

## AJUSTE DOS PARÂMETROS DA ISOTERMA DE SORÇÃO DE HAILWOOD E HORROBIN PARA MADEIRA

Jackson Roberto Eleotério<sup>1</sup>, Cláudia Mariana Kirchheim da Silva<sup>2</sup>

**Resumo:** A higroscopicidade da madeira representa uma das propriedades mais importantes no desenvolvimento do processo de secagem desse material. A determinação desta propriedade é muitas vezes desprezada pela disponibilidade de equações empíricas que estimam os parâmetros da isoterma de sorção proposta por Hailwood e Horrobin, que é uma das mais utilizadas para estimar a umidade de equilíbrio da madeira. O objetivo deste trabalho foi demonstrar que a umidade de equilíbrio deve ser determinada experimentalmente em uma ampla faixa de temperatura e umidade relativa do ar. O ajuste dos parâmetros específicos para a madeira de um grupo de espécies ou para cada espécie individualmente reduziu o erro na estimativa da umidade de equilíbrio. A constante de equilíbrio entre a água hidratada e dissolvida foi o parâmetro que apresentou maiores divergências. O efeito da temperatura foi no sentido de reduzir a adsorção monomolecular, especialmente até 60°C.

**Palavras-chave:** constantes de equilíbrio; adsorção monomolecular; adsorção polimolecular; umidade de equilíbrio.

## ADJUSTMENT OF HAILWOOD AND HORROBIN'S SORPTION ISOTHERM PARAMETERS FOR WOOD

**Abstract:** The hygroscopicity of wood is one of the most important properties in the development of the drying process of this material. The determination of this property is many times disregarded because empirical equations are available to estimate the parameters of Hailwood and Horrobin sorption isotherm. This isotherm is one of the most popular way used to determine the wood equilibrium moisture content. The aim of this work is to show that the equilibrium moisture content must be experimentally determined in a wider range of temperature and relative air humidity. The adjust of specific parameters for wood of a set of species or else to each specific specie reduced the errors in the estimated equilibrium moisture content. The equilibrium constant between hydrated and dissolved water was the parameter

---

<sup>1</sup> Engenheiro Florestal, Dr., Professor do Departamento de Engenharia Florestal, Centro de Ciências Tecnológicas, Universidade Regional de Blumenau, Santa Catarina, Paraná, Brasil, <jreleote@furb.br>.

<sup>2</sup> Graduanda (Bolsista PIBIC/CNPq) em Engenharia Florestal, Universidade Regional de Blumenau, Centro de Ciências Tecnológicas, Universidade Regional de Blumenau, Blumenau, Santa Catarina, Brasil, <clau\_mks6@hotmail.com>.

that showed greater differences. The effect of temperature was aimed to reduce the monomolecular adsorption, mostly until 60 °C.

**Keywords:** equilibrium constants; monomolecular adsorption; polymolecular adsorption; equilibrium moisture content.

## 1 INTRODUÇÃO

Uma das maiores dificuldades atuais no processamento da madeira é estabelecer as condições adequadas de secagem. A variabilidade entre espécies e mesmo na madeira de uma mesma espécie constitui um complicador na definição de programas de secagem e na predição da duração do processo.

A modelagem e a posterior simulação computacional permitem reduzir drasticamente o tempo despendido até a obtenção de uma condição ótima de secagem. Entretanto, a definição dos programas de secagem bem como a sua simulação exige um parâmetro que é a umidade de equilíbrio. As particularidades de cada espécie madeireira e a importância desse parâmetro no estabelecimento das condições de secagem e do teor de umidade final justificam a determinação experimental de isothermas de sorção específicas.

A madeira, como material polar, apresenta uma relação higroscópica dinâmica com o ambiente circundante, adsorvendo ou desorvendo água de acordo com a pressão parcial de vapor e com a temperatura do ar, o que resulta na umidade de equilíbrio. Para temperaturas constantes, a relação entre a concentração em equilíbrio e a umidade relativa do ar é chamada de isoterma de sorção.

Entre os diversos modelos que explicam as características higroscópicas de materiais polares, a isoterma de sorção proposta por Hailwood; Horrobin (1946) apud Skaar (1972) tem sido amplamente aplicada para madeira, sendo que três espécies químicas são consideradas: polímero (madeira anidra no caso), polímero hidratado e água dissolvida. Estas espécies químicas comportam-se como uma solução ideal.

A adoção de isothermas com coeficientes generalizados para espécies distintas pode resultar em consideráveis desvios nos potenciais de secagem, nos tempos e nos perfis de umidade simulados.

Segundo Key et al. (2000), a pequena variação interespecífica no teor de carboidratos justifica afirmar que não há consideráveis variações interespecíficas nas isothermas de sorção, já que esses componentes da madeira são os principais responsáveis pela adsorção de água. Isso pode ser verdadeiro para espécies de clima temperado, mas para espécies tropicais a

composição química, especialmente, o teor e o tipo de extrativos, têm papel fundamental na definição da umidade de equilíbrio.

Wangaard; Granados (1967) comprovaram o efeito dos extrativos na redução da umidade de equilíbrio de espécies tropicais, especialmente com umidade relativa do ar acima de 60%. Jankowsky; Galvão (1979) também observaram a redução na higroscopicidade com o aumento do teor de extrativos em *Corymbia citriodora*, *Araucaria angustifolia* e *Swietenia macrophylla*. Os autores também observaram que o efeito é mais pronunciado em altas umidades relativas.

Coefficientes das isotermas de sorção específicos para espécies tropicais brasileiras são escassos e muitas vezes limitados às baixas temperaturas como em Baraúna (2006) e em Marques (2008), limitando o uso desses na secagem convencional. Trugilho et al. (2000) apresentaram a umidade de equilíbrio obtida em câmara climática para madeira de diversas espécies, oriundas de florestas naturais e de florestas plantadas, destacando os desvios em algumas condições e para algumas espécies. Os autores não ajustaram os parâmetros da isoterma utilizada como referência, apenas utilizaram as estimativas obtidas por meio das equações empíricas apresentadas por Simpson (1971).

Dessa forma, o objetivo deste trabalho é comparar os coeficientes da isoterma de sorção de Hailwood e Horrobin, ajustados por espécie e para o conjunto de espécies com aqueles obtidos por meio das equações empíricas apresentadas por Simpson (1971) e modificadas por Jankowsky et al. (1986). Além de quantificar os desvios observados entre a umidade de equilíbrio experimental e a estimada com o uso de parâmetros obtidos de diferentes maneiras e decompor a umidade de equilíbrio em adsorção de água monomolecular e polimolecular, identificando o efeito da temperatura.

## **2 MATERIAL E MÉTODOS**

### **2.1 Dados experimentais**

Os coeficientes da isoterma de sorção de Hailwood e Horrobin foram ajustados com base nos valores experimentais de umidade de equilíbrio para 53 espécies, que incluem coníferas e folhosas, oriundas de florestas naturais e plantadas, publicados por Trugilho et al. (2000). A madeira destas espécies foi mantida em câmara climatizada nas temperaturas de 30 a 90°C combinadas com umidades relativas do ar de 35 a 98%, resultando em 1855 observações. As temperaturas de 10 e 20°C foram removidas em razão do número reduzido de condições com diferentes umidades relativas do ar.

## 2.2 Ajuste das isotermas

A isoterma de sorção de Hailwood e Horrobin (Equação 1) permite determinar o teor de água hidratada ou monomolecular ( $M_h$ ) e o teor de água dissolvida ou polimolecular ( $M_d$ ).

$$M = M_h + M_d = \frac{m_{\text{água}}}{W} \cdot \frac{100K_1K_2H}{100 + K_1K_2H} + \frac{m_{\text{água}}}{W} \frac{100K_2H}{100 - K_2H} \quad (\text{Equação 1})$$

Em que:  $M$  = teor de umidade em equilíbrio (%);  $M_h$  = teor de água hidratada ou monomolecular (%);  $M_d$  = teor de água dissolvida ou polimolecular (%);  $W$  = massa de madeira anidra em kg por kmol de sítios de adsorção (kg/kmol);  $m_{\text{água}}$  = massa molecular da água (18 kg/kmol);  $H$  = umidade relativa do ar (%);  $K_1$  = constante de equilíbrio entre água hidratada e dissolvida;  $K_2$  = constante de equilíbrio entre a água dissolvida e o vapor de água no ar úmido.

A Equação 1 foi transformada algebricamente em uma parábola, como apresentado na Equação 2.

$$\frac{H}{M} = \frac{W}{18} \left( \frac{1}{K_2(K_1 + 1)} \right) + \frac{W}{1800} \left( \frac{K_1 - 1}{K_1 + 1} \right) H - \frac{W}{180000} \left( \frac{K_1 K_2}{K_1 + 1} \right) H^2 \quad (\text{Equação 2})$$

A partir dos coeficientes do polinômio do segundo grau (Equação 2), obtidos por meio de regressão linear múltipla, determinou-se os parâmetros da isoterma de sorção (Equações 3 a 5).

$$K_1 = 1 + \frac{B^2 + \sqrt{B^2 + 4AC}}{2AC} \quad (\text{Equação 3})$$

$$K_2 = \frac{200C}{B + \sqrt{B^2 + 4AC}} \quad (\text{Equação 4})$$

$$W = 1800 \left( \frac{4AC + B^2 + B\sqrt{B^2 + 4AC}}{B + \sqrt{B^2 + 4AC}} \right) \quad (\text{Equação 5})$$

Em que:  $A$ ,  $B$  e  $C$  = coeficientes ajustados da parábola (Equação 2).

Os valores de  $K_1$ ,  $K_2$  e  $W$  permitiram a estimativa da umidade de equilíbrio por espécie e por temperatura, através da isoterma de sorção de Hailwood e Horrobin.

Além do ajuste individual, por espécie e temperatura, polinômios do segundo grau foram ajustados para os parâmetros  $K_1$ ,  $K_2$  e  $W$ , tomando como base o grupo de 53 espécies, estratificado por temperatura. Os valores estimados por estas equações foram comparados com aqueles obtidos por meio das Equações 6 a 8, apresentadas por Simpson (1971) e convertidas para temperatura em °C por Jankowsky et al. (1986).

$$K_1 = 4,737 + 0,04773 \cdot T - 0,00050123 \cdot T^2 \quad (\text{Equação 6})$$

$$K_2 = 0,70594 + 0,001698 \cdot T - 0,000005553 \cdot T^2 \quad (\text{Equação 7})$$

$$W = 223,374 + 0,69309 \cdot T + 0,01850 \cdot T^2 \quad (\text{Equação 8})$$

Em que:  $T$  = temperatura em °C.

O erro relativo na estimativa da umidade de equilíbrio, por espécie, temperatura e umidade relativa do ar, foi calculado por meio da Equação 9 considerando (a) a umidade de equilíbrio estimada pela isoterma de sorção de Hailwood e Horrobin com os coeficientes obtidos por meio das Equações 6 a 8, (b) com as equações ajustadas para o conjunto de dados experimentais apresentados por Trugilho et al. (2000) e (c) com os parâmetros  $K_1$ ,  $K_2$  e  $W$  ajustados por espécie e temperatura.

$$E = \frac{M_{\text{exp}} - M_{\text{est}}}{M_{\text{exp}}} * 100 \quad (\text{Equação 9})$$

Em que:  $E$  = erro da estimativa (%);  $M_{\text{exp}}$  = teor de umidade experimental (%);  $M_{\text{est}}$  = teor de umidade estimado (%).

Os teores de água hidratada ou monomolecular e dissolvida ou polimolecular foram calculados através da Equação 1, com base nos parâmetros  $K_1$ ,  $K_2$  e  $W$  ajustados para o conjunto de espécies em função da temperatura.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Ajuste dos parâmetros da isoterma por espécie e temperatura

No parâmetro  $K_1$  da isoterma de Hailwood e Horrobin, que representa a constante de equilíbrio entre a água dissolvida e a madeira hidratada, foram observados valores elevados na temperatura de 30°C e pequena variação em função da temperatura a partir deste ponto.

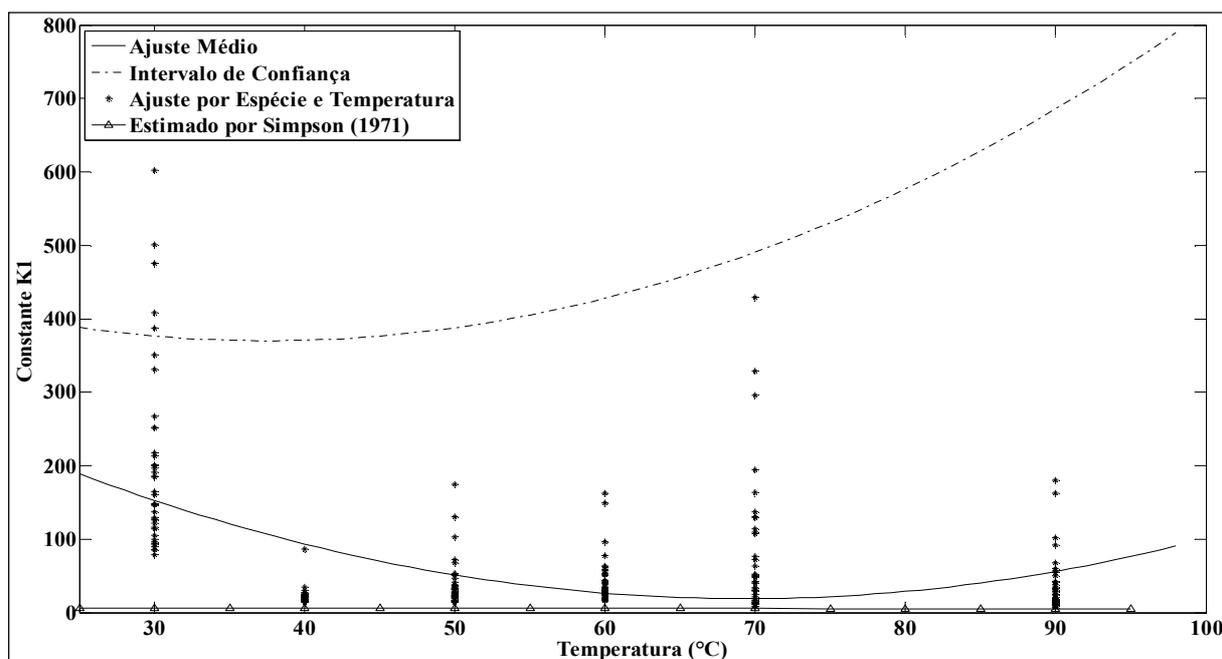
O modelo ajustado para a estimativa do parâmetro  $K_1$  (Tabela 1) apresentou coeficiente de determinação de 20,6% com probabilidade de erro na estimativa da média menor que 1%.

**Tabela 1.** Coeficientes do polinômio do segundo grau ( $b_0$ ,  $b_1$  e  $b_2$ ) que estima os parâmetros  $K_1$ ,  $K_2$  e  $W$  em função da temperatura.

**Table 1.** Coefficients of second degree polynomial ( $b_0$ ,  $b_1$  e  $b_2$ ) to estimate  $K_1$ ,  $K_2$  e  $W$  parameters as a function of temperature.

Parâmetro	$b_0$	$b_1$	$b_2$	$R^2_{aj.}\%$	F
$K_1$	435,1±96,2	-12,01±3,41	0,087±0,028	20,6	35,3
$K_2$	0,061±0,058	0,0229±0,0021	$(-1,602±0,17)*10^{-4}$	71,9	470,3
$W$	-575,7±111,1	29,71±3,99	-0,1692±0,033	73,6	512,1

A Figura 1 apresenta os valores de  $K_1$  em função da temperatura, bem como o polinômio ajustado para a estimativa do valor médio e os intervalos de confiança para a regressão.



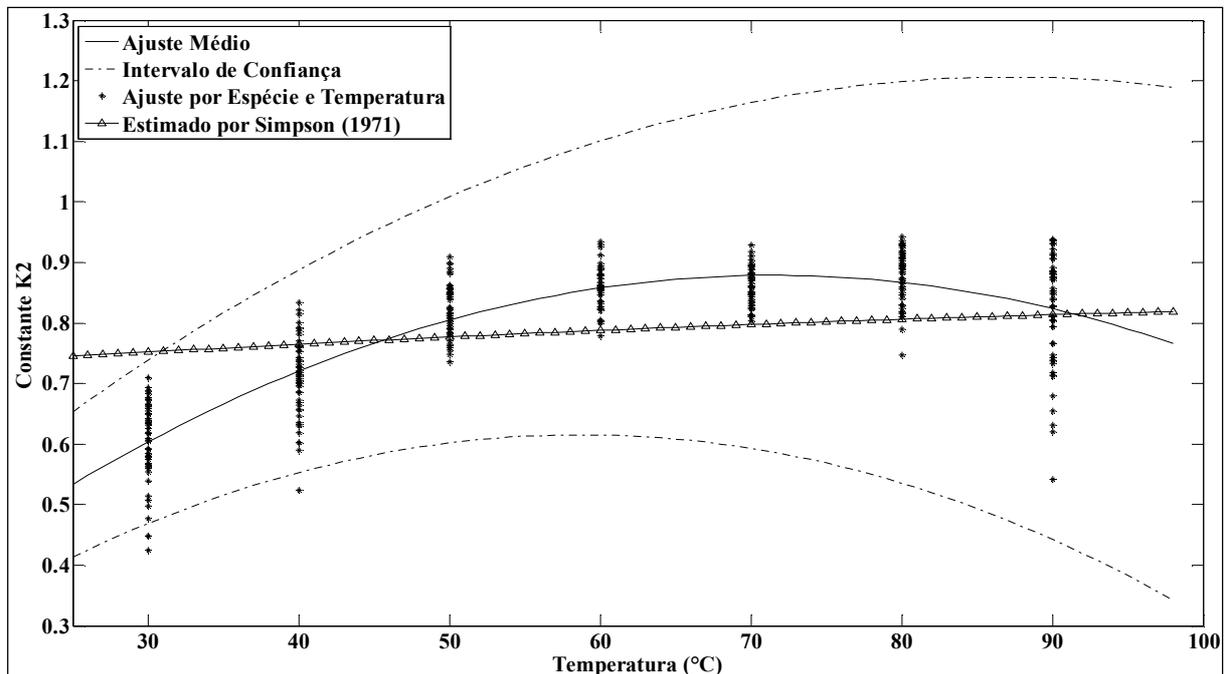
**Figura 1.** Parâmetro  $K_1$  em função da temperatura.

**Figure 1.**  $K_1$  parameter as a function of temperature.

Os valores obtidos por meio dos dados experimentais apresentados por Trugilho et al. (2000) são superiores em até centenas de vezes aos obtidos com a equação apresentada por Simpson (1971). Eleotério (2009) determinou valores de  $K_1$  entre 20 e 50 para madeira de três espécies tropicais. Chauhan et al. (2001) determinaram o valor de 24,59 para *Hevea brasiliensis*.

Uma possível explicação para estas discrepâncias é a adoção apenas de umidades relativas do ar iguais ou superiores a 35% no trabalho de Trugilho et al. (2000). Como o parâmetro  $K_1$  refere-se ao equilíbrio entre madeira hidratada e água dissolvida, a falta de valores experimentais em condições de baixa umidade relativa pode ter resultado em estimativas em que as causas de variação excedem os fatores espécie e temperatura.

Os parâmetros  $K_2$ , que representam a constante de equilíbrio entre o vapor de água e a água dissolvida, apresentaram-se mais concentrados em torno do valor médio para cada temperatura, com menor influência do fator espécie (Figura 2). Os valores de  $K_2$  obtidos por meio dos dados experimentais são menores que os estimados a partir das expressões apresentadas por Simpson (1971) nas temperaturas de 30 e 40°C e maiores nas temperaturas de 50, 60, 70 e 80°C. Na temperatura de 90°C os valores são praticamente idênticos.

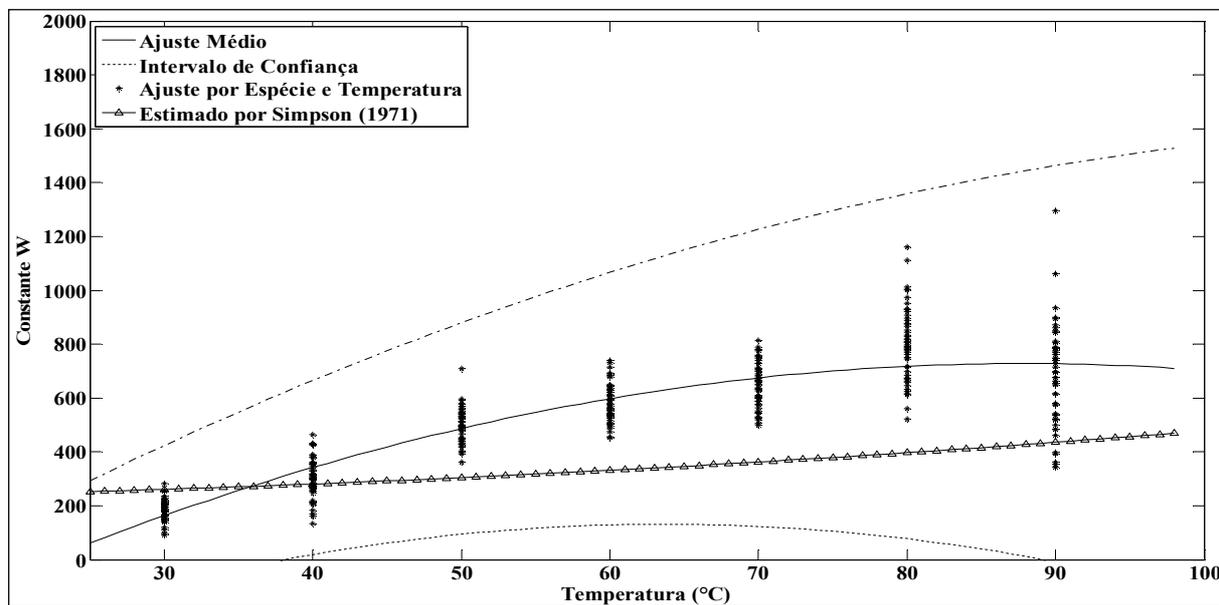


**Figura 2.** Parâmetro  $K_2$  em função da temperatura.

Figure 2.  $K_2$  parameter as a function of temperature.

A Tabela 1 apresenta o ajuste de coeficientes para o modelo que estima o parâmetro  $K_2$  em função da temperatura, com coeficiente de determinação de 71,9%, com probabilidade de erro na estimativa da média inferior a 1%.

O parâmetro  $W$ , que representa a massa de madeira por kmol de sítios de adsorção, da mesma forma que o parâmetro  $K_2$ , apresenta-se com menor variação em torno da média e com uma clara relação com a temperatura (Figura 3).



**Figura 3.** Parâmetro  $W$  em função da temperatura.

**Figure 3.**  $W$  parameter as a function of temperature.

Os coeficientes do modelo que estimam o parâmetro  $W$  em função da temperatura são apresentados na Tabela 1, este polinômio obteve coeficiente de determinação de 73,6%.

Em relação a esse parâmetro, os valores estimados pela equação apresentada por Simpson (1971) subestimaram os valores médios nas temperaturas de 40°C e superiores. Na temperatura de 30°C o valor foi superestimado, porém dentro de intervalo de confiança em toda a faixa de temperatura considerada.

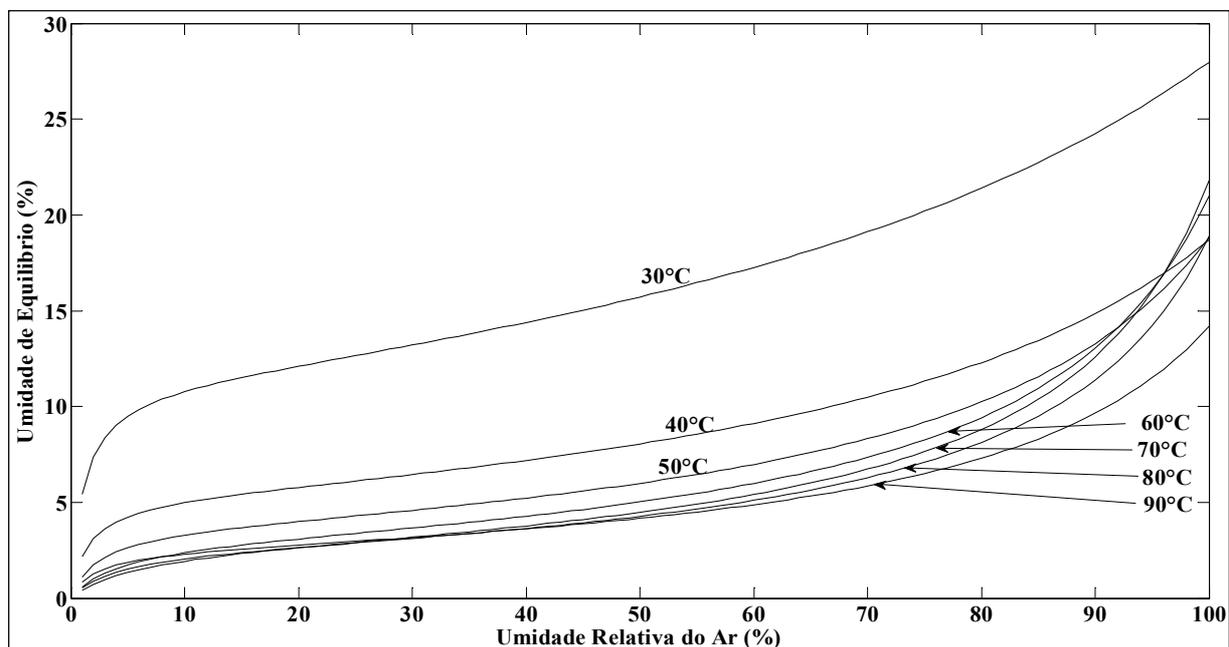
Pelo teste  $F$ , se observa que os modelos para estimativa de  $K_2$  e  $W$  apresentaram maior significância que o modelo para estimativa de  $K_1$ .

As diferenças entre os parâmetros ajustados por espécie e os parâmetros ajustados para o conjunto de dados indicam erros na estimativa da umidade de equilíbrio quando se utiliza uma única equação para estimar cada um dos parâmetros da isoterma de sorção.

### 3.2 Isotermas médias de sorção para o conjunto de dados

Nos casos em que os erros da regressão apresentados são aceitáveis, pode-se estimar a umidade de equilíbrio com a isoterma de sorção de Hailwood e Horrobin, estimando os parâmetros  $K_1$ ,  $K_2$  e  $W$  por meio de um polinômio do segundo grau com os coeficientes apresentados na Tabela 1.

As isotermas de sorção para as temperaturas de 30 a 90°C, com incremento de 10°C, são apresentadas na Figura 4.



**Figura 4.** Isotermas de sorção ajustadas ao conjunto de dados experimentais.

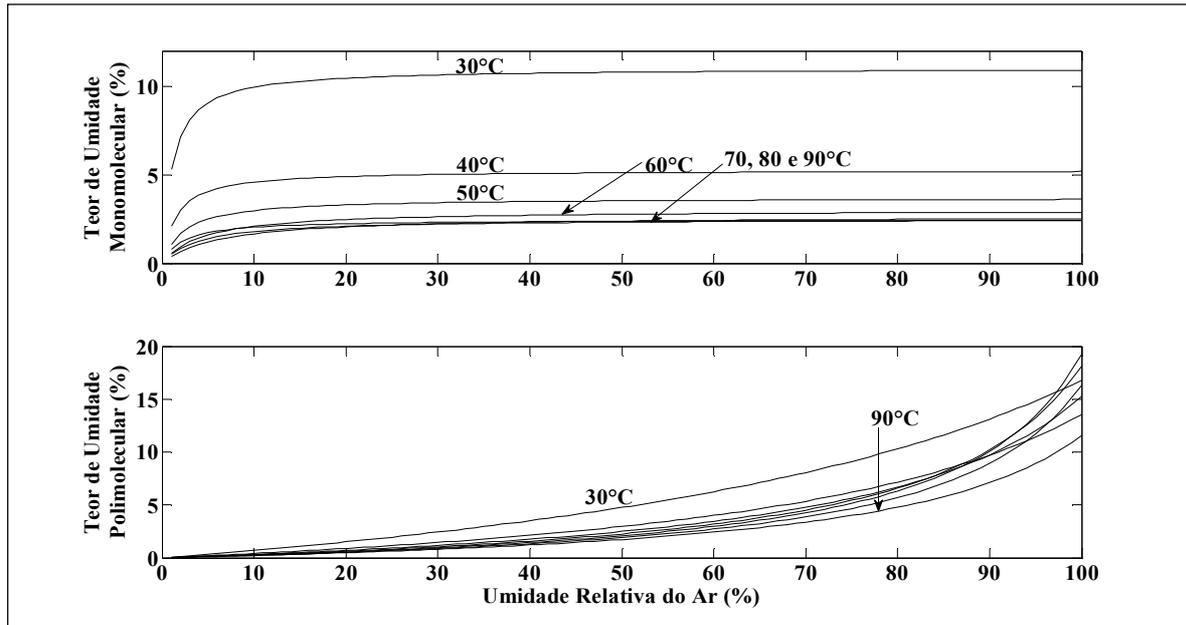
**Figure 4.** Sorption isotherm adjusted to the set of experimental data.

Observa-se o cruzamento de isotermas de 60 e 70°C, acima de 85% e abaixo de 50% de umidade relativa. Essa inconsistência remete à necessidade de ampliar a base experimental para o ajuste das isotermas.

A isoterma de sorção pôde ser decomposta em adsorção monomolecular e adsorção polimolecular (Figura 5).

A quantidade de água monomolecular decresce com uma taxa negativa em função da temperatura, estabilizando-se nas temperaturas de 70, 80 e 90°C. Esta redução pode estar associada à inativação dos sítios de adsorção pela temperatura ou pela neutralização desses sítios como resultado do rearranjo dos componentes químicos da madeira, como a migração de extrativos (SERNEK, 2002) ou a deformação viscoelástica, facilitada pela alta temperatura e umidade relativa.

A quantidade de água polimolecular também decresce com a temperatura, a taxa é mais elevada de 30 para 40°C. Após essa temperatura a taxa de decréscimo aproxima-se de uma constante. Acima de 85% de umidade relativa há uma inconsistência física observada pelo cruzamento das curvas de adsorção polimolecular como resultado das variações nos dados experimentais.



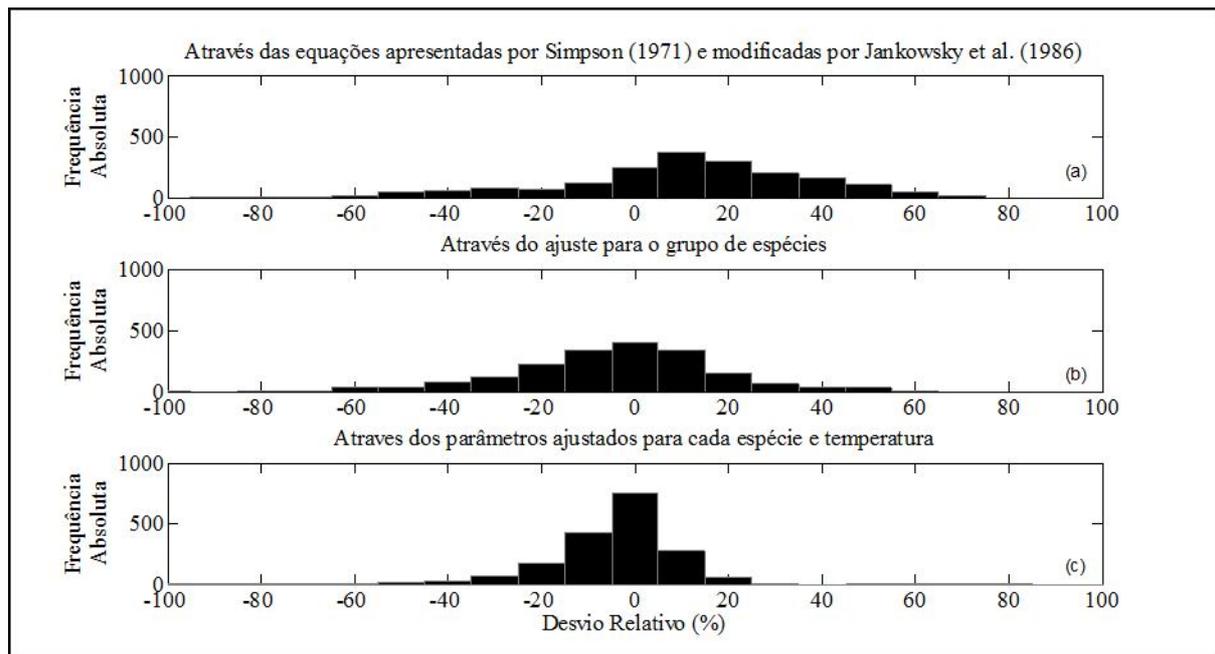
**Figura 5.** Adsorção monomolecular e polimolecular em função da temperatura e umidade relativa ao ar.

**Figure 5.** Monomolecular and polymolecular adsorption as a function of temperature and relative humidity.

### 3.3 Estimativas do teor de umidade em equilíbrio

A Figura 6 apresenta a distribuição de frequência para os desvios relativos entre os valores experimentais e as estimativas da umidade de equilíbrio obtidas por meio de três formas. As formas são: (a) por meio dos parâmetros estimados pelas equações apresentadas por Simpson (1971) e modificadas por Jankowsky et al. (1986), (b) por meio dos parâmetros estimados pelas equações ajustadas para o grupo de espécies e (c) com os parâmetros determinados para cada espécie e temperatura.

Como observado por Trugilho et al. (2000), os valores de umidade de equilíbrio estimados por meio das equações apresentadas por Simpson (1971) subestimaram os valores reais para a ampla maioria dos casos. Os desvios predominantemente positivos indicam que os valores reais são maiores que os estimados.



**Figura 6.** Desvios relativos ao valor experimental de acordo com a forma de obtenção dos parâmetros da isoterma de sorção.

**Figure 6.** Relative deviations to experimental values according to the method of adjustment of sorption isotherms parameters.

É possível minimizar os erros ajustando equações para estimar os parâmetros da isoterma com base no conjunto de dados, deslocando os desvios de maneira próxima a simétrica em torno de zero. Apesar desse ajuste, em função da variabilidade entre as espécies, ainda há uma considerável dispersão dos desvios.

O melhor resultado é obtido quando se utiliza os parâmetros da isoterma determinados para cada espécie e temperatura. Nesse caso os desvios se distribuem em torno de zero e com variação consideravelmente menor.

Dessa forma, a maneira de minimizar os erros relativos à umidade de equilíbrio, com impacto nos programas de secagem e simulações relativas à adsorção e dessorção de umidade, é ajustar os parâmetros da isoterma para cada espécie e temperatura.

#### 4 CONCLUSÕES

Os valores dos parâmetros  $K_2$  e  $W$  da isoterma de sorção de Hailwood e Horrobin, ajustados por espécies, são da mesma ordem de grandeza dos valores obtidos por meio das equações apresentadas por Simpson (1971) e modificadas por Jankowsky et al. (1986).

Em relação ao parâmetro  $K_1$ , os valores obtidos apresentaram consideráveis variações entre espécies e divergências em relação aos valores apresentados para madeira por diversos

autores. A ampliação das condições experimentais através da inclusão de umidades relativas do ar mais baixas deve reduzir este problema.

Os erros na estimativa da umidade de equilíbrio são decrescentes quando se utiliza as equações empíricas apresentadas por Simpson (1971) e modificadas por Jankowsky et al. (1986), quando ajusta-se os parâmetros da isoterma de sorção para o conjunto de espécies e quando ajusta-se os parâmetros da isoterma para cada espécie. Dessa forma não é verdadeira a afirmação que o efeito espécie é insignificante, baseado no teor de carboidratos da madeira.

Para o conjunto de espécies é possível concluir que o efeito da temperatura não é constante, especialmente na adsorção monomolecular, dessa forma as isotermas não são equidistantes. Algumas das possíveis causas deste fenômeno são a inativação dos sítios de adsorção ou o rearranjo dos constituintes da madeira.

## 6 REFERÊNCIAS

BARAÚNA, E. E. P. **Umidade de equilíbrio da madeira de angelim vermelho (*Dinizia excelsa* Ducke), guariúba (*Clarisia racemosa*) e tauari vermelho (*Cariniana micrantha* Ducke) em diferentes condições de temperatura e umidade relativa.** 2006. 61f.

Dissertação (Mestrado) - Mestrado em Ciências Florestais e Ambientais, Universidade Federal do Amazonas, Manaus, 2006.

CHAUHAN, S. S., AGGARWAL P., KARMARKAR A., PANDEY K. K. Moisture adsorption behaviour of esterified rubber wood (*Hevea brasiliensis*). **Holz Als Roh- Und Werkstoff**, Heildelberg, v.59, p.250-253, 2001.

ELEOTÉRIO, J. R. **Modelagem e simulação do processo de secagem de madeiras serradas de espécies tropicais brasileiras.** 2009. 255f. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

JANKOWSKY, I. P.; GALVÃO, A. P. M. Influência do teor de extrativos na umidade de equilíbrio da madeira. **IPEF**, Piracicaba, v.18, p.1-33, jun. 1979.

JANKOWSKY, I. P.; BRANDÃO, A. T. O.; OLIVEIRA, H.; LIMA, J. C.; MILANO, S. Estimativas da umidade de equilíbrio para cidades da Região Sul do Brasil. **IPEF**, Piracicaba, v.32, p.61-64, 1986.

KEEY, R. B; LANGRISH, T. A. G.; WALKER, J. C. F. **Kiln-drying of lumber.** Berlin: Springer Verlag, 2000. 326p (Springer Series in Wood Science).

MARQUES, M. H. B. **Agrupamento de 41 espécies de madeiras da Amazônia para secagem baseado em características anatômicas e físicas.** 2008. 141f. Tese (Doutorado) - Universidade de Brasília, Brasília, 2008.

SERNEK, M. **Comparative analysis of inactivated wood surfaces**. 2002. 193f. Tese (Doutorado) - Virginia Polytechnic Institute And State University, Blacksburg, 2002.

SIMPSON, W. T.. Equilibrium moisture content prediction for wood. **Forest Products Journal**, Madison, v.21, n.5, p.48-49, 1971.

SKAAR, C. **Water in wood**. New York: Syracuse University Press, 1972. 218p.

TRUGILHO, P. F.; LIMA, J. T.; MORI, F. A.; SILVA, J. R. M.; MENDES, L. M.; PINTO, L. V. A. Umidade de equilíbrio da madeira para diferentes condições de temperatura e umidade relativa em câmara de climatização. In: EBRAMEM - ENCONTRO BRASILEIRO EM MADEIRAS E EM ESTRUTURAS DE MADEIRA, 7., 2000, São Carlos (SP). **Anais...** São Carlos: EESC/USP, 2000.

WANGAARD, F. F.; GRANADOS, L. A. The effects of extractives on water-vapor sorption by wood. **Wood Science And Technology**, Heidelberg, v.1, n.4, p.253-277, 1967.