



MODELAGEM DE ISOTERMAS MULTICOMPONENTE: DOS FUNDAMENTOS DE LANGMUIR E FREUNDLICH À AVALIAÇÃO ESTATÍSTICA VIA MÉTRICAS DE AJUSTE

Alica Antônia Dutra¹, Luiz Jardel Visioli^{2,3}, Leticia Maciel de Souza³, Heveline Enzweiler^{2,3}

¹Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade do Estado de Santa Catarina, Pinhalzinho, Santa Catarina, Brasil (alicadutraa@gmail.com)

²Departamento de Engenharia de Alimentos e Engenharia Química, Universidade do Estado de Santa Catarina, Pinhalzinho, Santa Catarina, Brasil

³Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade do Estado de Santa Catarina, Pinhalzinho, Santa Catarina, Brasil

Resumo: A modelagem de isotermas de adsorção multicomponente é essencial para compreender sistemas reais, nos quais diferentes solutos competem pelos sítios ativos de forma simultânea. Neste trabalho foram apresentados os modelos de Langmuir e Freundlich em suas formas clássicas para sistemas monocomponente e formas estendidas para sistemas multicomponentes. Para a escolha do modelo mais adequado, é indubitável avaliar as métricas de ajuste, como o coeficiente de determinação e erros associados.

Palavras-chave: Isotermas de adsorção; Modelagem; Adsorção multicomponente; Métricas de ajuste.

INTRODUÇÃO

A adsorção é um processo de transferência de materiais em solução através de uma interface. Compostos solúveis em água são adsorvidos através de uma superfície porosa (OSALI et al, 2023). São consideradas formas de adsorção a fisissorção, a quimissorção e a eletrostática (Umejuru et al, 2023; Soffian et al., 2022).

Nos últimos anos a adsorção recebeu crescente atenção devido ao baixo custo, simplicidade de projeto, capacidade de remover completamente micropoluentes e a facilidade de operação (Hu et al., 2025).

Para avaliar a eficiência de um adsorvente é necessário compreender sistemas de equilíbrio. Através da análise da capacidade de adsorção, pode-se estabelecer a relação de equilíbrio entre concentração de adsorbato na fase fluida e na superfície do adsorvente em uma temperatura pré-estabelecida. Isotermas de adsorção são utilizadas para identificar condições operacionais ideais para o processo de adsorção, isso envolve pressão, temperatura e concentração de adsorbato, maximizando a eficácia do processo e reduzindo custos (Acharya et al., 2023; Nascimento, 2023). Avaliar a adequação da relação adsorvente-adsorbato requer ajuste dos dados utilizando mais de uma isoterma, como Langmuir e Freundlich (Kanwal et al., 2024).

Sistemas monocomponentes são considerados mais fáceis de modelar se comparados a sistemas multicomponente. As seguintes variáveis devem ser incluídas quando se trata de adsorção multicomposto: condições de equilíbrio entre os componentes e o coeficiente de distribuição do adsorbato. A análise de sistemas que envolvem mais de um composto é multivariável e não linear (Acharya et al., 2023).

Consideradas uma extensão das isotermas de adsorção de componentes únicos, as isotermas de adsorção multicomponente são baseadas na derivada da isoterma de adsorção única (Acharya et al., 2024).

Esse artigo visa abranger a revisão sobre modelagem multicomponente, destacando as diferenças entre as isotermas de Langmuir e Freundlich monocomposto e multicomposto, assim como enfatizar a relevância de usar métricas de ajuste na avaliação do desempenho dos modelos, contribuindo para a seleção da isoterma mais adequada aos dados experimentais.

MATERIAL E MÉTODOS

A revisão bibliográfica sobre a modelagem de isotermas mono e multicomponente foi realizada utilizando artigos, verificados em bases de dados como Science Direct e Scopus. A metodologia é uma pesquisa sistemática, que envolve aspectos da modelagem de adsorção.



RESULTADOS E DISCUSSÃO

Fundamentos teóricos das isothermas clássicas

A modelagem matemática de dados de isothermas é necessária para investigar processos interfaciais e otimizar adsorventes. Para ser satisfatório, um modelo deve possuir base teórica sólida, consistência termodinâmica e boa aplicabilidade em diversas faixas de concentração (Hu et al., 2025).

O modelo de Langmuir monocomponente (Equação 1) fundamenta-se na hipótese de uma superfície energeticamente uniforme e formação de monocamada molecular para estimar o potencial máximo de saturação, a formulação de Freundlich é preferível para descrever fenômenos em suportes heterogêneos. Esta última admite que a adsorção ocorre em múltiplas camadas, apresentando maior acurácia em sistemas onde os sítios ativos exibem diferentes níveis de afinidade energética (Pavithran et al., 2025). Langmuir, entretanto, foi desenvolvido com base na premissa de sítios de monocamada com energias equivalentes e na ausência de interações entre as moléculas adsorvidas. Além disso, apenas pressões baixas a intermediárias foram levadas em consideração (Alafnan et al., 2021).

$$q_i = \frac{q_{\max} K_i C_i}{1 + K_i C_i} \quad (1)$$

q_i (mg/g) é a quantidade adsorvida; C_i (mg/L) é a concentração no equilíbrio; $q_{\max}$ é a capacidade máxima de adsorção; e K_i é a constante de Langmuir. O modelo monocomponente de Freundlich (Equação 2), é amplamente reconhecido na literatura técnica como uma abordagem robusta para caracterizar fenômenos de adsorção não ideal.

$$q_i = K_i C_i^{n_i} \quad (2)$$

Onde q_i (mg/g) é a quantidade adsorvida do componente i ; C_i (mg/L) é a concentração do componente i na solução em equilíbrio; K_i é a constante de Freundlich que representa a capacidade de adsorção; e n_i o expoente de Freundlich (adimensional) que representa a intensidade da adsorção. Dessa forma obtendo K e n que são propriedades individuais de cada soluto com o adsorvente (Sheindorf; Rebhun; Sheintuch, 1981).

Diferentemente de modelos restritos à monocamada, essa formulação admite a formação de multicamadas moleculares em interfaces com heterogeneidade energética. Embora tenha surgido como uma ferramenta empírica em 1859, no contexto da retenção de amônia em matrizes de solo, foi a partir da sistematização conduzida por Herbert Freundlich em 1907 que o modelo consolidou sua nomenclatura e importância acadêmica atual (Zhou; Zhang; Murzin, 2025).

Isotermas multicomponente

Isotermas de adsorção multicomponente são desenvolvidas a partir das isothermas de componente único, podendo ser classificadas de acordo com a isoterma de adsorção do componente único que originou a isoterma multicomponente (Acharya et al., 2024; Berber-Mendoza et al., 2018).

A isoterma estendida de Langmuir (Equação 3), assim como a monocomponente, considera a superfície dos adsorventes homogêneas e sua monocamada (Acharya et al., 2023; Berber-Mendoza et al., 2018).

$$q_i = \frac{q_{\max} K_{E,i} C_i}{1 + \sum_{j=1}^N K_{E,j} C_j} \quad (3)$$

Composta por 4 parâmetros, considera que $q_{\max}$ (mg/g) é a capacidade de adsorção do soluto; K_E é a constante de afinidade; C (mg/L) é a concentração de equilíbrio do soluto na solução; q_i (mg/g) é a quantidade do soluto i adsorvida por grama de adsorvente; $\sum K_C$ é a soma das contribuições dos solutos competindo pelos mesmos sítios (Berber-Mendoza et al., 2018).

A equação de Freundlich estendida pode levar a superparametrização devido a quantidade de parâmetros, dependendo da equação utilizada e do número de pontos experimentais. O modelo original de Freundlich estendido pode ser uma alternativa. Nesse caso duas modelagens devem ser feitas, sendo a primeira para o monocomponente (Equação 2). Esses dados são então fixados na segunda modelagem para multicomposto (Equação 4 e 5). Nessa, são ajustados apenas outros dois parâmetros, a_{12} que é a influência do componente 2 sobre o componente 1, e a_{21} que é a influência do componente 1 sobre o componente 2. No total, 6 parâmetros são ajustados (Sheindorf; Rebhun; Sheintuch, 1981).

$$q_1 = K_1 C_1 (C_1 + a_{12} C_2)^{n_1-1} \quad (4)$$

$$q_2 = K_2 C_2 (a_{21} C_1 + C_2)^{n_2-1} \quad (5)$$

Crítérios de ajuste

A isoterma de Lagmuir estendida possui parâmetros de origem física, mas quando aplicado ao modelo competitivo, $Q_{\max}$ se torna um parâmetro de natureza semi-empírica. O modelo engloba um sistema com mais de um adsorbato competindo pelos mesmos sítios, e cada molécula vai interagir de formas diferentes com a superfície. Essa interação inclui o tamanho molecular; polaridade; afinidade por grupos funcionais; solubilidade no meio; e difusão dentro dos poros (Acharya et al., 2024; Acharya et al., 2023).

Parâmetros estatísticos que são amplamente usados para compreender isothermas de adsorção são: R^2 (Coeficiente de determinação), MAE (Erro médio absoluto) e MSE (Erro Quadrático Médio). Esses



parâmetros podem ser aplicados individualmente por componente, pois medem a precisão de cada ajuste (Do et al., 2026; Ahari et al., 2024).

R^2 fornece uma medida de correlação entre valores experimentais e previstos, é o critério mais utilizado para a seleção de modelos em estudos experimentais, mas ele é influenciado pelo número de dados e parâmetros do modelo, não sendo suficiente para a seleção de modelos de equilíbrio (Cao et al, 2021). Já MSE enfatiza desvios maiores por conta da elevação ao quadrado dos erros e MAE fornece a medida direta do erro médio. Quanto menor os valores de MSE e MAE, melhor é o ajuste (Do et al., 2026; Agarwal, 2025). Esses parâmetros são essenciais para comparar e selecionar o modelo de isoterma mais representativo do sistema.

O critério de informação de Akaike (AIC) e o critério de informação Bayesiano (BIC) fornecem uma avaliação mais abrangente dos resultados de ajuste. AIC é calculado a partir da log-verossimilhança total maximizada do modelo, sendo representada pelo número total de parâmetros estimados. Tanto AIC quanto BIC são baseados na log-verossimilhança, desta forma, devem ser considerados no ajuste global do modelo inteiro, nunca em subconjuntos de dados (Hu et al., 2025; Burnham; Anderson, 2004).

A log-verossimilhança mede o quão bem o modelo explica os dados ajustados. Os modelos com menor valor de AIC e BIC são considerados mais adequados. De modo geral, a literatura aponta que a eficácia dos modelos deve considerar o efeito do número de parâmetros, no entanto estudos aplicam AIC para avaliar a eficácia dos modelos sem considerar o efeito do número de parâmetros (Rajahmundry et al., 2021).

CONCLUSÃO

A modelagem de isothermas multicomponente representa um avanço para descrever sistemas de adsorção, onde diferentes espécies competem pelos sítios ativos do adsorvente de forma simultânea. O trabalho evidencia que os modelos clássicos de Langmuir e Freundlich que foram desenvolvidos para sistemas monocomponentes, são ferramentas fundamentais para que se possa entender os sistemas multicomponente considerando suas limitações.

A avaliação através de métricas de ajuste é indispensável para a seleção adequada de modelo, pois permite uma análise mais robusta da qualidade das previsões. Permitindo identificar o melhor ajuste e a confiabilidade dos parâmetros estimados.

Conclui-se que a combinação entre fundamentação teórica, modelagem adequada e análise de métricas é essencial para interpretar sistemas multicomponentes de adsorção.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESC (2025TR1612) pelo suporte financeiro e à Universidade do Estado de Santa Catarina pela bolsa discente e estrutura para realização das atividades.

REFERÊNCIAS

ACHARYA, A. et al. Development of a Multicomponent Adsorption Isotherm Equation and Its Validation by Modeling. **Langmuir**, v. 39, n. 49, p. 17862-17878, 2023.
<http://dx.doi.org/10.1021/acs.langmuir.3c02496>.

ACHARYA, A. et al. Adsorption of arsenic and fluoride: modeling of single and competitive adsorption systems. **Heliyon**, v. 10, n. 11, p. 31967-31967, 2024.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e31967>.

AGARWAL, A. K. Performance and error evaluation of two-parameter adsorption models for zinc ion removal via fly ash. **Journal Of Chemical Technology and Metallurgy**, v. 60, n. 6, p. 1051-1060, 2025.
<http://dx.doi.org/10.59957/jctm.v60.i6.2025.17>.

AHARI, J. S. et al. Modelling and optimization of fenton process for decolorization of azo dye (DR16) at microreactor using artificial neural network and genetic algorithm. **Heliyon**, v. 10, n. 13, p. 33862, 2024.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e33862>.

ALAFNAN, S. et al. Langmuir adsorption isotherm in unconventional resources: Applicability and limitations. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 207, p. 109172. 2021

BERBER-MENDOZA, M. S. et al. Competitive Adsorption of Heavy Metals from Aqueous Solution onto Oxidized Activated Carbon Fiber. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 229, n. 8, p. 1-15, 2018.
<http://dx.doi.org/10.1007/s11270-018-3906-y>.

BURNHAM, K. P.; ANDERSON, D. R. Multimodel Inference. **Sociological Methods & Research**, v. 33, n. 2, p. 261-304, 2004.
<http://dx.doi.org/10.1177/0049124104268644>.

CAO, Y. et al. Adsorption model identification for chromium (VI) transport in unconsolidated sediments. **Journal Of Hydrology**, v. 598, p. 126228, 2021.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhydrol.2021.126228>.

DO, T. H. et al. ZnO-modified activated carbon derived from rambutan (*Nephelium lappaceum*) peel and seeds for efficient methylene blue removal:



adsorption mechanism and artificial neural network modeling. **Rsc Advances**, v. 16, n. 20, p. 18422-18453, 2026. <http://dx.doi.org/10.1039/d6ra01824f>.

HU, Q. et al. A state-of-the-art review of explicit multicomponent isotherm models for the modeling of equilibrium data: from fundamentals to applications. **Separation And Purification Technology**, v. 363, p. 132202, 2025. <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2025.132202>.

KANWAL, S. et al. Adsorption isotherm, kinetic and thermodynamic studies for adsorption of fluoride on waste marble powder. **Desalination And Water Treatment**, v. 319, p. 100441, 2024. <http://dx.doi.org/10.1016/j.dwt.2024.100441>.

NASCIMENTO, V. X. et al. Brilliant blue FCF dye adsorption using magnetic activated carbon from Sapelli wood sawdust. **Environmental Science And Pollution Research**, v. 30, n. 20, p. 58684-58696, 2023. <http://dx.doi.org/10.1007/s11356-023-26646-6>.

OSALI, S. et al. Electrospun nanomembranes at the liquid–liquid and solid–liquid interface - a review. **Materials Today**, v. 67, p. 151-177, 2023. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mattod.2023.05.005>

PAVITHRAN, R. K. et al. Smart adsorbents: Innovations and advances in pesticide residue removal from water – A review. **HydroResearch**. 2025. <https://doi.org/10.1016/j.hydres.2025.11.001>

RAJAHMUNDY, G. K. et al. Statistical analysis of adsorption isotherm models and its appropriate selection. **Chemosphere**, v. 276, p. 130176, 2021. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130176>.

SHEINDORF, C.; REBHUN, M.; SHEINTUCH, M. A Freundlich-type multicomponent isotherm. **Journal Of Colloid And Interface Science**, [S.L.], v. 79, n. 1, p. 136-142, jan. 1981. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0021-9797\(81\)90056-4](http://dx.doi.org/10.1016/0021-9797(81)90056-4).

SOFFIAN, M. S.; HALIM, F. Z. A.; AZIZ, F.; RAHMAN, M. A.; AMIN, M. A. M.; CHEE, D. N. A. Carbon-based material derived from biomass waste for wastewater treatment. **Environmental Advances**, v. 9, p. 100259, 2022. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envadv.2022.100259>.

UMEJURU, E. et al. Application of zeolite based nanocomposites for wastewater remediation: evaluating newer and environmentally benign approaches. **Environmental Research**, v. 231, p.

116073, 2023. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envres.2023.116073>.

ZHOU, X.; ZHANG, Y.; MURZIN, D. Y. Correcting misconceptions on thermodynamic calculations using the Freundlich model. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 13, 3, p. 116993. 2025. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2025.116993>