

ANÁLISE DE MODELOS DE ADSORÇÃO APLICADOS À QUALIDADE EM SISTEMAS DE BIORRETENÇÃOCarlos Vinícius Bibiano¹ (IC), Marina Batalini de Macedo (PQ)¹¹Universidade Federal de Itajubá – UNIFEI.**Palavras-chave:** drenagem; Langmuir; Freundlich; modelagem.**Introdução**

A expansão urbana tem agravado os desafios relacionados ao manejo de águas pluviais, sobretudo pelo aumento do escoamento superficial e pelo transporte de poluentes difusos para corpos hídricos. Nesse contexto, a biorretenção surge como uma técnica sustentável de manejo de águas pluviais, baseada na infiltração da água em camadas filtrantes de solo e vegetação (GONÇALVES et al., 2016).

Esses sistemas têm sido aplicados em cidades de diferentes portes para reduzir a carga de poluentes, como nutrientes, metais pesados e sedimentos, contribuindo para a melhoria da qualidade da água e a mitigação de enchentes (BRAGA, 2017). Entre os mecanismos responsáveis pela eficiência desses sistemas, destaca-se a adsorção, processo em que contaminantes se fixam na superfície de partículas sólidas, desempenhando papel central na retenção de substâncias presentes no escoamento urbano (MELO et al., 2015). Para compreender e quantificar esse fenômeno, modelos matemáticos de isotermas e cinéticas de adsorção, como Langmuir, Freundlich, Elovich e as cinéticas de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, são amplamente utilizados, pois permitem avaliar a capacidade de retenção, a velocidade de remoção e a sensibilidade dos parâmetros envolvidos (NASCIMENTO et al., 2014).

A aplicação desses modelos é relevante para parâmetros de qualidade da água de interesse ambiental, como concentrações de metais e nutrientes, que estão diretamente ligados aos impactos da poluição difusa. Neste trabalho, inspirado pela abordagem de modelagem baseada em processos descrita por Macedo (2020), esses modelos são implementados em linguagem Python a

partir de dados de referência da literatura, buscando comparar o desempenho das equações e discutir de que forma a simulação computacional pode apoiar o dimensionamento de sistemas de biorretenção e o planejamento de práticas de drenagem urbana sustentável.

Metodologia

A metodologia adotada neste estudo consistiu na formulação matemática e posterior implementação em linguagem Python de diferentes modelos de adsorção aplicados a sistemas de biorretenção. A formulação matemática dos diferentes modelos foi integrada ao módulo de qualidade da água do modelo geral de biorretenção baseado em processos, desenvolvido por inicialmente por Shen et al. (2018) e Randelovic et al. (2016) para microorganismos e micropoluentes – poluentes para os quais o processo de adsorção não é significativo, e adaptado por Macedo (2020) para nitrogênio, onde a adsorção começa a ter um papel mais significativo. Os detalhes da estrutura do modelo da biorretenção é apresentado em Macedo (2020). Neste estudo, apenas a equação de adsorção sofreu alterações, considerando diferentes modelos.

Nesse sentido, o processo de adsorção no módulo de qualidade da água do modelo de biorretenção, usualmente representado por uma cinética linear de primeira ordem, foi substituídos por equações diferenciais não lineares correspondentes às isotermas de Langmuir, Freundlich e Elovich, bem como às cinéticas de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem. A formulação matemática envolveu a parametrização de cada modelo a partir das equações de taxa de adsorção, considerando variáveis como concentração inicial, capacidade máxima de adsorção, que representa o limite teórico

“Do conhecimento acadêmico à transformação sustentável: inovação com validação científica”

de retenção do solo antes da saturação e constantes de afinidade, que indicam a intensidade da interação entre poluente e adsorvente, ou velocidade, refletem a rapidez com que o processo ocorre. No ambiente Python, o sistema de equações diferenciais foi implementado utilizando rotinas numéricas para integração temporal, por método de Newton, o que permitiu simular a evolução das concentrações de nitrogênio no escoamento de saída da biorretenção ao longo do tempo, ou seja, os polutogramas.

Para avaliação da aplicabilidade dos diferentes modelos de adsorção, foram simulados três eventos de chuva experimental monitorados previamente por Macedo (2020) (Tabela 1). Para tais eventos, há dados monitorados de vazão de entrada, vazão de saída e concentração de entrada e de saída de nitrogênio, permitindo então comparar os valores simulados com os valores observados reais. Foi feita uma calibração manual dos parâmetros de cada modelo, considerando os três eventos e em sequência (respeitando o intervalo de dias secos entre eles). Essas informações foram registradas em planilhas de acompanhamento e utilizadas como base de comparação para os resultados simulados.

Tabela 1 – Descrição dos eventos monitorados

Evento	Data	Tempo de Retorno [anos]	Precipitação [mm]	Duração [min]
1	04/02/2019	5	31	30,4
2	19/03/2019	50	53	30,8
3	26/06/2019	5	31	31,1
4	21/08/2019	5	31	10
5	02/09/2019	5	31	25,5
6	30/09/2109	5	31	30
7	21/01/2019	5	31	29,5
8	28/01/2019	5	31	30
9	11/02/2019	5	31	30

Nos diferentes compartimentos do modelo conceitual as simulações foram realizadas para os distintos cenários de chuva, possibilitando comparar o comportamento dos modelos em condições variadas.

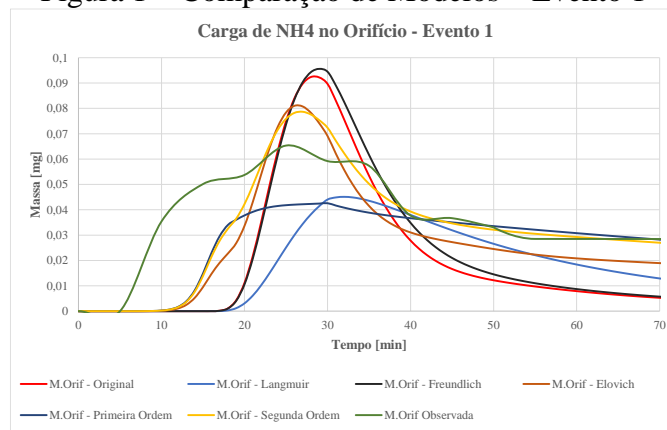
Resultados e discussão

A avaliação dos modelos considerou três eventos distintos, comparando Langmuir, Freundlich,

Elovich e as cinéticas de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem. Os resultados foram analisados pelo comportamento temporal da concentração de poluentes, confrontando as simulações com o modelo original e com os dados observados.

No Evento 1 (Figura 1), o modelo de Elovich mostrou boa correspondência com o pico máximo da curva observada, mas superestimou a fase de decaimento, o que pode levar a uma previsão exagerada da capacidade de adsorção em períodos mais longos. A cinética de pseudo-segunda ordem também apresentou um bom ajuste no início, acompanhando de forma mais equilibrada a variação temporal, mantendo ainda assim maior proximidade em relação aos dados medidos. A pseudo-primeira ordem, por sua vez, gerou um pico inferior ao observado, mas conseguiu reproduzir o padrão de queda de forma mais semelhante à curva monitorada, oferecendo uma representação mais linear do processo, o que pode indicar estabilidade para análises de longo prazo, ainda que com risco de subdimensionamento devido à menor intensidade do pico. A isoterma de Langmuir exibiu comportamento parecido ao da pseudo-primeira ordem, porém com uma tendência de decaimento mais acentuada, o que evidencia limitação em capturar a persistência do processo de adsorção. Por fim, o modelo de Freundlich destacou-se por acompanhar de forma quase idêntica a curva original em todo o seu desenvolvimento, representando não apenas a fase inicial de ascensão, mas também a estabilização subsequente, o que demonstra grande capacidade de ajuste a este evento específico.

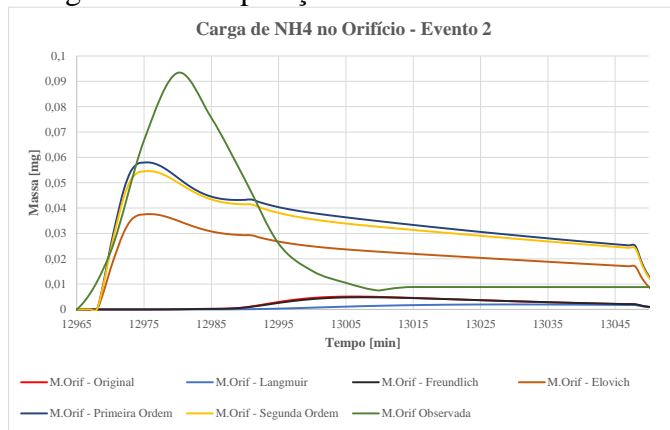
Figura 1 – Comparação de Modelos – Evento 1



“Do conhecimento acadêmico à transformação sustentável: inovação com validação científica”

No segundo evento (Figura 2), os resultados mostraram maior divergência entre os modelos simulados. A isoterma de Langmuir, embora apresentasse um comportamento regular, não conseguiu se aproximar nem da curva observada nem da curva original, permanecendo em níveis inferiores às demais e resultando em subestimação considerável do processo. As cinéticas de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem tiveram desempenho satisfatório, pois chegaram próximas ao pico da curva observada; entretanto, seu caráter mais linear levou a um decaimento inferior ao real, o que pode comprometer a representação em fases de estabilização. O modelo de Elovich, por sua vez, apresentou um comportamento intermediário, permitiu alcançar um pico menor, mas descreveu um decaimento mais próximo ao monitorado, mostrando-se mais equilibrado que as cinéticas de primeira e segunda ordem. Já a isoterma de Freundlich manteve bom ajuste em relação à curva original, repetindo a consistência observada no primeiro evento, que, embora não se aproxime do pico, apresenta um decaimento semelhante.

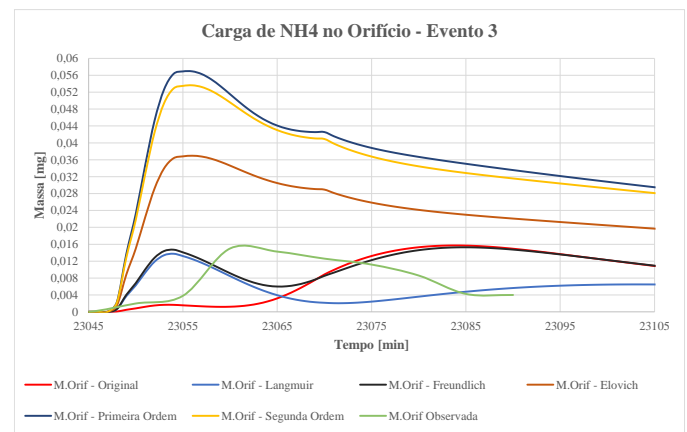
Figura 2 – Comparação de Modelos – Evento 2



Por fim, no evento 3 (Figura 2), as isotermas de Elovich, pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem apresentaram comportamento semelhante ao evento anterior, mas desta vez com picos mais elevados em relação aos dados monitorados, o que resultou em discrepâncias mais evidentes. Nesse contexto, destacam-se as curvas de Langmuir e Freundlich. A isoterma de Langmuir reproduziu um pico muito próximo ao valor observado, embora deslocado para um instante anterior, o que sugere uma resposta mais

acelerada do meio e levou a um decaimento mais acentuado ao longo do tempo. Já a isoterma de Freundlich mostrou maior aderência, com um pico semelhante ao observado e, durante a fase de decaimento, acompanhou de forma consistente a curva original. Além disso, a curva de Freundlich evidenciou dois picos em diferentes momentos, ambos próximos ao observado, ainda que não coincidindo exatamente no tempo, essa característica indica que, para o terceiro evento, Freundlich pode ser considerada a representação mais adequada, conciliando semelhança de valores com comportamento coerente ao longo do processo.

Figura 3 – Comparação de Modelos – Evento 3



De forma geral, os modelos de Freundlich e de pseudo-segunda ordem apresentaram os melhores desempenhos, com menores erros e maior eficiência de ajuste, enquanto Langmuir e Elovich mostraram maior dispersão em relação aos dados experimentais. Também por meio de uma análise de sensibilidade manual, realizada durante a calibração, se evidenciou que os parâmetros ligados à capacidade máxima de adsorção e à constante de afinidade foram os mais determinantes, ressaltando sua importância para a calibração de modelos em sistemas de biorretenção.

Os resultados estão alinhados a estudos anteriores que aplicaram modelos de adsorção em solos voltados à infraestrutura verde. Trabalhos como os de Zhang et al. (2019) e Li et al. (2018) também identificaram melhor desempenho das isotermas de Freundlich e das cinéticas de pseudo-segunda ordem na simulação da remoção de nutrientes em sistemas de biorretenção, sobretudo para compostos

“Do conhecimento acadêmico à transformação sustentável: inovação com validação científica”

nitrogenados. Em contrapartida, as limitações do modelo de Langmuir na representação da fase de decaimento, associadas à suposição de superfícies adsorventes homogêneas, já foram amplamente discutidas na literatura, o que reforça os achados deste estudo. A comparação entre os eventos simulados confirma que a aplicabilidade dos modelos de adsorção em sistemas de biorretenção é condicionada tanto às condições hidrológicas quanto às características dos parâmetros calibrados. A implementação em Python mostrou-se uma ferramenta eficaz para explorar diferentes cenários e analisar a sensibilidade dos parâmetros, oferecendo suporte ao dimensionamento de práticas de drenagem urbana sustentável e à previsão de sua eficiência no controle da poluição difusa.

Conclusões

Este estudo buscou avaliar a aplicabilidade de diferentes modelos de adsorção para representar a dinâmica de poluentes em sistemas de biorretenção, tendo como base dados de eventos de chuva observados em campo e a implementação computacional em Python. Os resultados mostraram que nenhum dos modelos foi capaz de reproduzir integralmente os padrões monitorados, mas revelaram tendências relevantes.

Freundlich e a cinética de pseudo-segunda ordem destacaram-se como os mais consistentes, enquanto Langmuir e Elovich apresentaram limitações em determinados cenários. Esses achados reforçam que a escolha do modelo deve considerar tanto as condições hidrológicas quanto os parâmetros ajustados. Apesar disso, o estudo apresenta algumas limitações, como a dependência de um conjunto restrito de eventos e a aplicação de modelos teóricos que não capturam toda a heterogeneidade dos solos urbanos.

Ainda assim, a abordagem proposta mostrou-se promissora, evidenciando que a modelagem em Python pode servir como ferramenta de apoio ao dimensionamento e planejamento de práticas de drenagem sustentável. Conclui-se, portanto, que os modelos avaliados, mesmo com restrições, oferecem subsídios importantes para a compreensão dos processos de retenção de poluentes em biorretenção.

Pesquisas futuras devem ampliar o número de eventos monitorados, explorar novos modelos de adsorção e integrar análises em escalas mais abrangentes, de modo a fortalecer a aplicação prática desses resultados no enfrentamento dos desafios de qualidade da água em áreas urbanas.

Agradecimentos

Agradeço a Prof^ª. Dra. Marina Batalini de Macedo pela oportunidade e orientação no desenvolvimento do projeto. Agradeço a Universidade Federal de Itajubá, UNIFEI, e a PIBIC – UNIFEI, pela concessão da bolsa durante o período de desenvolvimento da pesquisa.

Referências

- BRAGA, R. M. B. Estudo da remoção de poluentes de águas da drenagem urbana por dispositivo de biorretenção. Dissertação (Mestrado) – UFAL, 2017.
- GONÇALVES, Luciana M.; BAPTISTA, Luana F. S.; RIBEIRO, Rochele A. O uso de técnicas compensatórias de drenagem urbana para controle dos impactos da urbanização. XIII FAAP, v. 12, s.n., 2016.
- LI, J., Zhao, R., Li, Y., & Chen, L. (2018). Modelagem dos efeitos da otimização de parâmetros em três tanques de biorretenção usando o modelo HYDRUS-1D. *Journal of Environmental Management*, 217, 38-46.
- MACEDO, M. B. Modelagem quali-quantitativa de sistemas de drenagem sustentável. Tese (Doutorado) – USP, 2020.
- MELO, T. A. T.; COUTINHO, A. P.; CABRAL, J. J. S. P. Manejo de águas pluviais através de um sistema de biorretenção. XX Simpósio de Recursos Hídricos, 2015.
- NASCIMENTO, R. F. et al. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.
- RANDELOVIC, A., Zhang, K., Jacimovic, N., McCarthy, D., & Deletic, A. (2016). Modelo de tratamento de biofiltro de águas pluviais (MPiRe) para micropoluentes selecionados. *Water research*, 89, 180-191.
- SHEN, P., Deletic, A., Urlich, C., Chandrasena, G. I., & McCarthy, D. T. (2018). Modelo de tratamento de biofiltro de águas pluviais para microrganismos fecais. *Ciência do ambiente total*, 630, 992-1002
- ZHANG, K., Manuelpillai, D., Raut, B., Deletic, A., & Bach, P. (2019). Avaliação da confiabilidade de sistemas de tratamento de águas pluviais sob diversas condições climáticas futuras. *Journal of Hydrology*, 568, 57-66.
- ZHANG, K., Randelovic, A., Page, D., McCarthy, D., & Deletic, A. (2014). Validação de biofiltros de águas pluviais para remoção de micropoluentes usando testes de desafio in situ. *Ecological Engineering*, 67(1), 1e10