentação dos pontos onde se insere o anemómetro pontual, para medição da velocidade do ar no interior do secador.....	26
Figura 3.6 – a) Imagem real da máquina do hot melt; b) Pormenor dos injectores de adesivo.....	27
Figura 3.7 – Aplicação de adesivo com o sistema de spray.....	28
Figura 3.8 – Representação esquemática da área coberta pelo adesivo nas membranas laminadas, sobre o gobelé: a) membranas A', D' e E'; b) membrana G'.....	28

Figura 3.9 – Imagens reais dos não-tecidos impregnados com SAPs: a) L400 seca, b) L400 saturada; c) L200 seca, d) L200 saturada; e) LAzul seca, f) LAzul saturada. ....	30
Figura 3.10 – Representação esquemática do pé térmico.....	31
Figura 3.11 – Imagem real do pé térmico, coberto com a ‘pele difusora’.....	31
Figura 3.12 – Interface do software do pé térmico.....	32
Figura 3.13 – a) Instalação do pé térmico no interior da câmara climática; b) Câmara de Infravermelhos.....	33
Figura 4.1 – Influência da posição do gobelé na perda de água, para a membrana de referência A.....	36
Figura 4.2 - Influência da: a) humidade relativa; b) temperatura; na perda de água, para a membrana de referência A. ....	37
Figura 4.3 – Velocidade média do ar no interior e saída do secador. ....	39
Figura 4.4 – Comparação da razão de respirabilidade para a membrana de referência (A) testada de diferentes formas. ....	40
Figura 4.5 – Comparação da razão de respirabilidade para as diferentes membranas, tendo a membrana A como referência. ....	42
Figura 4.6 – Comparação da razão de respirabilidade para as diferentes membranas laminadas, não laminadas e laminadas sobrepostas.....	44
Figura 4.7 – Perda de massa dos diferentes SAPs ao longo do tempo. ....	46
Figura 4.8 – Imagens reais dos sapatos utilizados: a) mocassin, b) sapatilha. ....	47
Figura 4.9 – Variação do fluxo de calor ao longo do tempo, dado pelo software. ....	47
Figura 4.10 – Imagens, captadas pela câmara térmica, do pé, no desenrolar da experiência. ....	49
Figura 4.11 – Fotos do final do teste com o mocassin.....	49
Figura 4.12 – Variação do fluxo de calor ao longo do tempo, dado pelo software. ....	50
Figura 4.13 – Imagens, captadas pela câmara térmica, do pé, ao longo da experiência. ....	51
Figura 4.14 – Fotos do final do teste com a sapatilha e pormenor da skin e da palmilha.....	51

# Índice de Tabelas

Tabela 2.1 – Comparação das características das membranas microporosas e monolíticas [2] .....	9
Tabela 2.2 – Quantificação do desempenho de um material consoante o método utilizado [23]. .....	18
Tabela 2.3 – Relação do <i>Ret</i> com respirabilidade e conforto do utilizador [4, 23] .....	19
Tabela 4.1 – Dados da massa de água perdida em função da posição do gobelé no interior da câmara do secador, para a membrana de referência A. ....	36
Tabela 4.2 – Dados da massa de água perdida em função das condições de temperatura e humidade relativa, para a membrana de referência A. ....	37
Tabela 4.3 – Amplitude das leituras da velocidade do ar nos diferentes ensaios, e diferentes posições. ....	38
Tabela 4.4 – Respirabilidade comparativa da membrana de referência utilizada de 4 modos diferentes. ....	40
Tabela 4.5 – Perda de massa e razão de respirabilidade para as diferentes membranas. ...	41
Tabela 4.6 – Perda de massa e razão de respirabilidade para as diferentes membranas, laminadas, não laminadas e laminadas sobrepostas. ....	43
Tabela 4.7 – Dados relativos aos não-tecidos impregnadas com SAPs. ....	45
Tabela 4.8 – Dados do software, para o primeiro ensaio com o mocassin. ....	48
Tabela 4.9 – Dados do software, para o segundo ensaio com a sapatilha. ....	50
Tabela 4.10 – Comparação do fluxo de calor médio para os dois tipos de calçado. ....	52



# Capítulo 1 - Enquadramento

O vestuário é um bem essencial e importante no quotidiano dos seres humanos, e está sempre em constante desenvolvimento, de modo a garantir e melhorar o conforto humano. Nesta área consideram-se como factores primordiais a gestão de calor e de humidade produzidos pelo corpo humano. Como tal, surgiu a necessidade de estudar materiais que permitam a passagem da humidade gerada pelo corpo humano para o exterior, evitando a entrada da água proveniente do ambiente.

Este projecto foi realizado no CeNTI – Centro de Nanotecnologia e Materiais Técnicos, Funcionais e Inteligentes – com a colaboração do Laboratório de Tecnologia Química Lídia Vasconcelos, no ISEP – Instituto Superior de Engenharia do Porto.

O objectivo principal deste trabalho passava pelo estudo e posterior desenvolvimento de estruturas multicamada respiráveis, com possíveis aplicações em calçado. Para o desenvolvimento das estruturas, seleccionaram-se membranas e polímeros super absorventes, materiais estes que permitem a passagem da humidade gerada para o exterior, evitando, simultaneamente, a entrada de água para o seu interior, aumentando, assim, o nível de conforto do utilizador. Neste contexto, foi necessário desenvolver um método que permitisse comparar o desempenho/respirabilidade de diferentes membranas, já que a respirabilidade fornecida pelos respectivos fabricantes é baseada em métodos muito diferentes não sendo possível uma comparação directa. Foi ainda testada a influência que a laminagem (colagem a um substrato têxtil para lhe conferir resistência mecânica) e a sobreposição de membranas em camadas teriam sobre a respirabilidade.

No seguimento dos testes em membranas e sua respirabilidade, realizaram-se alguns testes em calçado (mocassin e sapatilha), num pé térmico, de modo a avaliar a respectiva respirabilidade e resistência à passagem de calor. Estes testes foram realizados a pensar numa futura aplicação de membranas no mocassin, e poder analisar as diferenças obtidas com esse sistema, e a sapatilha foi testada para ver o desempenho de algo que já usa um sistema respirável.

O estudo dos materiais considerados para gestão de humidade – membranas e polímeros super absorventes - foram realizados no CeNTI, tal como o processo de laminagem de membranas, e os testes no pé térmico. Já os testes da respirabilidade das membranas consideradas, foram realizados, principalmente, no ISEP, baseados na norma ASTM E96 e no trabalho publicado por Chen e Zhao <sup>[1]</sup>.

Esta tese está dividida em cinco capítulos, sendo este o primeiro. O segundo descreve as condições para se garantir o conforto térmico, tal como as alternativas consideradas para a gestão de humidade, incluindo os métodos utilizados para quantificação da permeabilidade. É, também, apresentada uma breve descrição da alternativa aos testes térmicos realizados em seres humanos, os manequins térmicos. No terceiro capítulo são apresentados os materiais e procedimentos aplicados neste trabalho. Os resultados obtidos e respectiva discussão são exibidos no quarto capítulo. Por fim, expõe-se as principais conclusões retiradas desta tese e algumas sugestões de trabalho futuro, no capítulo cinco.

# Capítulo 2 - Introdução

Neste capítulo, são apresentados materiais para gestão da humidade produzida pelo corpo humano, e que poderão garantir o respectivo conforto térmico. Esses materiais são polímeros com diferentes estruturas e funções: as membranas permitem a passagem para o exterior do suor, produzido pelo corpo, e evitam a entrada de água do exterior; e os polímeros super absorventes, que absorvem a água condensada, libertam-na para o exterior, em condições favoráveis.

Foca-se, também, nos métodos utilizados para quantificação da permeabilidade das membranas.

Por último, faz-se uma pequena apresentação dos manequins térmicos, que testam eficientemente a passagem da humidade do interior para o exterior de uma, ou mais, camadas de roupa. Estes surgiram como alternativa aos testes realizados em seres humanos, que eram demorados e pouco precisos.

## 2.1. Conforto Humano

Num corpo humano, define-se microclima como aquele criado entre a pele e a primeira camada de tecido ou a camada de ar mais próxima (sem vento, o corpo humano nu é protegido por uma camada de ar com espessura entre 8 e 12 mm, que diminui exponencialmente com o aumento da velocidade do vento) <sup>[2, 3]</sup>. O conforto define-se como um equilíbrio termodinâmico constante entre o microclima, e o ambiente. Para que uma situação de conforto se atinja, é necessário manter uma temperatura corporal e humidade constantes e garantir que o calor gerado, em actividade física, é igual ao calor dissipado para o ambiente.

Esse calor pode ser perdido de 5 maneiras: convecção (o ar retira o calor), evaporação (a humidade passa de líquido a vapor absorvendo o calor/energia do corpo), condução (contacto com superfícies frias), radiação (é contabilizada para uma pequena quantidade de perda de calor) e respiração (fora do nosso controlo) <sup>[4]</sup>.

Quando se pratica exercício físico, os músculos produzem calor, e para que o corpo mantenha uma temperatura constante, ele transpira. Esse vapor de água é transportado para o ambiente, por convecção através de aberturas normais no vestuário e/ou por difusão através das camadas estagnadas de ar nas, e entre, camadas, de um conjunto de roupa, como resultado das diferenças das pressões parciais do vapor de água no conjunto <sup>[2]</sup>.

Quando se transpira mais do que o tecido consegue deixar passar para o exterior pode dar-se o caso do ar no interior aquecer (perda de calor evaporativa ineficaz) e a humidade atingir os 100%, condensando e conduzindo a um rápido e repentino arrefecimento.

## 2.2. Características dos tecidos

As principais características a ter em conta num tecido para gestão de humidade são: durabilidade (resistência mecânica), conforto, respirabilidade (transmissão do vapor húmido e permeabilidade ao ar), resistência ao vento e à água e protecção térmica <sup>[4]</sup>. As duas primeiras são comuns a todos os tecidos, as restantes determinam o objectivo individual de cada peça de vestuário.

A ordem destas características pode variar consoante as condições a que o tecido vai ser sujeito, ou seja, se for um ambiente frio e húmido e com pouca actividade, deve-se ter em conta, sequencialmente, a resistência à água, ao vento, a protecção térmica, respirabilidade, durabilidade e conforto; se for em condições moderadas de temperatura, sem chuva e com actividade moderada é melhor ter em conta a resistência ao vento, a respirabilidade, a resistência à água, a protecção térmica, a durabilidade e o conforto, sequencialmente; se o ambiente for quente, seco mas com muita actividade, primeiro deve-se pretender um tecido com boa respirabilidade, durabilidade, conforto, resistência ao vento e à água e, por fim, protecção térmica <sup>[4]</sup>.

A roupa para actividades ao ar livre tem que ter um balanço entre a retenção e a perda de calor/humidade. A transmissão do vapor húmido vai aumentar com a permeabilidade dos materiais e uma velocidade do vento superior <sup>[4]</sup>.

A força directriz num conjunto de peças de vestuário é a diferença de temperatura e humidade, entre o interior e o exterior, também conhecida como pressão diferencial. Quanto maior a temperatura e a humidade no interior do sistema de roupas, em contacto com o corpo humano, maior será a pressão diferencial que origina a transferência para o exterior.

## 2.3. Materiais para gestão de humidade

Os humanos podem suar entre 0,25 a 0,5 litros de suor por hora a andar e podem atingir cerca de 1,5 litros durante maior actividade <sup>[5]</sup>.

Assim, surge a necessidade de criar um sistema multicamada que permita manter o utilizador seco e quente, gerindo a humidade em contacto com a pele, mas evitando perdas substanciais de calor.

Neste trabalho foram objecto de estudo dois tipos de materiais para gestão de humidade: membranas poliméricas e polímeros super absorventes.

As membranas são filmes poliméricos, de reduzida espessura e de aplicação recorrente devido às suas múltiplas vantagens: são impermeáveis (evitam a penetração de água do exterior, mantendo o utilizador seco), resistentes ao vento (mantém o utilizador quente), respiráveis (a humidade corporal é transmitida de dentro para fora, para manter o utilizador seco, quente e confortável) e têm elevado desempenho (resistentes, leves e confortáveis).

Os polímeros super absorventes são redes reticuladas de polímeros hidrofílicos com uma grande capacidade de adsorção de água e têm uma variedade de aplicações, entre as quais, produtos de cuidado pessoal, biomateriais, farmacêutica, sistemas de libertação de medicamentos, agricultura, florestação, indústria, construção, indústrias de comunicação e aplicações ambientais – gestão de água, mantendo-a onde é necessária e absorvendo-a em locais onde não convém estar presente – cabos eléctricos enterrados <sup>[6]</sup>.

### 2.3.1. Membranas

O objectivo principal das membranas é permitir a passagem do suor produzido pelo corpo para o exterior, sob a forma de vapor (Figura 2.1), sem permitir a entrada de água do exterior, controlando, assim, a humidade relativa e a temperatura no microclima adjacente à pele humana. Para minimizar a resistência ao transporte de vapor de água, o filme/membrana, que constitui o sistema multicamada, deve ter alta permeabilidade ao vapor de água e baixa espessura, mas não demasiado baixa para não haver redução da sua resistência mecânica.

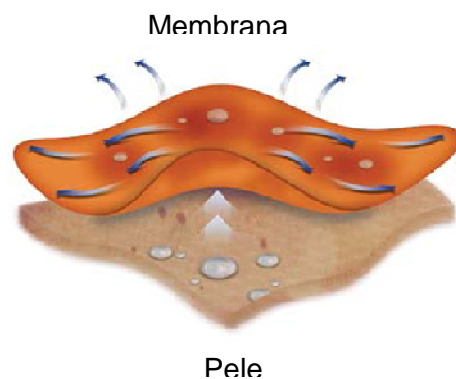


Figura 2.1 – Representação esquemática do funcionamento de um tecido com membrana em contacto com a pele <sup>[7]</sup>.

### 2.3.1.1. Tipos de membranas e sua caracterização

Há dois tipos principais de membranas poliméricas permeáveis ao vapor de água (WVP – water vapour-permeable): microporosas e hidrofílicas/monolíticas. O modo como a transferência de vapor se dá nos dois tipos de membranas pode ser observada na Figura 2.2, onde se verifica que em membranas microporosas a água difunde-se através dos poros, num processo físico, enquanto nas monolíticas, há difusão através do filme, com ligações químicas das moléculas da água com as cadeias do polímero.

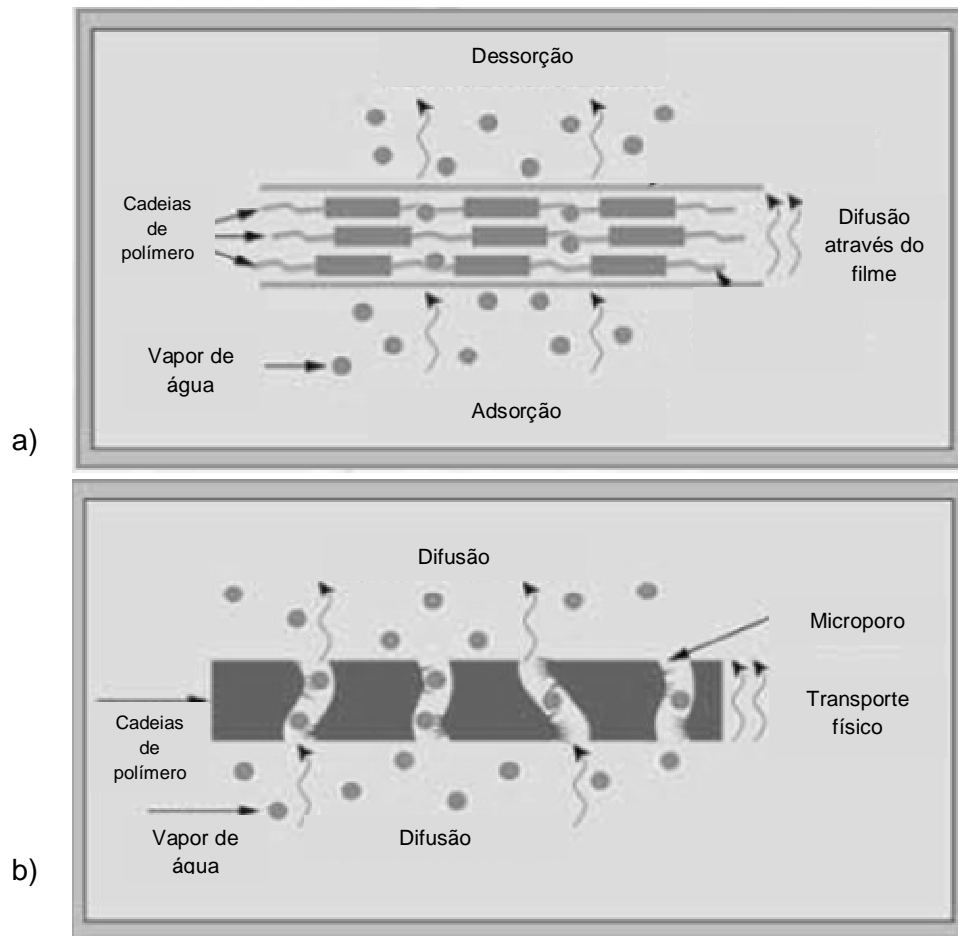


Figura 2.2 – Transmissão de vapor através de uma membrana: a) monolítica; b) microporosa ou perfurada <sup>[8]</sup>.

As membranas **microporosas** – um exemplo muito conhecido deste tipo de membranas são as membranas patenteadas Gore-Tex, produzidas pela empresa W.L.Gore & Associates, Inc., há mais de 30 anos, com a patente US3953566 <sup>[9]</sup>. Estas membranas têm cerca de 9 bilhões de poros por polegada ao quadrado (cada poro pode variar entre 0,1 e 1  $\mu\text{m}$  de diâmetro), sendo cada poro cerca de 15000 vezes mais pequeno que uma gota de água (3 mm de diâmetro) e 1300 vezes maior que uma molécula de água (0,0004  $\mu\text{m}$  de diâmetro) <sup>[10, 11]</sup>. Os poros são demasiado pequenos para ficarem obstruídos com impurezas como por

exemplo sal, lama ou pó, mas podem ficar contaminados com surfactantes ou óleos corporais, o que suprime a sua hidrofobicidade, diminuindo a sua impermeabilidade. Outra desvantagem dos poros, é que à medida que a transferência do vapor de água ocorre, estes podem permitir a criação de canais preferenciais, tornando a membrana mais permeável à água líquida <sup>[8]</sup>. Quanto maiores forem os poros de um revestimento ou laminado, mais respirável mas menos impermeável é o tecido no qual este é aplicado, e pelo contrário, quanto mais pequenos são os poros, mais impermeável mas menos respirável é o tecido resultante <sup>[11]</sup>.

Estas membranas podem ser produzidas em diferentes materiais: poliuretano (PU) (produzida, por exemplo, pela MemBrain) poliamida (produzida, por exemplo, pela Novadry), polipropileno (PP) (produzida, por exemplo, pela RKW), poliolefina, acrílico ou politetrafluoretileno expandido (ePTFE) (produzida, por exemplo, pela Gore.Tex e eVent). Este último material foi o primeiro a ser utilizado e devido ao seu bom desempenho, continua a ser o mais empregue.

Um tratamento comum sobre as membranas de ePTFE, para torná-las menos susceptíveis de serem contaminadas, é a aplicação de uma camada de PU hidrofílico, mas tem o inconveniente de diminuir drasticamente a sua respirabilidade, já que o PU absorve e retém a humidade, tornando o interior do tecido húmido <sup>[5]</sup>. Uma alternativa recente, é tornar estas membranas de ePTFE oleofóbicas.

As membranas **monolíticas**, ou hidrofílicas – as mais conhecidas são as produzidas pela empresa SympaTex, têm uma estrutura sólida, sem microporos, o que confere uma impermeabilidade excelente. São mais resistentes à abrasão e outras propriedades mecânicas, não reduzem as suas características quando são esticadas nem necessitam de tratamento especial na lavagem, já que não tem poros passíveis de entupir. O processo de transferência do suor é um processo químico de difusão (as moléculas de água criam uma ligação fraca com o polímero) e dá-se por vibração térmica das moléculas (as moléculas de água dissociam-se do polímero e seguem no sentido da menor temperatura), ou seja, quanto maior a temperatura, no interior, maior é o movimento molecular <sup>[11]</sup>. Estas membranas têm a vantagem de responder a um acréscimo rápido de vapor de água no seu interior, aumentando a distância entre as cadeias moleculares, que dilatam com a adsorção da água, tornando-se, assim, mais respiráveis

Este tipo de membranas tem uma composição química de base éter (hidrofílico) que pode ser misturado com outros materiais tais como: poliéster (produzida, por exemplo, pela Sympatex), poliuretano termoplástico (TPU) (produzida, por exemplo, pela Epurex e Omniflex), base poliéter com blocos de amida (PEBA) (produzida, por exemplo, pela Epurex) e poliuretano (PU) (produzida, por exemplo, pela Drivent e Zibai).

O PU é um polímero hidrofílico que, com o aumento da humidade, se torna mais respirável (acima de 75% humidade relativa), mas tem a desvantagem de dilatar, já que absorve entre 50 a 100 % da água condensada, em peso <sup>[3]</sup>. Estes filmes têm tendência a tornar-se menos hidrofílicos com o aumento da temperatura <sup>[3]</sup>.

Os filmes não porosos de TPU transportam as moléculas de água por difusão molecular (modelo de adsorção-difusão) através da rede do polímero, utilizando a diferença da pressão parcial de vapor de água, ao longo do filme, como força directriz, Figura 2.3 <sup>[2]</sup>.

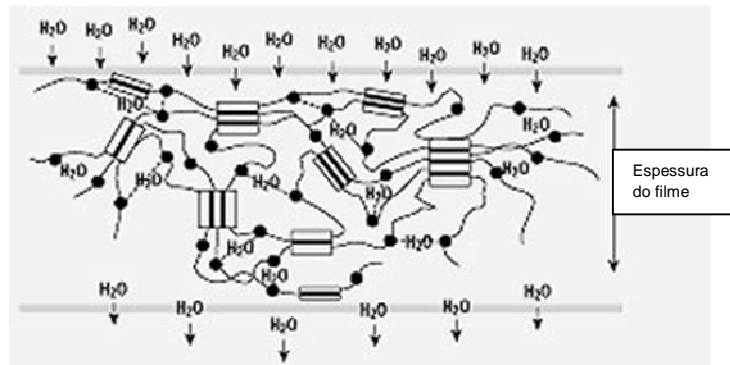


Figura 2.3 – Representação esquemática para o transporte de água através de uma membrana monolítica/hidrofílica de TPU <sup>[2]</sup>.

Como se pode ver na Figura 2.4, as membranas de PU hidrofílico apresentam uma estrutura muito mais compacta quando comparada com as microporosas, nas quais se observa nitidamente a estrutura porosa, Figura 2.4 a) e b).

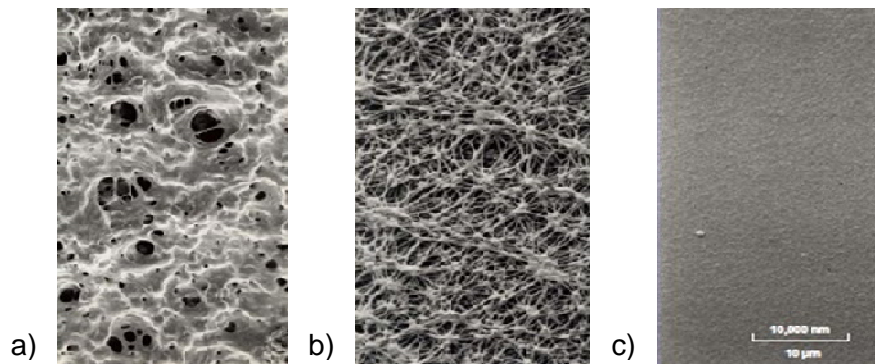


Figura 2.4 – Microfotografias tiradas com um microscópio electrónico Jeol JSM-S1, com uma ampliação de 5500 vezes: a) PU microporoso; b) PTFE microporoso; c) PU hidrofílico <sup>[3]</sup>.

Já na Tabela 2.1, podemos observar as principais diferenças de comportamento dos dois tipos de membranas, principalmente a sensibilidade aos surfactantes, tipo de permeabilidade e as pressões de água que suportam.

Tabela 2.1 – Comparação das características das membranas microporosas e monolíticas [2].

<b>Membranas microporosas</b>	<b>Membranas monolíticas</b>
À prova de vento	À prova de vento
Resistente a água e líquidos	À prova de água e líquidos
Sensível a surfactantes	Insensível a surfactantes
Permeabilidade não selectiva	Permeabilidade selectiva
Pressão baixa de entrada de água	Pressão alta de entrada de água
Pouca ou nenhuma dilatação	Dilatação significativa
Baixa resistência ao rasgamento	Boa resistência ao rasgamento
Baixa barreira ao odor	Excelente barreira ao odor
Alta taxa de transmissão de vapor	Alta taxa de transmissão de vapor
Custo baixo a alto	Custo moderado a alto

Todavia, apesar da diferença estrutural das membranas ter implicações sobre o desempenho da membrana, a verdadeira comparação é feita tendo em conta duas características importantíssimas para o conforto do utilizador: a impermeabilidade e respirabilidade.

A impermeabilidade consiste na capacidade da membrana de resistir à penetração de água através da sua estrutura. Esta resistência é determinada pela pressão hidrostática aplicada à membrana, até que algumas gotas de água passem através dela, significando que quanto maior a pressão necessária, mais impermeável ela é. A norma ISO 811 define que para uma pressão superior a 15000 mmH<sub>2</sub>O (15 m de coluna de água), a membrana tem um grau de impermeabilidade à água excelente [12].

A respirabilidade, ou permeabilidade ao vapor de água, é definida como a capacidade que a membrana tem para permitir a passagem de vapor de água através dela e é determinada pela taxa de transferência de vapor de água (MVTR – moisture vapor transmission rate), ou seja, a quantidade de vapor de água (em gramas) que passa numa dada área (1 m<sup>2</sup>), num determinado período de tempo (24 horas) - g/(m<sup>2</sup>.dia). Normalmente considera-se que uma membrana é permeável ao vapor de água quando o seu MVTR é superior a 10000 g/(m<sup>2</sup>.dia), podendo diferir consoante a temperatura e humidade exteriores utilizadas, já que o movimento direccionado dá-se de temperaturas e humidades superiores (interior da peça) para temperaturas e humidades mais baixas (atmosfera).

Outro modo de medir a permeabilidade é pelo método da resistência evaporativa do têxtil (*Ret*), que mede a capacidade de um tecido de interferir na evaporação do suor produzido pelo corpo, ou seja, quanto maior for a resistência do tecido à evaporação do suor, mais

elevado será o parâmetro *Ret*. Um tecido será considerado respirável se o seu *Ret* for inferior a  $60 \text{ Pa}\cdot\text{m}^2/\text{W}$ , e extremamente respirável se for inferior a  $6 \text{ Pa}\cdot\text{m}^2/\text{W}$  [4].

Os testes e métodos utilizados frequentemente para quantificar a permeabilidade ou resistência ao vapor de água, estão normalizados, e serão apresentados posteriormente.

### 2.3.1.2. Aplicações

As membranas poliméricas permeáveis ao vapor de água têm sido utilizadas em vestuário desportivo, impermeável e para utilização em actividades no exterior, há mais de 30 anos, e mais recentemente, também em calçado, colchões, tectos e vestuário cirúrgico. No entanto, a sua maior aplicação surge nos tecidos impermeáveis e respiráveis (WBF's – Waterproof Breathable Fabrics), os quais ajudam a aliviar problemas de aumento de calor e condensação, à medida que o utilizador fica mais activo.

Devido à sua reduzida espessura, entre 10 e 30  $\mu\text{m}$ , as membranas podem tornar-se frágeis se aplicadas sozinhas, principalmente as membranas microporosas. Neste sentido é importante efectuar-se a laminagem das membranas em substratos com maior resistência mecânica, por exemplo, tecidos, malhas ou não-tecidos. Os sistemas multicamada que se obtêm podem apresentar diferentes números e combinações de camadas. Por exemplo, para vestuário, pode-se obter um sistema de 2 camadas, se for um tecido (nylon ou poliéster, normalmente) no exterior e a membrana no interior, ou de 3 camadas, um tecido exterior (nylon), a membrana e um tecido interior (tecido tipo rede, que num casaco pode ser uma espécie de forro solto), de modo a proteger a membrana da abrasão. Uma representação deste último sistema pode ser observada na Figura 2.5.

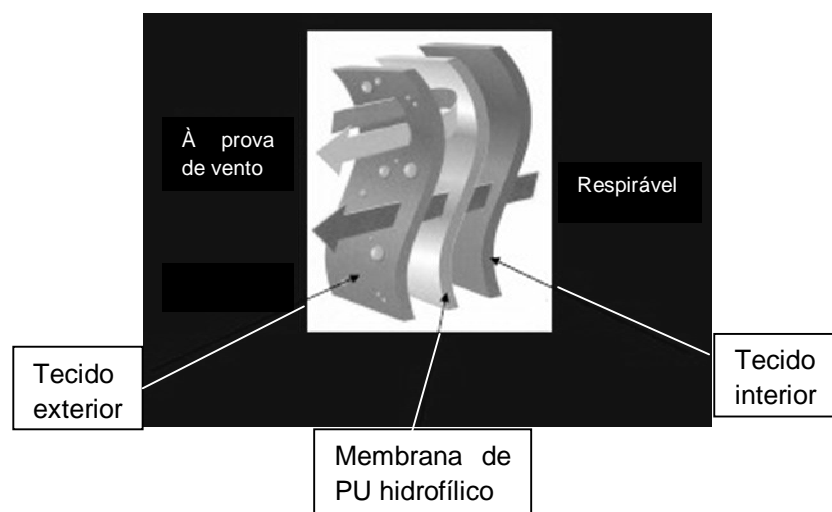


Figura 2.5 – Representação de um sistema de 3 camadas [3].

Por exemplo no caso de calçado, aconselha-se um sistema de 3 camadas, todas unidas, para a membrana não ficar desprotegida. A utilização de membranas em calçado é desejável, já que, apesar do calor e humidade dos pés não causarem problemas como desidratação ou hipotermia, estes são completamente fechados, não beneficiando de ventilação como os casacos ou outras peças de roupa<sup>[13]</sup>.

No entanto, é muito importante uma escolha cuidada do processo de laminagem, já que este vai provocar um aumento da resistência ao transporte de vapor de água<sup>[2]</sup>. Visto que o adesivo formará uma camada extra entre a membrana e o seu suporte, deve-se procurar a melhor razão entre uma boa adesão e a menor quantidade de adesivo, de modo a minimizar a sua interferência na respirabilidade do laminado final. A melhor opção passará pela aplicação descontínua (riscas ou pontos) do adesivo de laminagem, minimizando assim a área de membrana tapada pelo mesmo.

### **2.3.2. Polímeros Super Absorventes (SAP's – Super Absorbent Polymers)**

Os polímeros super absorventes são uma classe de polímeros que têm grande afinidade com grupos polares. Como tal, quando imersos em água, ou soluções aquosas, absorvem e retêm-na no seu interior, mesmo sob pressão. No geral, apresentam grande estabilidade mecânica, podendo resistir a repetidos ciclos de adsorção-dessorção<sup>[14]</sup>.

As propriedades do polímero dependem, principalmente, do tipo de polimerização (suspensão ou solução), tipo de reticulante (solúvel em água ou óleo) e composição do polímero (proporções dos monómeros)<sup>[17]</sup>.

A polimerização pode ser processada por dois métodos: suspensão ou solução. Ambos os métodos têm as suas vantagens e ambos dão origem a produtos de excelente qualidade.

A polimerização em solução é o processo mais utilizado na produção de polímeros super absorventes. É um processo eficiente e relativamente barato. Utiliza uma solução aquosa de monómeros para produzir o gel polimerizado reactivo, e a polimerização é iniciada termicamente, por radiação UV ou um iniciador redox<sup>[6]</sup>. A energia da reacção (exotérmica) é utilizada para o desenvolvimento do processo, reduzindo o custo de produção.

A polimerização em suspensão é utilizada apenas em algumas empresas, nomeadamente as que pretendem um maior controlo na produção, como por exemplo, criar micropartículas esféricas com dimensões entre 1 µm a 1 mm, o que acarreta custos superiores. Neste processo, a solução de monómeros é dispersa no solvente formando pequenas gotas de monómero, que são estabilizadas com um estabilizador<sup>[6]</sup>. A polimerização é iniciada por radicais provenientes da decomposição térmica do iniciador<sup>[6]</sup>.

A reticulação é a criação de polímeros tridimensionais e de alto peso molecular, quando as cadeias poliméricas, lineares ou ramificadas, se unem por ligações covalentes<sup>[15]</sup>. Quanto

mais reticulado for o polímero, mais rígida se torna a sua estrutura, logo absorve menos água, inchando menos, ou seja, o gel é mais resistente e a forma da partícula é mantida, mesmo sob uma certa pressão.

Um dos polímeros super absorventes mais utilizados, hoje em dia, é o poliacrilato de sódio, que resulta da polimerização em solução do ácido acrílico com hidróxido de sódio, na presença de um iniciador. A sua estrutura é representada por cadeias muito compridas e emaranhadas.

O seu peso pode aumentar cerca de 500 vezes em água destilada, mas o seu poder de adsorção diminui com as impurezas, como por exemplo numa solução salina 0,9 %, só aumenta 50 vezes (a presença de cationes impede a ligação da água com o polímero) [15]. Ainda assim, consegue absorver mais água que outros materiais como algodão, papel ou esponjas, que, no máximo, só absorvem até 20 vezes o seu peso [15].

O seu método de adsorção da água é por osmose, de modo a equilibrar a concentração de iões dentro e fora do polímero [18]. Em contacto com a água, ocorre a dissociação do poliacrilato de sódio em poliacrilato (carga negativa) e sódio (ião positivo). As cargas negativas criam repulsão entre cadeias, que se desenrolam, permitindo a adsorção da água, como se observa na Figura 2.6.

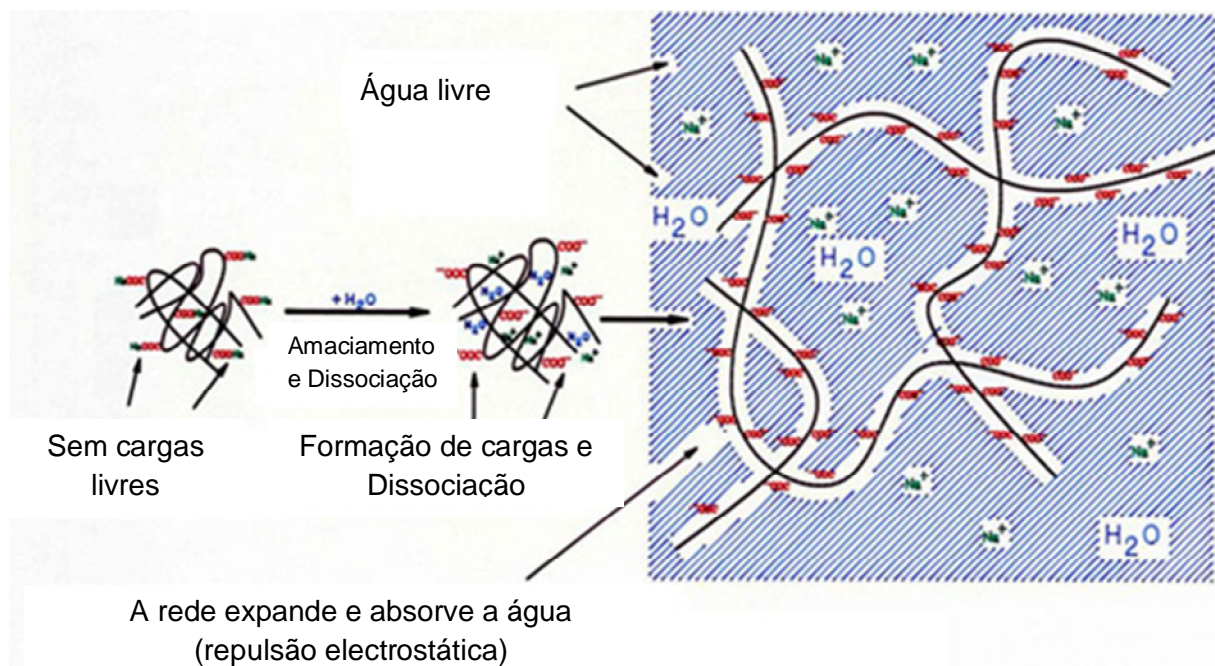


Figura 2.6 – Representação esquemática das alterações da estrutura de um polímero super absorvente quando em contacto com água [16].

Como a cadeia estica e ocupa mais espaço (o seu volume pode aumentar entre 30 a 60 vezes em água desionizada), a solução torna-se mais viscosa, tipo gel, surgindo assim a denominação de hidrogel.

Na Figura 2.7, pode-se ver a diferença no volume e aspecto do poliacrilato seco e hidratado.

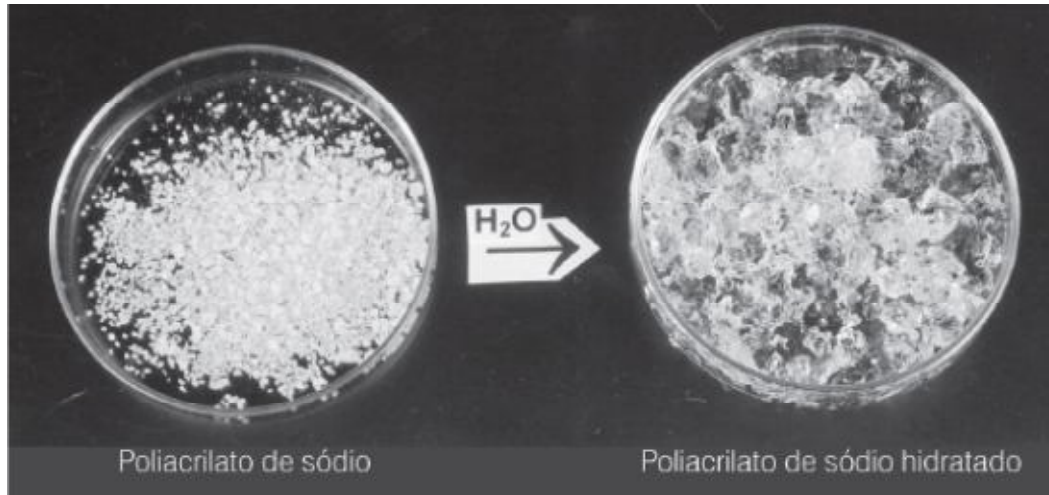


Figura 2.7 – Amostra de poliacrilato de sódio seco e hidratado <sup>[18]</sup>.

Há uma série de, outros, polímeros super absorventes criados por copolimerização dos monómeros de acrilamida (AM), ácido acrílico (AA), acrilonitrilo, ácido metacrílico, acrilato de sódio (SA) e 2-hidroxietil metacrilato (HEMA), que não serão tratados aqui <sup>[19]</sup>.

Os polímeros super absorventes são, já, muito utilizados em artigos sanitários e agricultura, mas também se aplicam em neve artificial, horticultura, aditivos para drenagem de fluidos, cimento polimérico para reparações de fendas, revestimentos impermeáveis, resinas iônicas, combate ao fogo, compósito selante em cabos de longa distância, lentes de contacto e sistemas de libertação controlada de medicação <sup>[1]</sup>. Também podem ser utilizados para processos de separação de soluções diluídas de materiais orgânicos ou biológicos, como por exemplo remover a água do soro do queijo; e ainda em filtros de combustíveis para remover a água como contaminante <sup>[14]</sup>. No geral, são aplicados em casos nos quais a adsorção de água e sua retenção são essenciais.

Uma última, e particular, aplicação deste tipo de material, é apresentada pela empresa BASF. Esta empresa impregnou os polímeros super absorventes num não-tecido de poliéster – Luquafleece® – e, juntamente com a empresa IQ-Tex, criou uma estrutura que permitia que um sapato respirasse, impedindo a entrada de água. Os não-tecidos são têxteis com fibras orientadas aleatoriamente, criando uma rede, que é unida mecânica ou termicamente <sup>[20]</sup>.

Ao contrário das membranas, esta estrutura não é impermeável, simplesmente se for molhada pelo exterior, os polímeros vão absorver a água, inchando e bloqueando a, entrada de água, como se pode ver na Figura 2.8.

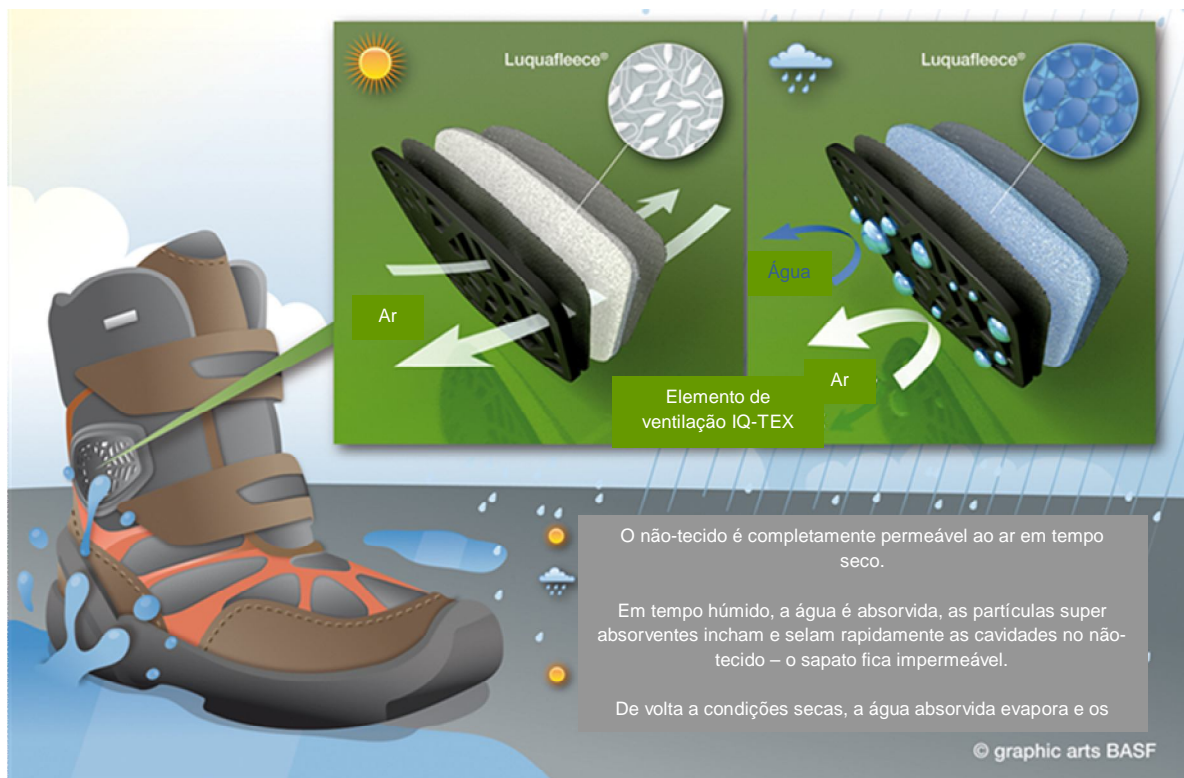


Figura 2.8 – Modo de acção do tecido super absorvente Luquafleece® [21].

## 2.4. Métodos de determinação da permeabilidade ao vapor de água

As empresas produtoras de materiais respiráveis utilizam, muitas vezes, os métodos e condições que mostram os resultados mais favoráveis aos seus produtos, como uma estratégia de marketing [22]. Por isso a informação cedida pelos fornecedores destes materiais é, frequentemente, confusa e parcial, e torna-se difícil para os fabricantes de vestuário de interpretar e comparar os dados de respirabilidade, e seleccionar os melhores materiais respiráveis para produção dos seus artigos de vestuário [22]. Normalmente, são utilizados métodos padrão, mas as condições específicas sob as quais os testes são conduzidos e os protocolos de teste específicos nem sempre são mencionados nas brochuras técnicas ou etiquetas [22]. Logo, como os resultados obtidos pelos diferentes

métodos não são comparáveis directamente, é importante testar os materiais pelo mesmo método e nas mesmas condições.

A maior parte dos testes de respirabilidade são executados sob condições isotérmicas para evitar fenómenos de condensação, e sob altos gradientes de pressão para permitir curtos períodos de teste, mas de qualquer modo, nenhum teste simula o que acontece na prática para roupas de exterior.

Há pelo menos três Normas Internacionais que se podem aplicar para definir a respirabilidade de um tecido, cada uma delas utilizando condições de teste diferentes, e expressando os resultados de modos diferentes.

Para medição da taxa de transmissão de vapor de água (MVTR – Moisture Vapour Transmission Rate) é recorrente a utilização da norma ASTM E96/E96M-05 e a JSA JIS L1099. A resistência evaporativa, *Ret*, é, usualmente, testada utilizando a norma ISO 11092.

A norma **ASTM E96/E96M-05** divide-se em 3 métodos distintos, que se subdividem num total de 6 procedimentos consoante as condições de temperatura e humidade relativa (HR) utilizadas. Assim temos:

- o método do copo dessecante:
  - procedimento A (23 °C; 50% HR),
  - procedimento C (32,2 °C; 50% HR),
  - procedimento E (37,8 °C; 90% HR);
- o método do copo de água direito:
  - procedimento B (23 °C; 50% HR),
  - procedimento D (32,2 °C; 50% HR);
- o método do copo de água invertido:
  - procedimento BW (23°C; 50% HR).

No geral, os métodos mais utilizados são o do copo direito e do copo invertido, e como tal, estes dois testes são descritos sucintamente, de seguida.

O método do copo direito resume-se em acoplar a amostra de material respirável (colocando a amostra sobre o copo com a face permeável ao vapor de água voltada para o interior) no topo de um copo, com cerca de 2/3 do seu volume com água, e colocar o conjunto num ambiente com condições de temperatura, humidade e velocidade do ar controladas ( $2,8 \pm 0,3$  m/s), como se pode observar na Figura 2.9 <sup>[22]</sup>.

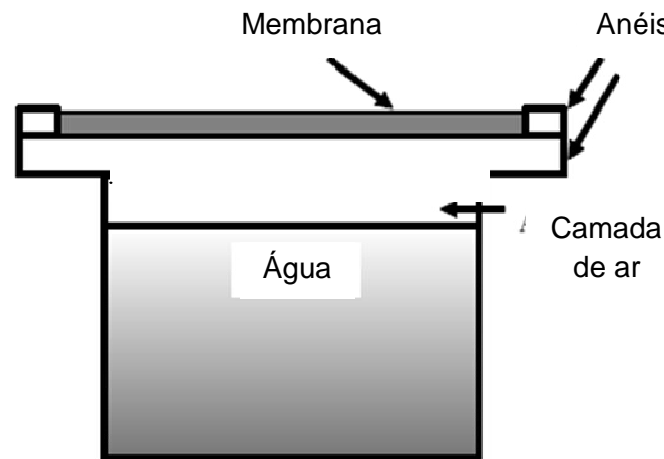


Figura 2.9 – Conjunto do copo direito [22].

Após um determinado período de tempo, o conjunto é pesado, obtendo-se um valor para a taxa de transmissão de vapor de água, MVTR, tal como se apresenta na equação seguinte,

$$MVTR = \frac{G/t}{A} \quad (\text{eq.2.1})$$

onde,  $G$  é a diferença entre massas inicial e final (g),  $t$  é o intervalo de tempo decorrido para a perda de massa  $G$  (dia) e  $A$  é a área de teste ( $\text{m}^2$ ) [22].

O método do copo invertido consiste em colocar, tal como no método anterior, a amostra no topo do copo com água, mas torna-se necessário colocar um selante extra para evitar fugas de água pelas bordas do copo, quando este é invertido, como se pode ver na Figura 2.10 [22].

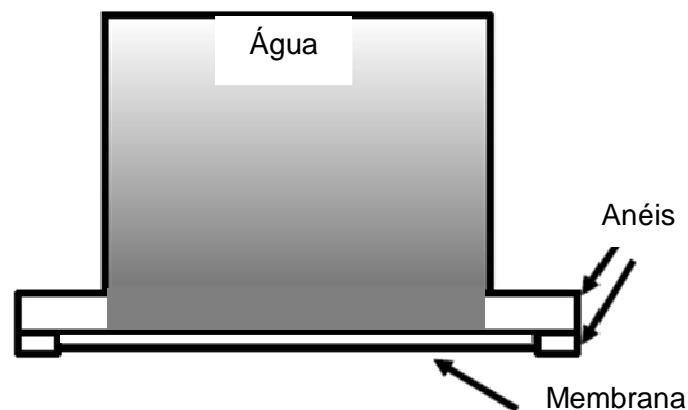


Figura 2.10 – Conjunto do copo invertido (material em contacto com água) [22].

Este método só pode ser utilizado em amostras impermeáveis, já que as amostras não impermeáveis deixariam escoar a água. Do mesmo modo, coloca-se o copo invertido num ambiente controlado, e a partir de pesagens determina-se a massa de água transferida calculando-se, a MVTR, de acordo com a eq. 2.1.

A norma **JSA JIS L1099** divide-se, tal como a norma anterior, em dois métodos principais: copo de água direito – procedimento A1, e copo de água invertido – procedimento B1 e B2, e a única diferença está na utilização de um dessecante, que irá absorver a humidade. Segue-se uma breve descrição.

No método do copo direito – A1, o dessecante utilizado é o cloreto de sódio, que é inserido no interior do copo, sendo este, posteriormente, tapado com a amostra <sup>[23]</sup>. Após várias pesagens, é extrapolada a massa de água que foi absorvida pelo dessecante e calcula-se, tal como anteriormente, a MVTR.

O método do copo invertido – B1 é um pouco diferente do homónimo da norma anterior, já que, além da utilização do dessecante acetato de potássio, que é selado com ePTFE (teflon), o copo, após colocação da amostra, é invertido para o interior de um recipiente com água <sup>[4]</sup>. Contudo, continua a ser um método apropriado, apenas, para materiais impermeáveis. A MVTR é medida pela quantidade de água absorvida pelo dessecante.

O método do copo invertido – B2 tem uma pequena diferença em relação ao procedimento B1, a adição de um filme de ePTFE sobre a amostra, que fica entre esta e a água, e pode ser observado na Figura 2.11 <sup>[4, 22]</sup>.

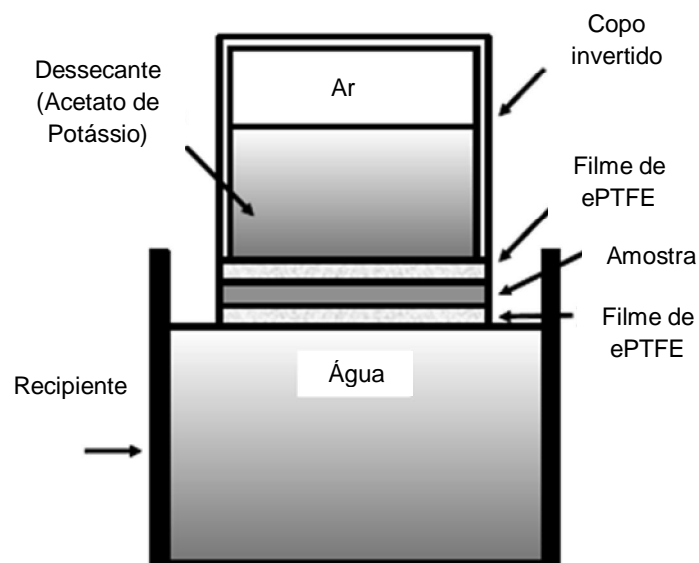


Figura 2.11 – Conjunto de copo invertido (o material em análise está entre a água e o dessecante) <sup>[22]</sup>.

Na Tabela 2.2, pode ver-se a relação da taxa MVTR com o desempenho da amostra, considerando a norma JSA JIS L1099, para os métodos do copo direito e invertido.

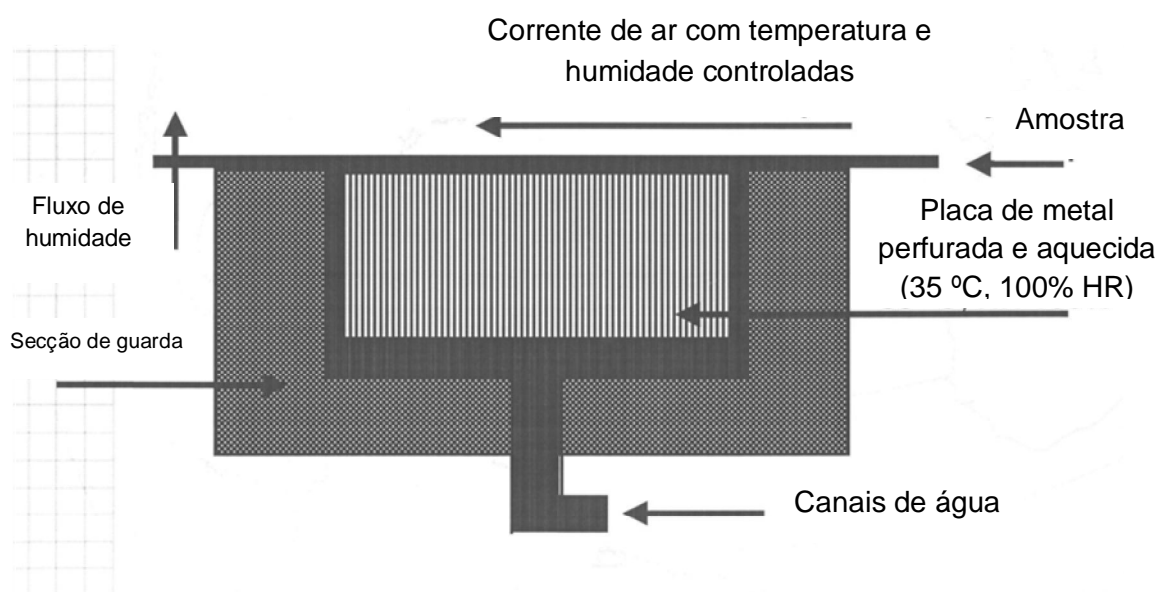
Tabela 2.2 – Quantificação do desempenho de um material consoante o método utilizado <sup>[23]</sup>.

Intervalo de desempenho	Copo direito – A1 (g/(m <sup>2</sup> .dia))	Copo invertido – B1 (g/(m <sup>2</sup> .dia))
Alto	>10000	>20000
Moderado	4000-10000	10000-20000
Baixo	<4000	<10000

A correlação entre testes não é possível, e até no mesmo teste é necessário ter em conta o tipo de revestimento ou laminagem e o modo como se transfere a humidade. Por exemplo, os materiais com revestimentos hidrofóbicos têm melhor desempenho no teste do copo direito A1, e os materiais hidrofílicos têm melhor desempenho no teste do copo invertido B1 <sup>[4, 23]</sup>.

O método da norma JSA JIS L1099 é preferido pelos fabricantes de materiais respiráveis porque pode ser conduzido rapidamente em pequenas amostras, não necessita de controlo da humidade relativa da atmosfera (desde que o copo invertido, com o dessecante, seja colocado num banho de água), a montagem do sistema e acessórios não são caros, e os resultados produzem altas taxas MVTR <sup>[22]</sup>.

A resistência evaporativa de um têxtil,  $Ret$ , é medida seguindo a norma **ISO 11092**, ou método da placa quente transpirante (“skin model”). O procedimento consiste em colocar a amostra sobre uma placa de metal aquecida e perfurada, por onde sai a água para simular a transpiração, como se pode ver na Figura 2.12.

Figura 2.12 – Representação esquemática do método da placa quente transpirante <sup>[4]</sup>.

A temperatura da placa e do ar são controlados a  $35,0 \pm 0,5$  °C (para não haver gradiente de temperatura entre a placa e o ar, perda de calor seco – condições isotérmicas), 40 % de humidade relativa e um fluxo de ar horizontal de 1 m/s, cerca de 15 mm acima da amostra [24].

À medida que o vapor de água passa através da placa e da amostra, há uma perda de calor evaporativa, que arrefece a placa sendo necessária mais energia para manter a placa a temperatura constante [4]. É com esta energia, necessária para manter a placa a temperatura constante, que se calcula o *Ret*, como se pode verificar pela equação 2.2,

$$Ret = \frac{(P_s - P_a)A}{H} \quad (\text{eq.2.2})$$

onde o *Ret* é a resistência total evaporativa à transferência de calor, fornecida pelo sistema de material respirável e camada de ar ( $\text{m}^2 \cdot \text{Pa} \cdot \text{W}^{-1}$ ), *A* é a área de teste da placa ( $\text{m}^2$ ),  $P_s$  é a pressão de vapor de água na superfície da placa (Pa),  $P_a$  é a pressão de vapor de água no ar (Pa), e *H* é a entrada de energia (W) [22].

Quanto mais energia for necessária para manter a placa a uma temperatura constante, mais evaporação há, e assim sendo, menor é a resistência do material à transmissão do vapor de água, ou seja quanto menor a resistência, maior é a respirabilidade [23].

Este teste pode ser utilizado para medir a respirabilidade de um material individual ou de um material com múltiplas camadas, sendo que o valor de *Ret* total pode ser calculado somando os valores de *Ret* dos materiais individuais [11]. O valor de *Ret* de um corpo nu é zero, e à medida que as camadas são adicionadas, cada camada e ar entre elas aumenta o valor de *Ret*, diminuindo, assim, a respirabilidade total [11].

Hohenstein adicionou um aspecto único a este teste: utilizou dados de utilizadores reais do vestuário feito de tecidos com valores de *Ret* variáveis, reuniu os comentários dos utilizadores testados e relacionou-os com os valores de *Ret* dos tecidos, e construiu um Sistema de Classificação de Conforto, que se pode ver na Tabela 2.3 [4].

Tabela 2.3 – Relação do *Ret* com respirabilidade e conforto do utilizador [4, 23].

<i>Ret</i>	Respirabilidade	Conforto
< 6	Extremamente respirável	Muito bom (confortável com actividade elevada)
6-13	Muito respirável	Bom (desconfortável com actividade elevada)
13-20	Respirável	Satisfatório (desconfortável com actividade moderada)
20-30	Levemente respirável	Não satisfatório (conforto moderado com baixa actividade)
> 30	Não respirável	Não satisfatório (desconfortável e pouco tempo de tolerância)

Para valores superiores a 30, em alguns testes efectuados em seres humanos, as pessoas submetidas aos testes não conseguiam diferenciar o conforto sentido durante a sua utilização, na presença ou ausência destes materiais <sup>[4]</sup>.

De um modo geral, um tecido respirável deve ter uma resistência evaporativa relativamente baixa e uma taxa de transmissão de vapor elevada.

## 2.5. Manequins térmicos

Apesar de algumas medições de conforto terem sido estudadas em seres humanos, como por exemplo o estudo da resistência evaporativa de um têxtil, por Hohenstein, estes testes são de longa duração, implicando equipamentos sofisticados, e resultados com grande variabilidade. Surge, assim, a alternativa de recorrer à utilização de manequins térmicos e respiráveis, para simulação do comportamento humano.

Os manequins são instrumentos complexos, delicados e dispendiosos, mas permitem a obtenção de resultados de um modo mais fiável e reprodutível, do que os obtidos em seres humanos, já que é um método rápido, repetível e possível de normalizar <sup>[25]</sup>. Consistem em réplicas reais do corpo humano ou de partes, divididas por zonas, simulando a transpiração humana e perda de calor. O desenvolvimento de partes individualizadas do corpo humano, tais como cabeça, mãos e pés tem-se tornado uma necessidade de modo a que a avaliação do desempenho térmico de chapéus, luvas e calçado seja determinada com maior precisão <sup>[25]</sup>.

Sendo os pés uma das partes do corpo que mais se ressentem com a transpiração, apresenta-se como exemplo a utilização de um pé térmico, representado na Figura 2.13.

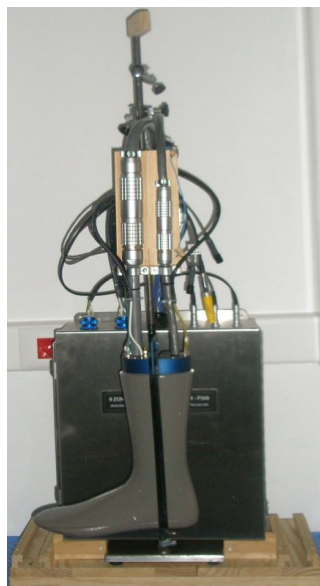


Figura 2.13 – Imagem real do pé térmico existente no CeNTI.

Este tem sido utilizado em vários estudos para avaliar propriedades térmicas e desempenho em condições ambientais adversas, em meias e calçado. Um desses estudos foi efectuado por Kalev Kuklane, que avaliou o desempenho de calçado em ambientes frios, de modo a melhorar o modelo térmico associado a calçado, analisando os efeitos da transpiração e isolamento térmico <sup>[26]</sup>. Neste estudo é considerado, que a temperatura do pé no interior do sapato é 34 °C, e a humidade relativa ambiente é de 30 % <sup>[26]</sup>. Foram utilizados 2 caudais de água para simular a transpiração total num pé: 5 e 10 g/h, que surgiram após um estudo em trabalhadores de uma quinta que suaram entre 1,1 e 6,3 g/h <sup>[26]</sup>.

Mas abordadas as dificuldades de obtenção de resultados em seres humanos, a utilização do pé térmico vai permitir obter resultados de quantidade de calor perdido para o ambiente,  $Q/A$  (isolamento térmico), e também, obter resultados de resistências evaporativas,  $Ret$ , de diferentes materiais.



# Capítulo 3 - Descrição experimental

Neste capítulo serão apresentados os procedimentos utilizados para testar os materiais abordados anteriormente e uma breve descrição dos testes realizados no pé térmico, e do software a ele associado.

## 3.1. Membranas

No Capítulo 2, foram apresentados vários métodos de análise da respirabilidade de membranas. Para uma boa avaliação do desempenho das membranas é necessária a comparação dos valores da respirabilidade em condições idênticas. Tendo esta comparação em mente, e no âmbito do trabalho desta tese, desenvolveu-se um método baseado na Norma ASTM E96. Esta norma considerava a utilização de um túnel de vento no interior de uma câmara climática, para controlo eficiente das condições de teste (temperatura do ar =  $23,0 \pm 0,5$  °C; temperatura do ar húmido =  $12 \pm 1$  °C, ou seja, uma humidade relativa (HR) de 50%; velocidade do ar no túnel de vento =  $2,80 \pm 0,25$  m/s <sup>[22]</sup>).

No presente trabalho, os testes de respirabilidade foram realizados no ISEP, num secador de sólidos, que consiste num cilindro horizontal com 1,6 metros de comprimento e 0,36 metros de diâmetro (Figura 3.1), acoplado a uma câmara para colocação de amostras (D). Este secador tem um ventilador no início do cilindro (A) que permite manter uma corrente contínua de ar no seu interior (saída em E). Tem ainda duas resistências no seu interior (zonas B e C), que permitem aquecer o ar, se necessário, mas que não foram utilizadas nos ensaios de respirabilidade.

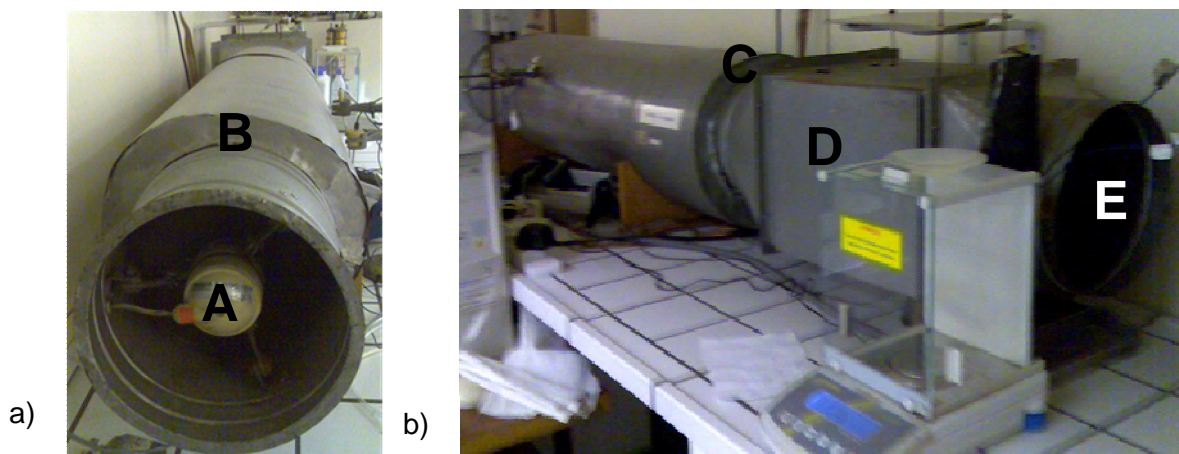


Figura 3.1 – Vistas do secador: a) lateral início, b) frontal.

As amostras são colocadas no interior da câmara D, sobre uma placa ligeiramente elevada ( Figura 3.2 a)), de modo a ficar ao nível da ventilação.

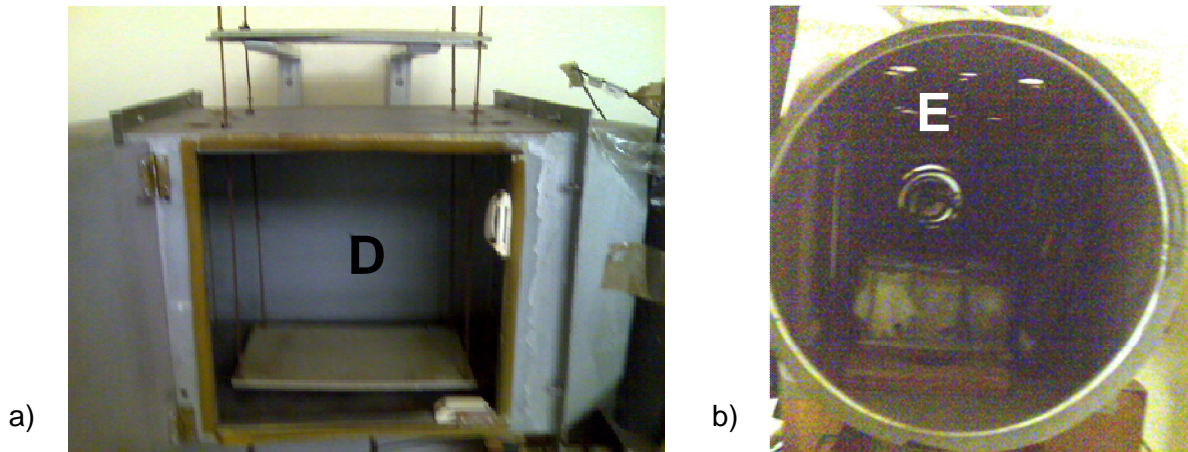


Figura 3.2 – Vistas do secador: a) interior da câmara, b) zona de saída do ar do interior do secador.

O sistema de ventilação permitiu fixar uma velocidade (média) de circulação do ar no interior da câmara. Quanto à temperatura e a humidade ambiente, estas não eram controladas. Uma vez que a temperatura e humidade variavam de ensaio para ensaio, não era possível obter valores de permeabilidade comparáveis em termos absolutos. Assim, optou-se por utilizar uma membrana como referência, que estaria presente em todos os testes, e relacioná-la com todas as outras membranas, resultando numa comparação entre razões de respirabilidade das diferentes membranas.

### 3.1.1. Material utilizado

- Secador
- Balança analítica, Kern ALJ 220-4, erro:  $\pm 0,1$  mg
- Termopar, Testo 625
- Anemómetro rotativo, Airflow LCA 6000)
- Anemómetro pontual, Testo 425
- Equipamento de revestimento hot-melt (CeNTI)
- Adesivos: acetato de vinil etileno (EVA) e adesivo sensível à pressão (PSA) com base EVA.
- Substrato de laminagem: malha teia

### 3.1.2. Membranas analisadas

Cada membrana é descrita com a referência de catalogação dada no CeNTI, o material de que é feita e valores de MVTR cedidos pelos fornecedores, e respectivas normas por eles utilizada:

- A – AF1002009 (TPU) 2400 g/(m<sup>2</sup>.dia) – DIN 53122 (38 °C e 90 % HR);
- A' – AF1002009 (TPU) Laminada 2400 g/(m<sup>2</sup>.dia);
- B – AF1022009 (TPU) 3000 g/(m<sup>2</sup>.dia) – DIN 53122 (38 °C e 90 % HR);
- C – AF1012009 (TPU) 4500 g/(m<sup>2</sup>.dia) – DIN 53122 (38 °C e 90 % HR);
- D – AF0992009 (PEBA) 5000 g/(m<sup>2</sup>.dia) – DIN 53122 (38 °C e 90 % HR);
- D' – AF0992009 (PEBA) Laminada 5000 g/(m<sup>2</sup>.dia);
- E – AF1592009 (TPU/PU) 11000 g/(m<sup>2</sup>.dia) – ASTM E96 BW (23 °C e 50% HR);
- E' – AF1592009 (TPU/PU) Laminada 11000 g/(m<sup>2</sup>.dia);
- F – AF1612009 (PP) 5000 g/(m<sup>2</sup>.dia) – ASTM E96 (37,8 °C e 90 % HR);
- G – AF1602009 (PP) 9000 g/(m<sup>2</sup>.dia) – ASTM E96 (38,8 °C e 60 % HR);
- G' – AF1602009 (PP) Laminada 9000 g/(m<sup>2</sup>.dia);

### 3.1.3. Procedimento

- Colocar água num gobelé de 100 ml de modo a preencher 2/3 do seu volume total (80 g).
- Tapar o gobelé com a membrana, prendê-la com o elástico e vedar lateralmente o conjunto com parafilme.
- Pesar o conjunto e, após ligar o secador, colocá-lo numa das 9 posições no seu interior, juntamente com os outros gobelés/membranas, como se demonstra na Figura 3.3.
- Medir a temperatura e humidade no interior da câmara D, com o termopar, e a velocidade pontual do ar no interior (Figura 3.5 – pontos 1 a 6) e à saída do secador (E), com os diferentes anemómetros, no início, durante e no final da experiência. O anemómetro pontual é colocado à altura das amostras, nas 6 entradas disponíveis no topo da câmara, como se observa na Figura 3.3 b. O anemómetro rotativo é colocado no fundo do secador, na zona de saída do ar, Figura 3.2 b, efectuando-se leituras na base, centro e topo dessa mesma saída.
- Pesar as várias amostras de 2 em 2 horas, até perfazer 30 horas de experiência.
- Calcular a massa de água perdida e razões de respirabilidade, tendo como referência, a membrana A.

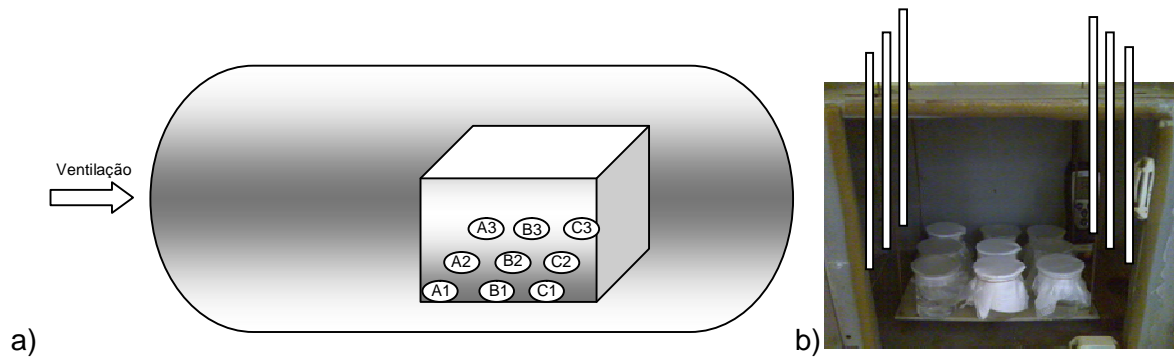


Figura 3.3 – a) Representação esquemática do secador, e zona de colocação de amostras; b) Amostras colocadas no interior da câmara do secador e posicionamento do anemómetro para leitura das velocidades pontuais.

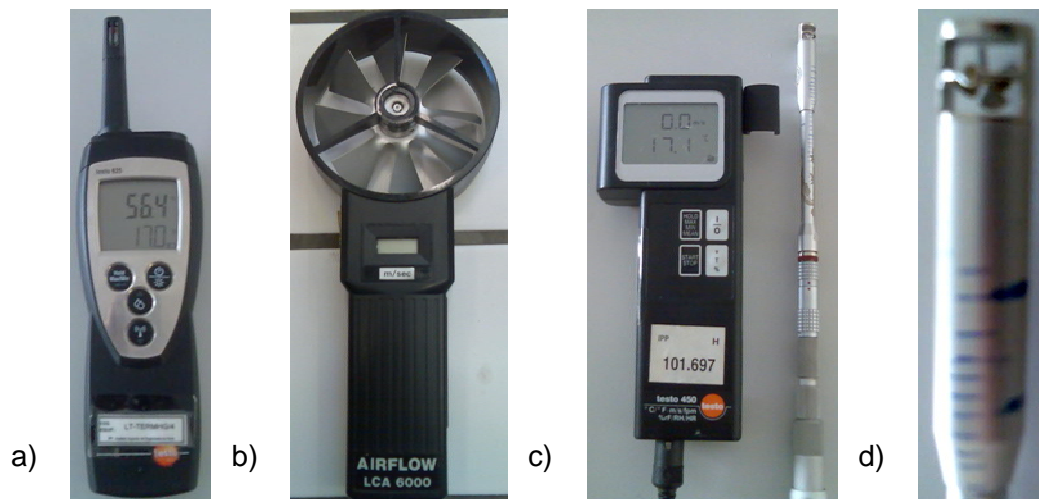


Figura 3.4 – Instrumentos de medida: a) termopar; b) anemómetro rotativo; c) anemómetro pontual; d) ventoinha do anemómetro pontual.

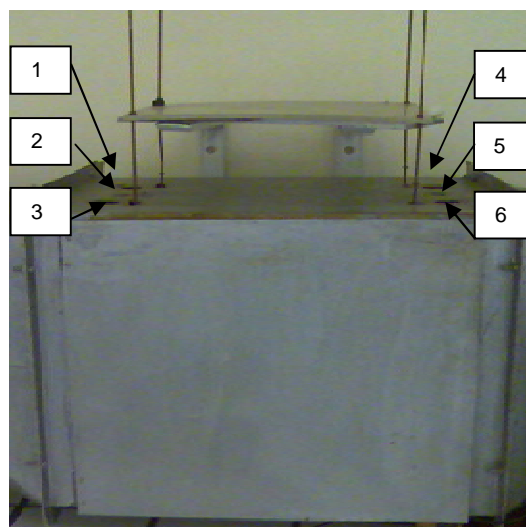


Figura 3.5 – Apresentação dos pontos onde se insere o anemómetro pontual, para medição da velocidade do ar no interior do secador.

### 3.1.4. Laminagem

Tal como referido anteriormente, a laminagem das membranas num substrato têxtil, é de extrema importância para protegê-las das deformações mecânicas que ocorrem no decorrer da sua utilização.

O processo de laminagem foi efectuado nas instalações do CeNTI, recorrendo ao equipamento de revestimento hot-melt. Este consiste num sistema de rolos por onde passam 2 materiais que se movimentam ao longo dos rolos, e depois de um deles ser pulverizado com o adesivo, unem-se e são comprimidos sob pressão (da calandra), Figura 3.6 a).

Foram utilizados diferentes adesivos, seleccionados de acordo com os materiais a unir. A compatibilidade química entre a membrana e os materiais flexíveis usados para o desenvolvimento da estrutura têxtil respirável tem de ser garantida para garantir a adesão das diferentes camadas. Assim sendo, para a laminagem das membranas à base de poliuretano, na malha teia, usou-se um adesivo de EVA, fluído à temperatura ambiente, que foi disperso sob a rede recorrendo a uma pistola de pressão de ar, e um molde de modo a criar riscas de adesivo, como se pode observar na Figura 3.7. Apenas as membranas G, de polipropileno, não se mantinham coladas com este processo, o que resultou na necessidade de as laminar com outro adesivo. A escolha recaiu sobre um adesivo sólido, sensível à pressão com base EVA, aplicado pelo sistema hot-melt com uma gramagem de 10 g/m<sup>2</sup>, temperatura de deposição de 150 °C e pressão de spray de 3 bar.

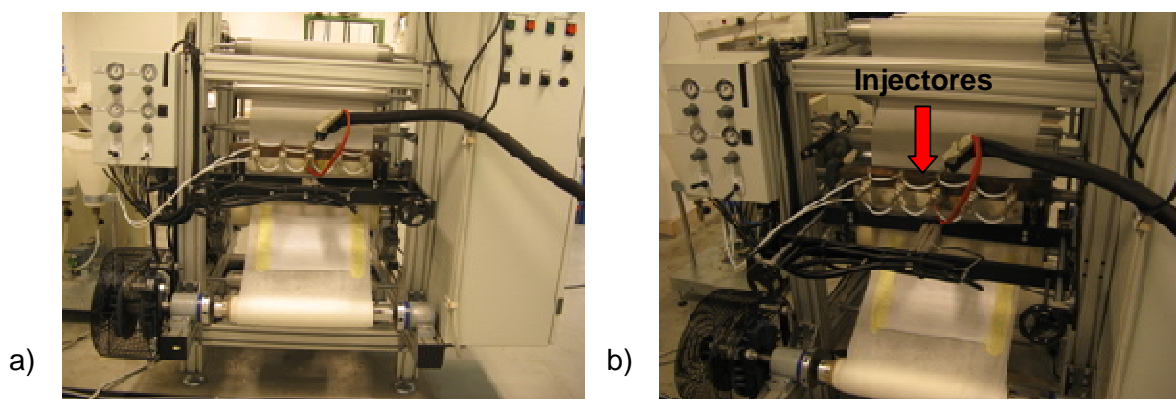


Figura 3.6 – a) Imagem real da máquina do hot melt; b) Pormenor dos injectores de adesivo.

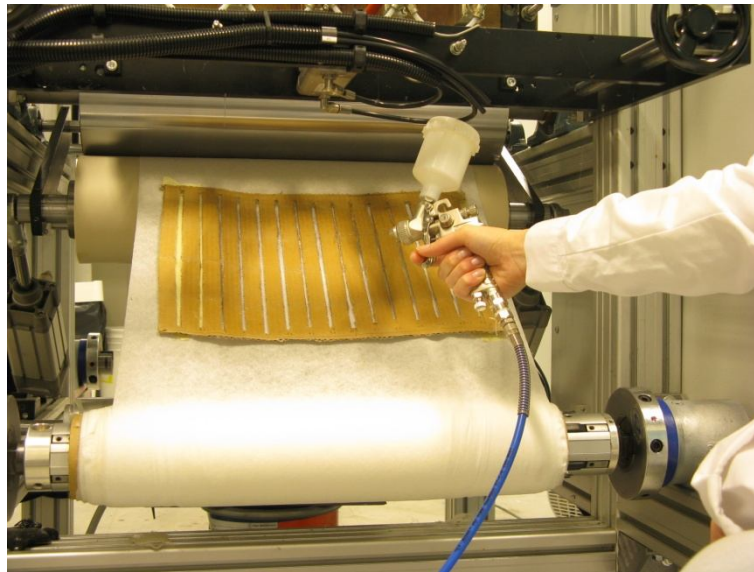


Figura 3.7 – Aplicação de adesivo com o sistema de spray.

No processo de laminagem, a principal diferença foi a localização de membranas e rede. A aplicação de adesivo foi sempre feita na rede, que estava colocada no rolo de cima, no método hot-melt (direcção dos injectores), e colocada em baixo, no método de spray.

Os diferentes processos resultaram, também, numa diferença de largura nas riscas de adesivo. No sistema de spray, estas tinham uma largura de 0,5 cm de 2 em 2 cm, o que resulta em cerca de 20 % de área ocupada pelo adesivo, quando aplicado no gobelé como demonstrado na Figura 3.8 a). Pelo sistema de hot-melt, o espaçamento entre riscas de adesivo era o mesmo, embora a risca tivesse uma largura de 1 cm, a qual ficava centrada no gobelé, como se observa na Figura 3.8 b), resultando em cerca de 26 % de área coberta pelo adesivo.

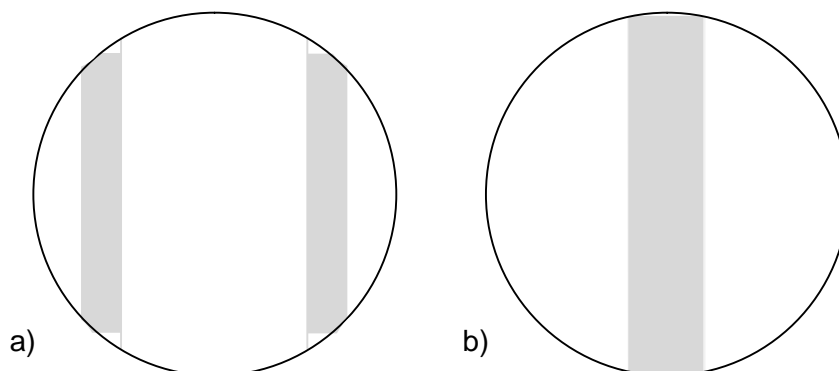


Figura 3.8 – Representação esquemática da área coberta pelo adesivo nas membranas laminadas, sobre o gobelé: a) membranas A', D' e E'; b) membrana G'.

## 3.2. Polímeros Super Absorventes

Sendo a principal característica dos polímeros super absorventes a sua capacidade de reter líquidos, decidiu-se iniciar os ensaios de caracterização, dos não-tecidos impregnados com SAPs, pela determinação da capacidade de adsorção de líquidos.

Os testes de adsorção foram realizados em três não-tecidos impregnados com polímeros super absorventes, cedidas pela empresa BASF: Luquafleece 400, Luquafleece 200 e Luquafleece azul.

### 3.2.1. Material utilizado

- Caixas de Petri
- Exsiccador
- Micropipeta
- Água desionizada
- Balança
- Tesoura
- Régua

### 3.2.2. Procedimento

Utilizou-se uma determinada área, igual para os diferentes não tecidos impregnados com diferentes quantidades de SAPs, nos quais se adicionou rigorosamente um mesmo volume de água, de modo a verificar a libertação de água, controlando o peso das amostras ao longo do tempo – cálculos efectuados considerando os valores referidos para a transpiração nos pés (5-10g/h), demonstrada por Kuklane <sup>[26]</sup>.

Para testar a adsorção máxima, foram utilizados três modos de cálculo: para a Luquafleece 200, utilizou-se os valores dados pelo fornecedor; para a Luquafleece 400, não havia dados por isso optou-se por duplicar o valor anterior, já que a quantidade de polímero por unidade de área é o dobro da anterior; e para a Luquafleece Azul, também, não havia dados de adsorção nem de quantidade de polímeros por área, e como tal optou-se por mergulhá-la numa dada quantidade de água, durante alguns minutos, retirá-la para um papel absorvente, de modo a retirar a água excedente não ligada aos polímeros, e pesá-la de modo a obter um valor para a quantidade de água absorvida. Este valor foi só um ponto de referência para se iniciar os testes.

As diferenças na forma, entre as amostras secas e molhadas podem ser observadas na Figura 3.9.

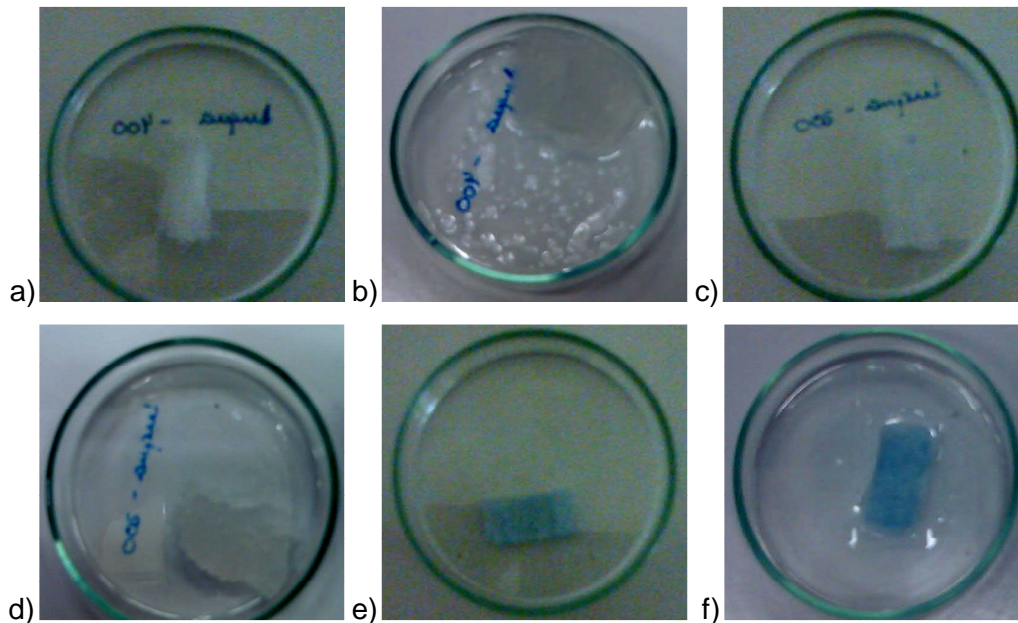


Figura 3.9 – Imagens reais dos não-tecidos impregnados com SAPs: a) L400 seca, b) L400 saturada; c) L200 seca, d) L200 saturada; e) LAzul seca, f) LAzul saturada.

### 3.3. Pé térmico

Sendo os pés uma das zonas do corpo com mais produção de suor, e estando os testes realizados nos seres humanos tão limitados nesta zona, surgiu a alternativa de utilizar um manequim térmico na forma de pé.

O Pé térmico, como descrito no Capítulo 2, consiste num instrumento que simula as trocas de calor do corpo humano e é transpirável, libertando água para simular o efeito térmico do suor. Foi utilizado para testar a respirabilidade de diferentes sapatos (*Ret*) de modo a observar-se o fenómeno da transpiração com dois caudais diferentes, equivalentes a 5 e 10 g/h, provenientes do estudo de Kuklane <sup>[26]</sup>, referido no capítulo introdutório.

Este pé térmico, Figura 3.10, possui onze zonas distintas, no entanto as zonas 10 (back guard) e 11 (front guard) não são incluídas nos cálculos, pois apenas estão presentes para evitar perdas de calor das zonas 1 (front upper) e 2 (back upper) para o exterior. Cada zona possui 2 sensores de temperatura e uma saída de água.



Figura 3.10 – Representação esquemática do pé térmico.

Para promover uma difusão uniforme da água por toda a superfície do pé, utiliza-se uma ‘meia’, designado por pele difusora ou skin, visível na Figura 3.11.



Figura 3.11 – Imagem real do pé térmico, coberto com a ‘pele difusora’.

### 3.3.1. Software

O software utilizado, tem como interface uma imagem igual à apresentada na Figura 3.12. O programa permite controlar a temperatura ou o fluxo de calor, sendo o primeiro parâmetro, o mais utilizado.

Os **inputs** necessários para o pé são as temperaturas e fluxo de água, para cada zona, e a câmara de climatização, em que o pé é inserido, tem, como inputs, a temperatura ambiente, a humidade relativa e a ventilação do ar.

Os **outputs** obtidos são o fluxo de calor e o *Ret* médio para cada instante.



Figura 3.12 – Interface do software do pé térmico.

A determinação da resistência evaporativa ( $Ret$ ) é efectuada com base nos valores de temperatura e de fluxo de calor obtidos para cada zona, como se mostra pela equação 3.1.

$$Ret = \frac{(P_{sat} - P_{amb})}{Q/A} \quad (\text{eq. 3.1.})$$

em que,  $Ret$  é a resistência evaporativa têxtil,  $Q/A$  é o fluxo de calor por área,  $P_{sat}$  e  $P_{amb}$  são as pressões de saturação e ambiente, respectivamente, como se mostra pelas equações seguintes (Equação de Antoine):

$$P_{sat} = 133,3 \times 10^{[8,10765 - (1750,29 / (235 + T_{pele}))]} \quad (\text{eq.3.2.})$$

$$P_{amb} = HR \times 10^{[8,10765 - (1750,29 / (235 + T_{amb}))]} \quad (\text{eq.3.3.})$$

em que,  $T_{pele}$  e  $T_{amb}$  são as temperaturas da pele e ambiente, respectivamente, e  $HR$  é a humidade relativa.

### 3.3.2. Procedimento

- Condicionar a câmara climática (30 m<sup>3</sup>), e as amostras e skins, no dia anterior à experiência, a 34 °C, 30 % humidade relativa (HR) e 70% da velocidade máxima do ar (de modo a reduzir custos);
- No dia seguinte, ligar o software, colocar a velocidade do ar a 100% (0,4 m/s) e aquecer o pé e a água a 34 °C;
- Peser o sapato e skin, enquanto estabilizam as condições;
- Ligar a água a 2500 cm<sup>3</sup>/(h.m<sup>2</sup>) para cada zona, e verificar se sai água em todas as

zonas do pé, garantindo que não há bolhas de ar, e que quando se inicia a experiência a água está pronta a sair.

- Desligar a água, limpar o pé e colocar a skin e sapato, Figura 3.13.
- Colocar o caudal a  $11,3 \text{ cm}^3/(\text{h}\cdot\text{m}^2)$  (equivalente a 5 g/h) e deixar estabilizar.
- Aumentar o caudal para  $22,5 \text{ cm}^3/(\text{h}\cdot\text{m}^2)$  (equivalente a 10 g/h) e deixar estabilizar novamente.
- Por fim, parar a experiência no software e pesar o sapato e skin.

Nota 1: Durante os ensaios, é utilizada uma câmara de infravermelhos (ou câmara térmica), Figura 3.13 b), colocada no interior da câmara climática, que permite observar a distribuição de água no pé.

Nota 2: Apenas foram consideradas as zonas de 3 a 9, visto que a 1 e 2 não eram cobertas nem integral nem parcialmente pelos sapatos.

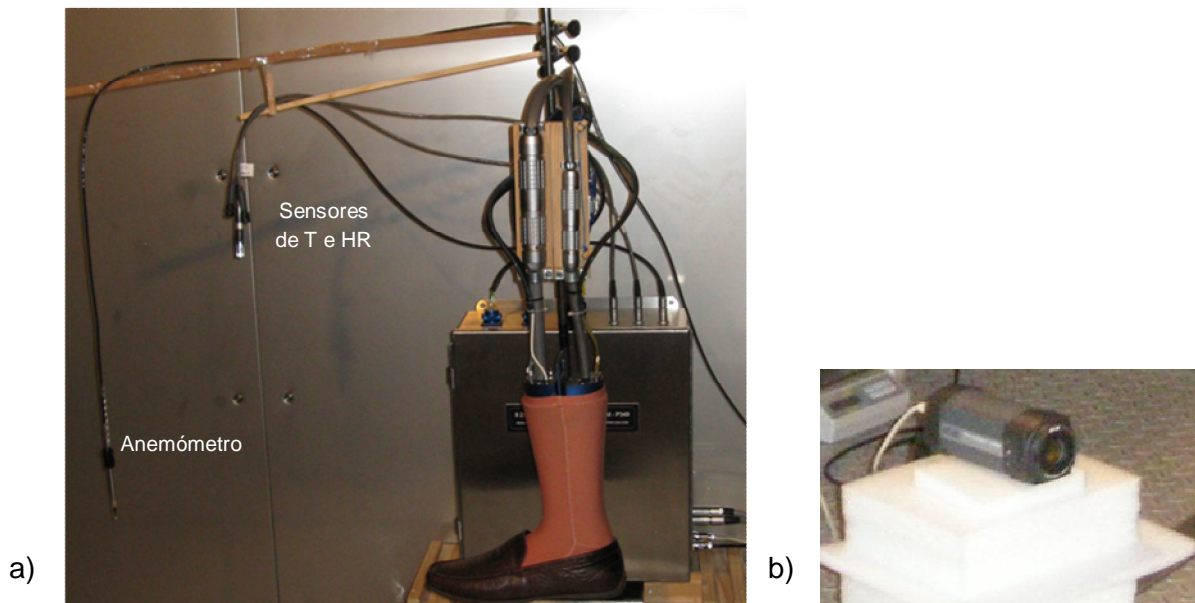


Figura 3.13 – a) Instalação do pé térmico no interior da câmara climática; b) Câmara de Infravermelhos.



# Capítulo 4 – Resultados e discussão

Os resultados obtidos no presente trabalho serão apresentados, e discutidos, seguidamente. Numa primeira parte, são apresentados os resultados obtidos nos testes à permeabilidade das membranas, passando por três fases: as membranas *solo*, algumas das membranas laminadas e, ainda resultados da sobreposição de membranas, laminadas ou não. Todos os resultados são apresentados, de um modo comparativo a uma membrana de referência.

Numa exposição subsequente, serão apresentados os resultados da adsorção de água pelos diferentes tipos de não-tecidos impregnados com diferentes quantidades de SAP's – polímeros super absorventes.

Por fim, faz-se uma pequena apresentação dos resultados obtidos com diferentes sapatos, nos testes realizados no pé térmico.

## 4.1. Membranas

Visto que não era possível controlar todas as condições de teste, nas várias membranas, e como tal, obter valores de permeabilidade comparáveis, em termos absolutos, optou-se por utilizar uma membrana como referência, que estaria presente em todos os testes.

A título de curiosidade, foi também colocado um gobelé com água, sem nenhum material a tapar o topo, de modo a perceber até que ponto a membrana era uma resistência à permeabilidade. A perda de massa média, nas diferentes experiências, neste gobelé foi mais de metade (45,8 g), enquanto as membranas deixam passar apenas 2 % do volume inicial de água.

### 4.1.1. Membrana de referência

Os primeiros resultados apresentados, são, apenas, relativos à membrana de referência A - AF1002009 (TPU) 2400 g/(m<sup>2</sup>.dia).

#### 4.1.1.1. Efeito da posição

Sendo que o interior da câmara do secador suportava até 9 amostras no seu interior, era crucial saber se alguma posição era mais vantajosa para a perda de massa, ou se pelo

contrário, todas as posições levariam a uma perda semelhante. Assim, realizaram-se dois ensaios, obtendo os resultados apresentados na Tabela 4.1, e representados na Figura 4.1.

Tabela 4.1 – Dados da massa de água perdida em função da posição do gobelé no interior da câmara do secador, para a membrana de referência A.

Posição do gobelé	Massa de água perdida (g)	
	Ensaio 1	Ensaio 2
A1	1,39	1,34
A2	1,37	1,18
A3	1,41	1,19
B1	1,39	1,22
B2	1,33	1,20
B3	1,48	1,14
C1	1,32	1,15
C2	1,36	1,19
C3	1,36	1,16

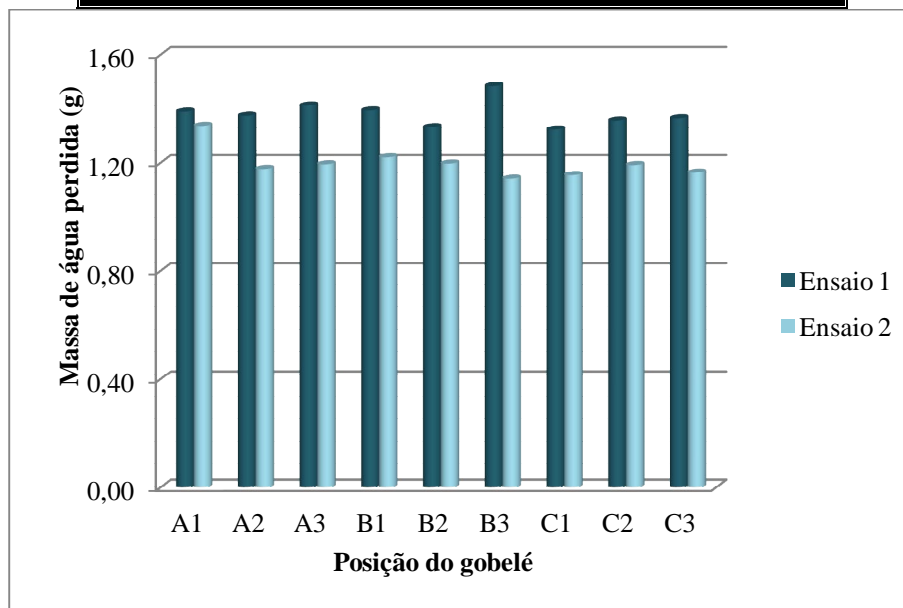


Figura 4.1 – Influência da posição do gobelé na perda de água, para a membrana de referência A.

Observando, por exemplo, a posição B3, que no primeiro ensaio sofreu maior perda de massa (1,48 g), passou a ser a posição com menor perda de massa no segundo ensaio (1,14 g). Esta análise permite concluir que a posição não terá nenhuma influência sobre a perda de massa, e conseqüentemente, na respirabilidade.

#### 4.1.1.2. Influência da temperatura, humidade relativa e velocidade do ar

Observou-se que a variação de temperatura e humidade relativa no interior do laboratório, se reflectia no interior do secador. Como tal, optou-se por analisar qual seria o comportamento da membrana de referência, A, em diferentes testes, nos quais estas duas condições variavam. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 4.2 e Figura 4.2, seguintes.

Tabela 4.2 – Dados da massa de água perdida em função das condições de temperatura e humidade relativa, para a membrana de referência A.

Massa de água perdida (g)	Condições	
	Humidade Relativa (%)	Temperatura (°C)
0,85	68,6	23,0
1,03	71,6	22,4
1,20	50,8	23,3
1,23	50,0	23,8
1,24	61,6	23,8
1,24	59,6	24,8
1,27	53,4	24,4
1,38	46,2	24,1
1,39	45,4	24,4
1,47	45,2	24,5

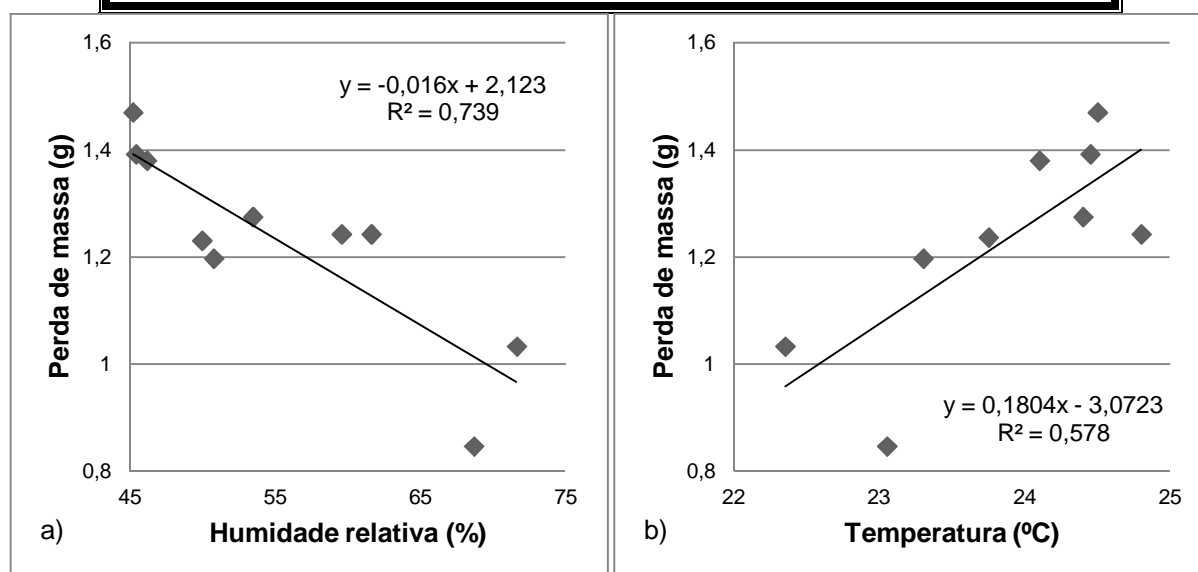


Figura 4.2 - Influência da: a) humidade relativa; b) temperatura; na perda de água, para a membrana de referência A.

Analisando a Figura anterior pode-se dizer que, de um modo geral, a perda de massa aumenta com o aumento da temperatura e a diminuição da humidade relativa. No entanto, visto que a variação na temperatura é apenas de 2 °C (entre 22,4 e 24,5 °C), a perda de massa estará mais directamente relacionada com a humidade relativa do ar do que com a temperatura, já que, quando a humidade no exterior aumenta, há uma diminuição da força directriz para a transferência de massa, através da membrana.

A velocidade do ar no interior do secador, também poderá ter alguma influência na perda de massa. No entanto, com tantas variáveis de difícil controlo, não é possível quantificar a importância desta variável. Apresenta-se, seguidamente, a amplitude de todas as leituras da velocidade do ar, para as várias posições, dos diferentes anemómetros.

Tabela 4.3 – Amplitude das leituras da velocidade do ar nos diferentes ensaios, e diferentes posições.

Posição		Leituras da velocidade do ar (m/s)		
		mínimo	máximo	média
<b>Anemómetro rotativo</b>	base	3,0	3,7	3,3
	meio	1,1	2,8	1,6
	topo	1,5	3,2	2,7
<b>Anemómetro pontual</b>	1	4,4	6,7	5,0
	2	3,5	4,9	4,1
	3	4,6	5,7	5,0
	4	5,7	8,8	7,1
	5	5,4	8,4	7,4
	6	4,1	8,7	7,3

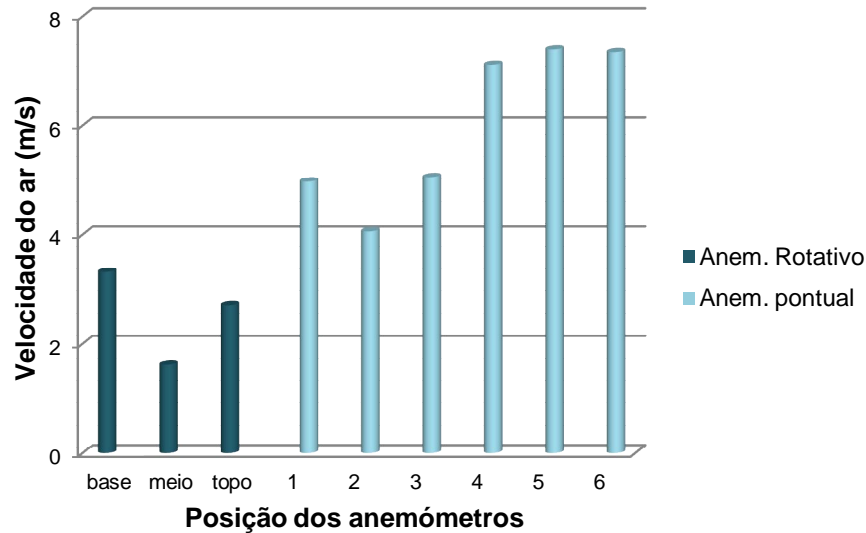


Figura 4.3 – Velocidade média do ar no interior e saída do secador.

Verifica-se, pela Tabela 4.3 e Figura 4.3, que na entrada da câmara, onde se encontram as amostras, o ar tem uma velocidade média pontual de 4,7 m/s (posições 1, 2 e 3), que aumenta para 7,3 m/s (posições 4, 5 e 6) depois de passar pelas amostras, já que o diâmetro de passagem do ar reduz consideravelmente. À saída do túnel, e com o aumento de diâmetro de passagem, a velocidade do ar média de saída, medida com o anemómetro rotativo, baixa drasticamente para 2,5 m/s (média da base, meio e topo).

#### 4.1.1.3. Efeito da laminagem e sobreposição de membranas

Dada a necessidade de aumentar o suporte e a resistência mecânica das membranas através da laminagem, comparou-se o desempenho da referência laminada e não laminada. A colocação das amostras laminadas foi efectuada de modo a ficarem duas riscas de adesivo, ao centro. Cada risca tinha aproximadamente 3,75 cm de comprimento e 0,5 cm de espessura, ocupando cerca de 21% da área do gobelé. Este procedimento também foi adoptado nas restantes membranas laminadas, com uma excepção que será comentada na altura devida.

Já em relação à sobreposição de camadas, a referência foi a única, das membranas não laminadas, a ser testada, já que a hipótese de aumentar o suporte e resistência com a sobreposição de duas membranas, só surgiu numa fase final do projecto, e as restantes amostras já se encontravam laminadas. A sobreposição das membranas laminadas foi efectuada de modo a ficar rede contra rede, ou seja a membrana ficava virada para o interior

do gobelé, e para o exterior em contacto com o ambiente. Este modo de sobreposição foi, também aplicado às restantes membranas laminadas.

Nas Tabela 4.4 e Figura 4.4 são apresentados os resultados relativos ao estudo da membrana de referência utilizada de 4 modos diferentes: não laminada (A), não laminada sobreposta (Ax2), laminada (A') e laminada sobreposta (A'x2). De salientar, que os resultados foram recolhidos no decorrer de experiências diferentes, daí o valor da perda de massa da referência (A) não ser igual na comparação para todos os modos.

Tabela 4.4 – Respirabilidade comparativa da membrana de referência utilizada de 4 modos diferentes.

Membrana	Perda de massa (g)	Perda de massa da referência A (g)	Razão de respirabilidade
Ax2	0,851	1,275	0,67
A'	1,024	1,033	0,99
A'x2	0,748	1,275	0,59

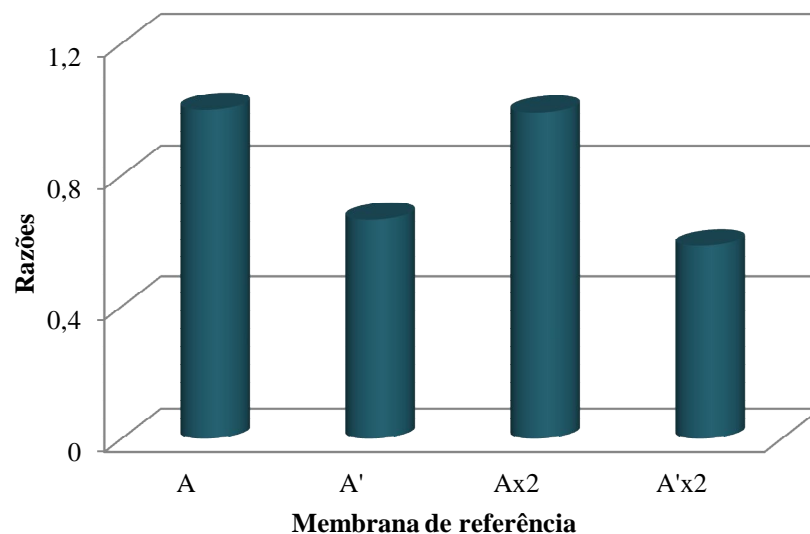


Figura 4.4 – Comparação da razão de respirabilidade para a membrana de referência (A) testada de diferentes formas.

Como podemos verificar, a relação entre a membrana de referência laminada e não laminada é aproximadamente de 1, logo pode-se concluir que a laminagem não afecta, significativamente, a respirabilidade. Já a sobreposição de membranas reduz entre 33 e 41% a capacidade de respirabilidade dessa mesma membrana, sendo que a membrana laminada é mais afectada por esta sobreposição.

Estes valores serão utilizados posteriormente para comparação com as restantes membranas laminadas e não laminadas, e também sobrepostas.

#### 4.1.2. Membranas testadas

Foram testadas 6 outras membranas, além da já supracitada referência, que foi considerada como a referência para a criação de um método comparativo de respirabilidade para as mesmas, independente das condições ambiente nos diferentes testes. Estas variavam de material, fornecedor, e, teoricamente, respirabilidade, tal como apresentado no capítulo anterior.

##### 4.1.2.1. Membranas não laminadas

Na Tabela 4.5 pode observar-se a perda de massa para cada uma das membranas, tendo em conta a perda de massa da referência na respectiva experiência, visto não ser possível testar todas as membranas simultaneamente. Assim sendo, as membranas B, C e F foram testadas juntamente com a membrana de referência, e os resultados apresentados referem-se apenas a uma experiência, visto que a sua repetição teve de ser interrompida devido a uma falha de luz, não sendo possível refazê-la. As restantes membranas, D, E e G foram testadas com a membrana de referência, e os resultados apresentados são valores médios de duas experiências.

É também calculada, e representada esquematicamente na Figura 4.5, a relação entre as respirabilidades da cada membrana com a referência considerada, sendo que para esta a razão é de 1.

Tabela 4.5 – Perda de massa e razão de respirabilidade para as diferentes membranas.

<b>Membrana</b>	<b>Perda de massa (g)</b>	<b>Perda de massa da referência A (g)</b>	<b>Razão de respirabilidade</b>
<b>B</b>	2,103	1,470	1,43
<b>C</b>	1,653	1,470	1,12
<b>D</b>	1,968	1,312	1,50
<b>E</b>	1,794	1,312	1,37
<b>F</b>	1,815	1,470	1,23
<b>G</b>	1,797	1,312	1,37

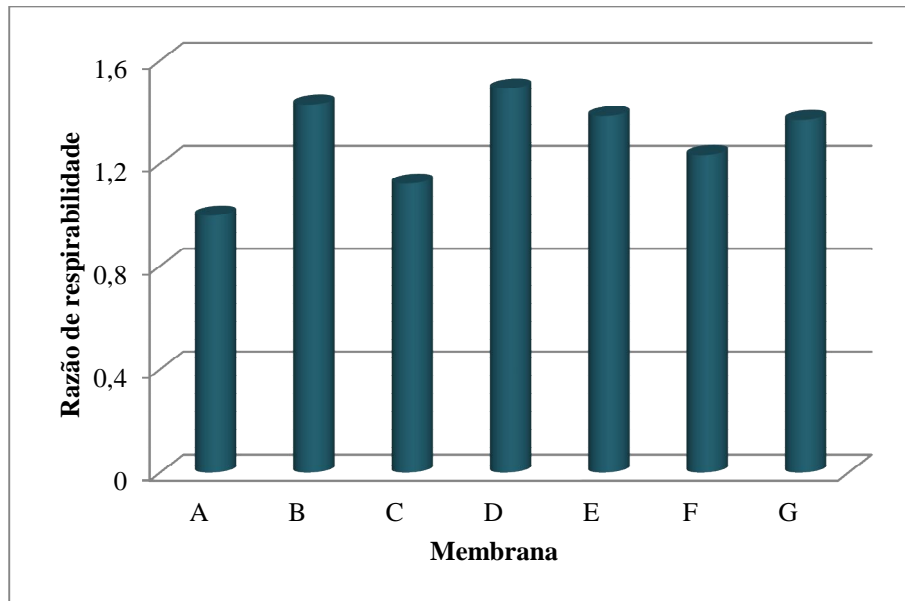


Figura 4.5 – Comparação da razão de respirabilidade para as diferentes membranas, tendo a membrana A como referência.

Como se observa na Tabela 4.5, a membrana com melhor desempenho, é a membrana D, com uma razão média de cerca de 1,5, seguida pela membrana B, com uma relação de 1,43. Ambas as membranas são do mesmo fornecedor da membrana de referência, que apesar de serem de materiais diferentes, são apresentadas com valores de respirabilidade (pela norma DIN 53122) que corroboram os resultados obtidos – membrana A (de referência): 2400 g/(m<sup>2</sup>.dia), membrana B: 3000 g/(m<sup>2</sup>.dia) e membrana D: 5000 g/(m<sup>2</sup>.dia). As membranas E e G mostraram desempenho similar, obtendo uma relação de 1,37 com a referência. Esta igualdade de desempenho é curiosa, visto tratarem-se de diferentes tipos de membranas: a E é monolítica e a G é microporosa. Ambas foram apresentadas pelos respectivos fornecedores, como a mais respirável dos seus produtos, no entanto, apesar de terem utilizado a mesma norma – ASTM E96 – para obtenção do valor de respirabilidade, o método, as condições de temperatura e humidade utilizadas não eram os mesmos, logo não podemos comparar directamente os valores de respirabilidade fornecidos com o facto das membranas microporosas e monolíticas terem desempenhos similares.

É de realçar que, no decorrer destes testes, as diferentes membranas foram testadas utilizando ambas as faces, da mesma membrana, nas diferentes posições, resultando em perdas similares, não indicando qualquer tipo de tendência para um dos lados. Verificou-se, assim que não havia um lado preferencial para ser laminado.

#### 4.1.2.2. Membranas laminadas e sobrepostas

As membranas escolhidas para serem laminadas foram: a membrana de referência – A (como referido anteriormente, a membrana com melhor razão de respirabilidade – D, e as membranas E e G, por serem de fornecedores e materiais diferentes. A segunda membrana com melhor desempenho não foi escolhida, já que se iriam utilizar a de referência e a de melhor desempenho, que pertenciam ao mesmo fornecedor.

Em seguida são apresentados os valores obtidos de perda de massa e respectivas razões de respirabilidade das membranas A, D, E e G, laminadas, laminadas sobrepostas e os valores delas não laminadas, de modo a fazer uma análise mais precisa sobre o efeito da laminagem e da sobreposição em cada uma das membranas.

Tabela 4.6 – Perda de massa e razão de respirabilidade para as diferentes membranas, laminadas, não laminadas e laminadas sobrepostas.

<b>Membrana</b>	<b>Perda de massa (g)</b>	<b>Perda de massa da referência A (g)</b>	<b>Razão de respirabilidade</b>
<b>A'</b>	1,024	1,033	0,99
<b>A'x2</b>	0,748	1,275	0,59
<b>D</b>	1,519	1,033	1,47
<b>D'</b>	1,634	1,033	1,58
<b>D'x2</b>	1,315	1,275	1,03
<b>E</b>	1,203	0,846	1,42
<b>E'</b>	1,213	0,846	1,43
<b>E'x2</b>	1,253	1,275	0,98
<b>G</b>	1,797	1,312	1,37
<b>G'</b>	1,001	0,846	1,18
<b>G'x2</b>	1,052	1,275	0,83

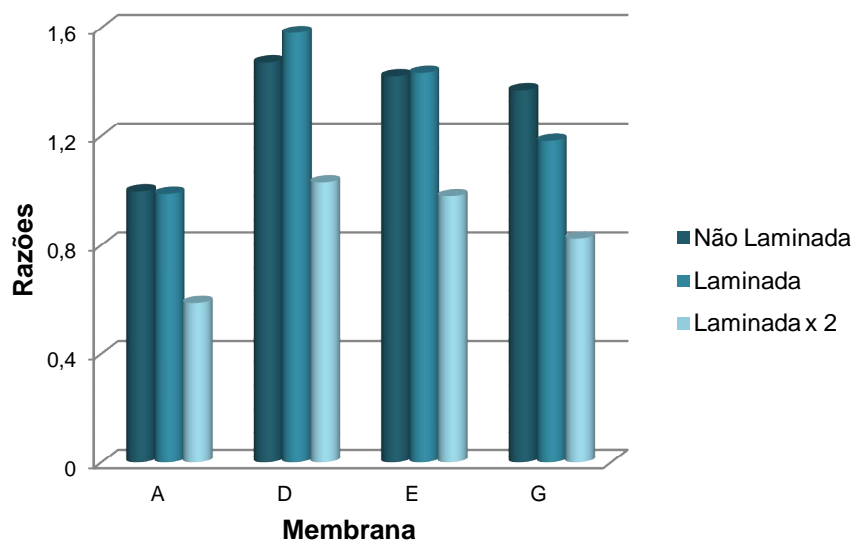


Figura 4.6 – Comparação da razão de respirabilidade para as diferentes membranas laminadas, não laminadas e laminadas sobrepostas.

Como se observa na Figura 4.6 e com os dados da Tabela 4.6, verifica-se o mesmo comportamento que o analisado para a membrana de referência, nas Figura 4.4 e Tabela 4.4, ou seja, a laminagem não influencia, significativamente, a respirabilidade da membrana. A maior diferença (aproximadamente 0,2) encontra-se na membrana G, e pode ser justificada pelo facto de esta membrana ter sido laminada de modo diferente (*hot-melt*), como explicado no capítulo anterior. O facto de ter só uma tira de adesivo central, com uma espessura de 1 cm e comprimento de 4,75 cm, ocupando cerca de 26% da área do gobelé e, possivelmente, mais uniforme que o adesivo colocado com spray, serão as principais razões para esta pequena diferença. Em relação à membrana D e D', o aparente aumento da respirabilidade na membrana laminada, deve-se, provavelmente, ao erro associado ao método. Estando as membranas “presas” com um elástico, e suportadas agora com uma malha-teia e adesivo, poderá não ter havido uma adesão tão imediata ao gobelé, facilitando a passagem de ar, e conseqüentemente, uma maior evaporação de água.

Como se pode verificar a membrana E e E' têm exactamente a mesma razão de respirabilidade, comprovando mais uma vez que a laminagem não influencia negativamente a evaporação de água. Tal como nos testes da amostra de referência, também as membranas D' e E' foram colocadas nos gobelés de modo a ficarem as duas riscas de adesivo, de 0,5 cm de espessura, ao centro.

Observando, agora, os resultados relativos à sobreposição de membranas que, tal como foi dito anteriormente, ficaram viradas rede contra rede, verifica-se que a menor razão de respirabilidade, exceptuando a membrana de referência já analisada, corresponde à

membrana G. Esta apresenta uma redução de quase 40% de respirabilidade quando se compara a membrana laminada sobreposta (G'x2) com a membrana simples (G). Se compararmos a laminada simples (G') com a sobreposta (G'x2), essa redução é de apenas 30%, pelas razões supracitadas. No caso da membrana E, e visto que não havia diferença de respirabilidades entre a membrana simples e laminada (E'), a redução de respirabilidade da membrana laminada sobreposta (E'x2) é de cerca de 31% para ambas. Na membrana D, e tendo em conta o possível erro do método, também a redução ronda os 30-35%, sendo a redução maior relativa às membranas laminadas simples e sobrepostas (D' e D'x2).

Podemos concluir que a sobreposição acarretará, sempre, uma redução de respirabilidade de 30 a 40% do seu valor enquanto membrana simples ou laminada. Esta redução dependerá, também, do tipo de laminagem utilizada, tal como quantidade de adesivo.

## 4.2. Polímeros Super Absorventes

Estes ensaios consistiram em adicionar uma dada quantidade de água numa determinada área de não-tecido, em diferentes não tecidos impregnados com diferentes quantidades de polímeros super absorventes.

Num primeiro ensaio adicionou-se 20  $\mu\text{l}$  de água por hora (o equivalente a 10 g/h, no pé) a amostras de 2  $\text{cm}^2$ . Os dados relativos a cada SAP são apresentados na Tabela 4.7.

Tabela 4.7 – Dados relativos aos não-tecidos impregnadas com SAPs.

Tipo de amostra	m <sub>SAP</sub> (g)	Quantidade de polímero (g/m <sup>2</sup> )	Capacidade de adsorção (l/m <sup>2</sup> )
Luquafleece 400	0,06874	400	Sem informação (suposição de 24)
Luquafleece 200	0,05174	200	12
Luquafleece Azul	0,01730	Sem informação	Sem informação

De um modo geral, os não-tecidos conseguiam libertar a água adicionada no espaço de uma hora, ou seja voltavam sempre ao seu peso inicial, quando expostos ao ar ambiente.

Visto que as amostras tiveram um óptimo desempenho na adsorção-desadsorção dos 20  $\mu\text{l}$  de água, decidiu-se ver o seu comportamento ao adicionar 40 $\mu\text{l}$ , e foi semelhante, já que ao fim de uma hora estes voltavam ao seu peso inicial.

Por fim, testou-se a capacidade máxima de adsorção de cada não-tecido. Assim, adicionou-se 2,4 ml de água à Luquafleece 200, que foi calculado a partir dos dados dos fornecedores. Na Luquafleece 400, a quantidade de água calculada foi calculada tendo em conta quantidade de polímeros impregnados, que era o dobro da amostra anterior, ou seja 4,8 ml. No caso da Luquafleece Azul, não havia dados nenhuns (adsorção ou quantidade de polímero impregnado), então decidiu-se pelo método, já descrito, de imergir a amostra, passá-la num papel absorvente, e pesar a quantidade de água absorvida, que resultou em cerca de 0,2 g. Como o papel absorvente absorveu cerca de 0,5 g, optou-se por adicionar 1 ml e verificar quanto tempo demorava a secar completamente.

Os resultados relativos ao tempo necessário para as diferentes amostras voltarem ao peso inicial são demonstrados na Figura 4.7. O momento zero é relativo à pesagem após adição da água.

Como se pode verificar as Luquafleece 200 e 400 tem um comportamento muito similar, e secam em cerca de 45 horas. De realçar que estas amostras, incham substancialmente, devido à quantidade de água absorvida, como pode ser observado na Figura 3.9, no Capítulo 3.

A Luquafleece Azul tem menos quantidades de SAPs impregnados, e como absorve menos água, também demora menos tempo a secar.

Todas as amostras foram deixadas dentro de um exsiccador, com uma humidade relativa de cerca de 64 % e uma temperatura de 24 °C.

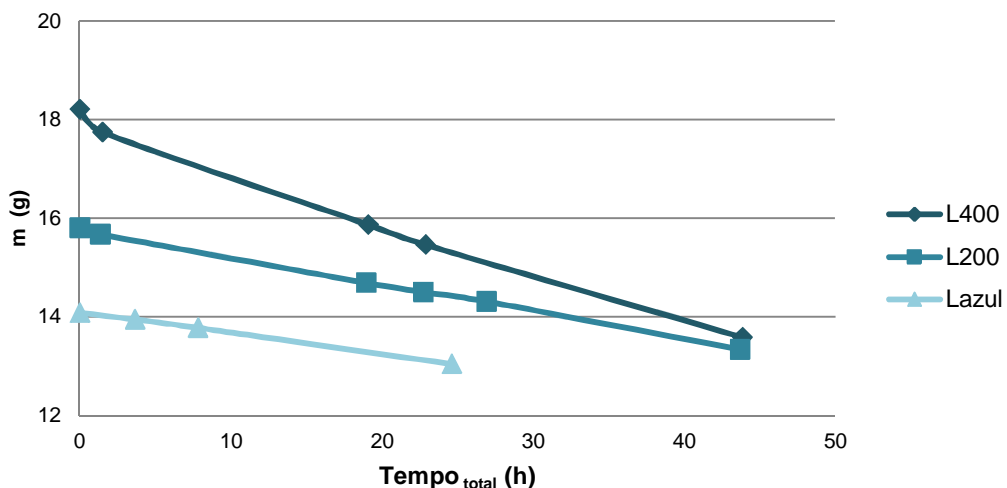


Figura 4.7 – Perda de massa dos diferentes SAPs ao longo do tempo.

Esta quantidade de adsorção máxima é cerca de 50, 120 e 240 vezes superior ao máximo que se pode suar nos pés (10 g/h), para as Luquafleece Azul, Luquafleece 200 e Luquafleece 400, respectivamente.

### 4.3. Pé térmico

Os testes efectuados no pé térmico foram realizados principalmente com dois sapatos: um sapato mocassin fechado e uma sapatilha com sola perfurada e com um sistema respirável de membranas, apresentados na Figura 4.8.

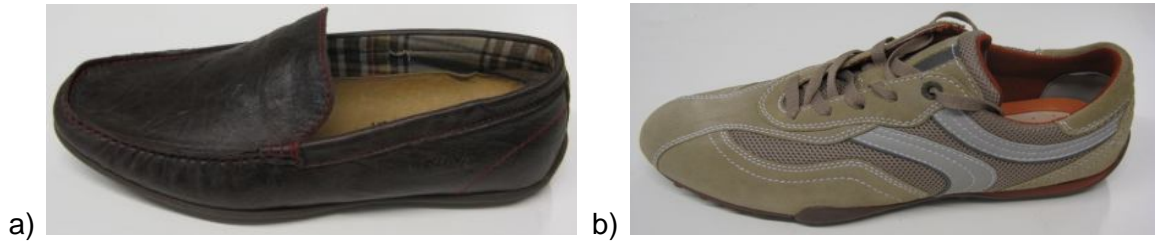


Figura 4.8 – Imagens reais dos sapatos utilizados: a) mocassin, b) sapatilha.

São mostrados os resultados de um ensaio para cada sapato, que foram realizados sob as condições descritas anteriormente, na secção 3.3.

No primeiro ensaio, realizado com o sapato mocassin, a variação do fluxo de calor ao longo do tempo pode ser observada na Figura 4.9, em que as riscas pretas indicam a entrada dos diferentes caudais.

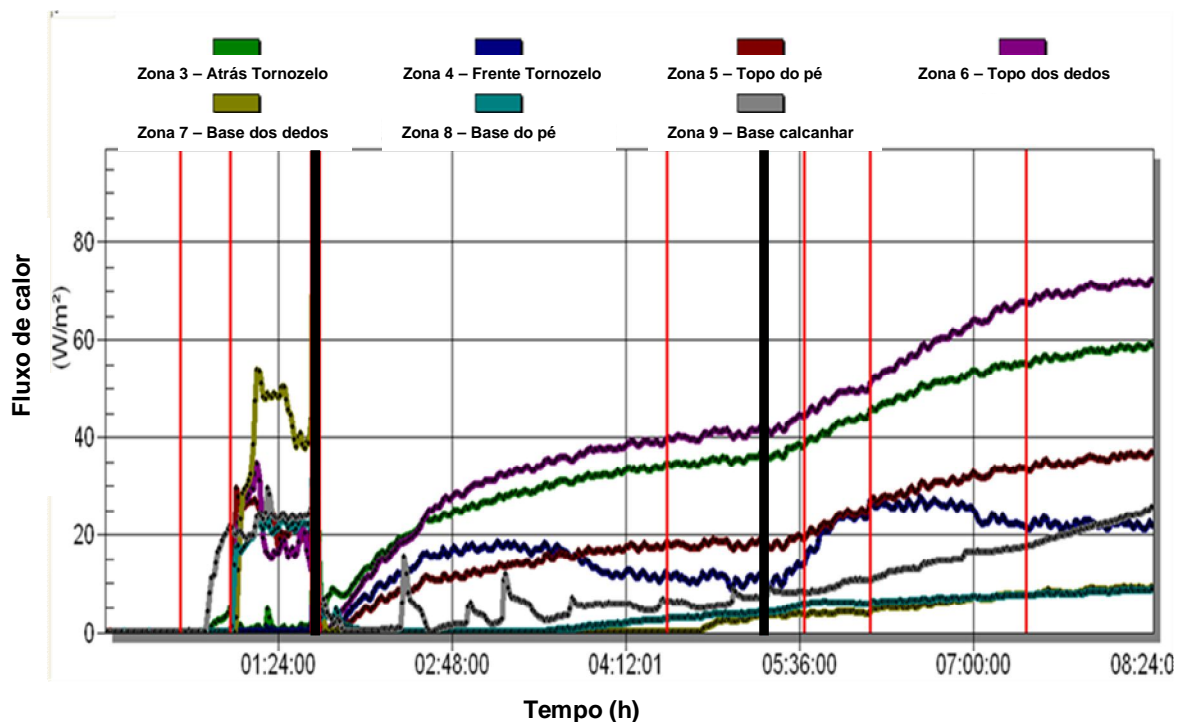


Figura 4.9 – Variação do fluxo de calor ao longo do tempo, dado pelo software.

Analisando a figura acima, verifica-se que o sistema estabiliza cerca de 3 horas após a entrada do primeiro caudal, e para o segundo caudal o sistema estabiliza cerca de 2h30m depois.

Os valores de *Ret* e fluxo de calor médios, obtidos para cada zona e média, para os dois caudais são apresentados na Tabela 4.8. Estes resultados são relativos ao estado estacionário de trinta minutos.

Tabela 4.8 – Dados do software, para o primeiro ensaio com o mocassin.

Caudal (cm <sup>3</sup> /(h.m <sup>2</sup> ))	11,3				22,5			
	Fluxo calor (W/m <sup>2</sup> )	CV (%)	<i>Ret</i> (Pa.m <sup>2</sup> /W)	CV (%)	Fluxo calor (W/m <sup>2</sup> )	CV (%)	<i>Ret</i> (Pa.m <sup>2</sup> /W)	CV (%)
Zona 3	35,0	1	110	1	57,8	1	66,7	1
Zona 4	11,1	7	349	8	22,3	2	173	2
Zona 5	18,1	3	213	3	35,7	2	108	2
Zona 6	40,5	2	95,4	2	71,1	1	54,2	1
Zona 7	1,03	98	16550	115	8,78	4	440	4
Zona 8	3,33	10	1169	10	8,27	3	467	3
Zona 9	5,70	8	684	8	22,2	5	174	5
Média	15,7	3	246	3	29,9	2	129	1

Como se pode observar pela tabela acima, a zona que perde mais calor é a zona 6. Esta perda deve-se à existência de costuras, no topo do sapato, que não estão vedadas. Sendo a zona com maior perda de calor, é, obviamente, a zona que oferece menos resistência à evaporação de água. A zona 3 é a segunda maior perda de calor, que se deve ao facto de não estar completamente tapada – parte de trás do tornozelo. A zona 5 também perde algum calor, já que o sapato, nesta zona, também possui costuras, além da pele ser respirável. As zonas 7, 8 e 9 perdem pouco calor pois estão em contacto com a sola de borracha, que não é respirável, daí os seus valores elevados de *Ret*.

Este comportamento verifica-se para os dois caudais, embora no segundo se verifique um aumento do fluxo de calor na zona 9. Este aumento deve-se à água proveniente da zona 3, que escorrega para a 9.

De um modo geral, os erros associados ao cálculo do fluxo de calor e *Ret*, diminuem para metade, quando se aumenta o caudal.

A massa de água retida no sapato, palmilha e skin, no fim da experiência, foi de 13,9 g, 5 g e 1,7 g, respectivamente.

De notar que o cálculo da média de *Ret* é feito em paralelo (associação das resistências, nas várias zonas térmicas do manequim), pois é o método mais coerente para o modo de

operação utilizado – temperatura constante, e também o que permite resultados mais fiáveis e, logo, mais correctos. [25]

São, também, apresentadas imagens retiradas pela câmara térmica, na Figura 4.10, onde se pode observar as manchas escuras que representam a água no pé e sapato, e fotos do final da experiência, na Figura 4.11.

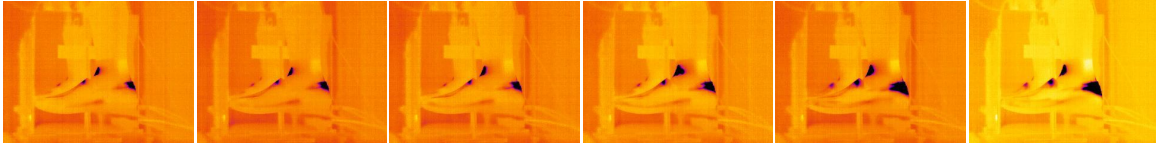


Figura 4.10 – Imagens, captadas pela câmara térmica, do pé, no desenrolar da experiência.



Figura 4.11 – Fotos do final do teste com o mocassin.

Testou-se, então, a sapatilha. A variação do fluxo de calor ao longo do tempo pode ser observada na Figura 4.12, em que as riscas pretas indicam a entrada dos diferentes caudais.

Os valores de  $R_{ef}$  e fluxo de calor médios, obtidos para cada zona e média, para os dois caudais são apresentados na Tabela 4.9.

As imagens térmicas e fotos finais são apresentadas nas Figura 4.13 e Figura 4.14, respectivamente.

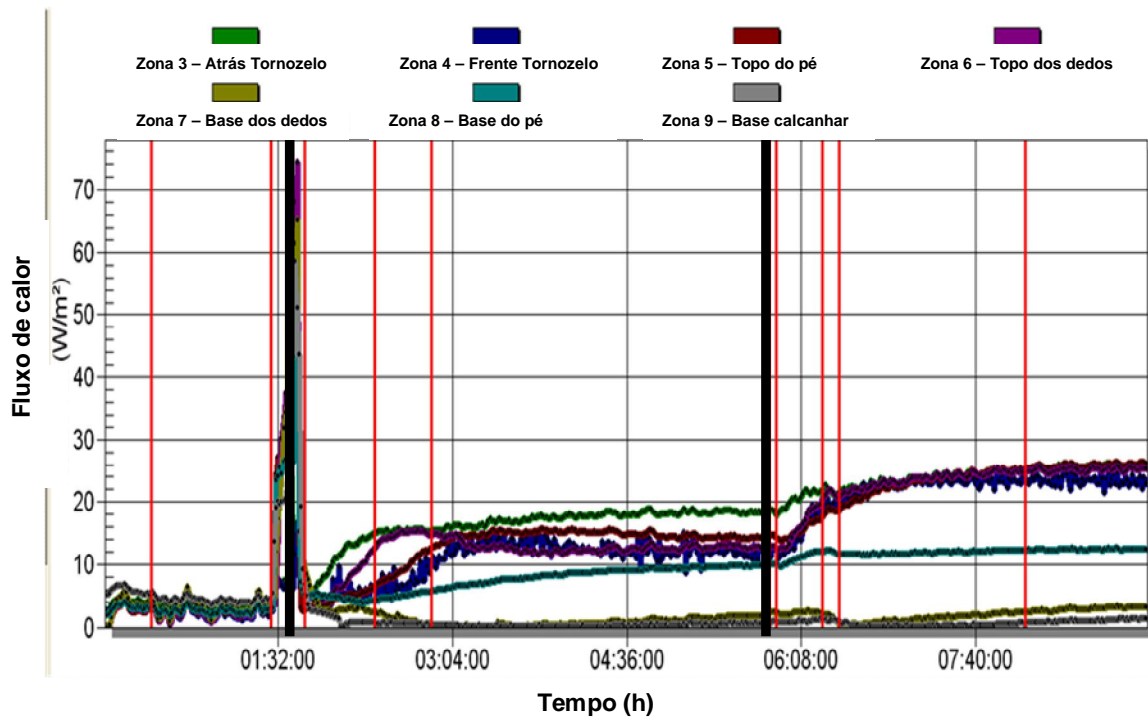


Figura 4.12 – Variação do fluxo de calor ao longo do tempo, dado pelo software.

Na figura acima, o sistema, também, estabiliza cerca de 3 horas após a entrada do primeiro caudal, e 2h30m após o segundo.

Tabela 4.9 – Dados do software, para o segundo ensaio com a sapatilha.

Caudal (cm <sup>3</sup> /(h.m <sup>2</sup> ))	11,3				22,5			
	Fluxo calor (W/m <sup>2</sup> )	CV (%)	Ret (Pa.m <sup>2</sup> /W)	CV (%)	Fluxo calor (W/m <sup>2</sup> )	CV (%)	Ret (Pa.m <sup>2</sup> /W)	CV (%)
Zona 3	18,2	2	215	2	25,6	1	152	1
Zona 4	12,0	10	330	10	23,5	4	167	4
Zona 5	14,6	2	268	2	25,8	1	151	1
Zona 6	12,6	2	311	2	25,2	1	155	1
Zona 7	0,97	19	4176	22	2,96	5	1322	6
Zona 8	9,16	2	427	2	12,4	1	316	1
Zona 9	0,29	31	15010	33	1,05	11	3757	11
Média	11,6	3	336	3	19,2	1	204	1

As zonas que perdem mais calor são a 3, 5, 6 e 4. A zona 3 continua a não estar completamente tapada, e as restantes, completamente tapadas, demonstram que o tecido/pele desta sapatilha é relativamente respirável.

Em relação as zonas da base do pé, como se pode ver pela tabela acima, a zona 7 e 9 continuam a perder pouco calor, pois estão em contacto com a sola de borracha que não é respirável. Já a zona 8 tem uma perda de calor muito superior às zonas contíguas, o que vai de encontro ao esperado, já que é exactamente esta zona da sola, que se encontra perfurada e tapada com um sistema respirável. No entanto, era esperada uma perda superior nesta zona.

Também, nesta experiência, os erros diminuem para metade com a duplicação do caudal.

A massa de água retida na sapatilha, palmilha e skin foi de 4,5 g, 2,4 g e 0,48 g, respectivamente.

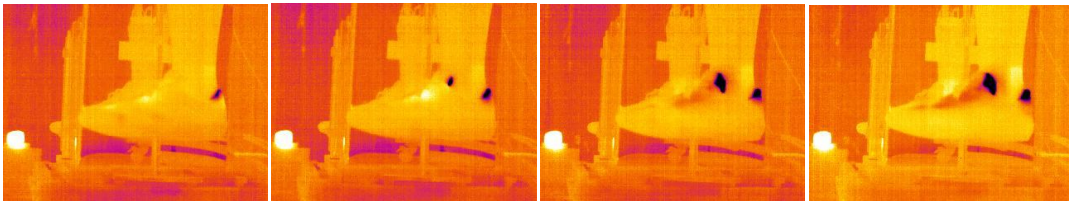


Figura 4.13 – Imagens, captadas pela câmara térmica, do pé, ao longo da experiência.

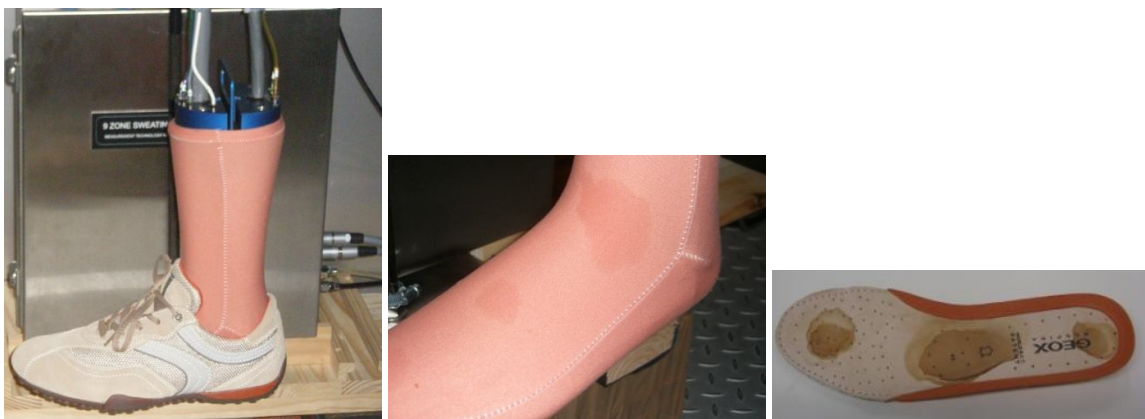


Figura 4.14 – Fotos do final do teste com a sapatilha e pormenor da skin e da palmilha.

Na Tabela 4.10, podemos fazer a comparação entre os dois tipos de calçado.

Tabela 4.10 – Comparação do fluxo de calor médio para os dois tipos de calçado.

Caudal (cm <sup>3</sup> /(h.m <sup>2</sup> ))	11,3				22,5			
	Fluxo calor (W/m <sup>2</sup> )	CV (%)	Ret (Pa.m <sup>2</sup> /W)	CV (%)	Fluxo calor (W/m <sup>2</sup> )	CV (%)	Ret (Pa.m <sup>2</sup> /W)	CV (%)
Mocassin	15,7	3	246	3	29,9	2	129	1
Sapatilha	11,66	3	336	3	19,2	1	204	1

Pode-se verificar que as perdas de calor são superiores no mocassin, devido aos factores já apontados: zonas ligeiramente descobertas, as costuras no topo e apenas uma camada de pele.

No entanto, como observado anteriormente, a sapatilha tem uma maior perda de calor na zona 8, que se deve ao seu sistema respirável, daí o seu erro, ligeiramente superior ao mocassin, no primeiro caudal.

No segundo caudal, o mocassin já alcança um erro superior à sapatilha, devido à zona 9, que como explicado acima, é perturbada pela água proveniente da zona 3.

De um modo geral, pode-se dizer que a sapatilha tem um bom desempenho, quando comparada com o mocassin, pois permite libertação de calor pela sola, apresentando pior desempenho quanto à respirabilidade (*Ret* mais elevados).

No entanto, o teste terá de ser otimizado, de modo a reduzir erros.

# Capítulo 5 - Conclusões e sugestões para trabalho futuro

No fim deste trabalho, e após análise e discussão dos resultados, é possível concluir que não é possível comparar as respirabilidades das membranas, se as condições de teste para obtenção desse valor, não forem exactamente iguais.

A utilização de uma membrana de referência revelou-se eficaz para o método de classificação, possibilitando a uniformização de resultados relativamente a diferentes membranas, já que estas podem ser classificadas de modo diferente consoante o método pelo qual são testadas. Verificou-se que o comportamento das membranas monolíticas e microporosas é similar, nas condições de teste utilizadas.

Utilizando a relação com a membrana de referência, pode-se dizer que a melhor membrana é a membrana D (AF0992009 (PEBA) 5000 g/(m<sup>2</sup>.dia) ), seguida da membrana E (AF1592009 (TPU/PU) 11000 g/(m<sup>2</sup>.dia)) e por fim a membrana G (AF1612009 (PP) 5000 g/(m<sup>2</sup>.dia) ).

Visto que a laminagem implicava a adição de uma camada extra em cada membrana, verificou-se que esta não diminuía, substancialmente, a respirabilidade das membranas.

Já a aplicação de duas membranas sobrepostas, laminadas ou não, reduz em cerca de 35 % a razão da respirabilidade.

No caso dos não-tecidos impregnados com polímeros super absorventes, observou-se que estes conseguiam absorver entre 50 a 250 vezes mais o que um pé, a suor constantemente, necessitaria.

Em relação aos testes efectuados no pé térmico, com os diferentes tipos de calçado (sapatilha e mocassin), conclui-se que ambos permitem a perda de calor pela sua estrutura de pele ou tecido, mas apenas a sapatilha permite a libertação de calor pela sola.

Quanto ao trabalho futuro sugere-se a aplicação de mais uma camada, de um não tecido, na outra face das membranas já testadas, de modo a criar um sistema de 3 camadas, e testar a sua respirabilidade.

Sugere-se também a utilização dos não-tecidos impregnados com polímeros super absorventes, desde que aplicados num sistema arejado e compactados numa estrutura sólida de modo a não inchar excessivamente.

E por fim, com as estruturas mencionadas atrás, aplicá-las, num sapato com a sola perfurada, e testá-las no manequim térmico, após optimização do método.



# Bibliografia

1. Chen, J. and Y. Zhao, 1999, An efficient preparation method for superabsorbent polymers. *Journal of Applied Polymer Science*, 74: 119-124.
2. Johnson, L. and Schultze, D., 2000. Breathable TPE films for medical applications, *Medical Device & Diagnostic Industry Magazine*.
3. Lomax, G. R., 2007. Breathable polyurethane membranes for textile and related industries, *Journal of Materials Chemistry*, 17: 2775-2784.
4. Marmot.  
<http://goaao.com/Marmot-Files2/F08%20Fabrics%20and%20Technologies.doc>  
(acedido em 21 de Maio de 2009).
5. eVent. [http://www.eventfabrics.com/eVent\\_technology.php](http://www.eventfabrics.com/eVent_technology.php) (acedido em 3 de Abril de 2009).
6. Kiatkamjornwong, S., 2007. Superabsorbent polymers and superabsorbent polymer composites, *ScienceAsia*, S1:39-43.
7. Nikwax <http://www.directionaltextiles.com/> (acedido em 3 de Abril de 2009).
8. DDM Engineering Plastics. Arnitel VT.  
[http://www.dsm.com/en\\_US/downloads/dep/Arnitel\\_VT\\_Flyer.pdf](http://www.dsm.com/en_US/downloads/dep/Arnitel_VT_Flyer.pdf)
9. Gore, R.W., US Patent no 3953566: Process for producing porous products, 1973.
10. Outdoor Ukraine <http://www.outdoorukraine.com/content/view/518/224/lang,en/>  
(acedido em 21 de Abril de 2009)
11. Textiles Intelligence: Performance Apparel Markets  
<http://www.textilesintelligence.com/tispam/> (versão PDF do documento descarregado em 4 de Maio de 2009)
12. Specified requirements of water-vapour permeable and liquid-water impermeable textiles <http://www.ftts.org.tw/images/fa005E.pdf> (versão PDF do documento descarregado em 5 de Dezembro de 2009)
13. Tecidos transpiráveis e impermeáveis  
[http://altamontanha.com/news/14/news/Printer\\_Friendly.asp?NewsID=112](http://altamontanha.com/news/14/news/Printer_Friendly.asp?NewsID=112) (acedido em 4 de Maio de 2009).
14. Rosa, F., Bordado, J.M. Polímeros Superabsorventes: potencialidades e aplicações.  
[http://web.ist.utl.pt/~ist11038/compute/fitting/lng98-DC\\_Quim8.pdf](http://web.ist.utl.pt/~ist11038/compute/fitting/lng98-DC_Quim8.pdf) (versão PDF do documento descarregado em 1 de Abril de 2009).
15. Wikipédia [http://en.wikipedia.org/wiki/Superabsorbent\\_polymer](http://en.wikipedia.org/wiki/Superabsorbent_polymer) (acedido em 18 de Novembro de 2009).

16. Swelling of superabsorbents

<http://www.edana.org/Objects/4/Images/QuellungSAPEnglishvs2.jpg> (acedido em 9 de Dezembro de 2009)

17. Omidian, H. et al., 1998. A model for the swelling of superabsorbent polymers, *Polymer* 39 (26): 6697-6704.

18. Marconato, J.C. and Franchetti S.M.M., 2002. Polímeros superabsorventes e as fraldas descartáveis: um material alternativo para o ensino de polímeros.

19. Raju, M.P. and Raju, K.M., 2001. Design and synthesis of superabsorbent polymers, *Journal of Applied Polymer Science* 80: 2635-2639.

20. Varesano, A, Carletto, R.A. and Mazzuchetti G., 2008. Experimental investigations on the multi-jet electrospinning process, *Journal of Materials Processing Technology*.

21. BASF [http://www.basf.com/group/corporate/en\\_GB/](http://www.basf.com/group/corporate/en_GB/) (acedido em 21 de Julho de 2009)

22. McCullough, E.A., Kwon, M. and Shim, H., 2003. A comparison of standard methods for measuring water vapour permeability of fabrics, *Measurement Science and Technology* 14: 1402-1408.

23. Marmot – UK

[http://www.planetfear.com/articles/Buyers\\_Guide\\_to\\_Waterproof\\_and\\_Breathable\\_Clothing\\_887.html](http://www.planetfear.com/articles/Buyers_Guide_to_Waterproof_and_Breathable_Clothing_887.html) (acedido em 4 de Maio de 2009).

24. ISO 11092:1993. Textiles - Physiological effects – Measuring of thermal and water-vapour resistance under steady-state conditions (sweating guarded-hotplate test).

25. Santos, C.A.C., 2009. *Desenvolvimento de metodologias para a avaliação do desempenho térmico de meias através da utilização de um manequim térmico transpirável*. Tese de Mestrado em Engenharia Química, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto. 77pp.

26. Kuklane, K., 1999. Footwear for cold environments: thermal properties, performance and testing.