



TRABALHOS DE CONCLUSÃO DE CURSO

TURMA DNHÁDRONS

2025



TRABALHOS DE CONCLUSÃO DE CURSO

TURMA DNHÁDRONS

2025

ÍNDICE

ESTRUTURA INSTITUCIONAL

PREFÁCIO

TURMA DNHÁDRONS (2023)

1 – Propagação Extragaláctica de Raios Cósmicos de Altíssima Energia:

Contribuições do Observatório Pierre Auger

Carolina Helena de Piza Christofolletti

Orientadora: Profa. Dra. Rita de Cássia dos Anjos

Universidade Federal do Paraná

2 – Hipótese Do Estado Estacionário / Steady-State Hypothesis

Gabriel Moreno Ribeiro

Orientador: Prof. Dr. Juliano Alves Bonacin

Universidade Estadual de Campinas

3 – Reconhecimento de Padrões Morfológicos em Câncer por Redes Neurais

Convolucionais e Transfer Learning

Gabriel Valério Ventura Alves

Orientador: Prof. Dr. Benilton de Sá Carvalho

Universidade Estadual de Campinas

4 – Análise De Eletroencefalograma Em Estado Cognitivo De Atenção: Uma

Proposta Integrada De Conectividade E Ritmos Cerebrais

Graziela Salvador Tozato

Maiane Cardoso de Moraes

Sofia Sicca Camargo

Orientador: Prof. Dr. Birajara Soares Machado.

Hospital Israelita Albert Einstein

5 – A formação de estados de charmônio na QCD

João Marques Bento Padovan Neto

Matheus Roselli Ravani

Murilo Oliveira Pires

Orientadora: Profa. Dra. Arlene Cristina Aguilar

Universidade Estadual de Campinas

6 – Análise da Incidência de Impostos em Mercados com Concorrência Perfeita e Monopólio

José Pedro do Nascimento Cid

Prof. Dr. Samuel de Abreu Pessoa

Fundação Getúlio Vargas



ESTRUTURA INSTITUCIONAL

CONSELHO CURADOR

Klaus Werner Capelle (Presidente)
Samuel de Abreu Pessoa (Vice Presidente)
Alexandre Reily Rocha
Celso Antônio Rodrigues
Koichi Sameshima
Renato Vicente
Rogério Rosenfeld
Roberto Dell'Aglio Dias da Costa
Roberto Slepetyts Ferreira

DIRETORIA EXECUTIVA

Gerson Francisco (Diretor Presidente)
José de Bortolli (Diretor Financeiro)
Norma Reggiani (Diretora Técnica)

CONSELHO FISCAL

Elizabeth Borelli (Presidente)
Fábio Rodrigues Oliveira
Marco César Gluckstern

CONSELHO CIENTÍFICO

Thyrso Villela Neto (Presidente)
Adilson Jesus Aparecido de Oliveira
Beatriz Leonor Silveira Barbuy
Débora Perez Menezes
Nathan Jacob Berkovits

ESCOLA DE TALENTOS

Ricardo D'Elia Matheus (Diretor)
Marcelo Moraes Guzzo (Presidente do Conselho de Patronos)
André Paschoal (Tutor)
Leonardo de Lima (Tutor)
Fabricio Marques do Carmo (Monitor)
Katiane Janke Krainski (Psicóloga)
Wellington Barbosa de Souza (Secretário)

PREFÁCIO

É com imensa alegria que escrevo este Prefácio do 4º volume de Trabalhos de Conclusão de Curso da Escola de Talentos. Escrevo a convite do novo diretor da Escola, Prof. Ricardo Matheus, que justificou o convite lembrando que acompanhei o desenvolvimento até a conclusão de todos os trabalhos reunidos neste volume, minha obrigação como diretor da Escola de Talentos que desempenhei desde a sua fundação até o início deste ano. E eu seria desonesto se dissesse que esta obrigação me foi difícil! Com alunos e orientadores tão sérios e competentes, este trabalho foi simples e prazeroso!

Só tenho a agradecer a toda esta grande equipe que contribuiu para este objetivo.

Agradeço infinitamente aos orientadores destes TCCs, que com trabalho voluntário coroaram com brilho e competência o nosso projeto pedagógico:

Profa. Dra. Arlene Cristina Aguiar (*Instituto de Física Gleb Wataghin da Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP*), Prof. Dr. Benilton Carvalho (*Instituto de Matemática, Estatística e Computação Científica da Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP*), Prof. Dr. Birajara Machado (*Centro de Pesquisa do Hospital Albert Einstein*), Prof. Dr. Juliano A. Bonacin (*Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP*) e o Prof. Dr. Samuel Pessoa (*Fundação Getúlio Vargas*).

Agradeço aos nossos incríveis tutores: Prof. Dr. André Paschoal (*Instituto de Física Gleb Wataghin – Unicamp*), Prof. Dr. Leonardo de Lima (*Universidade Federal Tecnológica do Paraná*), Profa. Dra. Renata Leoni (*Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo – USP*), Prof. Dr. Ricardo Matheus (*Instituto de Física Teórica – UNESP*), Prof. Dr. Rickson Mesquita (*University of Birmingham*) e ao nosso monitor Prof. Dr. Fabricio Marques.

Agradeço a todos da equipe do Instituto Principia, em particular, o Prof. Dr. Gerson Francisco, Sr. José Bortoli, Prof. Dr. Klaus Capelle e Profa. Dra. Norma Reggiani; à nossa psicóloga, Me. Katiane Krainsky; e ao nosso secretário Welington Barbosa de Souza.

E, por último, mas com grande destaque, agradeço aos nossos alunos que se desdobraram com entusiasmo na elaboração destes tão caprichados Trabalhos de Conclusão de Curso: Carolina Helena de Piza Christofeletti, Gabriel Moreno Ribeiro, Gabriel Valério Ventura Alves, Graziela Salvador Tozato, João Marques Bento Padovan Neto, José Pedro do Nascimento Cid, Maiane Cardoso de Moraes, Matheus Roseli Ravani, Murilo Oliveira Pires e Sofia Sicca Camargo.

Viva a Escola de Talentos!

Marcelo M. Guzzo

Professor Titular Aposentado do Instituto de Física Gleb Wataghin – UNICAMP

Presidente do Conselho de Patronos da Escola de Talentos

São Paulo, 15 de julho de 2025



TRABALHOS DE CONCLUSÃO DE CURSO

TURMA DNHÁDRONS

**PROPAGAÇÃO EXTRAGALÁCTICA DE RAIOS
CÓSMICOS DE ALTÍSSIMA ENERGIA:
CONTRIBUIÇÕES DO OBSERVATÓRIO PIERRE
AUGER**

Carolina Helena de Piza Christofolletti
Orientadora: Profa. Dra. Rita de Cássia dos Anjos
Universidade Federal do Paraná

2025



Instituto Principia
Universidade Federal do Paraná - UFPR

**Propagação Extragaláctica de Raios
Cósmicos de Altíssima Energia:
Contribuições do Observatório Pierre Auger**

Carolina Helena de Piza Christofolletti
Orientadora: Rita de Cassia dos Anjos

Julho de 2025

Agradecimentos

Gostaria de agradecer ao Instituto Principia por todas as oportunidades que me proporcionou ao longo dos últimos anos. Foram experiências incríveis e muito marcantes, como o estudo de mecânica quântica no primeiro ano e, especialmente, o desenvolvimento desse projeto sobre raios cósmicos no último ano, um tema que considero absolutamente fascinante. Os encontros presenciais também deixaram memórias muito queridas. Agradeço especialmente à minha orientadora, professora Rita, por todo o apoio, paciência e dedicação durante o projeto. Também sou muito grata à minha família, aos professores e aos amigos que me acompanharam e me incentivaram ao longo do processo.

Resumo

Neste trabalho, associamos a análise dos eventos híbridos públicos do Observatório Pierre Auger à simulações de propagação extragaláctica realizadas com o código *PriNCe*, com o objetivo de elucidar a formação do espectro de raios cósmicos de altas energias. Primeiramente, examinamos as propriedades dos dados públicos do Auger e avaliamos as deflexões experimentadas pelas partículas no campo magnético Galáctico, empregando o modelo Jansson & Farrar (JF12). Em seguida, conduzimos simulações de injeção isotrópica seguindo leis de potência e diversas composições na fonte, incorporando de modo progressivo as perdas de energia por produção de pares, fotodesintegração e efeitos adiabáticos, bem como comparando diferentes modelos de radiação cósmica de fundo. Nossos resultados demonstram que apenas cenários com composições ricas em elementos intermediários (CNO) e a consideração conjunta de todos os processos de atenuação conseguem reproduzir com precisão as características observadas no espectro do Observatório Pierre Auger, em particular o “tornozelo” em $\sim 10^{18.7}$ eV e a supressão acima de $10^{19.5}$ eV. Concluimos que uma descrição consistente da física de propagação de raios cósmicos de altíssimas energias exige um tratamento integrado da distribuição das possíveis fontes (especialmente as próximas), da composição química inicial das partículas na fonte e dos mecanismos de perda física e cosmológica.

Abstract

In this work, we combine the analysis of hybrid events released by the Pierre Auger Observatory with extragalactic propagation simulations performed using the *PriNCE* code, aiming to elucidate the formation of the high-energy cosmic-ray spectrum. First, we examine the properties of the Auger public data and assess the deflections experienced by particles in the Galactic magnetic field using the Jansson & Farrar (JF12) model. We then conduct isotropic injection simulations following power-law spectra and various source compositions, progressively incorporating energy losses due to pair production, photodisintegration, and adiabatic effects, as well as comparing different cosmic background radiation models. Our results demonstrate that only scenarios with compositions rich in intermediate-mass nuclei (CNO) and the simultaneous inclusion of all attenuation processes accurately reproduce the features observed by Auger—particularly the “ankle” at $\sim 10^{18.7}$ eV and the suppression above $10^{19.5}$ eV. We conclude that a consistent description of ultrahigh-energy cosmic-ray propagation physics requires an integrated treatment of the distribution of potential sources (especially nearby ones), the initial chemical composition at the source, and the relevant physical and cosmological energy-loss mechanisms.

Sumário

1	Descrição da Pesquisa	5
1.1	Introdução e objetivos	5
2	Dados públicos do Observatório Pierre Auger	6
2.1	O Observatório Pierre Auger	6
2.1.1	Raios cósmicos e as descobertas do Auger	9
2.2	Dados Públicos do Auger	10
2.2.1	Análise da amostra de eventos medidos por FD	11
3	Efeitos do Campo Magnético Galáctico na Propagação de Raios Cósmicos	15
3.1	Rosquinhas magnéticas e espirais cósmicas: o campo Magnético Galáctico	17
3.1.1	Campo regular de grande escala	18
3.1.2	Campo regular + estriado	19
3.1.3	Campo randômico	19
3.2	Impacto do Modelo JF12 nas direções de Chegada dos UHECRs	19
4	Propagação de raios cósmicos	22
4.1	Radiações Cósmicas e Principais perdas de energia	25
4.1.1	Radiações cósmicas	25
4.2	Perdas de energia	27
4.2.1	Fotoprodução de píons e o efeito GZK	27
4.2.2	Produção de pares	28
4.2.3	Fotodesintegração de núcleos pesados	29
4.3	PriNCe - Propagation including Nuclear Cascade equations	31
4.4	Simulações e resultados	32
4.4.1	Efeito da distância e composição no espectro de energia	32
4.4.2	Efeito das perdas de energia no espectro de partículas	33
5	Conclusão	38
6	Referências	40

1 Descrição da Pesquisa

1.1 Introdução e objetivos

Em 1912, Victor Hess demonstrou, por meio de balões de alta altitude, que a taxa de ionização da atmosfera aumentava com a altitude, revelando uma radiação de origem extraterrestre que hoje chamamos de raios cósmicos [1]. Raios cósmicos são partículas carregadas, predominantemente prótons e núcleos atômicos, que atravessam o espaço interestelar e atingem a atmosfera terrestre com energias que variam de algumas dezenas de MeV até além de 10^{20} eV. Na faixa de energia ultrarrelativística, acima de 10^9 GeV, esses chamados UHECRs (Ultra-High-Energy Cosmic Rays) apresentam fluxos extremamente raros e sua origem ainda não é completamente compreendida. Estudos recentes enfatizam que tais partículas são aceleradas em ambientes astrofísicos extremos, como remanescentes de supernovas, ventos de estrelas massivas ou núcleos ativos de galáxias, e perdem energia durante a propagação por meio de interações com o fundo cósmico de diferentes comprimentos de onda e campos magnéticos Galácticos e extragalácticos [1, 2].

A astrofísica de partículas de altíssima energia dedica-se a investigar a origem, os processos de aceleração e a propagação de raios cósmicos com energias superiores a 10^{18} eV [3, 4]. O maior Observatório de raios cósmicos - Observatório Pierre Auger, com seus detectores de superfície (tanques de água Cherenkov) e telescópios de fluorescência cobrindo ~ 3000 km², registra eventos até 10^{20} eV com excelente resolução angular e energética [5]. Em fevereiro de 2021, a Colaboração liberou publicamente 10% desses eventos, assim como todos os dados meteorológicos e de clima espacial coletados até dezembro de 2020, sob licença CC BY-SA 4.0 ¹, democratizando o acesso a dados reais de raios cósmicos para a comunidade científica e educacional.

Este trabalho está organizado em dois eixos principais de investigação. No primeiro, analisamos os *Dados públicos do Observatório Pierre Auger*, iniciando com uma descrição detalhada da infraestrutura do Observatório, seus detectores e métodos de aquisição de dados. Em seguida, realizamos uma análise dos eventos de alta energia, incluindo a compilação de catálogos, análise estatística dos dados e estudo do efeito do campo magnético Galáctico, com base nos dados disponibilizados publicamente [5]. No segundo eixo, investigamos a propagação de UHECRs no meio extraGaláctico por meio de simulações computacionais utilizando o código **PrINCe** [6]. Modelamos as perdas de energia associadas a interações com o fundo difuso de radiação e perdas de energia, comparando nossos resultados com predições teóricas e observacionais presentes na literatura [1, 2].

Este estudo visa aprofundar a compreensão dos mecanismos de propagação de partículas de altas energias carregadas, contribuindo para a discussão sobre as fontes astrofísicas dos UHECRs [3, 4]. A utilização dos dados abertos do Observatório Pierre Auger permite a validação de métodos de análise e também a democratização do acesso a informações de alta relevância para a comunidade científica. As simulações realizadas complementam a abordagem observacional, fornecendo modelos sobre os processos físicos que governam a trajetória das partículas.

¹https://openaccess.mpg.de/319790/PM_Ppublication_Berlin_Declaration.pdf

O projeto está dividido em dois tópicos:

1. Dados públicos do Observatório Pierre Auger
 - (a) Apresentação do Observatório Pierre Auger
 - (b) Análises dos eventos de alta energia
2. Propagação de partículas e comparação dos resultados com os dados do Auger

Nas seções subsequentes, cada etapa metodológica e seus respectivos resultados serão apresentados e discutidos em detalhes.

2 Dados públicos do Observatório Pierre Auger

Esta seção apresenta uma análise detalhada da infraestrutura e operação do Observatório Pierre Auger, com ênfase nos seus sistemas de detecção e nos dados públicos disponibilizados.

Subtópico 1.a – Apresentação do Observatório Pierre Auger

Objetivo: Apresentar o que é o Observatório e os principais mecanismos de detecção de partículas

Tasks:

- Revisar a história e estrutura do Observatório Pierre Auger: localização, o que são os detectores de superfície (SD) e os telescópios de fluorescência (FD), e uma breve cronologia de construção e operação.
- Descrever o princípio de funcionamento do detector de superfície (tanques de água Cherenkov): processos físicos de detecção, configuração geométrica e parâmetros de reconstrução de eventos (energia, direção, $X_{\max}$).

2.1 O Observatório Pierre Auger

O Observatório Pierre Auger, instalado na planície da Pampa Amarilla em Malargüe, Argentina, representa a maior infraestrutura científica do mundo dedicada ao estudo de raios cósmicos de altíssima energia. Inaugurado em 2004, o experimento ocupa uma área de aproximadamente 3000 km^2 , superior ao território de Luxemburgo e quase o dobro da extensão da cidade de São Paulo, e emprega uma metodologia híbrida que combina 24 telescópios de fluorescência com um extenso arranjo de mais de 1660 detectores de superfície do tipo tanque de água Cherenkov. Essa configuração permite a detecção indireta de partículas de energias superiores a 10^{18} eV , sendo o principal objetivo caracterizar as propriedades desses raios cósmicos e elucidar suas fontes astrofísicas, contribuindo de modo decisivo para o avanço da astrofísica de altas energias [7, 8].

Como descrito na Figura 1, cada tanque de superfície contém três fotomultiplicadores imersos em água ultrapura para registrar o brilho azulado característico da radiação Cherenkov, produzida quando partículas secundárias relativísticas atravessam o detector a velocidades superiores à da luz naquele meio. Dispostos em uma malha hexagonal com espaçamento de 1.5

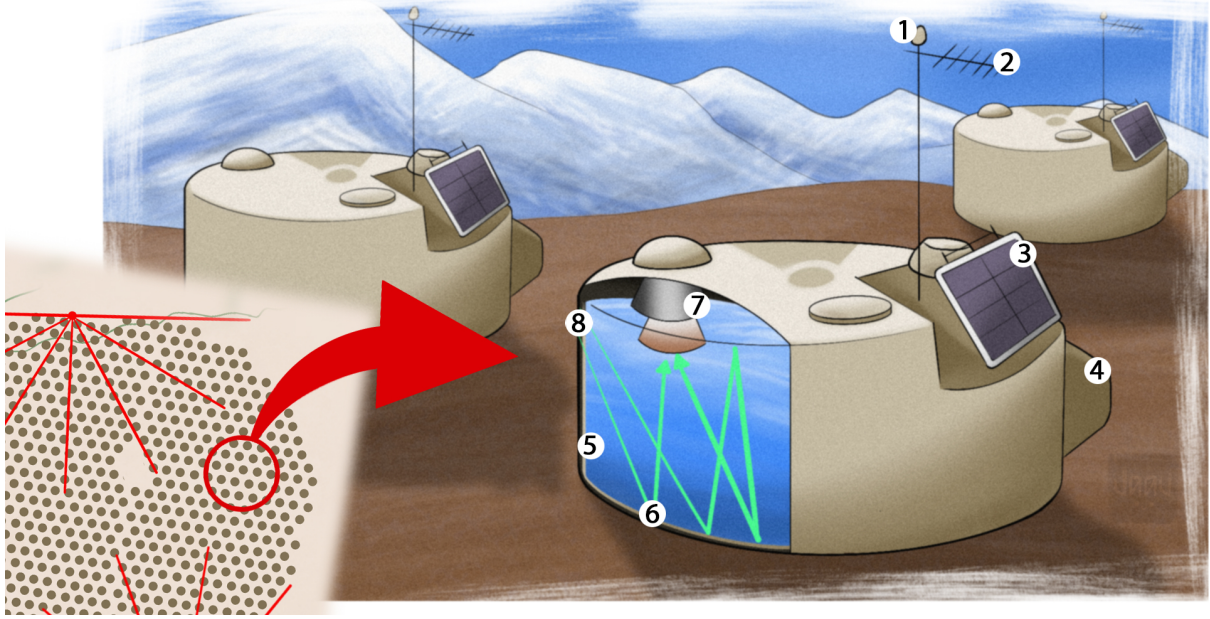


Figura 1: Esquema de um tanque de água Cherenkov: (1) antena GPS para sincronização temporal; (2) antena de comunicação UHF/VHF; (3) painel solar; (4) banco de baterias; (5) tanque com 12000 L de água ultrapura; (6) trajetórias da luz Cherenkov refletida no revestimento interno; (7) fotomultiplicadores (PMTs) que convertem luz em sinal elétrico; (8) partículas do chuva atmosférico que geram a radiação Cherenkov. Fonte: A autora.

km, esses detectores operam de forma autônoma, alimentados por energia solar e comunicando-se via rádio com o centro de operações em Malargüe. A ativação simultânea de ao menos três tanques define o gatilho para a aquisição de dados, incluindo timestamp, amplitude e forma de onda do sinal, que são então transmitidos para reconstrução dos parâmetros primários do evento.

Para complementar a amostragem de partículas de menor energia, o subprojeto AMIGA (Auger Muons and Infill for the Ground Array) instala detectores subterrâneos a 2.5 *m* de profundidade, permitindo a separação da componente muônica dos chuviros atmosféricos [9]. Além disso, a malha Infill adiciona 85 pares de tanques de superfície com espaçamento de 750 *m* e 24 tanques com espaçamento de 433 *m*, especialmente projetados para estudar chuviros de energia relativamente mais baixa, cuja distribuição espacial requer uma densidade maior de detectores para uma amostragem e reconstrução precisas [10].

Vinte e quatro telescópios de fluorescência em quatro diferentes sítios (Coihueco, Loma Amarilla, Los Morados e Los Leones) monitoram, durante noites claras e sem Lua, a fraca luz ultravioleta emitida pela excitação de moléculas de nitrogênio quando as partículas secundárias dos chuviros atmosféricos interagem com a atmosfera [3, 11], veja Figura 2. Cada unidade é equipada com um espelho de 11 *m*², de raio de curvatura 3.4 *m* e diâmetro 2.2 *m*, além de um filtro óptico que reduz o ruído de fundo e otimiza a relação sinal-ruído, como mostrado na Figura 2. A radiação ultravioleta coletada pelo espelho é focalizada em uma câmera composta por centenas de tubos fotomultiplicadores, capazes de registrar a posição e o instante em que a luz atinge o detector. A intensidade e a cor do sinal fornecem informações sobre o perfil longitudinal do chuva e permitem determinar, entre outros parâmetros, a profundidade $X_{\max}$ onde ocorre o máximo de produção de partículas [12].

Apesar de a luz de fluorescência ser detectável a dezenas de quilômetros de distância, sua

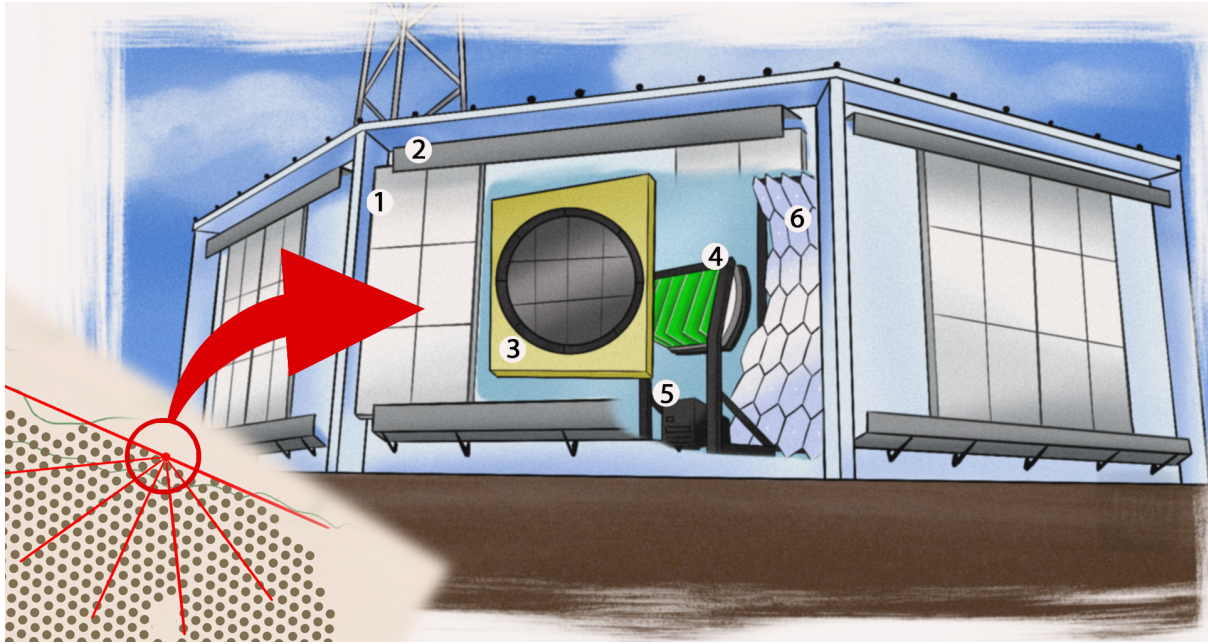


Figura 2: Esquema de um dos telescópios de fluorescência do Observatório Pierre Auger, mostrando (1) a persiana ou janela de abertura para selecionar as condições de observação; (2) o mecanismo de abertura que permite o fechamento rápido em caso de presença de Luz, Lua ou nuvens; (3) o filtro ultravioleta, responsável por atenuar a luz de fundo e otimizar a relação sinal-ruído; (4) a câmera composta por centenas de fotomultiplicadores (PMTs), que detectam o rastro luminoso do chuveiro atmosférico; (5) a eletrônica de leitura e aquisição de dados, incluindo pré-amplificadores e conversores analógico-digitais; e (6) o conjunto de espelhos segmentados, cuja superfície reflexiva concentra a luz ultravioleta na câmera. Fonte: A autora.

observação exige aparelhos extremamente sensíveis, pois corresponde a um sinal comparável ao de uma lâmpada de poucos *Watts* movendo-se à velocidade da luz. Para contornar essa limitação, o Pierre Auger combina os dados de fluorescência com os obtidos pelos tanques de superfície (modo híbrido), possibilitando reconstruções de alta precisão: a resolução angular típica é de $\sim 1^\circ$, enquanto a incerteza na energia primária fica abaixo de 15% [13].

Um exemplo de parâmetro reconstruído a partir desse método é o S_{1000} , que corresponde à densidade de sinal registrada a 1000 m do eixo do chuveiro e serve como indicador direto da energia do raio cósmico incidente. A análise conjunta dos modos SD e FD também viabiliza estudos de anisotropia na distribuição de chegada de UHECRs, oferecendo pistas sobre possíveis fontes astrofísicas. Evidências recentes apontam para uma correlação entre eventos com energia acima de 8×10^{18} eV e grandes estruturas cósmicas, como aglomerados de galáxias e núcleos ativos de galáxias (AGN) [14].

A Figura 3 mostra um panorama geral da distribuição dos telescópios e dos tanques no Auger, à esquerda, cada um dos quatro sítios de telescópios de fluorescência (Coihueco, Loma Amarilla, Los Morados e Los Leones) é marcado por uma série de linhas radiais que representam o campo de visão individual de cada unidade óptica. As linhas vermelhas indicam os setores padrão de cobertura angular, enquanto o traçado em azul, junto a Coihueco, sinaliza a extensão adicional fornecida pelo sistema HEAT (High Elevation Auger Telescopes), projetado para observar chuueiros de menor energia em ângulos mais elevados. Ao fundo, os pontos marrons simbolizam a disposição hexagonal dos tanques do detector de superfície, cobrindo cerca de 3000 km².

No painel à direita, o mesmo arranjo é visto sob a perspectiva de um evento real: a linha

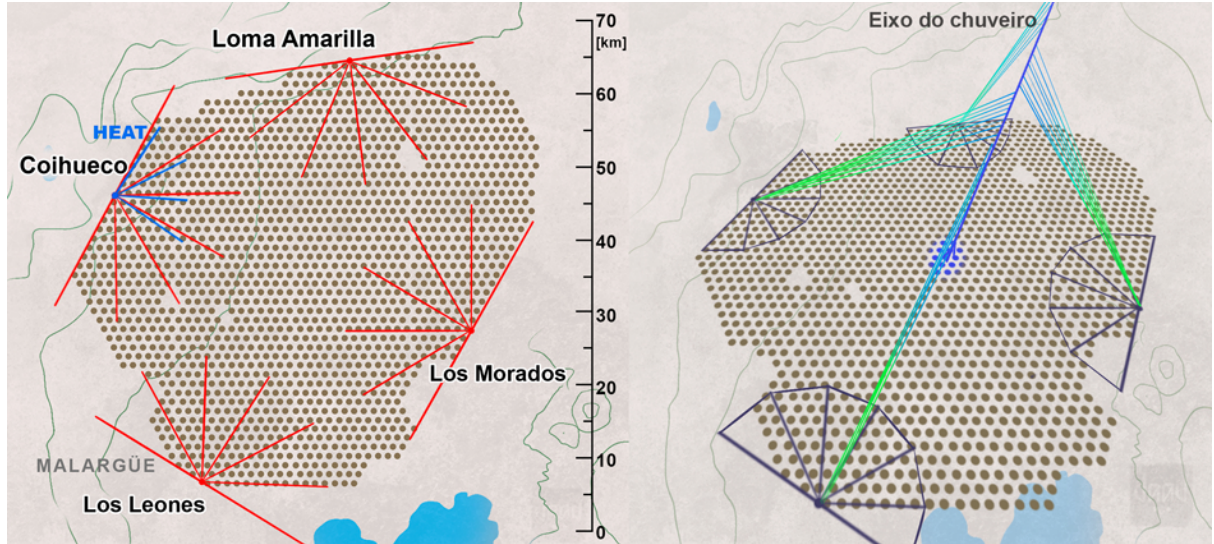


Figura 3: Visão superior da cobertura do Pierre Auger: à esquerda, campos de visão dos telescópios de fluorescência nos sítios Coihueco (com HEAT), Loma Amarilla, Los Morados e Los Leones sobre a distribuição de tanques SD; à direita, linhas de observação dos FD convergindo para o eixo de um chuvaire atmosférico simulado. Fonte: A autora.

uma linha de cor degradê (do verde ao azul-escuro) mostra o eixo do chuvaire atmosférico que se desenvolve através da malha de SD, enquanto os polígonos em contorno escuro em torno de cada sítio FD delineiam os limites de seus campos de visão. As múltiplas linhas que partem de cada sítio até o eixo do chuvaire ilustram as diferentes direções de observação convergindo para o desenvolvimento da cascata. Dessa forma, as figuras sintetizam a geometria de detecção híbrida do Pierre Auger, combinando simultaneamente medições de superfície e fluorescência para reconstruir com precisão a trajetória, o perfil longitudinal e a energia das partículas primárias de altíssima energia.

Além disso, o Pierre Auger tem sido fundamental na verificação do corte GZK (Greisen–Zatsepin–Kuzmin), uma supressão esperada do fluxo de prótons acima de $\sim 5 \times 10^{19}$ eV causada pela produção de píons em interações com o Fundo Cósmico de Micro-ondas (CMB). A capacidade de detectar esses raríssimos eventos e medir seu espectro com precisão oferece um teste empírico decisivo para as previsões teóricas sobre a atenuação de UHECRs no universo [1, 11].

2.1.1 Raios cósmicos e as descobertas do Auger

O Observatório Pierre Auger tem sido fundamental na busca por respostas de diversos aspectos dos raios cósmicos de altíssima energia, com implicações tanto para a astrofísica quanto para a física de partículas. Dois dos resultados mais marcantes referem-se ao parâmetro $X_{\max}$ e à composição nuclear dos eventos primários. O $X_{\max}$ corresponde à profundidade atmosférica (em g.cm^{-2}) na qual o chuvaire de partículas atinge máxima intensidade, sendo altamente sensível à massa do núcleo incidente: núcleos leves, como prótons e hélio, penetram mais profundamente antes de interagir, produzindo valores maiores de $X_{\max}$, enquanto núcleos pesados, como nitrogênio ou ferro, iniciam seus chuvaires mais cedo, com $X_{\max}$ menor [15, 16].

Em energias abaixo de 10^{18} eV, os valores de $X_{\max}$ medidos pelo Auger indicam predominantemente primários leves. À medida que se avança para regiões ultrarelativísticas, acima de 10^{19} eV, observa-se um endurecimento na composição, sugerindo uma fração crescente de

núcleos pesados [16].

Outro marco recente da Colaboração Pierre Auger foi apresentado em 2022 na análise de $N = 155$ eventos com energia acima de 32 EeV (3.2×10^{19} eV) utilizando dados coletados até dezembro de 2020 [17]. Nesse trabalho, os autores realizaram uma busca de correlações espaciais com o catálogo Véron–Cetty & Véron de AGNs (distância máxima de 75 Mpc), empregando um procedimento de máxima verossimilhança em que se varreram simultaneamente o limiar de energia, o ângulo de corte ψ e a fração de eventos atribuída às fontes candidatas. A melhor associação foi obtida para $\psi \simeq 3.1^\circ$ e $E > 32$ EeV, resultando em uma sobreposição angular que excedeu a expectativa isotrópica com significância de 3.3σ (p-valor $\approx 2 \times 10^{-4}$) após correção. Esse método, mais sofisticado do que o teste binomial cumulativo usado em estudos iniciais de 2007 [18], reforça a hipótese de que uma fração não negligenciável de UHECRs aponta para AGNs próximos, embora ainda não permita identificar fontes individuais com certeza.

Além disso, o Auger estabeleceu limites rigorosos para fluxos de neutrinos e fótons de ultra-alta energia. Em particular, chuviros gerados por neutrinos são caracterizados por mergulharem muito mais profundamente na atmosfera, uma assinatura que o experimento consegue identificar graças à combinação híbrida de detectores de superfície e fluorescência [19].

Atualmente, o projeto AugerPrime está em fase de implantação para aprimorar a discriminação entre as espécies primárias. Este upgrade visa responder questões cruciais: a origem da supressão de fluxo acima de $\sim 5 \times 10^{19}$ eV, a contribuição real de prótons à população UHECR e a natureza das interações hadrônicas em energias e regimes cinemáticos inacessíveis aos aceleradores terrestres [20, 16].

2.2 Dados Públicos do Auger

Subtópico I.b – Análises dos eventos de alta energia

Objetivo: Estudar correlações entre os eventos de alta energia detectados pelos telescópios de fluorescência.

Tasks:

- Compilar um catálogo dos eventos de ultra-alta energia ($E \geq 10^{19.1}$ eV) registrados pelos FD, incluindo coordenadas de chegada, energia reconstruída e perfil longitudinal.
- Aplicar técnicas estatísticas como análise de funções de autocorrelação angular para identificar agrupamentos espaciais de eventos e testar hipóteses de anisotropia em coordenadas galácticas.
- Elaborar distribuições do espectro de energia com base nos eventos observados e avaliar correlações estatísticas entre as variações espectrais e parâmetros de interesse.

Em conformidade com sua Política de Dados Abertos, a Colaboração Pierre Auger disponibiliza aproximadamente 10% de todos os eventos de raios cósmicos registrados pelo Observatório, cuidadosamente selecionados para constituir uma amostra representativa dos dados já objeto de publicações científicas e apresentações em conferências internacionais. Além disso, são também liberados os registros meteorológicos e de clima espacial coletados até 31 de dezembro de 2020, fornecendo contexto essencial à interpretação dos chuviros atmosféricos [4].

O portal *Pierre Auger Open Data*² é uma ferramenta poderosa para pesquisadores, docentes e entusiastas, ao oferecer acesso livre não apenas aos arquivos brutos (JSON e CSV), mas também a notebooks Python, visualizações interativas e catálogos dos eventos mais energéticos. A organização em cinco seções: **Datasets** (dados brutos), **Catalog** (eventos de maior energia), **Visualize** (reconstruções 3D e mapas de sinal), **Analysis** (notebooks para espectros, histogramas, correlações e anisotropia) e **Outreach** (material didático multilíngue), facilita tanto investigações avançadas quanto o engajamento de leigos.

O conjunto completo público reúne 81.121 chuveis atmosféricos, detectados exclusivamente por telescópios de fluorescência, exclusivamente por tanques Cherenkov de superfície (WCDs) ou de forma híbrida. A inclusão dos eventos de superfície obedece a rigorosos critérios de qualidade: o tanque de maior sinal deve estar cercado por quatro estações ativas no caso de eventos verticais ($\theta < 60^\circ$) ou por cinco em eventos inclinados ($60^\circ \leq \theta < 80^\circ$), enquanto análises do espectro ultrapotente ($E \gtrsim 10^{18}$ eV) exigem seis estações, garantindo cobertura espacial suficiente e eliminando registros afetados por instabilidades meteorológicas, falhas de fotomultiplicadores ou calibração.

A seção *Visualize* permite ao usuário explorar online cada evento, exibindo a disposição dos detectores acionados, os traços de sinal e a trajetória reconstruída do raio cósmico. Já os notebooks da seção *Analysis* abrangem desde a leitura de CSV/JSON até a determinação de $X_{\max}$, cálculo da seção de choque próton-ar, correções atmosféricas e estudos de anisotropia. Finalmente, o módulo *Outreach* disponibiliza materiais que explicam o funcionamento do Observatório, o mecanismo de formação dos chuveis e ferramentas interativas de comparação geográfica.

Desde a primeira versão (Release 1.0, 15 fev. 2021: 10% dos eventos verticais, $0^\circ - 60^\circ$) o portal é atualizado periodicamente e cada release possui DOI próprio. Todos os dados são licenciados sob CC BY-SA 4.0³ e acompanham documentação detalhada dos formatos, critérios de seleção e histórico do software *Offline* [5].

2.2.1 Análise da amostra de eventos medidos por FD

Nesta seção apresentamos uma amostra de $N = 59$ eventos únicos de ultra-alta energia, com energias variando de 1.25×10^{19} a 8.20×10^{19} eV, registrados pelos telescópios de fluorescência do Observatório Pierre Auger, veja Tabela 1 e continuação na Tabela 2. O objetivo foi analisar a distribuição de $X_{\max}$, o espectro de energia e a direção de chegada desses eventos, de modo a investigar a composição primária e eventuais assinaturas de anisotropia na chegada destas partículas.

O gráfico 4 mostra para cada um dos quatro sítios de telescópios de fluorescência (Coihueco, Loma Amarilla, Los Leones e Los Morados), a distribuição dos valores de energia dos eventos de UHECRs. Cada barra (ou ponto-média) indica a energia média registrada naquele sítio, e as linhas-erro ou caixas destacam a dispersão (desvio-padrão ou quartis) em torno desse valor. Em conjunto, a Tabela 3 mostra que Loma Amarilla atingiu a maior energia média, cerca de 34.1 EeV⁴, embora com dispersão significativa (desvio-padrão de 23.3 EeV), ao passo que Los Morados registrou a média mais baixa, aproximadamente 25.3 EeV, com um espectro mais concentrado (desvio-padrão de 21.6 EeV). Coihueco e Los Leones exibem padrões quase idênticos: Coihueco conta 29 eventos com média de 29.4 EeV e desvio-padrão de 19.9 EeV, enquanto Los Leones

²<https://opendata.auger.org/>

³<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>

⁴1 E = 10^{18}

ID	Data	Telescópios	Energia [EeV]	$X_{\max}$ [g/cm ²]	θ [°]
PAO100815	15/08/2010	LA, CO, LM, LL	82	763.2	53.8
PAO140131	31/01/2014	LA	75.5	847	60.8
PAO090322	22/03/2009	CO, LL	67.3	816.9	44.4
PAO150912	12/09/2015	CO	63.7	812.9	76.6
PAO080703a	03/07/2008	CO, LL	57.6	779.1	53.8
PAO110527	27/05/2011	LL	55.1	781.7	42.6
PAO071111	11/11/2007	CO	55.6	782.3	76.7
PAO060329	29/03/2006	LL	56.5	744.3	26.3
PAO110627	27/06/2011	LA, CO	52.2	728.1	43.1
PAO080703b	03/07/2008	CO	50.8	771.3	49.6
52814714300	08/10/2005	LL	25.03	771.97	43.42
70544999800	23/02/2007	LL, CO	41.32	803.35	65.25
71904435600	09/07/2007	CO	24.25	819.56	27.95
81847956000	03/07/2008	LL, CO	56.83	772.33	54.12
81855093300	03/07/2008	LL	25.01	711.74	29.18
83056084000	01/11/2008	LM	21.06	769.46	63.17
93196456000	16/11/2009	LL, CO	20.68	773.35	59.54
93475189000	13/12/2009	CO	22.7	848.36	42.33
100096111900	10/01/2010	LL	28.56	783.13	71.19
101297444900	10/05/2010	CO, LM	24.77	741.15	49.96
111007362100	11/04/2011	CO, LA	22.52	771.97	56.51
111246647400	05/05/2011	LA	25.24	727.29	29.21
120274889800	27/01/2012	CO, LL	52.69	766.57	60.10
131055814300	16/04/2013	LL	26.81	789.47	45.32
131354334600	15/05/2013	LA	31.75	859.59	66.17
133345159200	30/11/2013	LL	35.09	790.68	54.95
140895936400	31/03/2014	LL	21.11	754.17	29.10
151676195000	17/06/2015	LA	20.66	793.72	68.21
152545772700	12/09/2015	CO, LL	20.81	755.20	38.66
172004617100	19/07/2017	LL, LA	27.34	763.77	45.20
43485539000	14/12/2004	LL	14.81	735.54	27.71
53046835600	01/11/2005	LM	18.75	753.04	39.85
53396721700	06/12/2005	LL	19.08	807.69	35.11

Tabela 1: Eventos híbridos mais energéticos detectados pelo Observatório Pierre Auger (parte 1). Abreviações dos telescópios: LA = Loma Amarilla, CO = Coihueco, LM = Los Morados, LL = Los Leones.

ID	Data	Telescópios	Energia [EeV]	$X_{\max}$ [g/cm ²]	θ [°]
63596325100	26/12/2006	LL	12.50	780.21	41.77
70767063900	18/03/2007	LM	13.13	744.19	28.93
71344648400	14/05/2007	CO, LM	16.89	751.95	50.55
80136375800	14/01/2008	CO	18.04	745.42	37.25
53076621500	04/11/2005	LL	12.86	799.34	53.52
91714019400	20/06/2009	CO, LA	19.46	774.96	43.92
103075687000	04/11/2010	LM	13.62	738.54	42.73
100145112200	14/01/2010	CO	17.98	735.52	35.30
101096573000	20/04/2010	CO	14.96	736.10	55.59
103415061700	07/12/2010	LA	17.00	761.34	51.82
111746273000	24/06/2011	CO	17.97	762.95	50.26
111816771500	01/07/2011	LA	20.62	727.45	29.27
112375232900	25/08/2011	CO	17.69	756.23	38.21
120527142100	22/02/2012	LL	18.83	750.27	30.35
120875857600	28/03/2012	CO	15.34	769.74	52.78
121725991300	21/06/2012	LM	23.12	839.81	59.21
132786938900	06/10/2013	LM	14.74	777.69	59.98
141145465600	25/04/2014	CO	12.98	718.87	51.84
141857531801	05/07/2014	CO	15.47	775.14	65.33
152035348900	16/07/2015	LL	16.68	798.98	52.62
151714514400	20/06/2015	LL	14.22	769.85	65.83
152607492200	18/09/2015	CO	15.57	798.68	40.20
153096277400	06/11/2015	CO, LL	14.28	769.52	44.69
160436226300	13/02/2016	LA	14.36	810.38	46.73
162155077600	02/08/2016	CO	19.90	764.99	41.25
172657447200	23/09/2017	CO	16.07	784.16	35.78
172976165300	25/10/2017	LL	13.73	770.77	33.31

Tabela 2: Eventos híbridos mais energéticos detectados pelo Observatório Pierre Auger (parte 2). Abreviações dos telescópios: LA = Loma Amarilla, CO = Coihueco, LM = Los Morados, LL = Los Leones.

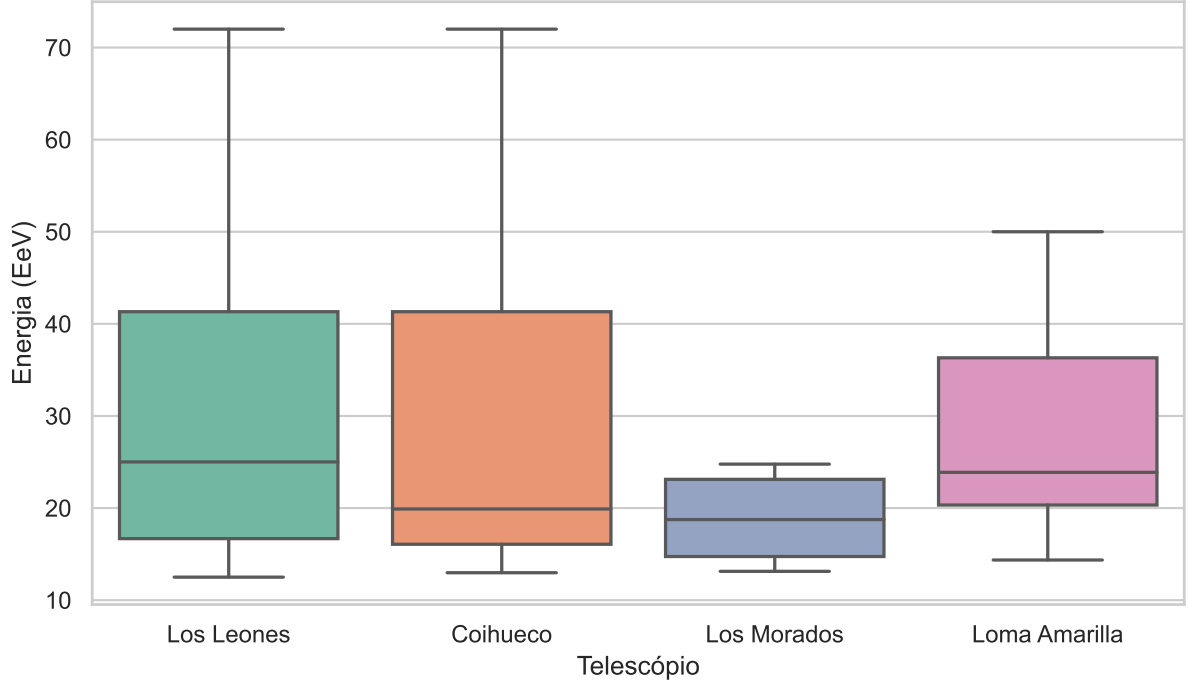


Figura 4: Distribuição das energias dos eventos de ultra-alta energia registrados pelos diferentes sítios de telescópios de fluorescência do Observatório Pierre Auger: Los Leones, Coihueco, Los Morados e Loma Amarilla. Cada barra representa a energia média (em 10^{19} eV) dos eventos atribuídos a cada telescópio.

possui 25 eventos, média de 31.2 EeV e desvio-padrão de 19.7 EeV. As medianas confirmam essa semelhança, situando-se em 19.9 EeV para Coihueco e 25.0 EeV para Los Leones, e os quartis superiores são também muito próximos (41.3 EeV em ambos os sítios). Os valores máximos coincidem em 82 EeV, indicando caudas semelhantes nas distribuições.

Tabela 3: Estatísticas descritivas das energias (em $\log(E)$ eV) por sítio de telescópio de fluorescência

Telescópio	N	Média	Desvio	Min.	25%	Mediana	75%	Máx.
Coihueco	29	29.36	19.88	12.98	16.07	19.90	41.32	82.00
L. Amarilla	12	34.08	23.35	14.36	20.33	23.88	36.31	82.00
Los Leones	25	31.21	19.69	12.50	16.68	25.01	41.32	82.00
Los Morados	9	25.34	21.64	13.13	14.74	18.75	23.12	82.00

Os resultados mostram que Loma Amarilla concentra, em média, os eventos mais energéticos, porém acompanhados de grande dispersão. Já Los Morados, além de possuir a menor contagem de eventos, apresenta a menor média de energia e um espectro mais estreito, indicando menor variabilidade relativa. Essas diferenças podem decorrer da cobertura angular de cada estação, da eficiência instrumental ou simplesmente da estatística reduzida em alguns locais. Por sua vez, Coihueco e Los Leones exibem médias e dispersões muito semelhantes; contudo, Los Leones reúne ligeiramente mais ocorrências acima da mediana de energia, sinalizando uma leve tendência a valores mais altos nesse sítio.

A Figura 5 apresenta os boxplots do parâmetro de profundidade de máximo $X_{\max}$ e do ângulo zenital θ dos mesmos eventos de UHECRs detectados pelos quatro sítios de telescópios de fluorescência. O $X_{\max}$ (em g/cm^2) corresponde à profundidade atmosférica na qual o chuveiro induzido pelo raio cósmico atinge sua máxima intensidade de partículas secundárias. É um

dos principais observáveis para inferir a massa do primário: chuveis iniciados por prótons penetram mais profundamente (maiores $X_{\max}$) do que aqueles iniciados por núcleos pesados, conforme já discutido. Na Figura 5 - (a), nota-se que Loma Amarilla apresenta a mediana mais alta ($\sim 830\text{g/cm}^2$), seguida por Coihueco ($\sim 820\text{g/cm}^2$), Los Leones ($\sim 800\text{g/cm}^2$) e Los Morados ($\sim 780\text{g/cm}^2$). A dispersão (distância entre quartis) também varia: Los Morados exibe a menor variabilidade, sugerindo eventos mais homogêneos, enquanto Loma Amarilla e Coihueco apresentam caudas mais longas, indicando alguns chuveis excepcionalmente profundos.

O ângulo zenital θ (em graus) mede a inclinação do eixo do chuvelo em relação à vertical e afeta tanto a geometria de detecção quanto a atenuação atmosférica do sinal. Chuveis mais inclinados (θ grande) percorrem trajetórias mais longas na atmosfera, alterando o perfil de desenvolvimento. Na Figura 5 - (b), observamos que Loma Amarilla tende a registrar eventos com θ mais elevados (mediana $\sim 40^\circ$) e maior amplitude de variação (até $\sim 70^\circ$), enquanto Los Leones filtra preferencialmente chuveis mais verticais (mediana $\sim 25^\circ$, máximo $\sim 60^\circ$). Coihueco e Los Morados apresentam distribuições intermediárias, com medianas próximas de 35° e 30° , respectivamente, e dispersões moderadas.

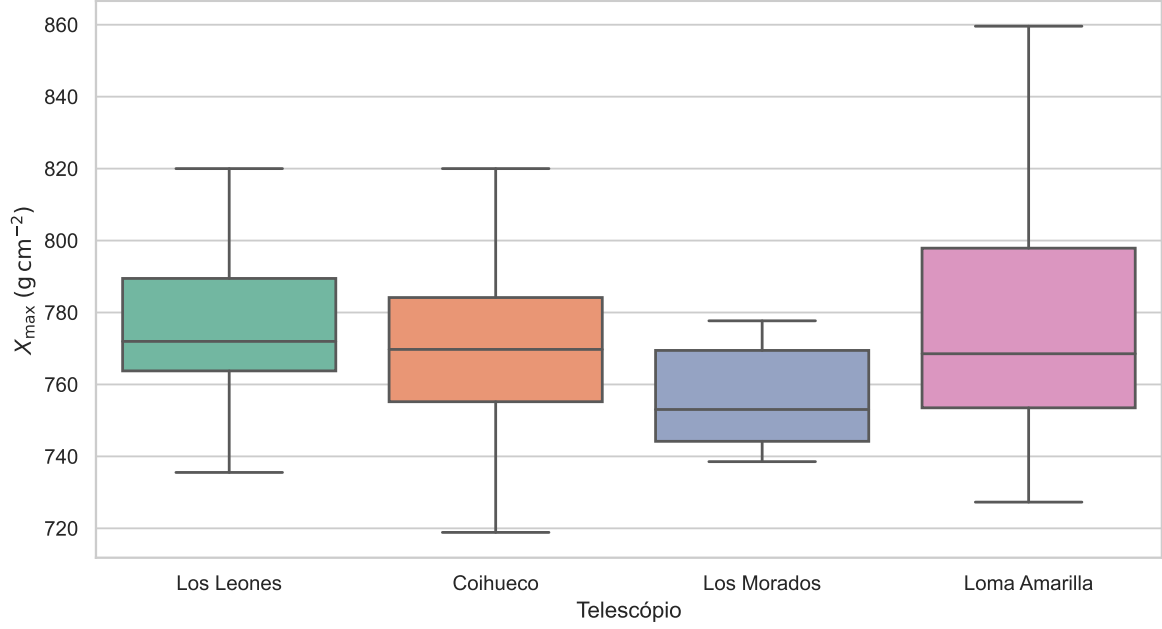
Em conjunto, essas distribuições de $X_{\max}$ e θ por sítio destacam como diferenças de cobertura angular e condições de operação afetam as amostras de eventos e, conseqüentemente, a interpretação física de sua composição e região de desenvolvimento.

A análise conjunta das variáveis de energia, profundidade do máximo de desenvolvimento do chuvelo ($X_{\max}$) e ângulo zenital da amostra de eventos de FD não revelou evidências estatísticas de que os diferentes sítios de telescópios de fluorescência apresentem comportamentos significativamente distintos na detecção de UHECRs. Apesar de variações numéricas nas médias (como a energia ligeiramente superior registrada em Loma Amarilla), essas diferenças não se mostraram estatisticamente significativas. Adicionalmente, os parâmetros atmosféricos relacionados ao desenvolvimento do chuvelo ($X_{\max}$) e à geometria de chegada (ângulo zenital) também apresentaram distribuições compatíveis entre os quatro sítios, sem indicar vieses sistemáticos de registro por localização. Em resumo, os dados disponíveis reforçam a homogeneidade estatística entre os telescópios, sugerindo que a distribuição espacial e operacional da rede FD do Observatório Pierre Auger assegura uma cobertura equilibrada, sem favorecimento evidente de sítios na detecção de eventos extremos.

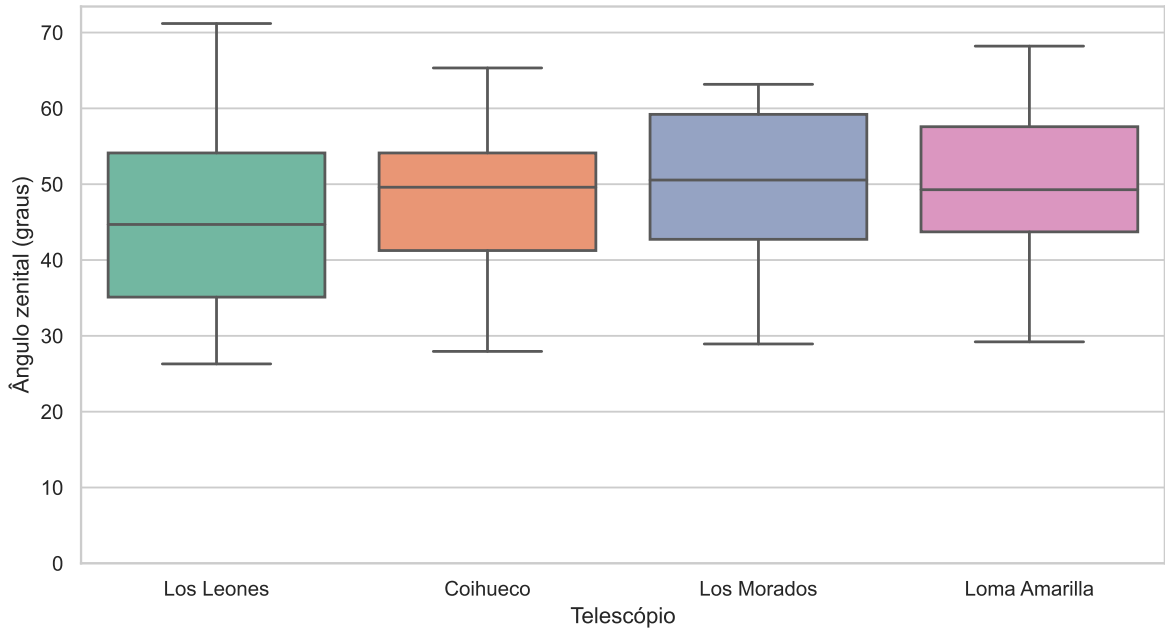
3 Efeitos do Campo Magnético Galáctico na Propagação de Raios Cósmicos

Para interpretar corretamente as direções de chegada dos eventos registrados pelo Observatório Pierre Auger, é fundamental considerar a influência do campo magnético Galáctico sobre as trajetórias das partículas em sua jornada até a Terra. Ao penetrar no meio interestelar da Via Láctea, os raios cósmicos sofrem deflexões cujas magnitudes dependem da intensidade e da estrutura turbulenta e regular do campo magnético local. Essas deflexões não apenas alteram as direções originais dos primários, mas também podem afetar o espectro observado, isto é, a distribuição de fluxo em função da energia, que é a principal ferramenta para estudar os processos de aceleração e a origem dos raios cósmicos.

Podemos distinguir, portanto, dois regimes de propagação: no regime Galáctico, os raios cósmicos viajam exclusivamente pelo meio interestelar da própria Via Láctea, atravessando nuvens de gás ionizado e regiões de campos magnéticos com comprimentos de coerência típicos de dezenas de parsecs; já no regime extraGaláctico, as partículas percorrem trajetórias que



(a) Distribuição de $X_{\max}$



(b) Distribuição de ângulo zenital

Figura 5: Distribuições da (a) profundidade de máximo $X_{\max}$ e (b) do ângulo zenital θ dos eventos de UHECRs em cada sítio de telescópio de fluorescência.

incluem grandes distâncias intergalácticas [1]. A caracterização dessas duas janelas de propagação é essencial para reconstruir as possíveis fontes dos UHECRs e para modelar corretamente a distribuição de chegada observada pelo Auger, uma vez que a deflexão acumulada ao longo do caminho pode mascarar completamente as posições originais dos aceleradores cósmicos mais distantes.

3.1 Rosquinhas magnéticas e espirais cósmicas: o campo Magnético Galáctico

O campo magnético Galáctico é o campo que permeia a Via Láctea e se origina na movimentação do plasma, gás ionizado que conduz corrente elétrica, aliada à rotação diferencial do disco e aos processos de dínamo Galáctico. Ainda que sua intensidade média seja fraca, da ordem de 10^{-5}G ($10\mu\text{G}$), ele exerce papel decisivo na dinâmica do meio interestelar, influenciando a trajetória de partículas carregadas como elétrons, prótons e núcleos de raios cósmicos, modulando a formação estelar ao controlar a densidade e o colapso de nuvens de gás, e guiando a polarização da radiação síncrotron, cuja observação indireta permite mapear sua geometria [21, 22].

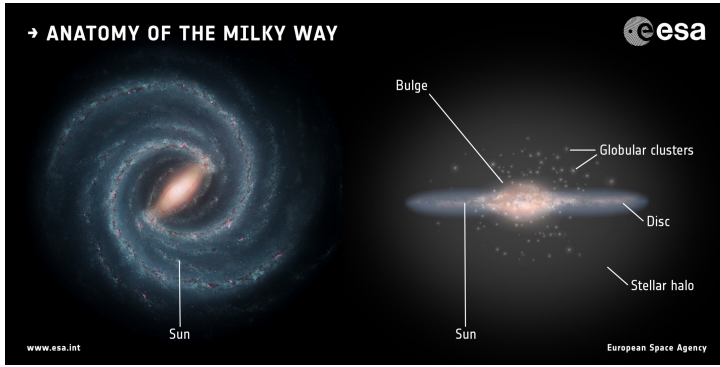


Figura 6: A anatomia da Via Láctea
Créditos: esquerda: NASA/JPL-Caltech; direita: ESA. layout: ESA/ATG medialab

tanto, sofrem deflexões adicionais em campos magnéticos tanto intergalácticos quanto na nossa própria galáxia [11].

Para corrigir e interpretar essas deflexões, adotamos o modelo JF12 de Jansson & Farrar (2012) [21], que combina levantamentos de emissão síncrotron (WMAP7) e medidas de rotação de Faraday para reconstruir tanto o componente regular de grande escala, subdividido em braço espiral, estriado e halo, quanto o componente turbulento, caracterizado por flutuações em escalas de dezenas de parsecs [22]. Esse modelo fornece a base para o cálculo de trajetórias de UHECRs por back-tracking, essencial para associar as direções observadas hoje às possíveis fontes astrofísicas no céu.

O reconhecimento da existência de um campo magnético na nossa galáxia remonta aos trabalhos de Alfvén e Fermi, em 1949, que já sugeriam tanto um componente caótico — linhas de campo “embriçadas” em turbilhões imprevisíveis — quanto um componente organizado no plano Galáctico. Embora a aceleração de partículas até $E \sim 10^{17}\text{eV}$ possa ocorrer em fontes galácticas (remanescentes de supernova, ventos estelares), entende-se que os UHECRs têm origem predominantemente extragaláctica e, por-

O modelo JF2012 contempla três componentes:

1. Campo regular de grande escala
 - (a) Disco
 - (b) Halo toroidal
 - (c) Componente fora do plano
2. Campo regular + estriado
3. Campo randômico

3.1.1 Campo regular de grande escala

O componente regular de grande escala do campo magnético Galáctico divide-se em três subestruturas que, definidas de forma independente, garantem a nulidade da divergência total [21].

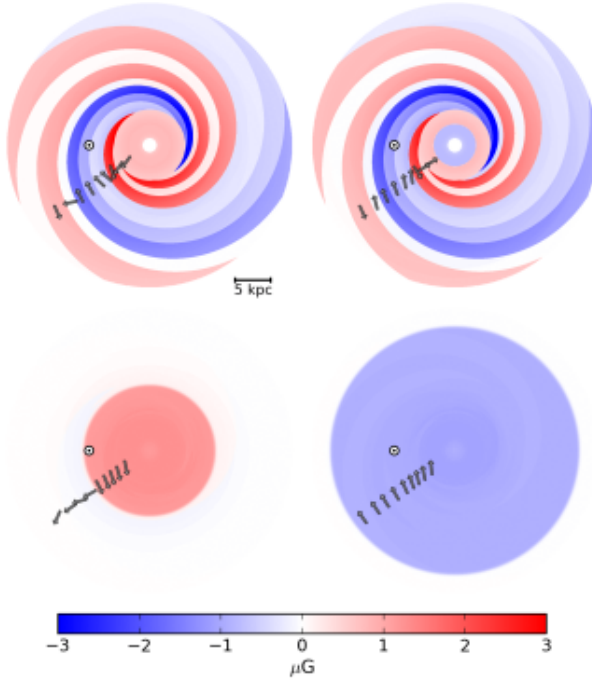


Figura 7: Mapeamento do módulo do campo regular no disco Galáctico, em cortes paralelos aos planos $z = \pm 10$ pc e $z = \pm 1$ kpc. O círculo indica a posição solar. Figura retirada de [21].

quanto $\cot i_i$ menores (ou i_i maiores) geram braços mais abertos. Essa configuração segue os valores observacionais de 5.1; 6.3; 7.1; 8.3; 9.8; 11.4; 12.7 e 15.5 kpc para os braços principais.

I. Disco No plano do disco (coordenadas x, y), que se estende de 3 kpc até cerca de 20 kpc do centro, o campo apresenta um segmento interior (3–5 kpc) de orientação puramente azimuthal, circundando o núcleo Galáctico. Além dessa região, as linhas de campo organizam-se em braços espirais descritos pela lei

$$r(\phi) = r_{-x} \exp(\phi \cot i),$$

onde $r(\phi)$ descreve a distância radial ao centro galáctico de um ponto sobre o braço magnético em função do ângulo azimuthal ϕ , r_{-x} é o valor de r quando $\phi = 0$, definindo a posição inicial da espiral. O parâmetro i_i corresponde ao “pitch” da espiral, isto é, o ângulo constante entre a curva e uma circunferência circular em torno do centro, de modo que a presença de $\cot i_i$ no expoente faz com que o raio evolua exponencialmente à medida que ϕ cresce, determinando a abertura da curva: valores maiores de $\cot i_i$ (equivalentes a i_i menores) produzem braços mais fechados, enquanto

II. Halo toroidal Acima e abaixo do disco, o componente toroidal predomina até alguns kpc, assumindo novamente orientação azimuthal. Essa estrutura, análoga a um toro, ou “donut” magnético, envolve o eixo Galáctico em circunferências concêntricas.

III. Componente em “X” Complementarmente, um campo axi-simétrico em forma de “X” projeta-se para fora do disco, com linhas oblíquas que emergem em altas latitudes, reproduzindo medições de rotação de Faraday em regiões extraplanares.

3.1.2 Campo regular + estriado

Além do núcleo regular, bolhas de plasma em expansão e o cisalhamento diferencial do disco geram um componente “estriado”. Este segue a mesma geometria espiral do componente regular, mas com inversões de polaridade em escalas de poucas centenas de parsecs, transportando estruturas magnéticas presas em nuvens quentes para altitudes maiores.

3.1.3 Campo randômico

Por fim, o campo randômico, ajustado a partir de observações de emissão síncrotron (WMAP) e de distorções no plano de polarização, introduz flutuações turbulentas em escalas típicas de dezenas de parsecs. Essas irregularidades são sobrepostas à componente regular do disco e do halo, completando o modelo global de Jansson & Farrar (JF12) para o GMF [21].

3.2 Impacto do Modelo JF12 nas direções de Chegada dos UHE-CRs

Nesta seção investigamos como o modelo de campo magnético Galáctico JF12 (Jansson & Farrar 2012 [21]) altera as direções de chegada aparentes dos UHECRs detectados pelo Observatório Pierre Auger. Aplicando o modelo JF12 para o cálculo das trajetórias, realizamos um *back-tracking* (retorno) de cada evento, oriundo inicialmente das coordenadas galácticas observadas, até sua direção de “origem” após atravessar o campo magnético. Com isso, avaliamos tanto o desvio angular individual (ângulo de deflexão) como a redistribuição global dos eventos no céu Galáctico.

Na Figura 8 utilizamos uma projeção Mollweide para representar as coordenadas galácticas (ℓ, b) dos eventos UHECRs registrados pelo Pierre Auger Observatory. A escolha da projeção Mollweide garante a preservação de área, permitindo comparar diretamente a densidade de pontos em toda a esfera celeste. As linhas de grade, espaçadas a cada 30° em longitude e 15° em latitude, servem de guia para localizar regiões de maior concentração ou ausência de eventos. Este mapeamento inicial evidencia a distribuição angular bruta dos raios cósmicos antes de considerarmos os efeitos de deflexão do campo magnético Galáctico descrito pelo modelo JF12.

Observa-se que a estação de telescópios Los Leones domina o conjunto de detecções, com dezenas de pontos concentrados principalmente nas longitudes próximas a $0^\circ - 30^\circ$ e entre -60° e -30° , enquanto Coihueco surge em seguida com um número ligeiramente menor, porém espalhado por quase toda a faixa de longitudes, sobretudo entre $+60^\circ$ e $+150^\circ$. As marcações associadas a Loma Amarilla e à configuração Los Leones + Coihueco aparecem de forma mais esparsa, com aproximadamente meia dúzia de eventos cada, o que sugere detecções mais pontuais nessas regiões do céu. Em contraste, as estações Los Morados, Loma Amarilla + Los Leones e Coihueco + Los Morados registram apenas poucos eventos, evidenciando sua contribuição complementar e menor eficiência em cobertura angular. Por fim, a categoria “Todos” (evento detectado simultaneamente por todas as estações) é quase inexistente, reforçando a relevância do arranjo Los Leones–Coihueco para alcançar uma estatística robusta de UHECRs.

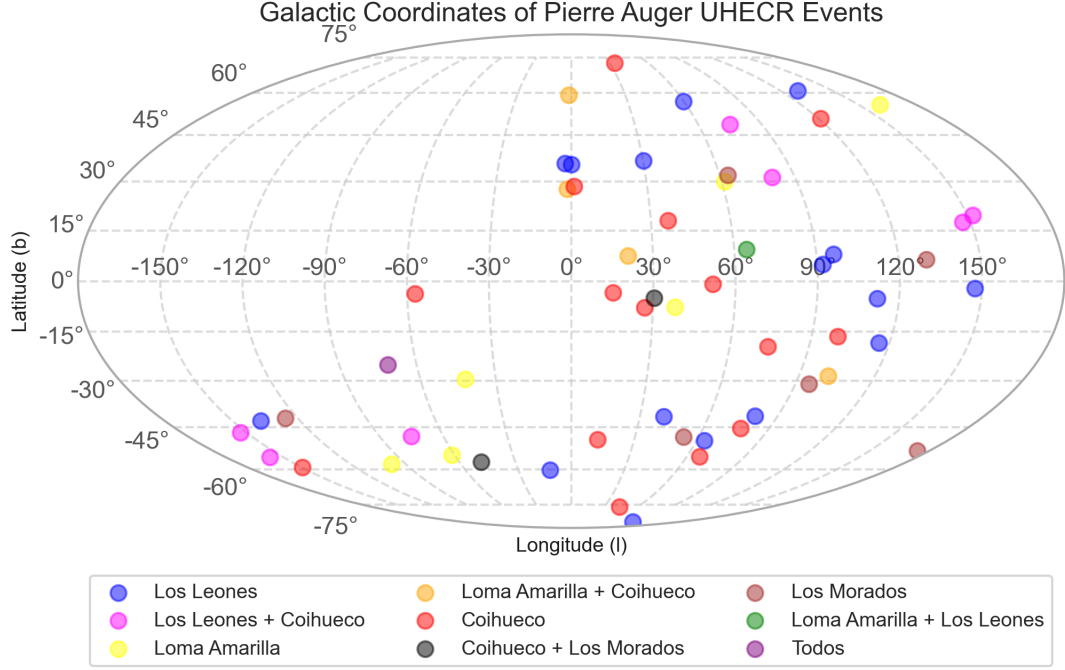
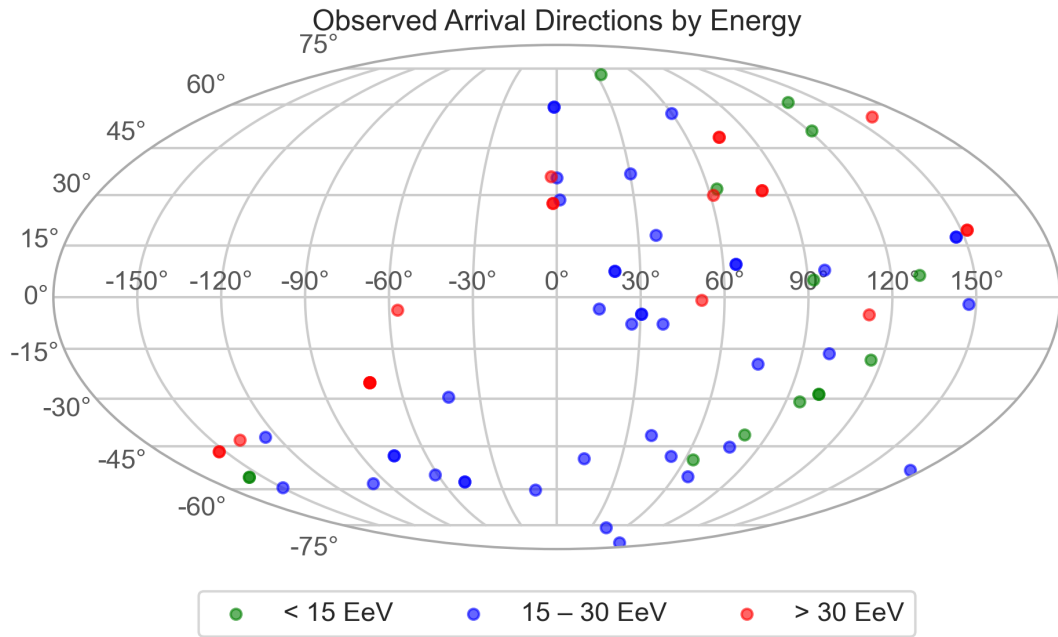


Figura 8: Mapa em projeção Mollweide das coordenadas galácticas (l, b) dos eventos UHECRs detectados pelo Observatório Pierre Auger. Cada marcador colorido corresponde a um evento observado, sendo a tonalidade atribuída de acordo com a combinação de estações envolvidas. As longitudes variam de -180° a $+180^\circ$ e as latitudes de -90° a $+90^\circ$, com linhas de grade a cada 30° em longitude e 15° em latitude. A legenda abaixo do mapa associa cada cor a uma configuração de estação/sítio, permitindo avaliar visualmente a distribuição e a cobertura angular dos eventos

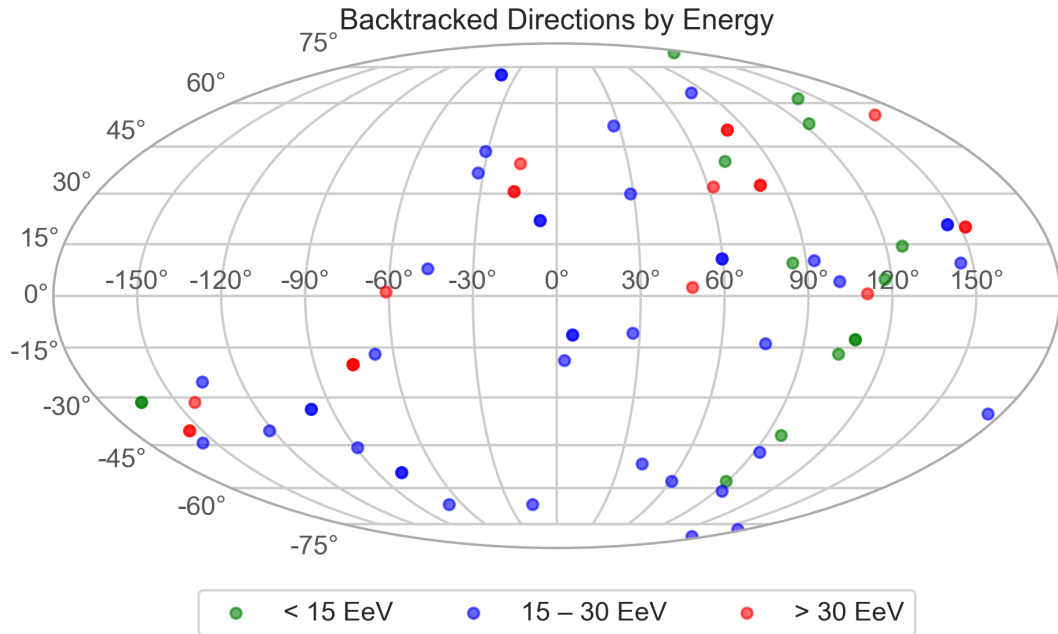
A Figura 9 - (a) apresenta a projeção Mollweide das direções de chegada observadas dos UHECRs registrados pelo Pierre Auger Observatory, separadas em três faixas de energia: < 15 EeV (verde), $15\text{--}30$ EeV (azul) e > 30 EeV (vermelho). Observa-se que os eventos de energia intermediária (azul) são os mais numerosos e distribuem-se amplamente em longitude, com certa concentração em torno de $l \approx 0^\circ\text{--}30^\circ$ e $l \approx -60^\circ\text{--}-30^\circ$, enquanto os de maior energia (vermelho) tendem a agrupar-se em longitudes positivas, entre $l \approx 0^\circ$ e $l \approx 60^\circ$, e também perto de $l \approx 150^\circ$. Os poucos eventos de energia mais baixa (verde) aparecem dispersos, sobretudo em latitudes negativas entre $b \approx -20^\circ$ e $b \approx -60^\circ$.

Já a Figura 9 - (b) exhibe as direções back-tracked pelo modelo JF12 nas mesmas faixas de energia, considerando que a composição dos eventos seja de prótons. Nota-se que o back-tracking provoca um leve deslocamento global dos pontos: os eventos de energia intermediária (azul) continuam dominando o mapa, mas agora com densidade maior em regiões de latitude negativa ($b < -30^\circ$), enquanto os de alta energia (vermelho) mostram deslocamentos notáveis em longitude, deslocando-se em alguns casos de $l \approx 0^\circ$ para $l \approx -60^\circ$. Os pontos verdes (< 15 EeV) mantêm-se poucos e pontuais, reafirmando que partículas de menor energia sofrem deflexões significativas que as dispersam ainda mais no céu Galáctico.

Para melhor visualização do efeito da deflexão pelo campo JF12, apresentamos na Figura 10 - (a), em projeção Mollweide, os vetores de deflexão dos eventos UHECRs sob suposição de composição predominante de ferro ou próton. Os círculos abertos indicam as direções galácticas observadas (l, b), enquanto os pontos preenchidos correspondem às mesmas trajetórias após o back-tracking pelo modelo JF12. Cada seta parte da posição observada e aponta para a posição back-tracked, sendo colorida de acordo com o ângulo de deflexão, que varia de aproximadamente



(a) Distribuição dos eventos por energia



(b) Distribuição dos eventos - protons após propagados

Figura 9: (a) Projeção Mollweide das direções de chegada observadas dos UHECRs detectados pelo Pierre Auger Observatory, agrupadas em três faixas de energia (< 15 EeV em verde; 15–30 EeV em azul; > 30 EeV em vermelho). As grades a cada 30° em longitude e 15° em latitude permitem localizar concentrações e dispersões angulares antes da aplicação do modelo de campo magnético. (b) Projeção Mollweide das direções de chegada back-tracked pelo modelo JF12 para as mesmas faixas de energia (< 15 EeV em verde; 15–30 EeV em azul; > 30 EeV em vermelho). O deslocamento dos pontos ilustra o impacto da deflexão magnética galáctica nas trajetórias originais dos UHECRs.

15° (azul escuro) a mais de 140° (amarelo). A grade a cada 30° em longitude e 15° em latitude fornece referência para avaliar visualmente o comprimento e a direção de cada vetor de deflexão. Na Figura 10 - (b) exibimos o mesmo procedimento para eventos assumidos como prótons. Aqui, os ângulos de deflexão são tipicamente menores, variando de cerca de 2° (azul escuro) até 60° (amarelo), e as setas são consequentemente mais curtas. As setas permitem comparar diretamente a magnitude das deflexões magnéticas em função da carga e energia das partículas.

Em geral, o ângulo de deflexão θ de uma partícula cósmica ao atravessar um campo magnético é inversamente proporcional à sua rigidez $R = E/Z$ e pode ser aproximado por

$$\theta \simeq \frac{Ze}{E} \int_0^L B_{\perp} dl \approx 0.5^{\circ} Z \left(\frac{B}{1 \mu\text{G}} \right) \left(\frac{L}{1 \text{kpc}} \right) \left(\frac{E}{10^{20} \text{eV}} \right)^{-1},$$

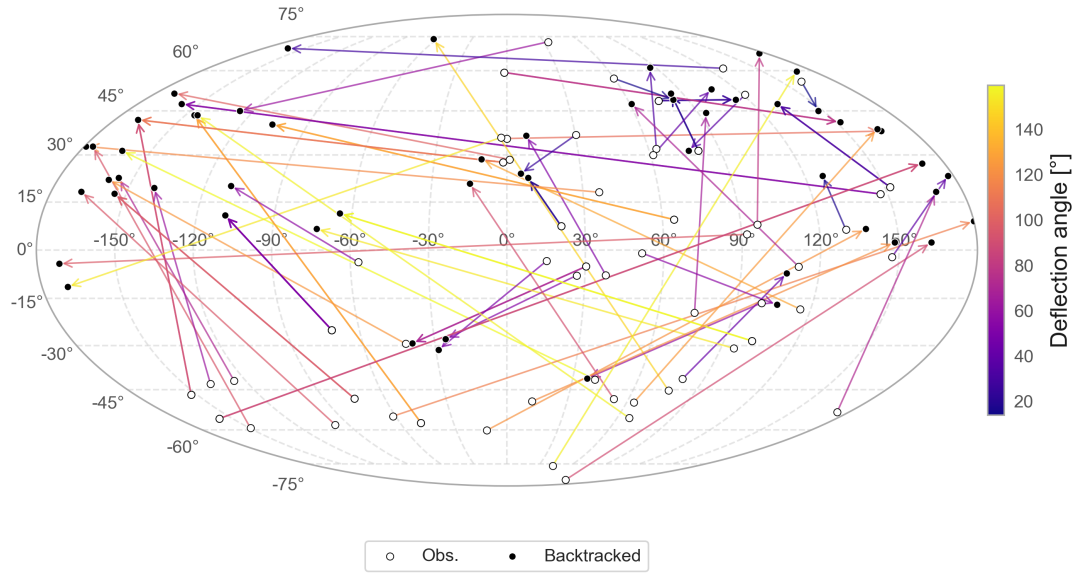
onde Z é o número atômico do núcleo, E a energia da partícula, $B_{\perp}$ o componente do campo magnético Galáctico perpendicular à trajetória e L a extensão percorrida dentro do campo. Consequentemente, prótons ($Z = 1$) com $E \sim 10^{19}$ eV apresentam deflexões típicas de poucos graus, enquanto núcleos pesados, como ferro ($Z = 26$), podem ser desviados em dezenas de graus sob as mesmas condições energéticas. Este comportamento, evidente nos histogramas de deflexão obtidos para diferentes composições (Figura 11), está em concordância com o modelo de campo magnético JF12 [21].

Para quantificarmos a deflexão dos eventos de UHECRs, a Figura 11 - (a) apresenta o histograma dos ângulos de deflexão resultantes do back-tracking considerando os eventos com composição de ferro. As barras indicam o número de eventos em cada intervalo de ângulo, subdividido pelas três faixas de energia (< 15 EeV em verde, $15\text{--}30$ EeV em azul e > 30 EeV em vermelho). Como esperado, observa-se que partículas de ferro sofrem altas deflexões, com valores distribuídos ao longo de todo o intervalo de $\sim 10^{\circ}$ até quase 160° , sendo mais comuns angulações entre 50° e 120° . A curva de densidade suavizada sobreposta destaca um pico em torno de $70^{\circ}\text{--}90^{\circ}$, indicando que a maioria dos eventos é desviada nessa faixa de ângulo elevado. Na Figura 11 - (b) exibe-se o histograma equivalente para composição predominantemente de prótons. Aqui as deflexões são manifestamente menores, confinando-se ao intervalo aproximado de 0° a 60° , com concentração acentuada abaixo de 30° . A curva de densidade suavizada revela um máximo em torno de $15^{\circ}\text{--}25^{\circ}$, demonstrando que prótons sofrem desvios mais reduzidos pelo campo magnético Galáctico em comparação com núcleos pesados.

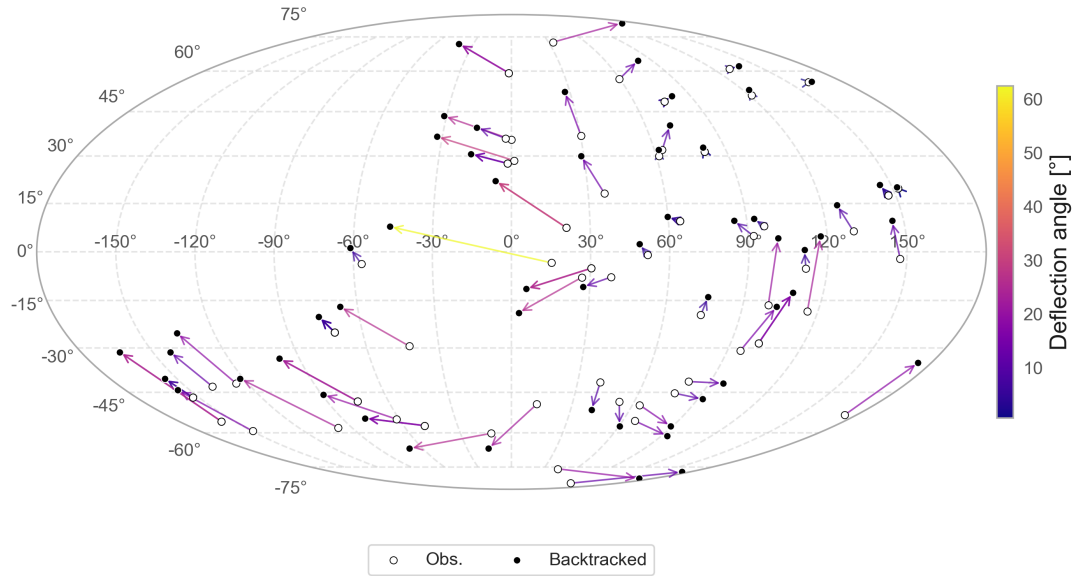
Os resultados desta seção mostram que o ângulo de deflexão θ dos UHECRs ao atravessarem o campo magnético Galáctico descrito pelo modelo JF12 depende sensivelmente da rigidez E/Z das partículas. Prótons ($Z = 1$) apresentam desvios tipicamente da ordem de algumas dezenas de graus, com pico abaixo de $\sim 25^{\circ}$, enquanto núcleos pesados como ferro ($Z = 26$) podem ser desviados em até $\sim 150^{\circ}$, espalhando-se por praticamente toda a projeção Mollweide. Esse contraste evidencia a importância de se determinar a composição primária dos UHECRs para reconstituir com precisão suas trajetórias de origem, mesmo em energias extremas. A combinação de vetores de deflexão e histogramas de ângulos fornece, portanto, uma fundamentação quantitativa para as futuras tentativas de identificação de fontes astrofísicas desses eventos.

4 Propagação de raios cósmicos

Neste capítulo, descrevemos nosso estudo sobre a propagação extragaláctica de UHECRs empregando o código de simulação *PriNCe* (**P**ropagation including **N**uclear **C**ascade **e**quations) [6]. Nosso objetivo é expor os principais aspectos do processo de propagação e avaliar como a distân-

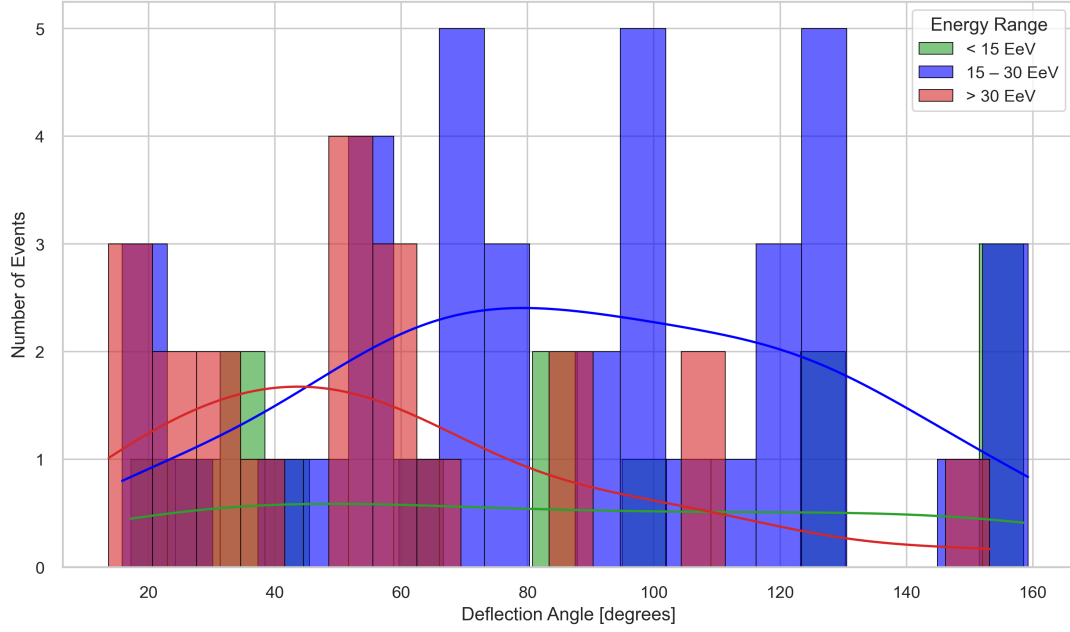


(a) Deflexão de UHECRs - Ferro

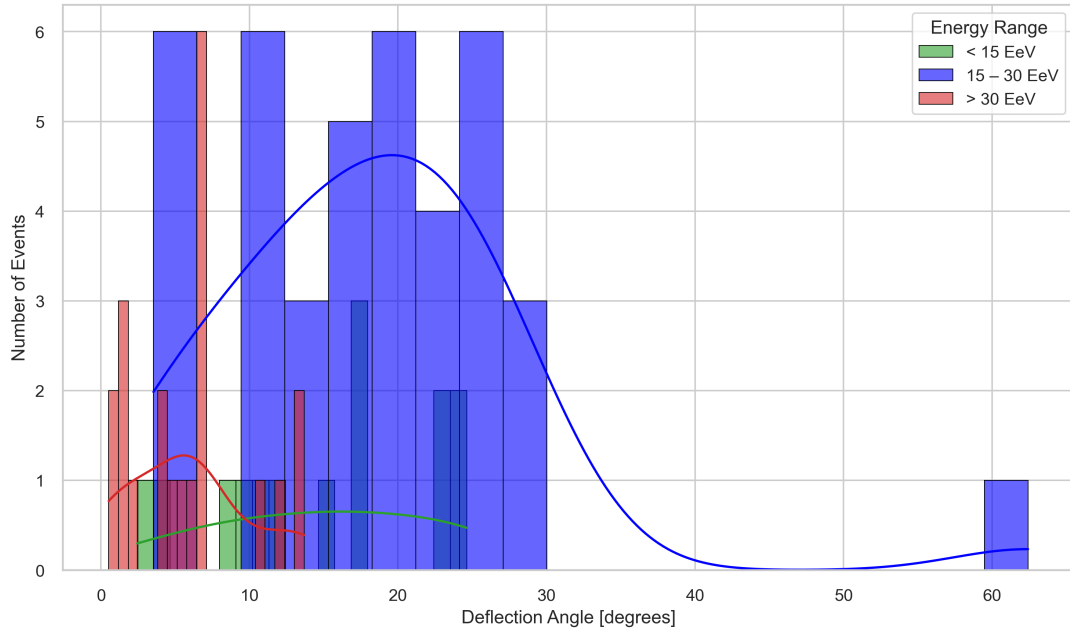


(b) Deflexão de UHECRs - Próton

Figura 10: (a) Projeção Mollweide das direções de chegada observadas dos UHECRs detectados pelo Pierre Auger Observatory, agrupadas em três faixas de energia (< 15 EeV em verde; $15\text{--}30$ EeV em azul; > 30 EeV em vermelho). As grades a cada 30° em longitude e 15° em latitude permitem localizar concentrações e dispersões angulares antes da aplicação do modelo de campo magnético. (b) Projeção Mollweide das direções de chegada back-tracked pelo modelo JF12 para as mesmas faixas de energia (< 15 EeV em verde; $15\text{--}30$ EeV em azul; > 30 EeV em vermelho). O deslocamento dos pontos ilustra o impacto da deflexão magnética galáctica nas trajetórias originais dos UHECRs.



(a) Histograma de UHECRs - Ferro



(b) Histograma de UHECRs - Próton

Figura 11: Histogramas dos ângulos de deflexão θ resultantes do back-tracking pelo modelo JF12, para as composições de ferro (a) e prótons (b), subdivididos em três faixas de energia (< 15 EeV em verde; $15-30$ EeV em azul; > 30 EeV em vermelho). As curvas de densidade suavizada ilustram a distribuição contínua dos desvios em cada caso, ressaltando deflexões muito maiores para núcleos de ferro em comparação com prótons.

cia de origem, a composição nuclear e o fluxo dessas partículas influenciam o espectro observado pelo Observatório Pierre Auger [10].

Podemos dividir a propagação em dois regimes distintos. No regime Galáctico, os raios cósmicos percorrem apenas o meio interestelar da Via Láctea, atravessando nuvens de gás ionizado e regiões com campos magnéticos cuja coerência estende-se por dezenas de parsecs [23]. Já no regime extraGaláctico, o foco deste Capítulo, as trajetórias incluem longas distâncias entre galáxias, onde as partículas experimentam o campo magnético de grande escala presente em filamentos e vazios cósmicos, além de sofrer perdas adicionais por fotodesintegração e interações adiabáticas associadas à expansão do Universo. Por simplicidade, não consideraremos o efeito do campo magnético extragaláctico. Uma visão detalhada deste Capítulo encontra-se na Tabela abaixo.

Subtópico II – Comparação dos resultados com os dados

Objetivo: Simular UHECRs com o código Prince e comparar com os dados do Observatório Pierre Auger

Tasks:

- Calcular os efeitos de EBL (*Extragalactic Background Light*) e perdas de energia na propagação extragaláctica de partículas.
- Comparar os resultados com o espectro do Observatório Pierre Auger.

4.1 Radiações Cósmicas e Principais perdas de energia

4.1.1 Radiações cósmicas

Nesta seção, apresentamos as radiações de fundo relevantes para a propagação de UHECRs e discutimos os principais processos de perda de energia que delas decorrem. A luz de fundo extragaláctica EBL é a soma de toda a luz emitida em todo o espectro eletromagnético ao longo da história do Universo. Ela inclui os chamados fundos cósmicos, que cobrem uma ampla faixa de comprimentos de onda, desde os raios gama até as ondas de rádio, e estão associados a fenômenos primordiais [1, 24].

Essas radiações cósmicas de fundo são campos difusos de fótons que preenchem o espaço e interagem com partículas de alta energia. Entre as mais relevantes estão: a CMB (*Cosmic Microwave Background*, ou radiação cósmica de fundo de micro-ondas), a CIB (*Cosmic Infrared Background*, ou radiação cósmica infravermelha) e a COB (*Cosmic Optical Background*, ou radiação cósmica no óptico). Nesta seção, detalharemos cada uma delas e discutiremos como interferem na propagação dos raios cósmicos, veja Figura 12.

Essas radiações são importantes porque resultam em efeitos que causam perdas de energia nos raios cósmicos, como a produção de pares, a fotoprodução de píons (responsável pelo efeito GZK) e a fotodesintegração de núcleos - processos que também serão explicados nas próximas subseções.

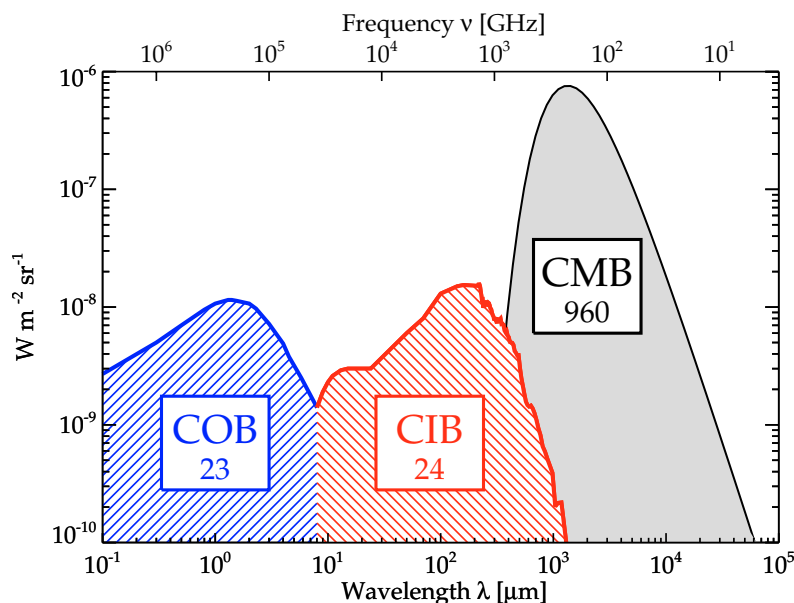


Figura 12: Distribuições Espectrais de Energia esquemáticas dos fundos mais intensos do Universo, com seu brilho aproximado em $\text{nW m}^{-2} \text{sr}^{-1}$ indicado em cada caixa. Da direita para a esquerda: Radiação Cósmica de Fundo em Micro-ondas (RCM), Fundo Cósmico Infravermelho (RCI) e Fundo Cósmico Óptico (COB). Figura retirada de [25].

Radiações cósmicas

1. Radiação Cósmica de Micro-ondas (RCM)
2. Radiação Cósmica Infravermelha (RCI)
3. Radiação cósmica no Óptico (COB)

I. Radiação cósmica de micro-ondas

Cerca de 380.000 anos após o Big Bang, o Universo havia esfriado até cerca de 3000 K, tornando-se transparente aos fótons que, até então, permaneciam acoplados à matéria. Essa “liberação” de radiação deu origem ao que hoje chamamos de Radiação Cósmica de Fundo em Micro-ondas. À medida que o Universo se expandiu, seus comprimentos de onda foram esticados (redshift), deslocando o pico de emissão de aproximadamente 1 μm , na região visível-infravermelha, para cerca de 1,9 mm, na faixa de micro-ondas. Atualmente, a CMB apresenta uma temperatura de aproximadamente 2.725 K, apenas algumas frações de grau acima do zero absoluto. Como todo raio cósmico ultradenso cruza esse campo de fótons, são na CMB que ocorrem mecanismos cruciais de perda de energia, desde a produção de pares elétron-pósitron até a fotoprodução de píons, fundamentais para modelar o espectro observado em detectores terrestres [11, 25].

II. Radiação cósmica infravermelha

A Radiação Cósmica Infravermelha de Fundo (RCI) corresponde a um brilho difuso de fótons infravermelhos que preenche todo o espaço. Em vez de provir de fontes pontuais, ela resulta da soma de toda a radiação infravermelha emitida por estrelas, galáxias e outros objetos ao longo

da história cósmica. Grande parte dessa luz original jamais nos chega diretamente: durante seu trajeto, poeira e gás absorvem radiação ultravioleta e visível e reemitem essa energia em comprimentos de onda mais longos, no infravermelho, pelo chamado processo de emissão térmica — responsável pela parcela dominante da RCI. Além disso, contribuem para esse fundo a radiação síncrotron, gerada por elétrons acelerados em campos magnéticos, e a emissão resultante da recombinação de átomos de hidrogênio e hélio no universo primordial.

Como um verdadeiro “registro fóssil” do Universo, a RCI contém informações valiosas sobre a formação de galáxias, a evolução de nuvens de poeira e os mecanismos de aglomeração da matéria em grande escala ao longo do tempo cósmico [11, 25].

III. Radiação cósmica no óptico

O Fundo Cósmico Óptico (COB) corresponde ao brilho difuso na faixa visível do espectro eletromagnético: a luz “que nossos olhos poderiam captar” se não fosse tão fraca. A maior parte desse brilho origina-se das estrelas formadas ao longo da história cósmica, sobretudo em galáxias com redshift $z \lesssim 10$, ou seja, relativamente próximas em termos astronômicos. Fontes adicionais incluem reinos ativos em torno de buracos negros supermassivos (AGNs), explosões de supernova e até eventuais decaimentos de partículas exóticas.

O COB funciona como um “registro fotográfico” do Universo: nele estão impressos vestígios do nascimento e da morte estelar, desde as primeiras gerações de estrelas da População III até as galáxias mais recentes. Comparar o brilho total do COB com a soma da luz atribuída a objetos individuais ajuda a quantificar quanta radiação visível ainda permanece sem identificação.

[26]

4.2 Perdas de energia

4.2.1 Fotoprodução de píons e o efeito GZK

Os prótons e outros núcleos interagem com os fótons difusos que preenchem o Universo, e essa probabilidade cresce com a energia da partícula. Quando um próton ultrarrelativístico possui energia no referencial de centro de massa superior a $\sim 280 \text{ MeV}$ (seu limiar para a fotoprodução de píons) e energia no laboratório da ordem de 10^{20} eV , a colisão com um fóton da CMB pode gerar uma ressonância Δ^+ , seguida da produção de píons e da consequente perda de energia do próton original.

Esse mecanismo, conhecido como efeito GZK (Greisen–Zatsepin–Kuzmin) devido aos seus descobridores, impõe um “corte” no espectro de raios cósmicos observáveis na Terra. Esquematicamente (ver Figura 13), temos:

$$p + \gamma_{\text{CMB}} \rightarrow \Delta^+ \rightarrow \begin{cases} p + \pi^0 \\ n + \pi^+ \end{cases}$$

A ressonância Δ^+ existe por apenas $\sim 10^{-24} \text{ s}$, tempo suficiente para fragmentar o próton em um pión e um nucleon, o que reduz tipicamente $\sim 200 \text{ MeV}$ da energia cinética do próton por interação [11, 23].

Além de responsáveis pelo corte no espectro de prótons, esses processos geram raios gama: os píons neutros decaem quase instantaneamente em pares de fótons: $\pi^0 \rightarrow \gamma + \gamma$, ou, em menores proporções, em léptons e fótons: $\pi^0 \rightarrow e^+ + e^- + \gamma$. Dessa forma, a energia perdida pelo próton

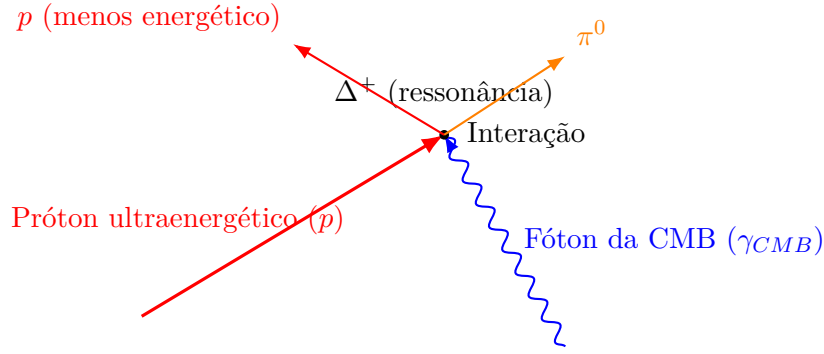


Figura 13: Esquema ilustrativo do Efeito GZK: interação de um próton ultraenergético com fótons do Fundo Cósmico de Micro-ondas, levando à produção de píons e à perda de energia do próton.

é, indiretamente, convertida em radiação gama. Por fim, define-se a *esfera GZK* como o raio máximo de origem de partículas que ainda chegam à Terra com energia acima do corte, uma distância além da qual as perdas acumuladas na fotoprodução de píons tornam sua detecção inviável [11].

Curiosidade sobre a descoberta do pión!

César Lattes e o mediador da força nuclear

Em 1935, o físico japonês Hideki Yukawa propôs que a força forte, responsável pela coesão dos núcleos atômicos, seria mediada por uma nova partícula: o méson π . Dois anos depois, em 1937, Carl D. Anderson e Seth H. Neddermeyer, ao buscarem esse “píon”, identificaram por acaso o múon (μ), cuja massa ($\approx 105 \text{ MeV}$) era próxima àquela prevista para o π ($135\text{--}140 \text{ MeV}$), o que gerou a confusão inicial.

Já em 1943, teóricos previram que o píon decairia em um múon, que por sua vez se desintegraria em um elétron e neutrinos, sequência de decaimentos confirmada experimentalmente em seguida. Em 1946, o brasileiro César Lattes obteve uma bolsa de estudos, curiosamente financiada por uma empresa de charutos, para trabalhar na Universidade de Bristol, no grupo de Cecil Powell (futuro Nobel de Física, 1950) e Giuseppe Occhialini, que já colaborara com cientistas da USP.

Pouco depois, Lattes contribuiu decisivamente para a descoberta experimental definitiva do píon [27]. Lattes introduziu no Brasil o uso de emulsões nucleares “supercarregadas”, películas fotográficas aprimoradas com compostos como o borato, nas quais partículas ionizantes deixam trilhas que podem ser examinadas ao microscópio. Essa técnica, fundamental para o mapeamento de eventos de partículas, formou gerações de pesquisadores brasileiros em física de altas energias [28]. Em experimentos com ciclotrons, aceleradores que impulsionam prótons em trajetórias helicoidais, Lattes observou diretamente mésons π^+ e π^- produzidos por fotoprodução, marcando a primeira geração controlada dessas partículas em laboratório [27].

4.2.2 Produção de pares

O processo de produção de pares, visto do referencial do núcleo, pode ser representado pela reação

$$A + \gamma_{\text{CMB}} \rightarrow A + e^+ + e^-,$$

onde A é o núcleo carregado, inicialmente em repouso. Nesse fenômeno, um fóton de alta energia interage com o núcleo, gerando um par elétron-pósitron sem alterar significativamente o núcleo, veja Figura 14. Esse processo ocorre quando a energia do fóton atinge o limiar de aproximadamente 1 MeV [24].

Como a fração de energia perdida em cada interação é muito pequena, a produção de pares pode ser tratada como um mecanismo contínuo de atenuação. No referencial de laboratório, adotando-se $m_\gamma = 0$, a condição de conservação de energia para este processo torna-se:

$$E_A E_{\gamma_{\text{CMB}}} = \Delta m \left(m_A + \frac{\Delta m}{2} \right)$$

onde $\Delta m = 2m_e$ é o incremento de massa correspondente ao par elétron-pósitron [23]. Além

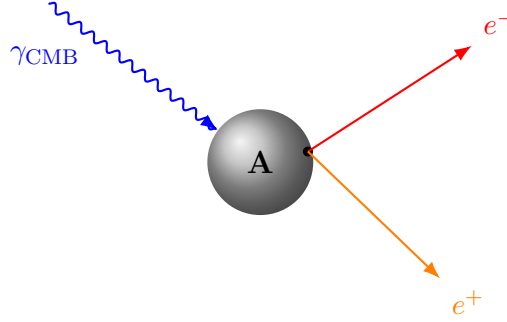


Figura 14: Produção de pares: um fóton da CMB interage com um núcleo A , gerando um par elétron-pósitron.

disso, o par formado pode aniquilar-se, emitindo dois fótons de energia aproximadamente igual à massa de repouso do elétron (0.511 MeV cada). Esses raios gama secundários contribuem para o fluxo observado na Terra, não proveniente diretamente de fontes astrofísicas, mas sim de interações de partículas durante sua propagação [1, 11].

4.2.3 Fotodesintegração de núcleos pesados

A fotodesintegração (ou fotoerosão) é o mecanismo de perda de energia mais eficiente para núcleos com número de massa $A > 2$. Ela ocorre quando um núcleo interage com um fóton de alta energia, tipicamente da radiação cósmica de fundo, e se fragmenta em núcleos mais leves. Durante a propagação intergaláctica, esses núcleos perdem energia pela emissão de prótons, nêutrons ou agrupamentos como núcleos de hélio. Por exemplo, um átomo de silício pode sucessivamente liberar fragmentos ${}^4\text{He}$ ao colidir com fótons de fundo.

Nesta subseção, examinamos quatro regimes principais de fotodesintegração:

1. **Ressonância de Dipolo Gigante (GDR):** Atua em energias de fóton no núcleo entre ~ 10 e 30 MeV, produzindo um pico largo na seção de choque de absorção de γ pelos núcleos, característico de oscilações coletivas de prótons contra nêutrons [11].
2. **Mecanismo Quasi-Deuteron (QD):** Para energias até ~ 150 MeV, o fóton interage preferencialmente com pares de núcleons (próton-nêutron) dentro do núcleo, que se comportam como um “mini-deutério” (${}^2_1\text{H}$), promovendo sua quebra [11].
3. **Produção de Mésons:** Em energias intermediárias, o fóton pode excitar estados bari-

ônicos (ressonâncias), por exemplo

$$\gamma + p \rightarrow \Delta(1232) \rightarrow p + \pi^0,$$

onde $\Delta(1232)$ decai num próton e um pión neutro [29].

4. **Foto-Fragmentação (PF):** Acima de ~ 1 GeV, o núcleo sofre fragmentação múltipla, emitindo diversos fragmentos leves e nucleons, esvaziando progressivamente sua massa e energia.

Em cada etapa, o núcleo original perde energia de forma quase contínua, pois a fração de energia removida em cada interação é pequena. À medida que as interações se sucedem, o átomo torna-se cada vez mais leve, modificando sua composição nuclear e influenciando o espectro final dos UHECRs detectados na Terra. A figura 15 ilustra esse fenômeno:

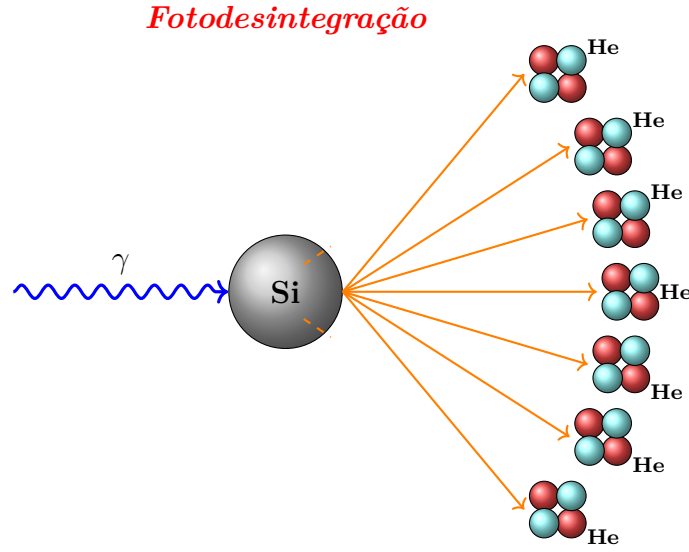
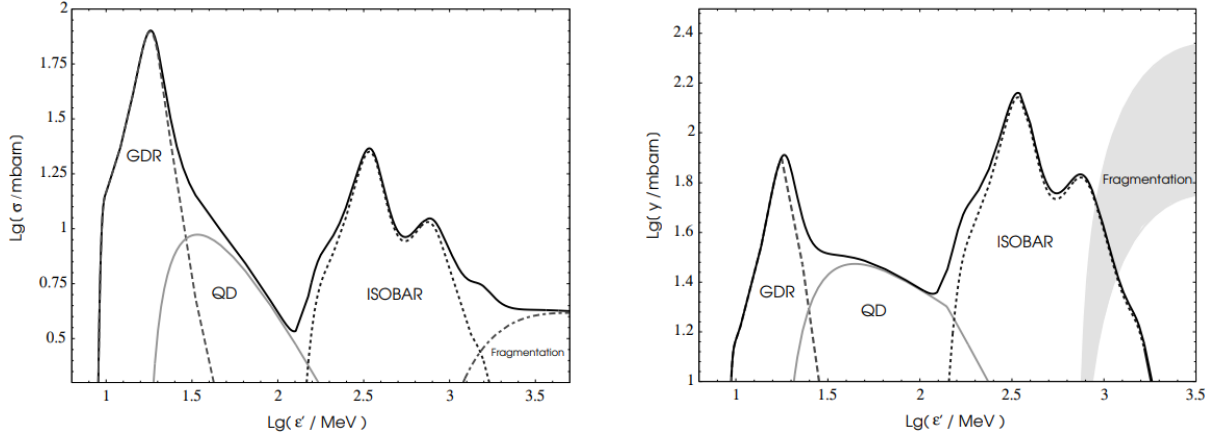


Figura 15: Esquema de fotodesintegração de um núcleo de silício (**Si**) por um fóton de alta energia, resultando na emissão de núcleos de hélio (**He**).

A figura 16 apresenta alguns aspectos da fotodesintegração mencionados. Podemos concluir alguns pontos a partir delas:

- (a) A figura (a) mostra a seção de choque total σ_{tot} da fotodesintegração em função da energia do fóton incidente, evidenciando a probabilidade de ocorrência do processo em diferentes faixas de energia. Identificam-se claramente os picos correspondentes a GDR (ressonância de dipolo gigante), QD (quasi-deuteron), ISOBAR (produção de mésons via ressonâncias bariônicas) e fragmentação nuclear, conforme discutido anteriormente.
- (b) A figura (b) apresenta o número médio de núcleons emitidos por interação versus a energia do fóton, fornecendo uma estimativa da energia perdida pelo núcleo em cada evento. A curva de fragmentação aparece com uma faixa sombreada, que representa a incerteza entre dois cenários extremos: evaporação gradual do núcleo remanescente versus destruição instantânea na primeira interação.



(a) Seção de choque total para fotodesintegração.

(b) Número médio de núcleons emitidos por interação.

Figura 16: Contribuições dos diferentes processos (GDR, QD, ISOBAR e fragmentação) para a fotodesintegração nuclear. Figuras retiradas de [30]

4.3 PriNCe - Propagation including Nuclear Cascade equations

O código *PriNCe* (**P**ropagation including **N**uclear **C**ascade equations) calcula a propagação de UHECRs ao longo de trajetórias extragalácticas, incorporando processos físicos como perdas de energia, interações com fótons de fundo e transformações de núcleos devido a fotodesintegração.

Matematicamente, o problema reduz-se à integração de um sistema de equações diferenciais que governam a evolução, em tempo e energia, da densidade comóvel $Y_i(E_i, z)$ para cada espécie de partícula i (prótons, núcleos leves e pesados, etc.). Aqui, Y_i é a quantidade média de partículas i por unidade de volume em um Universo em expansão. A equação geral é:

$$\frac{\partial Y_i}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial E} [b_{\text{ad}}(E, z) Y_i] - \frac{\partial}{\partial E} [b_{e^+e^-}(E, z) Y_i] - \tau_i^{-1}(E, z) Y_i + \sum_j Q_{j \rightarrow i}[Y_j] + J_i(E, z), \quad (1)$$

onde:

- $\partial_t Y_i$ – variação temporal da densidade comóvel da espécie i .
- $b_{\text{ad}} = -\dot{E}_{\text{ad}}$ – taxa de perda de energia por expansão cósmica (perdas adiabáticas).
- $b_{e^+e^-} = -\dot{E}_{e^+e^-}$ – perdas por produção de pares elétron–pósitron na interação com a radiação de fundo.
- τ_i^{-1} – coeficiente de interação fotonuclear (inclui decaimentos espontâneos e fotodesintegração).
- $Q_{j \rightarrow i}[Y_j]$ – termo de acoplamento que representa o surgimento de partículas i a partir da fragmentação ou decaimento de espécies j .
- $J_i(E, z)$ – termo fonte, definindo a injeção de partículas i pelas fontes astrofísicas.

Em lugar de uma simulação tridimensional completa, assume-se que, em altas energias, as partículas descrevem trajetórias essencialmente retilíneas (regime balístico), dada a fraca deflexão pelos campos magnéticos coerentes em escalas galácticas e intergalácticas. Dessa forma,

a dependência temporal pode ser convertida em função do *redshift* z , simplificando a modelagem sem comprometer a precisão em regimes de alta energia [6].

O código permite ainda parametrizar as fontes de UHECRs quanto à:

1. **Espectro de emissão:** forma e normalização da distribuição de energia.
2. **Composição nuclear:** frações relativas de prótons, hélio, carbono, ferro etc.
3. **Distribuição no espaço-tempo:** fontes isotrópicas e homogêneas, separadas por distâncias muito inferiores ao comprimento de difusão efetivo.

Com essa formulação, o *PriNCe* gera perfis espectrais simulados que podem ser comparados diretamente com o espectro observado pelo Observatório Pierre Auger, permitindo explorar sistematicamente o impacto da distância, composição e evolução da população de fontes sobre o sinal detectado.

4.4 Simulações e resultados

Nesta seção apresentamos os resultados da propagação utilizando o código *PriNCe* [6]. Realizamos diferentes simulações variando as distâncias das fontes para avaliar o impacto das perdas de energia e da composição química no espectro total de partículas medido. Para isso, simulamos um espectro de injeção “hard” (índice espectral $\gamma = 1.0$) com composições mistas de elementos na fonte, fixando as energias mínima e máxima em $E_{\min} = 10^{18}$ eV e $E_{\max} = Z \times 10^{19.7}$ eV, respectivamente. As simulações isotrópicas incluem fontes até $D_C \approx 3400$ Mpc (equivalente a $z \approx 1,0$ ⁵). Além disso, comparamos diferentes modelos de EBL para quantificar como a atenuação extragaláctica afeta o espectro final [25].

4.4.1 Efeito da distância e composição no espectro de energia

As partículas são geradas nas fontes segundo uma lei de potência ($dN/dE = E^{-\gamma}$) e propagam-se pelo meio intergaláctico, interagindo com a radiação cósmica de fundo conforme discutido na Seção 4.1.1. O gráfico 17 ilustra as diferenças entre os modelos de EBL implementados no código, sendo que, neste trabalho, adotamos os modelos de Gilmore e de Domínguez [31].

Nas Figuras 18 apresentamos o resultado da injeção “hard” de ferro e nitrogênio, ilustrando em cada painel colorido as contribuições de diferentes faixas de redshift, e comparando os modelos de EBL de Gilmore et al. (linha cheia) e Domínguez et al. (linha pontilhada) [25]. Observa-se que, à medida que o redshift aumenta, o pico de $E^3 J(E)$ desloca-se para energias progressivamente menores e sofre redução de amplitude, devido ao aumento do processo de foto-desintegração, gerando uma maior contribuição de partículas leves. No modelo de Domínguez, a supressão do fluxo torna-se mais pronunciada em $E \gtrsim 10^{19.5}$ eV, achatando o contorno do pico principal; já no modelo de Gilmore a atenuação é um pouco menor, resultando em um pico ligeiramente mais estreito e deslocado para energias superiores. Essas diferenças tornam-se especialmente evidentes nos painéis de maior redshift, onde a escolha do modelo de EBL impacta de forma significativa a forma e amplitude do espectro de partículas.

Como mostrado na Figura 19, os três modelos de composição química apresentam comportamentos distintos quando confrontados com os dados experimentais do Pierre Auger Observatory

⁵Em um modelo CDM plano com $H_0 = 70 \text{ km s}^{-1} \text{ Mpc}^{-1}$, $\Omega_m = 0.3$ e $\Omega_\Lambda = 0.7$, a distância comóvel até $z = 1$ é $D_C \approx 3400 \text{ Mpc}$.

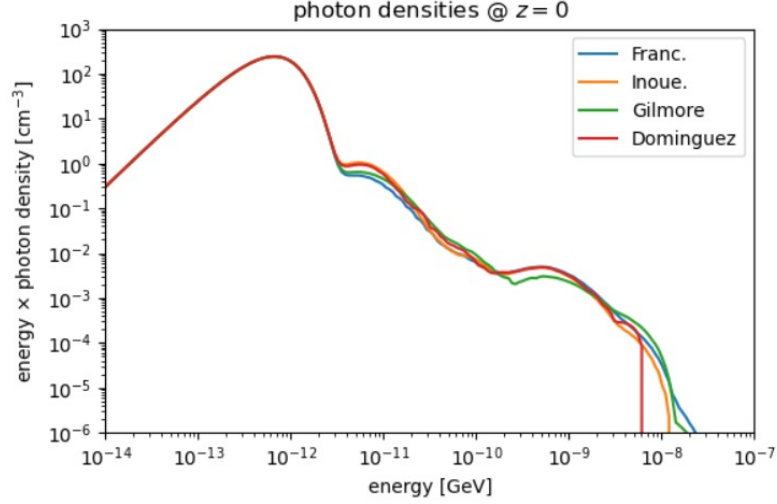


Figura 17: Densidade espectral de fótons do fundo extraGaláctico de luz no redshift $z = 0$, representada como $E \cdot n(E)$ em unidades de cm^{-3} versus a energia do fóton em GeV. As curvas correspondem aos modelos de Franceschini et al. (azul), Inoue et al. (laranja), Gilmore et al. (verde) e Domínguez et al. (vermelho) [31]. Observa-se um pico comum em torno de $E \sim 10^{-11}$ – 10^{-9} GeV, relacionado ao infravermelho e ótico, seguido por uma segunda estrutura menor no ultravioleta. As pequenas diferenças entre os modelos na região ótica refletem distintas estimativas da evolução estelar e do acúmulo de poeira, enquanto o corte abrupto indicado pela linha vertical vermelha ($E \sim 10^{-8}$ GeV) evidencia a energia máxima considerada no modelo de Domínguez et al.

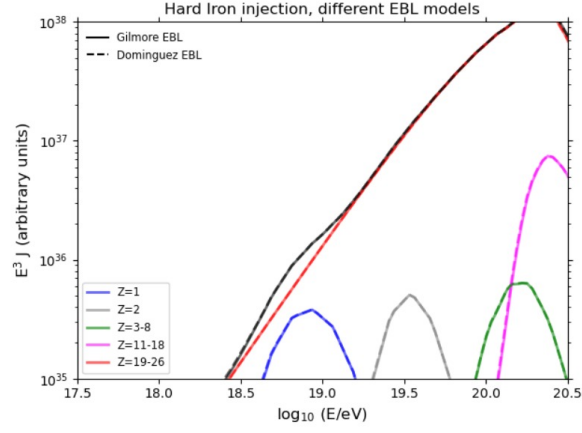
Tabela 4: Composições dos Modelos A, B e C

Modelo	f_{H}	f_{He}	f_{N}	f_{Si}	f_{Fe}
A	0.5	0.3	28.1	4.6	0.2
B	0.6	0.1	0.1	0.01	0.0
C	0.0	67.3	28.1	4.6	0.0

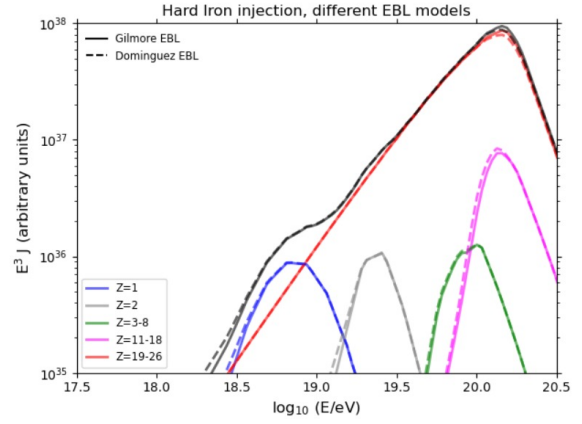
(Auger 2017 [32]), veja Tabela 4. No modelo A observa-se boa concordância com os pontos experimentais na região de transição (10^{18} – 10^{19} eV), porém a curva teórica tende a superestimar o fluxo acima de $\sim 10^{19.5}$ eV, indicando que a presença significativa de prótons e hélio pode ser excessiva em energias mais altas. Já o modelo B, quase puramente leve, falha em reproduzir a região conhecida como “tornozelo” em $\sim 10^{18.7}$ eV e exibe uma queda abrupta acima de 10^{19} eV, afastando-se dos dados Auger e sugerindo que uma mistura quase sem núcleos pesados não é compatível com o espectro observado. Por fim, o modelo C, em que a composição é dominada por hélio e nitrogênio, ajusta com maior precisão tanto o “tornozelo” quanto a inclinação de decaimento do fluxo até 10^{20} eV, mostrando concordância ampla com os pontos experimentais na faixa de $10^{18.5}$ – $10^{19.5}$ eV. Esses resultados, resumidos na Tabela 4, indicam que cenários com predomínio de elementos intermediários e contribuições moderadas de componentes leves (como no modelo C) oferecem a melhor descrição do espectro de raios cósmicos ultrarrápidos observados pelo Pierre Auger

4.4.2 Efeito das perdas de energia no espectro de partículas

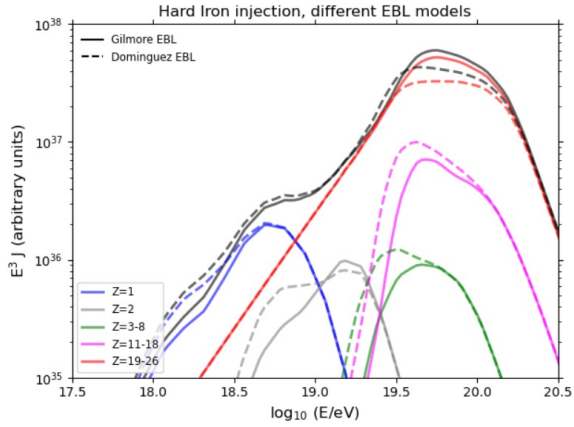
Nesta seção analisamos como diferentes mecanismos de perda de energia moldam o espectro de partículas observado, partindo de uma emissão isotrópica de composição descrita pelo Modelo C (veja Tabela 4) na fonte e acrescentando progressivamente os processos de produção de par,



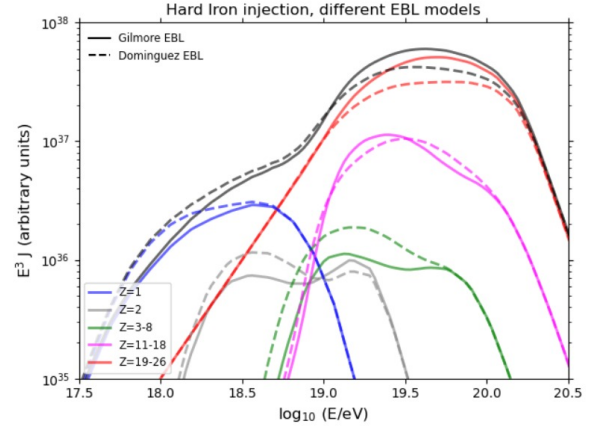
(a) $z = 0.001$



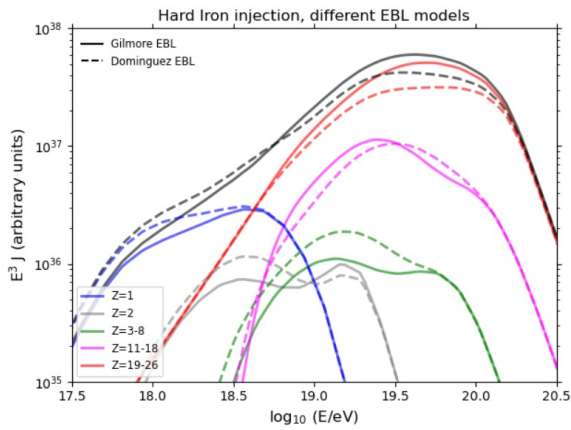
(b) $z = 0.01$



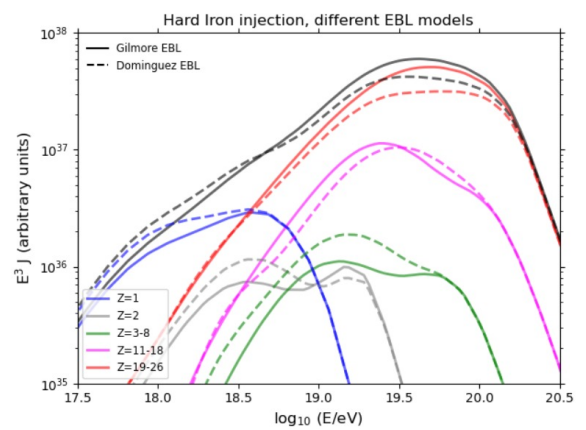
(c) $z = 0.1$



(d) $z = 0.5$



(e) $z = 1$



(f) $z = 3$

Figura 18: Gráficos para diferentes valores de redshift (z) com energia máxima de $E = Z \times 10^{19.7}$ eV. Cada subfigura mostra o espectro correspondente ao valor de z indicado na legenda.

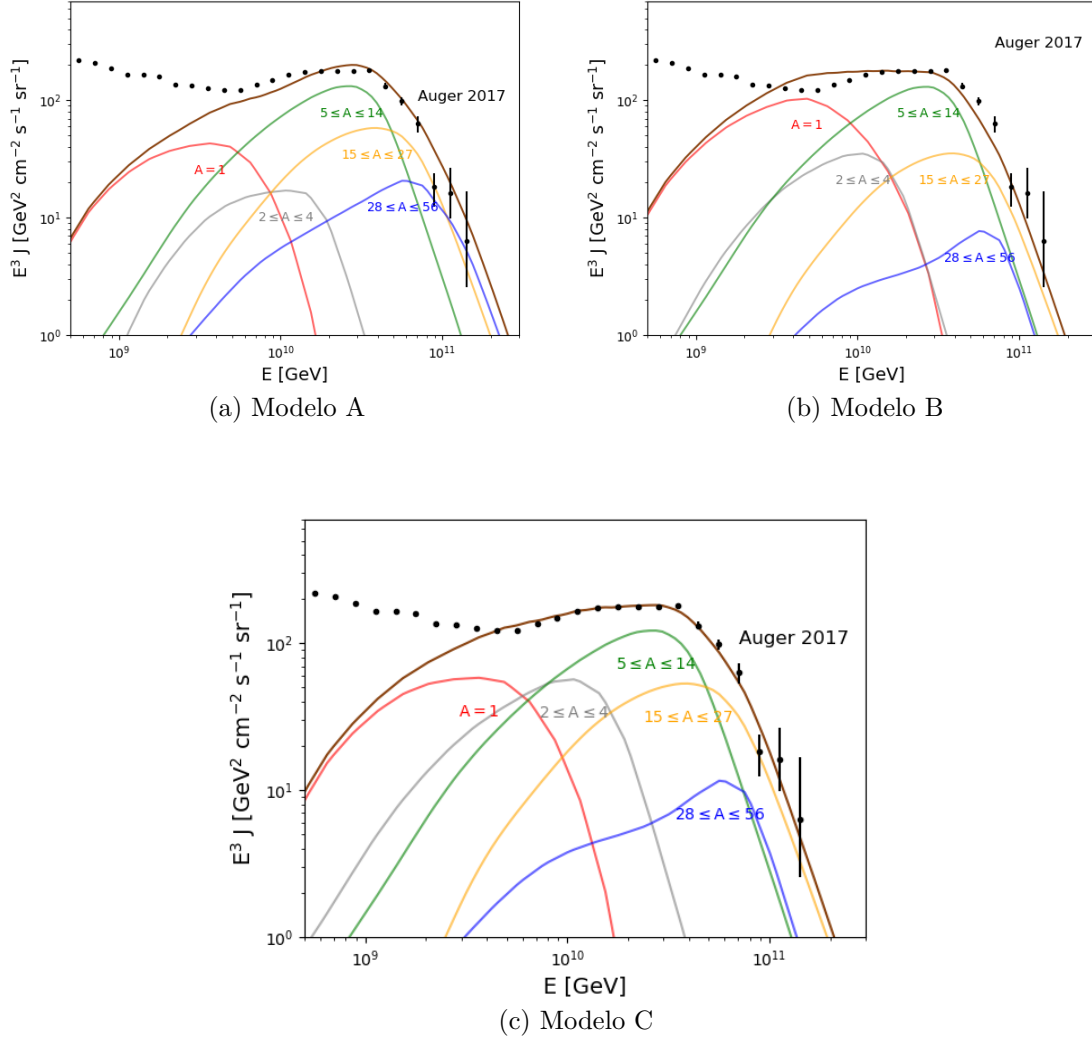


Figura 19: Comparação entre os espectros energéticos previstos pelos modelos A, B e C e os dados experimentais do Pierre Auger Observatory (pontos pretos) de 2017 [32]. Cada curva representa $E^3 J(E)$ em função da energia E , evidenciando como variações na composição química influenciam a forma do “tornozelo” e a inclinação de decaimento do fluxo até $\sim 10^{20}$ eV.

fotodesintegração e perdas adiabáticas. Cada um desses efeitos introduz supressões específicas em distintas faixas de energia, de modo a alterar tanto a inclinação quanto a amplitude do espectro final.

Na Figura 20 apresentamos inicialmente o caso em que não se considera a produção de pares ao longo da propagação. Observa-se que, sem essa perda, a curva $E^3 J(E)$ (linha marrom escura) permanece elevada e suave até energias superiores a 10^{11} GeV, não exibindo a diminuição característica esperada pela interação próton-fóton no fundo de micro-ondas cósmico. Como os prótons não perdem energia, o fluxo é maior nesta região do espectro. Os pontos pretos correspondem aos dados do Pierre Auger Observatory (2017) e mostram um declínio mais acentuado acima de $\sim 10^{10.5}$ eV, evidenciando a importância de incluir a produção de par para reproduzir corretamente a forma do “tornozelo” e a queda do fluxo em altas energias.

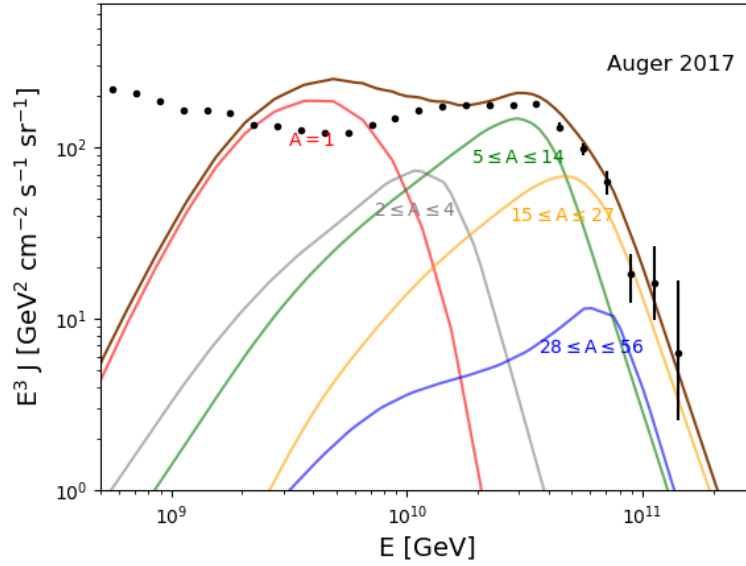


Figura 20: Espectro $E^3 J(E)$ para emissão isotrópica sem perdas por produção de par. A curva contínua marrom mostra o resultado teórico obtido sem incluir esse mecanismo, em contraste com os pontos experimentais do Pierre Auger Observatory (2017) [32].

Quando não se consideram as perdas adiabáticas, ou seja, a diluição de energia das partículas devido à expansão do Universo, o espectro resultante permanece excessivamente “duro” em baixas energias, gerando um fluxo elevado e quase plano até cerca de $10^{9.5}$ GeV, conforme ilustrado na Figura 21. A curva marrom contínua, obtida sem esse mecanismo, exibe um pico deslocado para energias inferiores e não apresenta o achatamento gradual observado experimentalmente entre 10^9 e $10^{10.5}$ GeV. Além disso, a falta de perdas adiabáticas faz com que a contribuição de núcleos leves ($A = 2-4$) e intermediários ($A = 5-14$) mantenha-se exageradamente alta, enquanto os dados do Auger indicam um declínio mais acentuado nessa região. Portanto, não considerar as perdas adiabáticas leva a uma discrepância significativa no formato do “tornozelo” e impede um adequado ajuste do modelo ao espectro observado.

Por fim, quando as perdas por fotodesintegração são ignoradas, o espectro final exibe um comportamento significativamente mais duro em energias elevadas, conforme ilustrado na Figura 22. Com a composição de fonte dominada por hélio ($f_{\text{He}} = 67.3$), nitrogênio ($f_{\text{N}} = 28.1$) e silício ($f_{\text{Si}} = 4.6$), observa-se que, sem a desintegração dos núcleos ao interagirem com fótons de EBL e CMB, a contribuição de componentes mais pesados (particularmente silício e nitrogênio)

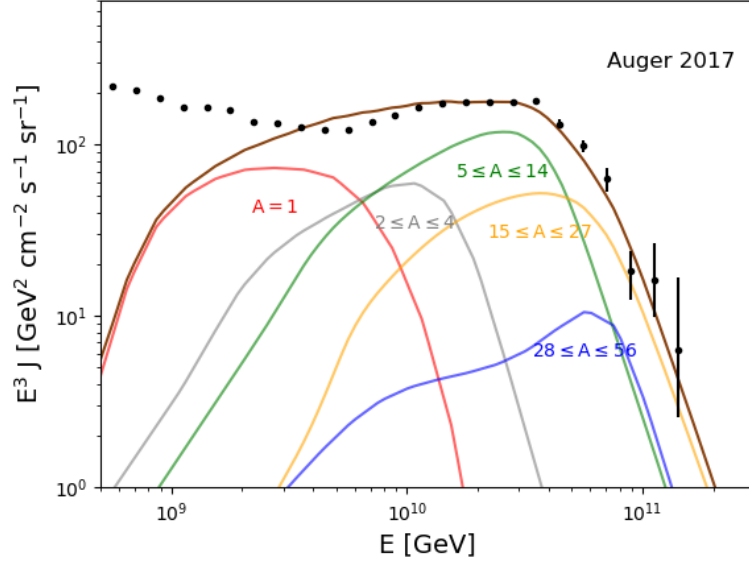


Figura 21: Espectro $E^3 J(E)$ para emissão isotrópica com perdas por produção de par e fotodesintegração incluídas, mas sem considerar perdas adiabáticas devido à expansão cósmica. As curvas coloridas representam contribuições por faixas de massa ($A = 1$ em vermelho, $2 \leq A \leq 4$ em cinza, $5 \leq A \leq 14$ em verde, $15 \leq A \leq 27$ em laranja e $28 \leq A \leq 56$ em azul), enquanto a linha marrom contínua mostra o espectro total. Os pontos pretos são os dados experimentais do Pierre Auger Observatory (2017). A ausência de perdas adiabáticas resulta em um “ankle” excessivamente duro em baixas energias e em um pico deslocado, evidenciando a importância desse mecanismo para reproduzir corretamente a forma do espectro ultrarrápido.

permanece pronunciada até $\sim 10^{11}$ GeV. Isso resulta em um pico deslocado para energias maiores e em uma queda menos abrupta do fluxo em comparação com os dados do Pierre Auger Observatory (2017) [32]. Em suma, desprezar a fotodesintegração faz com que os núcleos pesados cheguem ao observador com energia excessiva, impedindo que o modelo reproduza corretamente o “tornozelo” e a supressão esperada acima de $\sim 10^{19.5}$ eV.

Neste capítulo, concluímos que as simulações realizadas com o código *PriNce* revelam que a forma do espectro de UHECRs depende de maneira crítica da distância das fontes, da composição química injetada e dos mecanismos de atenuação extragaláctica. Ao variar o alcance das fontes até $z \approx 1$ (Figura 18), observamos que contribuições de altas distâncias deslocam o pico de $E^3 J(E)$ para energias menores e reduzem sua amplitude, efeito acentuado quando se adota o modelo de EBL de Domínguez em comparação ao de Gilmore. A comparação entre os três cenários de composição (Tabela 4, Figura 19) demonstra que misturas ricas em elementos intermediários (modelo C) reproduzem com maior fidelidade o “tornozelo” e a supressão acima de $10^{19.5}$ eV registradas pelo Pierre Auger (2017) [32]. Finalmente, a inclusão de todas as perdas de energia: produção de pares, fotodesintegração e adiabáticas, é essencial para modelar corretamente tanto o formato quanto a inclinação do espectro observado, evidenciando que a combinação desses processos física e cosmológica é indispensável para a interpretação robusta dos UHECRs.

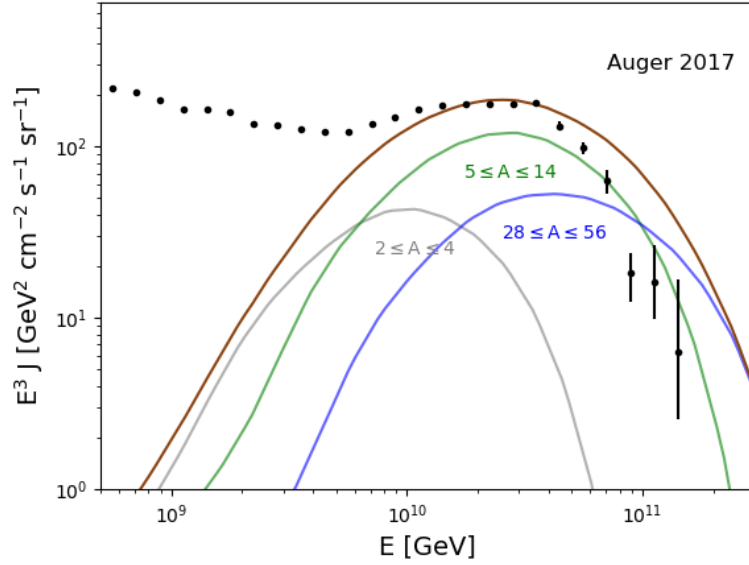


Figura 22: Espectro $E^3 J(E)$ resultante de emissão isotrópica com composição mista na fonte, sem incluir perdas por fotodesintegração. As curvas coloridas correspondem às contribuições de diferentes intervalos de massa atômica ($A = 2-4$ em cinza, $5 \leq A \leq 14$ em verde e $28 \leq A \leq 56$ em azul), enquanto a linha marrom contínua representa o espectro total. A ausência de fotodesintegração mantém um excesso de núcleos pesados em altas energias, resultando em um pico deslocado para energias maiores e em uma supressão menos acentuada acima de $\sim 10^{19.5}$ eV.

5 Conclusão

Este trabalho visou investigar os mecanismos que moldam o espectro de UHECRs desde sua emissão na fonte até a detecção em Terra, combinando análise de dados públicos do Observatório Pierre Auger com simulações numéricas de propagação extragaláctica. Nosso objetivo foi quantificar como a distância das fontes, a composição química inicial e os diferentes processos de perda de energia interagem para produzir o formato observado do espectro, incluindo o “tornozelo” e a supressão em altas energias.

Inicialmente, exploramos a qualidade e a distribuição dos eventos híbridos liberados pelo Auger até 2020, estabelecendo a base empírica para calibrar nosso código de propagação PriNCe [6]. Em seguida, investigamos o papel do campo magnético Galáctico na deflexão e difusão das partículas, aplicando o modelo Jansson & Farrar (JF12) para quantificar o efeito das componentes regular, estriada e turbulenta sobre as trajetórias dos UHECRs. A análise de $N = 59$ eventos híbridos do Pierre Auger revelou que a distribuição em três faixas de energia: 12 eventos ($\approx 20\%$) com $E < 15$ EeV, 35 ($\approx 60\%$) em $15-30$ EeV e 12 ($\approx 20\%$) acima de 30 EeV, está diretamente refletida nos ângulos de deflexão médios. Para prótons, obtivemos

$$\langle \theta \rangle_p = 22^\circ \pm 13^\circ,$$

com cerca de 75% dos desvios abaixo de 30° . Já para núcleos de ferro, a deflexão média elevou-se a

$$\langle \theta \rangle_{\text{Fe}} = 90^\circ \pm 35^\circ,$$

com a maioria dos eventos desviados entre 50° e 120° .

Na etapa de propagação extragaláctica, incorporamos de forma progressiva os principais

mecanismos de atenuação: produção de pares, fotodesintegração e perdas adiabáticas, em diferentes cenários de composição, variando desde injeção rica em prótons até misturas dominadas por hélio e nitrogênio. Também comparamos distintos modelos de EBL (Gilmore e Domínguez) para avaliar a sensibilidade do espectro final ao nível de radiação de fundo. Os resultados mostram que apenas a combinação adequada de composições intermediárias (CNO) e a inclusão de todos os processos de perda reproduz com fidelidade o “tornozelo” e a supressão em altas energias do espectro, ressaltando a importância de cada efeito físico e cosmológico na interpretação dos UHECRs. As simulações extragalácticas usando o modelo C de composição (predominância de CNO) reproduziram o “tornozelo” em $\sim 10^{18.7}$ eV e a supressão acima de $\sim 10^{19.5}$ eV com divergências relativas inferiores a 10% em toda a faixa.

O Observatório Pierre Auger desempenha um papel crucial no estudo das propriedades dos raios cósmicos de mais altas energias, fornecendo um dos maiores conjuntos de dados híbridos disponíveis, combinando detectores de partículas em superfície com telescópios de fluorescência. Graças à sua vasta área de coleta e à sensibilidade a várias componentes do chuva atmosférico, o Auger permite determinar com precisão a energia, a composição e a profundidade do máximo desenvolvimento do chuva (X_{max}) das partículas incidentes, abrindo janelas para testes físicos além do Modelo Padrão em regimes de energia inalcançáveis por aceleradores terrestres. Além disso, suas observações do espectro, da anisotropia e da composição enriquecem nosso entendimento sobre os mecanismos de aceleração em fontes astrofísicas e sobre os processos de interação envolvendo radiação de fundo, consolidando o Observatório como uma referência essencial para toda a comunidade de física de altas energias.

6 Referências

Referências

- [1] Luis A. Anchordoqui. Ultra-high-energy cosmic rays. *Phys. Rep.* , 801:1–93, April 2019.
- [2] Stefano Gabici, Carmelo Evoli, Daniele Gaggero, Paolo Lipari, Philipp Mertsch, Elena Orlando, Andrew Strong, and Andrea Vittino. The origin of Galactic cosmic rays: Challenges to the standard paradigm. *International Journal of Modern Physics D*, 28(15):1930022–339, January 2019.
- [3] The Pierre Auger Collaboration. The pierre auger cosmic ray observatory. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 798:172–213, 2015.
- [4] Pierre Auger Collaboration. The Pierre Auger Observatory open data. *European Physical Journal C*, 85(1):70, January 2025.
- [5] S. Argirò, S. L. C. Barroso, J. Gonzalez, L. Nellen, T. Paul, T. A. Porter, L. Prado, Jr., M. Roth, R. Ulrich, and D. Veberič. The offline software framework of the Pierre Auger Observatory. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 580:1485–1496, October 2007.
- [6] Jonas Heinze, Anatoli Fedynitch, Denise Boncioli, and Walter Winter. A New View on Auger Data and Cosmogenic Neutrinos in Light of Different Nuclear Disintegration and Air-shower Models. *ApJ* , 873(1):88, March 2019.
- [7] The Pierre Auger Collaboration. The Pierre Auger Observatory Upgrade - Preliminary Design Report. *arXiv e-prints*, page arXiv:1604.03637, April 2016.
- [8] T. Suomijärvi. Performance of the Pierre Auger Observatory Surface Detector. In *International Cosmic Ray Conference*, volume 4 of *International Cosmic Ray Conference*, pages 311–314, January 2008.
- [9] A. Etchegoyen, U. Fröhlich, A. Lucero, I. Sidelnik, and B. Wundheiler. The Pierre Auger Project and Enhancements. In Ricardo Alarcon, Phil Cole, Andres J. Kreiner, and Hugo F. Arellano, editors, *VIII Latin American Symposium on Nuclear Physics and Applications*, volume 1265 of *American Institute of Physics Conference Series*, pages 129–138. AIP, August 2010.
- [10] Pierre Auger Collaboration. Design, upgrade and characterization of the silicon photo-multiplier front-end for the amiga detector at the pierre auger observatory. *Journal of Instrumentation*, 16(01):P01026, jan 2021.
- [11] Rodrigo Sasse. Luminosidade de raios cósmicos de altas energias: análise multimensageira e limites superiores. Dissertação de mestrado, Universidade Federal da Integração Latino-Americana, Foz do Iguaçu, PR, Brasil, 2022.
- [12] Pierre Auger Collaboration. The fluorescence detector of the Pierre Auger Observatory. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 620(2-3):227–251, August 2010.

- [13] Miguel Mostafá and Pierre Auger Collaboration. Hybrid Activities of the Pierre Auger Observatory. *Nuclear Physics B Proceedings Supplements*, 165:50–58, March 2007.
- [14] Pierre Auger Collaboration. Reconstruction of events recorded with the surface detector of the Pierre Auger Observatory. *Journal of Instrumentation*, 15(10):P10021, October 2020.
- [15] The Pierre Auger Collaboration. Depth of maximum of air-shower profiles at the pierre auger observatory: Measurements at energies above $10^{17.8}$ ev. *Physical Review D*, 90(12):122005, 2014.
- [16] Luan B. Arbeletche and Vitor de Souza. On the parametrization of the distributions of depth of shower maximum of ultra-high energy extensive air showers. *Astroparticle Physics*, 116:102389, 2020.
- [17] Pierre Auger Collaboration. Arrival Directions of Cosmic Rays above 32 EeV from Phase One of the Pierre Auger Observatory. *ApJ*, 935(2):170, August 2022.
- [18] Pierre Auger Collaboration. Correlation of the highest-energy cosmic rays with the positions of nearby active galactic nuclei. *Astroparticle Physics*, 29(3):188–204, April 2008.
- [19] Azadeh Keivani, Glennys R. Farrar, and Michael Sutherland. Magnetic deflections of ultra-high energy cosmic rays from Centaurus A. *Astroparticle Physics*, 61:47–55, February 2015.
- [20] Antonella Castellina and Pierre Auger Collaboration. AugerPrime: the Pierre Auger Observatory Upgrade. In *European Physical Journal Web of Conferences*, volume 210 of *European Physical Journal Web of Conferences*, page 06002, October 2019.
- [21] Ronnie Jansson and Glennys R. Farrar. A New Model of the Galactic Magnetic Field. *ApJ*, 757(1):14, September 2012.
- [22] Larissa Cristina dos Santos. Estudo de deflexões de uhcr na presença do campo magnético galáctico jf2012. Dissertação de mestrado, Universidade Federal da Integração Latino-americana, Instituto latino americano de ciências da vida e da natureza, programa de pós-graduação em física aplicada, 2023.
- [23] Yan Bueno Bandeira and Luiz Fernando Mackedanz. Mecanismos de limitação da energia de raios cósmicos durante sua propagação. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, 41(4), 2019.
- [24] Rita de Cássia dos Anjos. *Propagação de raios cósmicos extragaláticos*. Tese de doutorado em física básica, Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.
- [25] H. Dole, G. Lagache, J. L. Puget, K. I. Caputi, N. Fernández-Conde, E. Le Floc’h, C. Papovich, P. G. Pérez-González, G. H. Rieke, and M. Blaylock. The cosmic infrared background resolved by Spitzer. Contributions of mid-infrared galaxies to the far-infrared background. *A&A*, 451(2):417–429, May 2006.
- [26] K. Kawara Y. Matsuoka, N. Ienaka and S. Oyabu. COSMIC OPTICAL BACKGROUND: THE VIEW FROM PIONEER. *The Astrophysical Journal*, jul 2011.

- [27] Edivaldo Moura Santos, José Maria Filardo Bassalo, Mauro S. D. Cattani, Sergio Duarte, and Valdir Guimarães. Experimental particle physics, tracking detectors and cosmic rays: A legacy of César Lattes. *Brazilian Journal of Physics*, 55:102, 2025.
- [28] Cássio Leite Vieira and Antonio A.P. Videira. O papel das emulsões nucleares na institucionalização da pesquisa em física experimental no Brasil. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, 33(2):2603–2607, jun 2011.
- [29] V. Crede A.V. Anisovich G. Anton R. Bantes Yu. Beloglazov R. Bogendörfer R. Castelijns A. Ehmanns J. Ernst I. Fabry H. Flemming A. Fösel M. Fuchs Ch. Funke R. Gothe A. Gridnev E. Gutz St. Höffgen I. Horn J. Höbl J. Junkersfeld H. Kalinowsky F. Klein E. Klempt H. Koch M. Konrad B. Kopf B. Krusche J. Langheinrich H. Löhner I. Lopatin J. Lotz H. Matthäy D. Menze J. Messchendorp V.A. Nikonov D. Novinski M. Ostrick A. Radkov A.V. Sarantsev S. Schadmand C. Schmidt H. Schmieden B. Schoch G. Suft V. Sumachev T. Szczepanek U. Thoma D. Walther Ch. Weinheimer H. van Pee, O. Bartholomy. Photoproduction of π^0 mesons off protons from the $\delta(1232)$ region to $e\gamma = 3$ GeV.
- [30] Jörg Paul Rachen. *Interaction Processes and Statistical Properties of the Propagation of Cosmic Rays in Photon Backgrounds*. PhD thesis, Max-Planck-Institute for Radioastronomy, Bonn, September 1996.
- [31] L. Morejon, A. Condorelli, J. Biteau, and K. H. Kampert. Propagation of Ultra High-Energy Cosmic Rays in light of the latest EBL constraints. In *38th International Cosmic Ray Conference*, page 283, September 2024.
- [32] Pierre Auger Collaboration. Combined fit of spectrum and composition data as measured by the Pierre Auger Observatory. *JCAP*, 2017(4):038, April 2017.



TRABALHOS DE CONCLUSÃO DE CURSO

TURMA DNHÁDRONS

**HIPÓTESE DO ESTADO ESTACIONÁRIO / STEADY-
STATE HYPOTHESIS**

Gabriel Moreno Ribeiro

Orientador: Prof. Dr. Juliano Alves Bonacin
Universidade Estadual de Campinas

2025

Escola de Talento do Instituto Principia

Gabriel Moreno Ribeiro

HIPÓTESE DO ESTADO ESTACIONÁRIO

Orientador: Prof. Juliano Alves Bonacin

Julho de 2025

Agradecimentos

A realização deste trabalho só foi possível graças ao apoio e à orientação de pessoas e instituições que desempenharam um papel fundamental ao longo dessa jornada.

Em primeiro lugar, expresso minha profunda gratidão à **Escola de Talentos do Instituto Principia**, fundada pelo professor **Marcello Guzzo**, por me proporcionar um ambiente de aprendizado estimulante e repleto de oportunidades. A estrutura oferecida e o incentivo à pesquisa foram essenciais para o desenvolvimento deste estudo, permitindo-me expandir meu conhecimento e aprimorar minha trajetória acadêmica.

Agradeço imensamente aos meus professores orientadores, **Juliano Bonacin** e **Benilton Carvalho**, por sua paciência, dedicação e incentivo constante. Sua orientação criteriosa e seu vasto conhecimento foram indispensáveis para a construção deste trabalho, ajudando-me a desenvolver uma compreensão mais profunda sobre a cinética química e a aprimorar minha abordagem científica.

Também sou grato aos meus amigos da **Escola de Talentos do Instituto Principia**, que contribuíram com ideias valiosas e insights durante a concepção e o desenvolvimento deste projeto. Suas sugestões e discussões foram fundamentais para aprimorar minha visão e enriquecer este trabalho.

Estendo meus sinceros agradecimentos aos meus professores do 1º e 2º ano da Escola de Talentos: **Rickson Mesquita**, **André Paschoal**, **Ricardo Matheus** e **Leonardo**, que foram essenciais para minha formação acadêmica ao longo desse percurso. Em especial, agradeço ao professor **Rickson Mesquita**, que me auxiliou imensamente com sua dedicação e conhecimento. Mesmo após sua ida para a Inglaterra, continuamos em contato, e seu apoio contínuo foi de grande valor durante essa jornada.

Agradeço especialmente ao **coordenador Wellington Barbosa**, cuja atenção, compreensão e apoio constante me ajudaram a superar obstáculos e a lidar com os desafios cotidianos com mais segurança e tranquilidade.

Sou igualmente grato aos meus amigos de fora da Escola de Talentos, que, dia após dia, me ajudaram a manter a calma e o equilíbrio emocional diante das dificuldades enfrentadas. Suas presenças foram fundamentais para eu manter a motivação e a resiliência.

Por fim, mas com igual importância, agradeço à minha família, que sempre esteve ao meu lado em cada desafio e conquista. Meu sincero reconhecimento vai especialmente para meus pais, **Felipe Farias Ribeiro** e **Silvana dos Santos Moreno Ribeiro**, e meus irmãos, **Rafael Moreno Ribeiro** e **Felipe Farias Ribeiro Filho**, que, com seu apoio incondicional, foram uma fonte constante de motivação e inspiração ao longo desse processo.

A todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho, meu mais sincero **obrigado**.

Resumo

A cinética química é uma área fundamental da química, responsável por estudar a velocidade das reações e os mecanismos que governam os processos químicos. Compreender como as reações ocorrem e quais fatores influenciam sua rapidez é essencial para diversas aplicações científicas e industriais, como no desenvolvimento de catalisadores, na formulação de medicamentos e na otimização de processos químicos. No contexto desse estudo, a hipótese do estado estacionário se destaca como uma das ferramentas mais utilizadas para simplificar o tratamento matemático de reações químicas complexas. Essa hipótese assume que a concentração dos intermediários reacionais permanece aproximadamente constante ao longo do tempo, permitindo a obtenção de expressões mais simples para a velocidade da reação.

Este trabalho apresenta uma análise aprofundada da validade dessa aproximação em diferentes cenários, considerando suas aplicações, vantagens e limitações. São discutidas as condições necessárias para que a hipótese seja aplicável, bem como os possíveis erros decorrentes de sua utilização inadequada. Além da abordagem teórica, inclui-se uma revisão de estudos experimentais que evidenciam tanto a eficácia quanto as restrições dessa metodologia.

A relevância desse estudo reside no fato de que a escolha do modelo cinético adequado é crucial para a correta interpretação dos mecanismos reacionais. Ignorar as limitações da hipótese do estado estacionário pode levar a conclusões equivocadas sobre a dinâmica das reações químicas. Portanto, este trabalho reforça a necessidade de uma análise criteriosa na modelagem de reações, além de sugerir abordagens complementares que podem ser utilizadas para melhorar a precisão da descrição cinética em sistemas mais complexos.

Palavras-chave: cinética química; hipótese do estado estacionário; mecanismos reacionais; modelagem matemática; reações químicas.

Sumário

1	Introdução	4
2	Cinética Química (Revisão Bibliográfica)	5
2.1	Tópico 1 (Velocidades reacionais)	5
2.1.1	Velocidade média de uma espécie	6
2.1.2	Velocidade instantânea de uma espécie	7
2.1.3	Velocidade e estequiometria	9
2.1.4	Velocidade da Reação	9
2.1.5	Análise Dimensional	10
2.2	Tópico 2 (Leis de velocidade)	10
2.3	Tópico 3 (Equações integradas da lei de velocidade)	13
2.4	Tópico 4 (Métodos para a determinação da lei de velocidade)	18
2.4.1	Método das Velocidades Iniciais	18
2.4.2	Método gráfico das equações integradas	19
2.5	Tópico 5 (Dependência de k com a temperatura)	25
2.6	Tópico 6 (Teorias cinéticas)	30
2.6.1	Teoria das Colisões	30
2.6.2	Teoria do estado de transição	31
2.7	Tópico 7 (Mecanismos reacionais)	35
2.7.1	Terminologia	35
2.7.2	Exemplos Interessantes	36
2.7.3	Observações	36
3	Hipótese do Estado Estacionário	43
3.1	Histórico e Contexto	43
3.2	Definição Formal	45
3.3	Exemplos	45
3.3.1	Exemplo 19:	45
3.3.2	Exemplo 20:	46
3.4	Aplicações	48
3.4.1	Equação de Michaelis-Menten	48
3.4.2	Produção de Amônia (Processo Haber-Bosch)	51
3.4.3	Decomposição do ozônio na estratosfera	54
3.4.4	Produção do SO ₃	55
3.5	Validade e Limitações	56
4	Conclusão	56

1 Introdução

A cinética química é o ramo da química responsável pelo estudo da velocidade das reações químicas e dos mecanismos pelos quais os reagentes se transformam em produtos. Essa área, diferente da termodinâmica, permite compreender não apenas “se” uma reação ocorre, mas “como” e “quão rápido” ela acontece, possibilitando o controle de processos industriais, o entendimento de fenômenos naturais e o avanço em pesquisas nas áreas de saúde, meio ambiente e tecnologia.

Este trabalho se fundamenta em diversos autores clássicos e modernos da físico-química e cinética química. A base conceitual da hipótese do estado estacionário foi amplamente discutida por (LAIDLER, 1987), sendo ainda explorada nos mecanismos catalíticos em (ESPENSON, 1995). Para o entendimento dos fundamentos de cinética em soluções e gases, recomenda-se a leitura de (ATKINS; PAULA; KEELER, 2022), (ENGEL; REID, 2013), (LEVINE, 2010) e (CHANG; GOLDSBY, 2011), todos oferecendo abordagens didáticas e teóricas robustas. A obra de (HUGEN; WATSON; RAGATZ, 1967) oferece uma perspectiva prática sobre cinética em engenharia química, enquanto (MARON; LANDO, 2002) e (MCQUARRIE; SIMON, 2017) aprofundam a modelagem matemática e molecular. Outros textos importantes incluem (TROUTON, 2021) e (JENKINS; WILDGOOSE, 1992), que discutem a relação entre termodinâmica e cinética. Para a base estatística e energética das reações, vale consultar (HILL, 1986), especialmente no contexto de energia livre de ativação. A obra clássica de (FROST; PEARSON, 1977) ainda se destaca por discutir diversos exemplos da hipótese do estado estacionário com clareza. Finalmente, a publicação de (HAMMOND, 1955) introduz o conceito de estado de transição de forma pioneira, sendo essencial para entender os fundamentos energéticos das reações.

O primeiro cientista a investigar sistematicamente esse campo foi o alemão Ludwig Ferdinand Wilhelmy, em 1850. Em sua pesquisa pioneira, ele analisou a hidrólise ácida da sacarose — a quebra do açúcar comum (de mesa) em glicose e frutose na presença de ácido. Para acompanhar a reação, Wilhelmy utilizou um polarímetro, instrumento que mede a rotação da luz polarizada causada por substâncias óticamente ativas. Como a sacarose e seus produtos finais possuem diferentes rotações ópticas, ele conseguiu medir com precisão a taxa de reação ao longo do tempo. A partir desses dados, propôs uma equação diferencial que descrevia a velocidade da reação como proporcional à concentração do reagente — uma das primeiras formulações matemáticas de uma lei de velocidade. Seu trabalho, embora subestimado à época, inaugurou a abordagem quantitativa que viria a ser central na cinética química moderna.

Com o avanço das pesquisas, percebeu-se que muitas reações químicas ocorrem por meio de várias etapas sucessivas, chamadas de etapas elementares. Essas etapas frequentemente envolvem a formação de espécies intermediárias altamente reativas e instáveis, chamadas de intermediários reacionais, cuja concentração ao

longo do tempo pode ser difícil de medir ou prever diretamente.

Nesse contexto, destaca-se o princípio do regime estacionário (do inglês *steady-state approximation*), introduzido no início do século XX por Bodenstein. Esse princípio propõe que a concentração dos intermediários reacionais permanece aproximadamente constante durante a maior parte da reação — ou seja, a taxa de formação desses intermediários é quase igual à sua taxa de consumo. Essa aproximação, embora simplificadora, permite deduzir leis de velocidade para mecanismos complexos e tem sido amplamente empregada na modelagem de:

- reações catalíticas, nas quais catalisadores (substâncias que aceleram a reação sem serem consumidas) atuam por meio da formação de intermediários temporários;
- processos bioquímicos, como o mecanismo de Michaelis-Menten, que descreve a ação de enzimas no metabolismo celular;
- fenômenos ambientais, como a decomposição do ozônio na estratosfera, essencial para o entendimento do equilíbrio atmosférico;
- sistemas industriais, como o processo de Haber-Bosch, fundamental na produção de amônia para fertilizantes.

O presente trabalho tem como objetivo explorar a origem, os fundamentos teóricos, as aplicações e as limitações do princípio do regime estacionário no contexto da cinética química. Para isso, serão discutidos desde os aspectos históricos que motivaram seu desenvolvimento até suas aplicações práticas em sistemas reais. Além disso, serão abordadas situações em que a aproximação do estado estacionário pode falhar ou gerar resultados imprecisos, destacando alternativas teóricas e computacionais que vêm sendo propostas como complementos ou substitutos.

A relevância deste estudo se justifica pela presença constante da cinética química em áreas estratégicas como engenharia de processos, farmacologia, bioquímica, ciências ambientais e nanotecnologia. A capacidade de modelar e prever o comportamento dinâmico das reações é essencial para otimizar processos industriais, desenvolver medicamentos eficazes, compreender reações biológicas e enfrentar desafios ambientais globais. Assim, ao aprofundar-se na análise do regime estacionário, este trabalho pretende contribuir para uma compreensão mais sólida e acessível da cinética química, com potencial impacto acadêmico e aplicado.

2 Cinética Química (Revisão Bibliográfica)

2.1 Tópico 1 (Velocidades reacionais)

Neste capítulo, será explorado como a variação da concentração das espécies ao longo do tempo pode ser utilizada para determinar a velocidade de uma reação

química. Serão apresentados exemplos envolvendo a relação entre velocidade e estequiometria, bem como a definição formal da velocidade reacional com base nos coeficientes da equação química balanceada.

2.1.1 Velocidade média de uma espécie

Considere a variação de X (uma espécie qualquer) em função do tempo, e observe o seguinte gráfico da Figura 1.

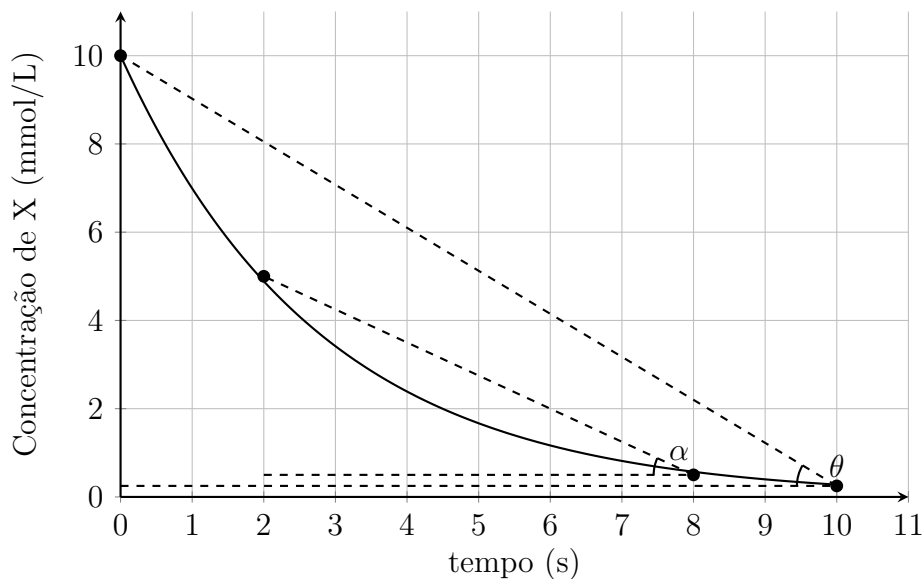


Figura 1: Gráfico da concentração dos reagentes de uma reação genérica em mmol/L em função do tempo em segundos, onde X é uma espécie qualquer

$$-\tan \theta = \bar{v}_{0 \rightarrow 10} = \frac{[X]_{10} - [X]_0}{10 - 0} = \frac{0,25 - 10}{10} = -0,975 \frac{\text{mmol}}{\text{L.s}} \quad (1)$$

$$-\tan \alpha = \bar{v}_{2 \rightarrow 8} = \frac{[X]_8 - [X]_2}{8 - 2} = \frac{0,5 - 5}{6} = -0,75 \frac{\text{mmol}}{\text{L.s}} \quad (2)$$

Perceba que: Como $|\tan \theta| > |\tan \alpha| \rightarrow |\bar{v}_{0 \rightarrow 10}| > |\bar{v}_{2 \rightarrow 8}|$

Obs 1: Foram utilizados os valores negativos das tangentes, pois, os ângulos a serem realmente utilizados, são os complementares àqueles marcados no gráfico

Obs 2: Quando analisamos a variação da concentração de uma espécie química ao longo do tempo, os sinais associados a essa variação possuem significados específicos.

Valores positivos para a variação de concentração ($\frac{\Delta[X]}{\Delta t}$) indicam que a concentração da espécie está aumentando com o tempo. Isso geralmente ocorre quando a espécie está sendo formada durante a reação, como no caso de um produto.

Por outro lado, valores negativos para a variação de concentração ($\frac{\Delta[X]}{\Delta t} < 0$) indicam que a concentração da espécie está diminuindo ao longo do tempo. Isso significa que a espécie está sendo consumida, o que é comum para reagentes.

No caso do gráfico apresentado, observa-se uma diminuição da concentração da espécie X com o tempo, o que indica que X está sendo consumido na reação, ou seja, atua como reagente.

Em termos de taxa de reação, define-se a taxa de desaparecimento de uma espécie como:

$$\text{Taxa} = -\frac{\Delta[X]}{\Delta t} \quad (3)$$

O sinal negativo é utilizado para que a taxa resulte em um valor positivo, já que, durante o consumo de um reagente, a variação $\Delta[X]$ é negativa.

2.1.2 Velocidade instantânea de uma espécie

Considere a variação de X (espécie qualquer) em função do tempo, e observe o seguinte gráfico da Figura 2.

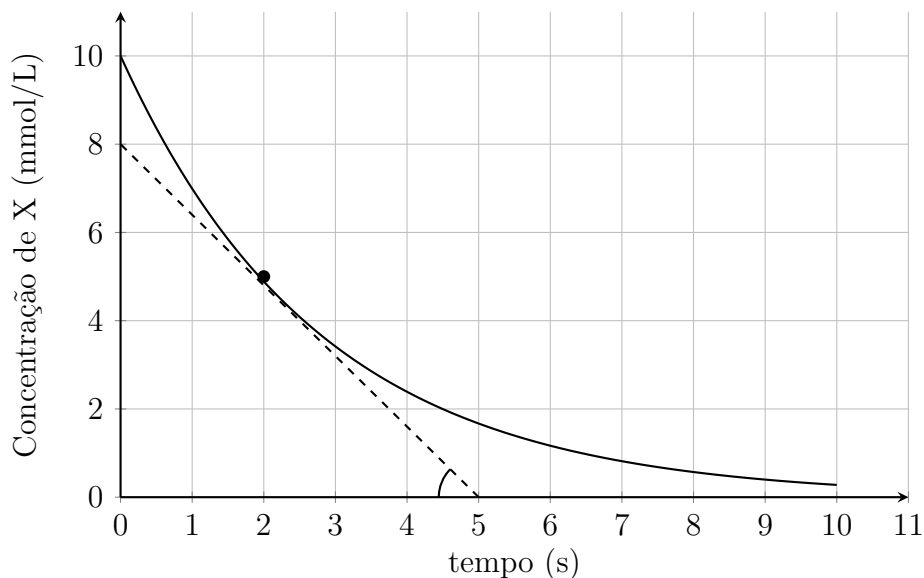


Figura 2: Gráfico da concentração dos reagentes de uma reação genérica em mmol/L em função do tempo em segundos

Cálculo da velocidade instantânea em $t=5s$:

$$\tan \beta = -\frac{d[X]}{dt} = \frac{-8}{5} = -1,6 \frac{\text{mmol}}{\text{L.s}} \quad (4)$$

Obs 3: Outros gráficos possíveis:

Considere a variação da massa dos reagentes (espécie qualquer) em função do tempo, e observe o seguinte gráfico da Figura 3.

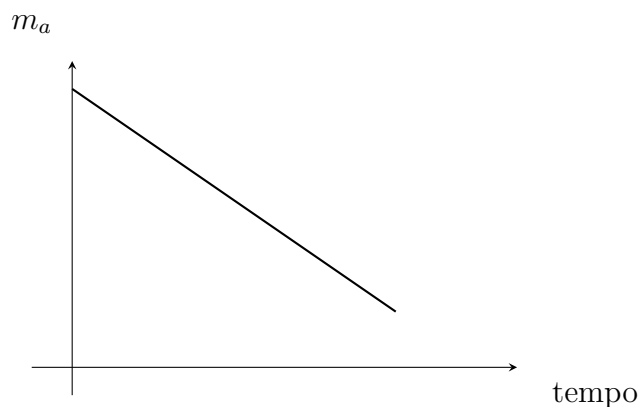


Figura 3: Gráfico da massa dos reagentes de uma reação de ordem 0 em função do tempo

Na figura 3, percebe-se que ele é de uma reação com ordem 0, pois, a velocidade vai ser uma constante: $v=-k$

Ou seja, mesmo adicionando uma quantidade infinita de reagente, a velocidade da reação não vai aumentar, porém, isso será explicado posteriormente.

Agora considere a variação da massa dos reagentes (espécie qualquer) em função do tempo, e observe o seguinte gráfico da Figura 4.

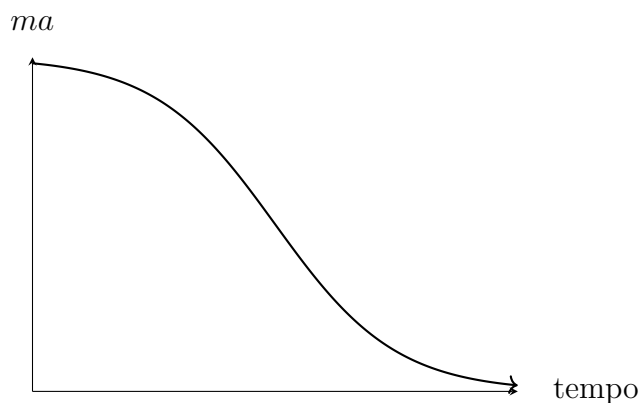


Figura 4: Gráfico da massa dos reagentes de uma reação autocatalítica em função do tempo

A figura 4 representa uma reação autocatalítica/autocatálise, em que o próprio produto atua como catalisador. No início, a velocidade da reação é baixa, pois há pouca quantidade de produto disponível. À medida que os produtos se acumulam, a reação acelera, já que eles catalisam o processo. No entanto, ao final, a velocidade diminui novamente devido à redução da concentração dos reagentes. Esse comportamento gera uma curva com aceleração no meio e desaceleração nos extremos. Logo, essa reação apresenta a seguinte equação de velocidade:

$$V_r = k[R]^r[P]^p \quad (5)$$

Onde $[R]$ e $[P]$ são as concentrações dos reagentes e produtos respectivamente, normalmente em $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$

2.1.3 Velocidade e estequiometria

Antes de iniciar o cálculo da velocidade de reação, é importante entender como a variação na concentração de uma espécie química se relaciona com a variação das outras espécies, de acordo com a estequiometria da reação. O exemplo a seguir ilustra como utilizar os coeficientes estequiométricos para determinar as velocidades de diferentes componentes da reação.

Exemplo 1:



$$\text{Dado: } v_{\text{decomposição}(\text{H}_2\text{O}_2)} = -10 \text{ mol/min} \quad (7)$$

$$\Rightarrow v_{\text{formação}(\text{O}_2)} = +5 \text{ mol/min} \quad (8)$$

$$\Rightarrow v_{\text{formação}(\text{H}_2\text{O})} = +10 \text{ mol/min} \quad (9)$$

2.1.4 Velocidade da Reação

Agora que entendemos como a velocidade de uma espécie está relacionada com as demais através da estequiometria, vamos introduzir o conceito de velocidade da reação, que leva em conta os coeficientes estequiométricos de forma generalizada.

Exemplo 2:



$$v_{\text{reação}} = \frac{1}{2} \cdot \left(-\frac{d[O_3]}{dt} \right) = \frac{1}{3} \cdot \left(\frac{d[O_2]}{dt} \right) \quad (11)$$

$$\text{Dado: } v_{\text{decomposição}_{(O_3)}} = -20 \text{ mol/min} \quad (12)$$

$$\Rightarrow v_{\text{decomposição}_{(O_2)}} = +30 \text{ mol/min} \quad (13)$$

Logo, a expressão geral para a velocidade de uma reação, considerando uma equação genérica:



Pode ser escrita como:

$$v_{\text{reação}} = -\frac{1}{a} \cdot \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \cdot \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \cdot \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \cdot \frac{d[D]}{dt} \quad (15)$$

2.1.5 Análise Dimensional

Nesta seção, vamos analisar as diferentes unidades de velocidade de reação utilizadas em cada tipo de sistema, destacando como a análise dimensional varia conforme o estado físico e o contexto da reação.

- Reação homogênea em solução: $\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$
- Reações gasosas: $\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ou $(\text{atm}.\text{s}^{-1})$
- Reações atmosféricas: $(\text{moléculas.cm}^{-3}.\text{s}^{-1})$
- Reações heterogêneas (em superfícies): $(\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1})$

2.2 Tópico 2 (Leis de velocidade)

Neste capítulo, será abordado o processo de determinação da lei de velocidade de uma reação química a partir de dados experimentais, com ênfase na relação entre as concentrações dos reagentes e a velocidade da reação, além da obtenção da expressão matemática que descreve esse comportamento.

$\Rightarrow$ Lei de velocidade é a equação matemática que relaciona a velocidade da reação com as concentrações das espécies envolvidas (reagentes, produtos e catalisadores).

$\Rightarrow$ Espécies intermediárias não devem constar na lei de velocidade de acordo com a IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada), pois, nós não controlamos a quantidade dela que aparece na

reação, diferentemente do catalisador, que pode ser adicionado na lei de velocidade.

Observe:



$$v = k[A]^\alpha[B]^\beta[C]^\gamma[D]^\delta[H^+]^\omega \quad (17)$$

- k : constante de velocidade
- α : ordem em relação ao A
- β : ordem em relação ao B
- γ : ordem em relação ao C
- δ : ordem em relação ao D
- ω : ordem em relação ao catalisador H^+

Obs 4: As ordens da reação na lei de velocidade não são, necessariamente, iguais aos coeficientes estequiométricos da equação química balanceada, a menos que a reação química seja elementar. Porém, se a reação não for elementar, as ordens serão os coeficientes da etapa mais lenta da reação; porém, isso será explicado posteriormente. Isso ocorre porque a lei de velocidade é determinada experimentalmente e pode refletir um mecanismo de reação com várias etapas.

Mesmo que as ordens coincidam com os coeficientes estequiométricos, isso não significa que a reação seja elementar, embora aumente essa possibilidade. Para confirmar que uma reação é elementar, é necessário conhecer o seu mecanismo detalhado ou contar com evidências experimentais.

$\Rightarrow$ As ordens assumem os valores 0, 1 ou 2 na maioria das vezes. Contudo, também podem ser negativas ou fracionárias.

Como um exemplo, nas reações de ordem zero, a velocidade da reação não depende da concentração dos reagentes. Isso pode parecer estranho à primeira vista, mas faz sentido quando pensamos no seguinte exemplo:

Imagine uma sala com 100 cadeiras e várias pessoas entrando para se sentar. A “reação química” aqui é o ato de sentar ou levantar da cadeira. No começo, quando há poucas pessoas na sala, mais gente entrando aumenta a chance de ocupar cadeiras vazias — ou seja, a “velocidade” da reação depende da quantidade de pessoas.

Mas agora imagine que a sala ficou lotada de pessoas, digamos 1000. Todas as cadeiras estão ocupadas. Não importa mais quantas pessoas a mais entrem: ninguém mais consegue sentar até que alguém se levante. A partir desse ponto,

a reação (sentar/levantar) depende apenas da disponibilidade das cadeiras, e não da quantidade de pessoas.

Essa saturação é o que acontece em reações de ordem zero, como em processos catalisados por superfícies ou enzimas: quando todos os sítios ativos (Cadeiras) estão ocupados, adicionar mais reagente (Pessoas) não acelera a reação (Sentar/Levantar).

⇒ **As ordens reacionais podem ser complexas.** Será discutido, a seguir, como as ordens reacionais podem apresentar valores fracionários ou até mesmo não inteiros, evidenciando a complexidade que pode existir nas leis de velocidade de determinadas reações.

Exemplo 3:

Essa lei de velocidade vem de uma reação que ocorre em várias etapas e envolve a formação de intermediários. Esse tipo de mecanismo será estudado com mais detalhes no Tópico 3. Porém, por enquanto, apenas considere a seguinte lei de velocidade:

$$v = \frac{k_1[A][B]}{k_2 + [A]} \quad (18)$$

Observe os limites matemáticos:

- Se $k_2 \gg [A]$, então:

$$v \approx \frac{k_1[A][B]}{k_2} = k_3[A][B] \quad (19)$$

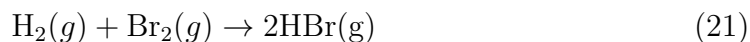
(ordem pseudo-1 em A e 1 em B, global pseudo-2)

- Se $k_2 \ll [A]$, então:

$$v \approx \frac{k_1[A][B]}{[A]} = k_1[B] \quad (20)$$

(ordem 1 em B, ordem 0 em A, global 1)

Exemplo 4:



$$v = \frac{k[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{3/2}}{[\text{Br}_2] + k'[\text{HBr}]} \quad (22)$$

⇒ **Análise dimensional das constantes de velocidade:** Agora, vamos analisar como a unidade da constante de velocidade varia de acordo com a ordem da reação, mostrando a relação entre a forma da lei de velocidade e as dimensões de k .

Exemplo 5: $v = k \cdot [A]^\alpha \cdot [B]^\beta$

$$\text{dimensão de } k = \frac{\text{mol}}{L \cdot s} \cdot \left(\frac{L}{\text{mol}} \right)^{\alpha+\beta} = \left(\frac{\text{mol}}{L} \right)^{1-(\alpha+\beta)} \cdot s^{-1} \quad (23)$$

Exemplo 6: $v = k \cdot P_A^\alpha \cdot P_B^\beta$

$$\text{dimensão de } k = \text{atm}^{1-(\alpha+\beta)} \cdot s^{-1} \quad (24)$$

Exemplo 7: $v = \frac{k[H_2][Br_2]^{3/2}}{[Br_2] + k'[HBr]}$ ⇒ k' é adimensional

k' é adimensional, pois só se pode somar coisas com a mesma dimensão no denominador

$$v = \frac{\text{mol}}{L \cdot s} \Rightarrow \text{dimensão de } k = \frac{\left(\frac{\text{mol}}{L \cdot s} \right) \cdot \left(\frac{\text{mol}}{L} \right)}{\left(\frac{\text{mol}}{L} \right)^{3/2}} \quad (25)$$

$$\text{dimensão de } k = \left(\frac{\text{mol}}{L} \right)^{-1/2} \cdot s^{-1} \quad (26)$$

2.3 Tópico 3 (Equações integradas da lei de velocidade)

Esse tópico trata da obtenção das equações integradas das leis de velocidade, a partir das quais se torna possível descrever como a concentração dos reagentes varia com o tempo em diferentes ordens de reação.

⇒ **Objetivo:** Encontrar as equações horárias para cada lei de velocidade e depois manipulá-las de acordo com o que a questão desejar.

⇒ **Método:** Integração das leis de velocidade.

⇒ **Observação:** Quando ocorrer mais de uma espécie na lei de velocidade (equação diferencial), deve-se aplicar um método de redução para apenas uma espécie.

⇒ **Equações Integradas da Cinética**

- Ordem Zero

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A]^0 = -k \quad (27)$$

$$\int d[A] = -k \int dt \quad (28)$$

$$[A] = [A]_0 - kt \quad (29)$$

- Primeira Ordem

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A] \quad (30)$$

$$\int \frac{d[A]}{[A]} = -k \int dt \quad (31)$$

$$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt \quad (32)$$

$$\ln \left(\frac{[A]}{[A]_0} \right) = -kt \quad \Rightarrow \quad \frac{[A]}{[A]_0} = e^{-kt} \quad (33)$$

- Segunda Ordem

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A]^2 \quad (34)$$

$$\int \frac{d[A]}{[A]^2} = -k \int dt \quad (35)$$

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt \quad (36)$$

- Ordem α

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A]^\alpha \quad (37)$$

$$\int [A]^{-\alpha} d[A] = -k \int dt \quad (38)$$

$$[A]^{1-\alpha} = [A]_0^{1-\alpha} + (1-\alpha)kt \quad (\alpha \neq 1) \quad (39)$$

Obs 5: As equações integradas só valem para reações irreversíveis nas quais foi possível escrever a lei de velocidade em função de apenas 1 reagente. Veja alguns exemplos do que acontece quando a lei da velocidade não obedece o proposto:

Exemplo 8: $1A + 1B \rightarrow \text{Produtos}$, com $v = k[A][B]$

- Se $[A]_0 \neq [B]_0$:

$$\text{Eq. diferencial: } \frac{d[A]}{dt} = -k[A][B] \quad (40)$$

$$\text{Eq. integrada: } \frac{1}{[B]_0 - [A]_0} \ln \left(\frac{[B][A]_0}{[A][B]_0} \right) = kt \quad (41)$$

- Se $[A]_0 \ll [B]_0$ (isolamento de A):

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[B]_0[A] \quad (42)$$

Integrando:

$$\ln[A] = \ln[A]_0 - k[B]_0 t \quad (43)$$

- Se $[A]_0 = [B]_0$:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A]^2 \quad (44)$$

Integrando:

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt \quad (45)$$

Veja que obedece a equação da segunda ordem

Exemplo 9: $1A \xrightleftharpoons[k_{\text{volta}}]{k_{\text{ida}}} 1B$

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_{\text{ida}}[A] + k_{\text{volta}}[B] \quad (46)$$

Sabendo que $[A](t) + [B](t) = C = [A]_0 + [B]_0$, temos: $[B](t) = C - [A](t)$

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_i[A] + k_v(C - [A]) = -(k_i + k_v)[A] + k_v C \quad (47)$$

$$\frac{d[A]}{dt} + (k_i + k_v)[A] = k_v C \quad (48)$$

Essa é uma equação diferencial linear de primeira ordem. Aplicando o fator integrante:

$$\mu(t) = e^{\int (k_i+k_v)dt} = e^{(k_i+k_v)t} \quad (49)$$

Multiplicando a equação por $\mu(t)$:

$$e^{(k_i+k_v)t} \frac{d[A]}{dt} + (k_i + k_v)e^{(k_i+k_v)t}[A] = k_v C e^{(k_i+k_v)t} \quad (50)$$

A equação da esquerda é a derivada do produto:

$$\frac{d}{dt} (e^{(k_i+k_v)t}[A]) = k_v C e^{(k_i+k_v)t} \quad (51)$$

Integrando ambos os lados:

$$\int \frac{d}{dt} (e^{(k_i+k_v)t}[A]) dt = \int k_v C e^{(k_i+k_v)t} dt \quad (52)$$

$$e^{(k_i+k_v)t}[A] = \frac{k_v C}{k_i + k_v} e^{(k_i+k_v)t} + C_1 \quad (53)$$

$$[A](t) = \frac{k_v C}{k_i + k_v} + C_1 e^{-(k_i+k_v)t} \quad (54)$$

Usando a condição inicial $= [A]_0$:

$$[A]_0 = \frac{k_v C}{k_i + k_v} + C_1 \Rightarrow C_1 = [A]_0 - \frac{k_v C}{k_i + k_v} \quad (55)$$

Portanto, a solução final é:

$$[A] = \frac{k_v([A]_0 + [B]_0) + (k_i[A]_0 - k_v[B]_0)e^{-(k_i+k_v)t}}{k_i + k_v} \quad (56)$$

$\Rightarrow$ **Tempo de Meia-Vida** ($t_{1/2}$): Tempo necessário para que a quantidade do reagente caia pela metade a partir de um determinado ponto de análise.

- Ordem Zero

$$[A] = [A]_0 - kt \Rightarrow \frac{[A]_0}{2} = [A]_0 - kt_{1/2} \quad (57)$$

$$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k} \quad (58)$$

- Primeira Ordem

$$\ln \left(\frac{[A]_0}{[A]_{1/2}} \right) = kt_{1/2} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (59)$$

- Segunda Ordem

$$\frac{1}{[A]_{1/2}} = \frac{1}{[A]_0} + kt_{1/2} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0} \quad (60)$$

- Ordem $\alpha \neq 1$

$$[A]^{1-\alpha} = [A]_0^{1-\alpha} + (1-\alpha)kt \quad (61)$$

Aplicando $[A] = \frac{[A]_0}{2}$:

$$\left(\frac{[A]_0}{2}\right)^{1-\alpha} = [A]_0^{1-\alpha} + (1-\alpha)kt_{1/2} \quad (62)$$

$$t_{1/2} = \frac{[A]_0^{1-\alpha}}{k} \cdot \frac{2^{\alpha-1} - 1}{1-\alpha} \quad (63)$$

$\Rightarrow$ **Tempo de $\frac{1}{n}$ -vida** Tempo necessário para que a quantidade de reagente caia para $\frac{1}{n}$ da quantidade inicial.

- Ordem Zero

$$\frac{[A_0]}{n} = [A_0] - k \cdot t_{1/n} \Rightarrow t_{1/n} = \frac{[A_0](n-1)}{n \cdot k} \quad (64)$$

- Primeira Ordem

$$\ln\left(\frac{1}{n}\right) = -kt_{1/n} \Rightarrow t_{1/n} = \frac{\ln(n)}{k} \quad (65)$$

- Segunda Ordem

$$\frac{1}{\frac{[A]_0}{n}} = \frac{1}{[A]_0} + kt_{1/n} \Rightarrow t_{1/n} = \frac{(n-1)}{k \cdot [A]_0} \quad (66)$$

- Ordem $\alpha \neq 1$

$$\frac{1}{1-\alpha} \left[\left(\frac{[A]_0}{n}\right)^{1-\alpha} - [A]_0^{1-\alpha} \right] = -kt_{1/n} \quad (67)$$

$$t_{1/n} = \frac{[A]_0^{1-\alpha}}{k(\alpha-1)} \left(1 - \frac{1}{n^{1-\alpha}} \right) \quad (68)$$

$\Rightarrow$ **Fração Reagida Até um Instante t**

- Ordem Zero

$$f_{\text{reagiu}} = \frac{[A]_0 - [A]}{[A]_0} = \frac{kt}{[A]_0} \quad (69)$$

- Primeira Ordem

$$f_{\text{reagiu}} = 1 - \frac{[A]}{[A]_0} = 1 - e^{-kt} \quad (70)$$

- Segunda Ordem

$$f_{\text{reagiu}} = \frac{[A]_0 - [A]}{[A]_0} = \frac{k[A]_0 t}{1 + k[A]_0 t} \quad (71)$$

- Ordem $\alpha \neq 1$

$$f_{\text{reagiu}} = \frac{[A]_0 - [A]}{[A]_0} = 1 - [1 + (\alpha - 1)k[A]_0^{\alpha-1}t]^{\frac{1}{1-\alpha}} \quad (72)$$

Obs 6:

- Em reações de decomposição radioativa (1ª ordem), a meia-vida é constante.
- O tempo de meia-vida depende da ordem da reação.
- Para reações irreversíveis é possível integrar as equações diferenciais diretamente.

2.4 Tópico 4 (Métodos para a determinação da lei de velocidade)

2.4.1 Método das Velocidades Iniciais

São realizados experimentos isotérmicos (para garantir um valor constante de k), nos quais as concentrações são modificadas e os efeitos na velocidade são medidos para posterior comparação.

⇒ **Organização na forma de tabela:**

Exemplo 10

Dados:

$[A]$ (mol.L ⁻¹)	$[B]$ (mol.L ⁻¹)	v (mol.L ⁻¹ .h ⁻¹)
10,0	10,0	100

Considerando a mesma reação, verificou-se também a seguinte correlação:

$[A]$	$[B]$	$v \text{ (mol.L}^{-1}\text{.h}^{-1}\text{)}$
$10.\alpha$	β	$\alpha^\beta.\alpha^\alpha$

E sabendo que $\alpha/\beta = 10$, determine a constante de velocidade (k) e as ordens parciais e globais da reação:

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{k.[A_1]^\alpha.[B_1]^\beta}{k.[A_2]^\alpha.[B_2]^\beta} \quad (73)$$

Substituindo os valores:

$$\frac{100}{\alpha^\beta.\alpha^\alpha} = \frac{k.10^\alpha.10^\beta}{k.10^\alpha\alpha^\alpha.\beta^\beta} \quad (74)$$

Resolvendo:

$$100 = \left(\frac{10.\alpha}{\beta}\right)^\beta \quad (75)$$

Como sabemos do enunciado que: $\alpha/\beta = 10$, temos:

$$100 = 100^\beta \rightarrow \beta = 1 \rightarrow \alpha = 10 \quad (76)$$

Ordem global:

$$\alpha + \beta = 10 + 1 = 11 \quad (77)$$

Da equação original:

$$100 = k.10^\alpha.10^\alpha \rightarrow k = \frac{10^2}{10^{11}} \quad (78)$$

Logo:

$$k = 10^{-9} \frac{L^{10}}{mol^{10}.h} \quad (79)$$

2.4.2 Método gráfico das equações integradas

Deve-se plotar os valores de $[A] \times t$ ou algum operador das funções de $[A] \times t$ para posterior comparação com os gráficos integrados da equação de velocidade.

Lembrete:

$$\text{Ordem zero: } [A] = [A]_0 - kt$$

$$\text{Ordem um: } \ln[A] = \ln[A]_0 - kt$$

$$\text{Ordem dois: } \frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$$

Gráfico: $[A]$ vs Tempo (várias ordens)

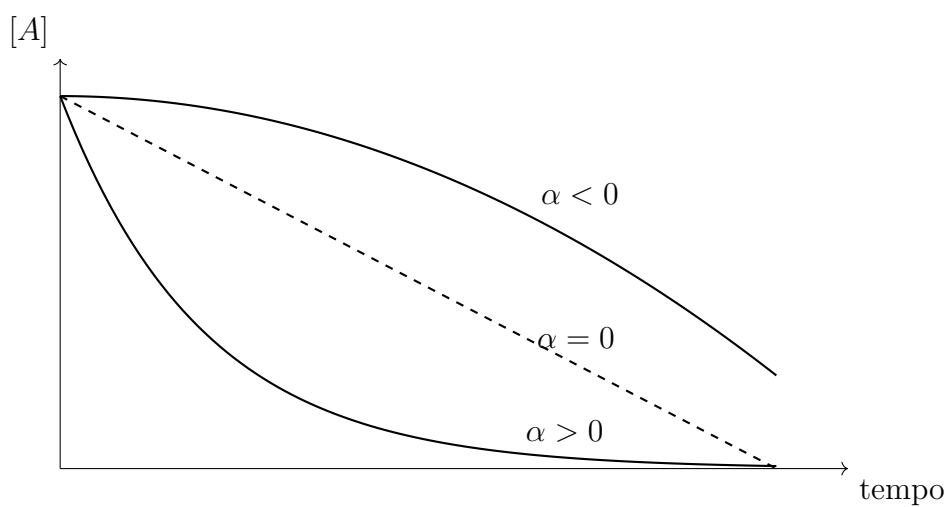


Figura 5: Gráfico da concentração dos reagentes de uma reação genérica em função do tempo

Gráfico: $\ln[A]$ vs Tempo (várias ordens)

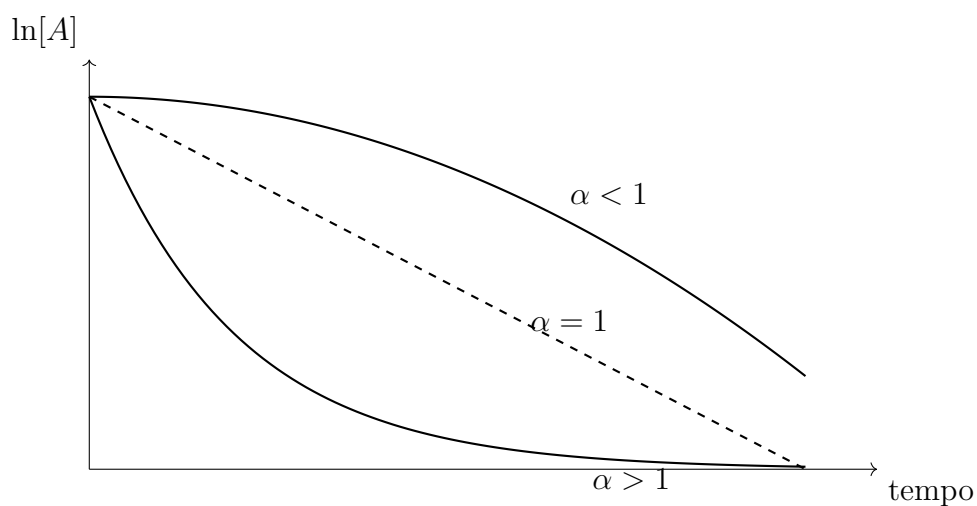


Figura 6: Gráfico do logaritmo natural da concentração dos reagentes de uma reação genérica em função do tempo

Gráfico: $1/[A]$ vs Tempo (várias ordens)

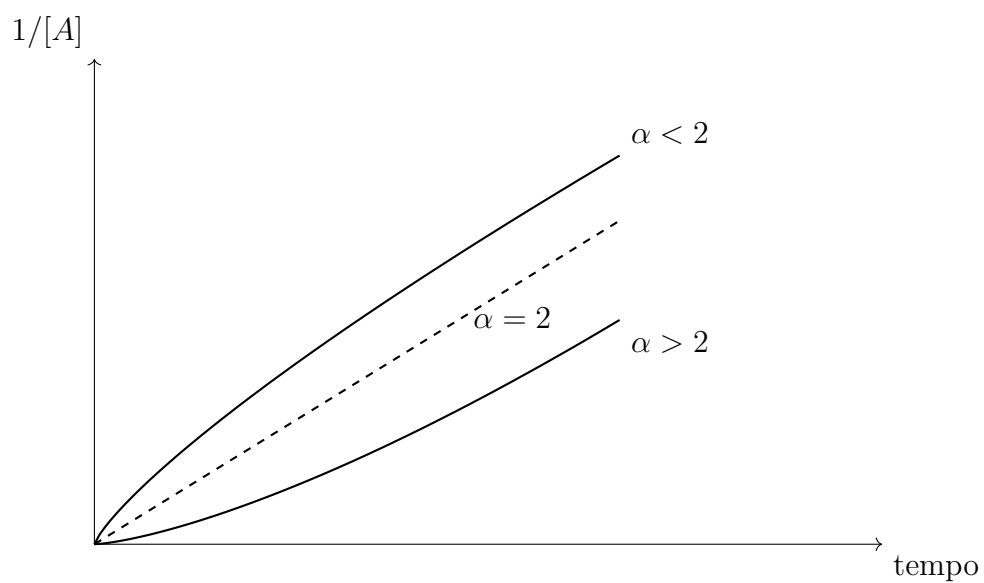


Figura 7: Gráfico de $\frac{1}{(\text{concentração dos reagentes})}$ de uma reação genérica em função do tempo

De forma mais didática:

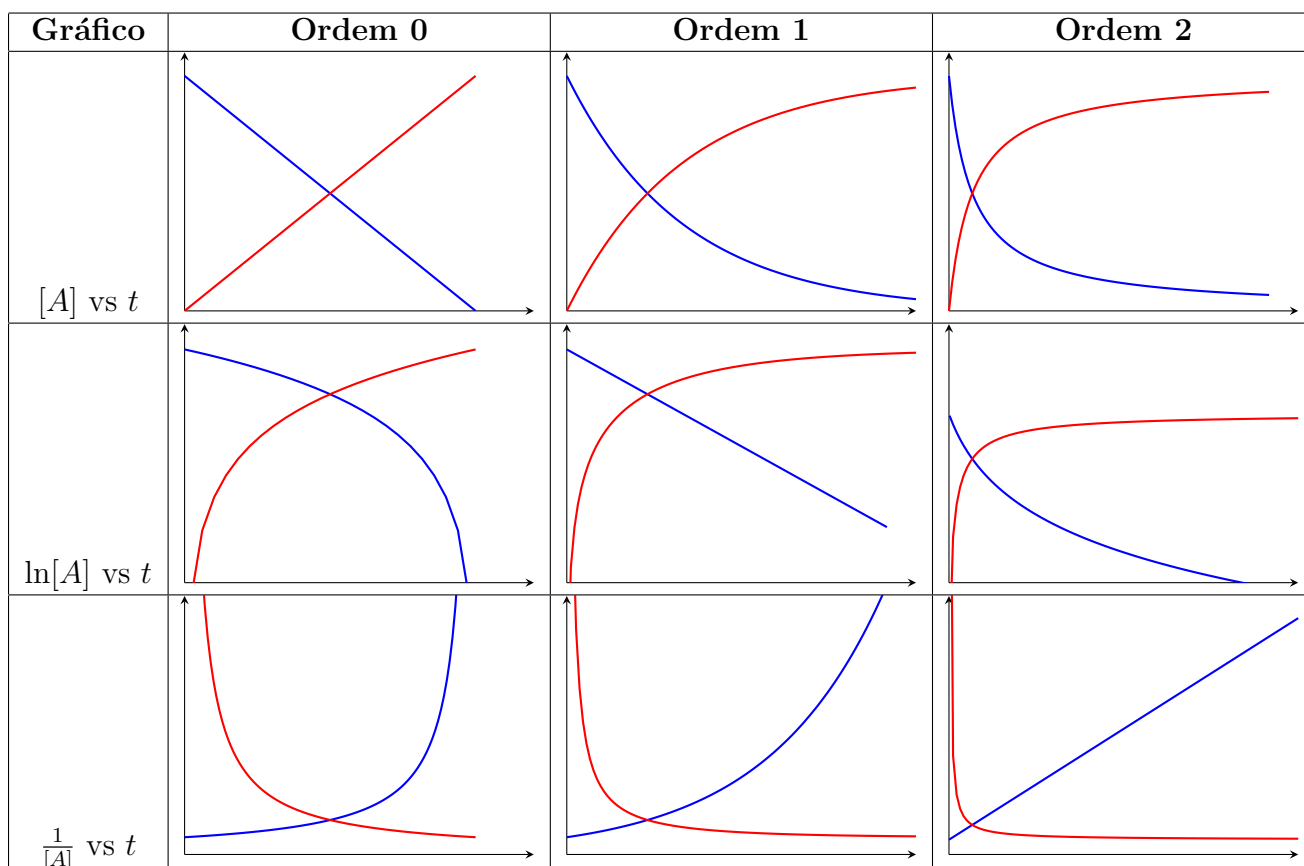


Figura 8: Gráficos teóricos mostrando o decaimento dos reagentes (azul) e formação dos produtos (vermelho) para reações de ordem 0, 1 e 2.

A seguir, analisaremos detalhadamente os gráficos dos seguintes tipos:

$$[A] \text{ vs } t, \quad \ln[A] \text{ vs } t, \quad \frac{1}{[A]} \text{ vs } t$$

para cada ordem, explicando a forma de cada curva ou reta com base na equação diferencial correspondente.

- Gráficos de $[A]$ vs t

$\Rightarrow$ **Ordem 0**

$$[A] = [A]_0 - kt \quad (80)$$

A concentração do reagente diminui de forma linear com o tempo, pois a velocidade é constante ($v = k$). O gráfico apresenta uma reta decrescente. Como a quantidade de produto formado é diretamente proporcional ao tempo, sua curva

(em vermelho) é uma reta crescente.

⇒ **Ordem 1**

$$[A] = [A]_0 e^{-kt} \quad (81)$$

A concentração diminui **exponencialmente**, pois a velocidade depende da quantidade de reagente ainda presente. O gráfico apresenta uma curva que desce rapidamente no início e desacelera com o tempo. O produto (em vermelho) aumenta de forma complementar, crescendo rapidamente no início e se estabilizando.

⇒ **Ordem 2**

$$[A] = \frac{1}{kt + \frac{1}{[A]_0}} \quad (82)$$

A concentração diminui segundo uma função hiperbólica, pois a velocidade depende do quadrado da concentração do reagente. O gráfico apresenta uma curva que cai de forma mais acentuada no início e vai se achatando, sem jamais tocar o zero. O produto aumenta de forma complementar.

- Gráficos de $\ln[A]$ vs t

⇒ **Ordem 0**

$$\ln[A] = \ln([A]_0 - kt) \quad (83)$$

Este gráfico resulta de aplicar logaritmo a uma função linear, o que gera uma curva não linear. Esse gráfico não serve para linearizar a equação de uma reação de ordem 0, sendo apenas uma transformação matemática sem utilidade prática direta para essa ordem.

⇒ **Ordem 1**

$$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt \quad (84)$$

Este é o gráfico linear característico da ordem 1. Apresenta uma reta decrescente, com coeficiente angular igual a $-k$. Quando se deseja verificar se uma reação é de primeira ordem, este gráfico é o mais utilizado.

⇒ **Ordem 2**

$$\ln[A] = \ln\left(\frac{1}{kt + \frac{1}{[A]_0}}\right) \quad (85)$$

Como se aplica logaritmo a uma função hiperbólica, o resultado é uma curva não linear. Este gráfico não é adequado para identificar uma reação de segunda ordem.

- Gráficos de $\frac{1}{[A]}$ vs t

⇒ **Ordem 0**

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0 - kt} \quad (86)$$

Como se trata do inverso de uma função linear decrescente, o gráfico assume a forma de uma curva hiperbólica crescente. Este gráfico não é linear e não serve para identificação da ordem 0.

⇒ **Ordem 1**

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0 e^{-kt}} \quad (87)$$

O inverso de uma exponencial decrescente gera uma curva crescente que acelera com o tempo. Assim, o gráfico de $\frac{1}{[A]}$ vs t para uma reação de primeira ordem é não linear e não é útil para determinação direta da ordem.

⇒ **Ordem 2**

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt \quad (88)$$

Este é o gráfico linear característico da ordem 2. A equação é uma reta com coeficiente angular igual a k , facilitando a identificação da ordem da reação experimentalmente.

⇒ **Resumo Geral:**

Ordem da Reação	Gráfico Linear Característico
Ordem 0	$[A]$ vs t
Ordem 1	$\ln[A]$ vs t
Ordem 2	$\frac{1}{[A]}$ vs t

Figura 9: Tabela mostrando o gráfico linear característico de cada ordem

Cada tipo de gráfico oferece uma ferramenta para verificar experimentalmente a ordem de uma reação. O gráfico que apresentar uma reta indica a ordem correta, desde que os dados experimentais estejam bem coletados e a reação seja de ordem simples.

2.5 Tópico 5 (Dependência de k com a temperatura)

⇒ Equação de Arrhenius (empírica)

A história da equação de Arrhenius começa com Svante Arrhenius, nascido em 1859 na Suécia, um jovem com grande aptidão para matemática e ciências naturais. Durante seus estudos na Universidade de Uppsala e no Instituto Real de Tecnologia de Estocolmo, Arrhenius passou a se interessar profundamente pelos fenômenos físico-químicos. Em 1884, em sua tese de doutorado, ele propôs a revolucionária ideia de que substâncias iônicas se dissociam espontaneamente em íons quando dissolvidas em água, mesmo na ausência de corrente elétrica — uma teoria que, apesar da resistência inicial, lançou as bases da dissociação eletrolítica. A partir daí, ele começou a se debruçar sobre outra questão intrigante: por que a velocidade das reações químicas aumenta com a temperatura? Na época, sabia-se empiricamente que o calor acelerava as reações, mas não havia uma explicação matemática clara para isso.

Arrhenius, imerso em um meio científico influenciado pelas ideias de van 't Hoff sobre equilíbrio e pela teoria cinética dos gases, teve um insight crucial: talvez nem todas as moléculas reagissem, mas apenas aquelas com energia suficiente para superar uma barreira — o que ele viria a chamar de energia de ativação. Inspirado pela distribuição de Maxwell-Boltzmann, que descreve a distribuição de energias moleculares em um gás, Arrhenius deduziu que a fração de moléculas com energia igual ou superior à energia de ativação seria proporcional a uma função exponencial:

$$f = e^{-E_a/RT} \quad (89)$$

Com isso, ele propôs em 1889 uma equação que expressa a constante de velocidade k como o produto entre um fator pré-exponencial A (relacionado à frequência e orientação correta das colisões) e esse termo exponencial, resultando na fórmula:

$$k = A \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (90)$$

Parâmetros de Arrhenius (empíricos):

- A : Fator pré-exponencial (Fator de frequência)
- E_a : Energia de ativação

Apesar de inicialmente contestado, Arrhenius acabou sendo reconhecido por seu brilhantismo, recebendo o Prêmio Nobel de Química em 1903, principalmente por sua teoria da dissociação iônica, embora sua equação cinética tenha se tornado igualmente fundamental. A equação de Arrhenius permanece até hoje como um dos pilares da cinética química — mesmo tendo sido “substituída” como será visto posteriormente por ser “simples” demais — sendo essencial para a compreensão

de reações em laboratório, processos industriais, fenômenos biológicos e até transformações atmosféricas.

⇒ **Equação logaritmada**

Aplicando o logaritmo natural em ambos os lados da equação (90), obtemos:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (91)$$

Essa é uma equação linear da forma:

$$y = mx + b$$

Onde:

- $y = \ln k$
- $x = \frac{1}{T}$
- $m = -\frac{E_a}{R}$ (inclinação da reta)
- $b = \ln A$ (intercepto com o eixo y)

Aplicando o logaritmo em ambos os lados da equação (90), obtemos:

$$\log k = \log A - \frac{E_a}{2,3R} \cdot \frac{1}{T} \quad (92)$$

Já, essa é uma equação linear da forma:

$$y = mx + b$$

Onde:

- $y = \log k$
- $x = \frac{1}{T}$
- $m = -\frac{E_a}{2,3R}$ (inclinação da reta)
- $b = \log A$ (intercepto com o eixo y)

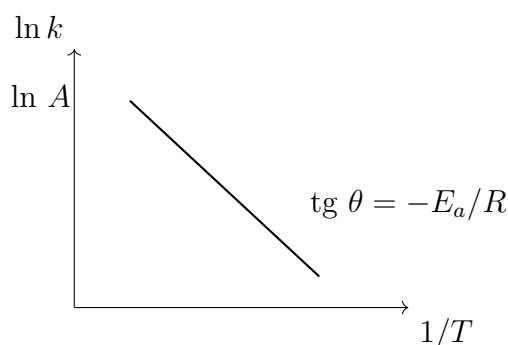


Figura 10: Gráfico do logaritmo natural da constante cinética k vs T^{-1}

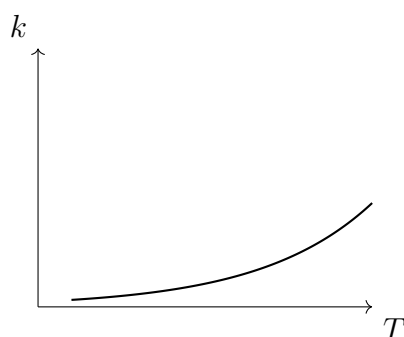


Figura 11: Gráfico da constante cinética k vs T

Em uma reação química, os reagentes precisam superar uma barreira de energia chamada **energia de ativação** (E_a) para se transformarem em produtos. Nem todas as moléculas possuem essa energia, mas a *distribuição de Maxwell-Boltzmann* mostra que, ao elevar a temperatura do sistema, aumenta a fração de moléculas com energia cinética suficiente para reagir.

Esse aumento na energia média das moléculas implica:

- Maior frequência de colisões eficazes;
- Maior velocidade da reação;
- Aumento da constante de velocidade k .

O gráfico de $\ln k$ em função de $1/T$, como visto anteriormente, produz uma reta descendente com inclinação negativa:

$$\text{inclinação} = -\frac{E_a}{R} \quad (93)$$

Esse gráfico permite determinar experimentalmente a energia de ativação. Além disso, mostra claramente que:

- Um aumento da temperatura (ou seja, uma diminuição de $1/T$) resulta em um aumento de $\ln k$, e portanto de k ;
- Reações com maior E_a são mais sensíveis à variação de temperatura (retas mais inclinadas);
- Reações com baixo E_a têm comportamento menos dependente da temperatura.

Com base na equação de Arrhenius e na distribuição de Boltzmann, conclui-se que a constante de velocidade k aumenta com a temperatura porque:

- Mais moléculas adquirem energia suficiente para ultrapassar a barreira de ativação;
- A equação mostra que k cresce de forma exponencial com T , refletindo esse comportamento físico-químico.

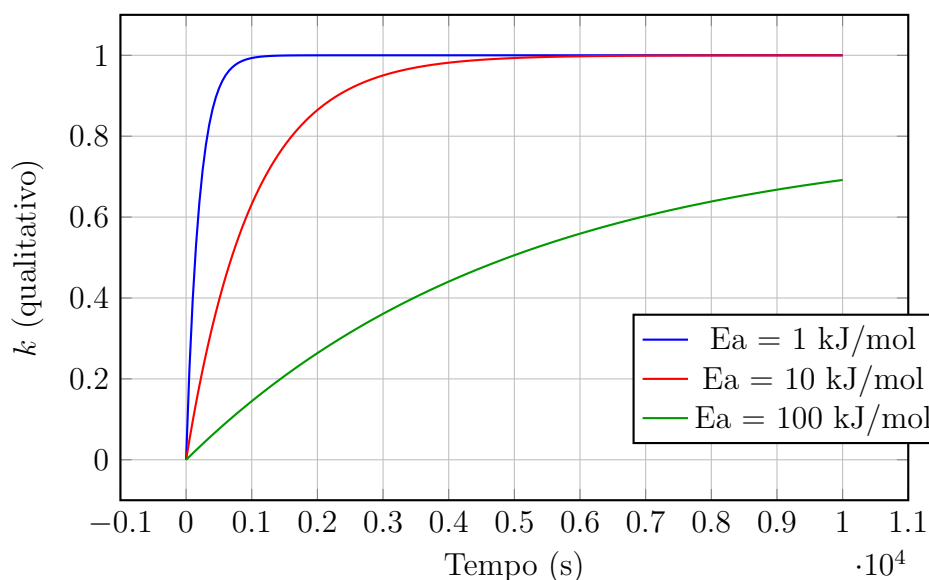


Figura 12: Gráfico da constante cinética k (qualitativo) vs tempo em segundos

⇒ Quando a energia de ativação E_a aumenta:

- A fração de moléculas com energia suficiente para reagir, dada por $e^{-E_a/RT}$ diminui;
- Isso implica que menos moléculas participam da reação por unidade de tempo;
- Consequentemente, a constante de velocidade k diminui, e a reação ocorre mais lentamente.

⇒ Tempo para Atingir o Valor Máximo de k

Embora k seja uma constante para uma dada temperatura, em muitos contextos experimentais (como reações complexas ou medidas cinéticas em função do tempo), observamos a evolução da velocidade ao longo do tempo.

⇒ Para reações com alta energia de ativação:

- O número de colisões eficazes no início é muito pequeno;
- Leva mais tempo para que uma quantidade significativa de moléculas adquira energia suficiente para superar E_a ;
- Isso significa que a **velocidade da reação demora mais para atingir seu valor máximo**;
- Portanto, a reação é mais lenta tanto no início quanto ao longo de seu progresso.

O aumento da energia de ativação dificulta o acesso dos reagentes ao estado de transição, reduzindo a frequência de colisões eficazes. Segundo a equação de Arrhenius, esse aumento em E_a torna a constante de velocidade k exponencialmente menor, o que se traduz em uma reação que:

- É mais lenta;
- Demora mais para atingir sua velocidade efetiva;
- Requer mais tempo para a conversão significativa de reagentes em produtos.

⇒ **Regra de Van't Hoff**

A regra de Van't Hoff afirma que a constante de velocidade k varia com a temperatura segundo a equação:

$$k_T = k_{\text{ambiente}} \cdot 2^{\frac{\Delta T}{10}} \quad (94)$$

Onde:

- k_T é a constante de velocidade na nova temperatura T ,
- k_{ambiente} é a constante de velocidade a 298 K (temperatura ambiente),
- $\Delta T = T - 298$ representa a variação de temperatura em Kelvin.

2.6 Tópico 6 (Teorias cinéticas)

2.6.1 Teoria das Colisões

Postulados:

- Para que haja reação química, deve haver colisão entre os reagentes.

Consequência:

$$v_{\text{reação}} \propto F_{\text{colisões}} \propto \sqrt{T}; \quad [\text{Reagentes}], \text{área superficial, pressão de gases} \quad (95)$$

Para que a colisão seja efetiva, dois critérios devem ser obedecidos:

1. Possuir $E \geq E_{\text{at}}$

Consequência:

$$v_{\text{reação}} \propto e^{-E_{\text{at}}/RT} \quad (\text{de acordo com Boltzmann}) \quad (96)$$

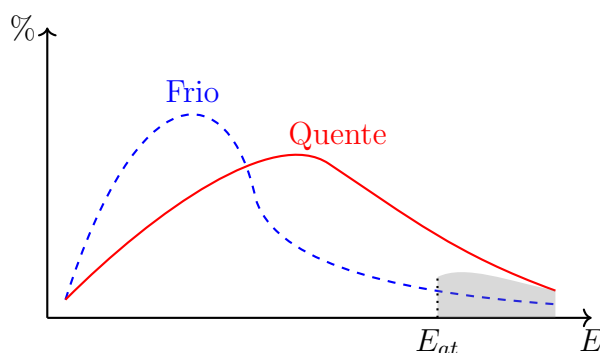


Figura 13: Gráfico da distribuição normal de Maxwell-Boltzmann

Após o aquecimento, a fração de moléculas com $E \geq E_{\text{at}}$ aumenta exponencialmente, o que justifica o acréscimo na velocidade da reação.

2. Possuir orientação espacial favorável à formação dos produtos.

- Análise empírica:

$$p \text{ (fator estérico)} = \frac{k_{\text{experimental}}}{k_{\text{teórico}}}$$

- $k_{\text{teórico}}$: considera-se que todas as colisões possuem a mesma geometria

– Quando $p \ll 1$: geometria da colisão complexa

- Quando $p \approx 1$: geometria da colisão simples
- Quando $p > 1 \Rightarrow$ Curiosidade: Mecanismo do Arpão

Como dito anteriormente, a equação de Arrhenius (90), ficou ultrapassada com o tempo, por não considerar a teoria das colisões, por isso, foi estimada uma constante de velocidade para reações bimoleculares que obedece essa teoria, de acordo com a seguinte equação:

$$k_{bimolecular} = \mu \cdot \sigma \cdot \left(\frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot N_a \cdot e^{\frac{-E_{at}}{RT}} \quad (97)$$

Onde μ é a massa reduzida.

Comparando a equação (numero da equação do K bimolecular) com a equação (numero da equação de arrhenius, percebe-se que o fator pré exponencial A vale:

$$A = \mu \cdot \sigma \cdot \left(\frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot N_a \quad (98)$$

2.6.2 Teoria do estado de transição

Nesta teoria, a E_{at} e a orientação espacial favorável são alcançadas no decorrer da coordenada da reação (específico de cada reação).

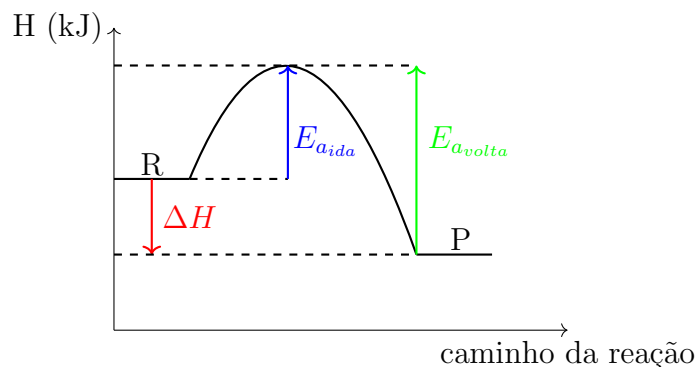


Figura 14: Gráfico de energia vs caminho da reação de uma reação exotérmica

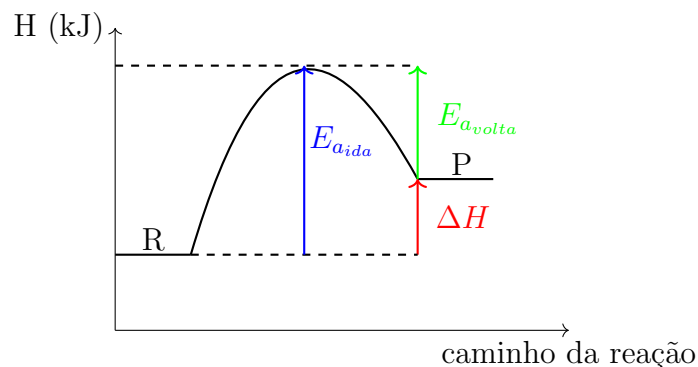


Figura 15: Gráfico de energia vs caminho da reação de uma reação endotérmica

Onde:

- ΔH : seta que vai dos reagentes até os produtos.
- Ea_{ida} : seta que vai dos reagentes até o pico.
- Ea_{volta} : seta que vai dos produtos até o pico.
- O ponto mais alto do gráfico representa o complexo ativado (conceito a ser explicado posteriormente)

A variação de entalpia (ΔH) é a diferença de energia entre os produtos e os reagentes. No gráfico, é representada por uma seta vertical que vai dos reagentes até os produtos.

$$\Delta H = H_{\text{produtos}} - H_{\text{reagentes}} \quad (99)$$

De forma prática, também podemos calcular a ΔH utilizando as energias de ativação da ida e da volta:

$$\Delta H = Ea_{ida} - Ea_{volta} \quad (100)$$

Essa equação mostra que a variação total de energia da reação depende das duas energias de ativação (ida e volta).

- Se $\Delta H < 0$, a reação é exotérmica: libera energia e os produtos têm menos energia que os reagentes.
- Se $\Delta H > 0$, a reação é endotérmica: absorve energia e os produtos têm mais energia que os reagentes.

O complexo ativado, também conhecido como estado de transição, é uma configuração molecular altamente instável e de energia máxima, que ocorre durante o processo de transformação dos reagentes em produtos. Ele corresponde ao ponto de maior energia potencial ao longo do caminho da reação.

Esse conceito é central na Teoria do Estado de Transição, que propõe que toda reação química passa por esse estado antes de formar os produtos. No gráfico de energia de uma reação, o complexo ativado está localizado no pico da curva, ou seja, no ponto de maior energia entre os reagentes e os produtos. Ele não é um intermediário isolável, mas sim um estado efêmero e transitório.

A representação convencional utiliza o símbolo de adaga dupla:



Onde $[\ddagger]$ representa o complexo ativado.

O complexo ativado é uma configuração onde algumas ligações químicas antigas estão se quebrando, enquanto novas ligações estão se formando. Ele possui uma geometria específica e uma distribuição eletrônica particular, diferente tanto dos reagentes quanto dos produtos. É altamente instável devido à sua energia potencial muito elevada.

Físico-quimicamente, o complexo ativado apresenta as seguintes características: é o ponto de energia potencial máxima no caminho da reação, possui um tempo de vida extremamente curto (da ordem de 10^{-13} segundos ou menos), é altamente instável e não pode ser isolado.

A energia de ativação (E_a) é a energia necessária para que os reagentes atinjam o estado de transição. Assim, podemos definir:

$$E_a = E_{[\ddagger]} - E_R \quad (102)$$

Onde $E_{[\ddagger]}$ é a energia do complexo ativado e E_R é a energia dos reagentes.

Portanto, quanto maior a energia do complexo ativado em relação aos reagentes, maior será a barreira energética e, conseqüentemente, mais lenta será a reação.

Estimativa da constante k de acordo com a teoria das colisões

Considere a variação da energia livre de gibbs em função da coordenada da reação, e observe o seguinte gráfico da Figura 16.

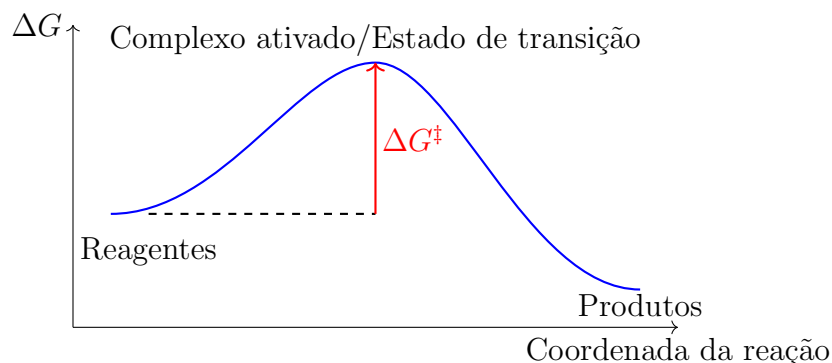


Figura 16: Gráfico da Energia Livre de Gibbs (ΔG) x Coordenada da Reação

Exemplo 11: Reação que segue o modelo do gráfico acima:



Similarmente ao modelo de Arrhenius, a Teoria de Estado de Transição, propõe a seguinte dependência da constante cinética k com a temperatura:

$$k = \frac{k_B T}{h} \cdot e^{\frac{-\Delta G^\ddagger}{RT}} \quad (103)$$

Onde k é a constante de velocidade, k_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura absoluta, h é a constante de Planck, $\Delta G^\ddagger$ é a variação de energia livre de Gibbs do complexo ativado, e R é a constante dos gases.

A constante k desta teoria introduz um fator com dependência linear com a temperatura. Ao contrário do fator de frequência de Arrhenius “A”. Ademais, o modelo nos permite entender melhor o conceito de energia de ativação e construir uma ponte entre a teoria e o experimento. Mais além, a energia livre de ativação é um parâmetro dependente da temperatura ao contrário do parâmetro “Ea” de Arrhenius.

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger \quad (104)$$

Esse modelo mostra que a formação do complexo ativado é o fator determinante da velocidade da reação.

É importante destacar a diferença entre o complexo ativado e um intermediário de reação. O complexo ativado é um estado de transição não isolável, localizado no ponto de máxima energia, com vida extremamente curta, enquanto um intermediário pode ser isolado, possui uma energia intermediária e uma vida relativamente maior.

Já, os catalisadores desempenham um papel crucial ao diminuir a energia do complexo ativado, facilitando a formação do estado de transição e, consequentemente, aumentando a velocidade da reação. Sem o catalisador, a energia de ativação é maior, enquanto com o catalisador, essa energia é reduzida.

2.7 Tópico 7 (Mecanismos reacionais)

Neste capítulo, será discutida a construção e a análise de mecanismos reacionais, com ênfase na identificação das etapas elementares, na definição das espécies intermediárias e na formulação de leis de velocidade compatíveis com os dados experimentais.

2.7.1 Terminologia

- **Reação (etapa) elementar:** ocorre em apenas uma etapa. Nestes casos, as ordens da reação são iguais aos coeficientes estequiométricos dos reagentes.
- **Etapla determinante da lei de velocidade:**

Exemplo 12: A Fábrica de Cookies

Para entender o conceito de etapa determinante da velocidade (ou etapa lenta), imagine uma fábrica de cookies com duas etapas principais de produção:

1. **Produção da massa crua dos cookies:** uma máquina mistura os ingredientes e molda os cookies crus. Esta máquina é muito rápida, conseguindo produzir até 1000 kg/h de massa crua.
2. **Assar os cookies:** em seguida, os cookies crus vão para um forno que os assa. No entanto, este forno tem uma capacidade limitada, conseguindo assar apenas 300 kg/h.

Mesmo que a máquina de massa consiga entregar 1000 kg de cookies crus por hora, o forno só consegue assar 300 kg/h. Isso significa que a etapa de assar limita toda a produção da fábrica. Assim, a velocidade global da produção é:

$$\text{Velocidade global} = 300 \text{ kg/h}$$

Esse exemplo ilustra o conceito de etapa lenta em uma reação química: não importa quão rápidas sejam as outras etapas, a etapa mais lenta (o forno, nesse caso) é a que determina a velocidade final do processo.

Essa ideia se aplica a reações químicas compostas por várias etapas. A velocidade da reação global depende da etapa mais lenta — chamada de etapa determinante da velocidade da reação.

- **Molecularidade:** é o número de espécies químicas que efetivamente reagem em uma etapa elementar.

2.7.2 Exemplos Interessantes

1. Reações Unimoleculares

Exemplo 12:



A luz (representada por $h\nu$) fornece energia para quebrar a molécula de ozônio (O_3), formando oxigênio molecular (O_2) e oxigênio atômico (O).

2. Reações bimoleculares

Exemplo 13:



Exemplo 14:



Exemplo 15:

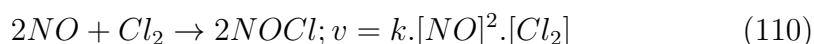


3. Reações trimoleculares

Exemplo 16:



Exemplo 17:



2.7.3 Observações

A.1) Reação Elementar:

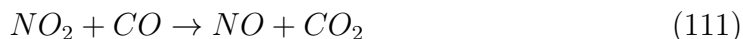
Uma reação elementar é aquela que ocorre em uma única etapa, sem formação de intermediários. Os reagentes se transformam diretamente em produtos por meio de uma única colisão eficaz entre as espécies envolvidas.

As principais características de uma reação elementar são:

- Ocorre em apenas uma etapa;
- A equação química representa diretamente o evento molecular;

- A lei da velocidade pode ser escrita diretamente a partir da equação.

Exemplo 18: Reação elementar



Essa equação indica que uma molécula de dióxido de nitrogênio reage com uma molécula de monóxido de carbono, produzindo uma molécula de monóxido de nitrogênio e uma de dióxido de carbono. Sendo elementar, essa reação ocorre em uma única colisão entre as duas moléculas e a sua lei de velocidade é expressa por:

$$v = k.[NO_2].[CO] \quad (112)$$

Para uma reação genérica elementar do tipo:



A lei da velocidade é dada por:

$$v = k[A]^a[B]^b \quad (114)$$

Onde v é a velocidade da reação, k é a constante de velocidade, e $[A]$ e $[B]$ são as concentrações dos reagentes. Os expoentes a e b são os próprios coeficientes estequiométricos da reação — o que só é válido quando ela é elementar.

Em reações que não são elementares, os expoentes da lei de velocidade (ordens) devem ser determinados experimentalmente, pois não coincidem necessariamente com os coeficientes da equação balanceada.

A seguir será dado um exemplo a ser utilizado em todos os "tipos de reação" a serem tratados posteriormente:



A lei de velocidade é dada por:

$$v = k[A][B]^2 \quad (116)$$

Por ser elementar, essa reação possui o seguinte gráfico:

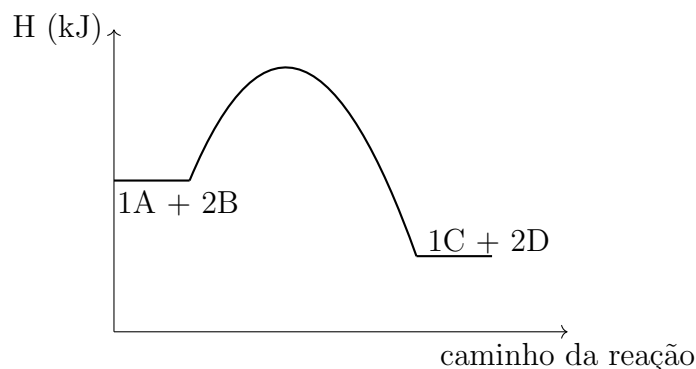


Figura 17: Gráfico de energia vs caminho da reação de uma reação exotérmica elementar irreversível

A.2) Equilíbrio Elementar:

Um equilíbrio elementar é aquele que ocorre a partir de uma única etapa elementar reversível, ou seja, a reação direta e a reação inversa acontecem em um único processo de colisão entre as espécies químicas.

Nesse tipo de equilíbrio, tanto a reação direta quanto a inversa são elementares, o que significa que suas leis de velocidade podem ser escritas diretamente a partir da equação química.

Exemplo de equilíbrio elementar:



Como se trata de uma reação elementar, a velocidade da reação direta é:

$$v_{ida} = k_1[A][B]^2 \quad (118)$$

E a velocidade da reação inversa é:

$$v_{volta} = k_{-1}[C][D]^2 \quad (119)$$

No equilíbrio químico, as velocidades da reação direta e da inversa são iguais:

$$v_{ida} = v_{volta} \quad (120)$$

$$k_1[A]_{eq}[B]_{eq}^2 = k_{-1}[C]_{eq}[D]_{eq}^2 \quad (121)$$

Podemos então obter a expressão da constante de equilíbrio $K_{equilíbrio}$:

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[A]_{eq}[B]_{eq}^2}{[C]_{eq}[D]_{eq}^2} \quad (122)$$

Essa expressão mostra que, em equilíbrios elementares, a constante de equilíbrio é dada pela razão entre as constantes de velocidade da reação direta e da reação inversa.

Esse tipo de equilíbrio é fundamental para o estudo da cinética e da termodinâmica química, pois permite relacionar diretamente as leis de velocidade com a posição do equilíbrio.

Por ser elementar, essa reação possui o seguinte gráfico:

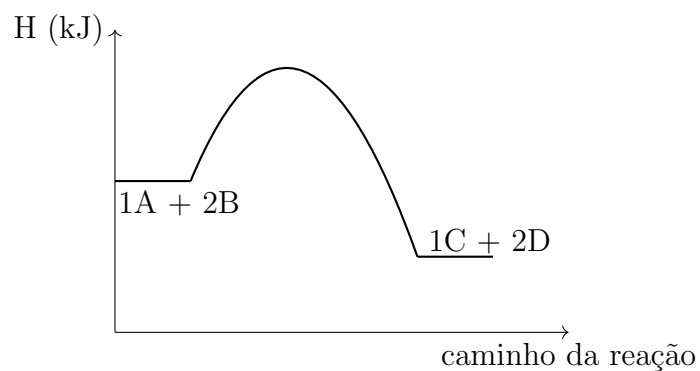
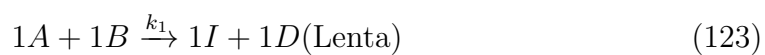


Figura 18: Gráfico de energia vs caminho da reação de uma reação exotérmica elementar reversível

B.1) Reação não-elementar sem intermediário na etapa lenta



Por não ser elementar, essa reação possui o seguinte gráfico:

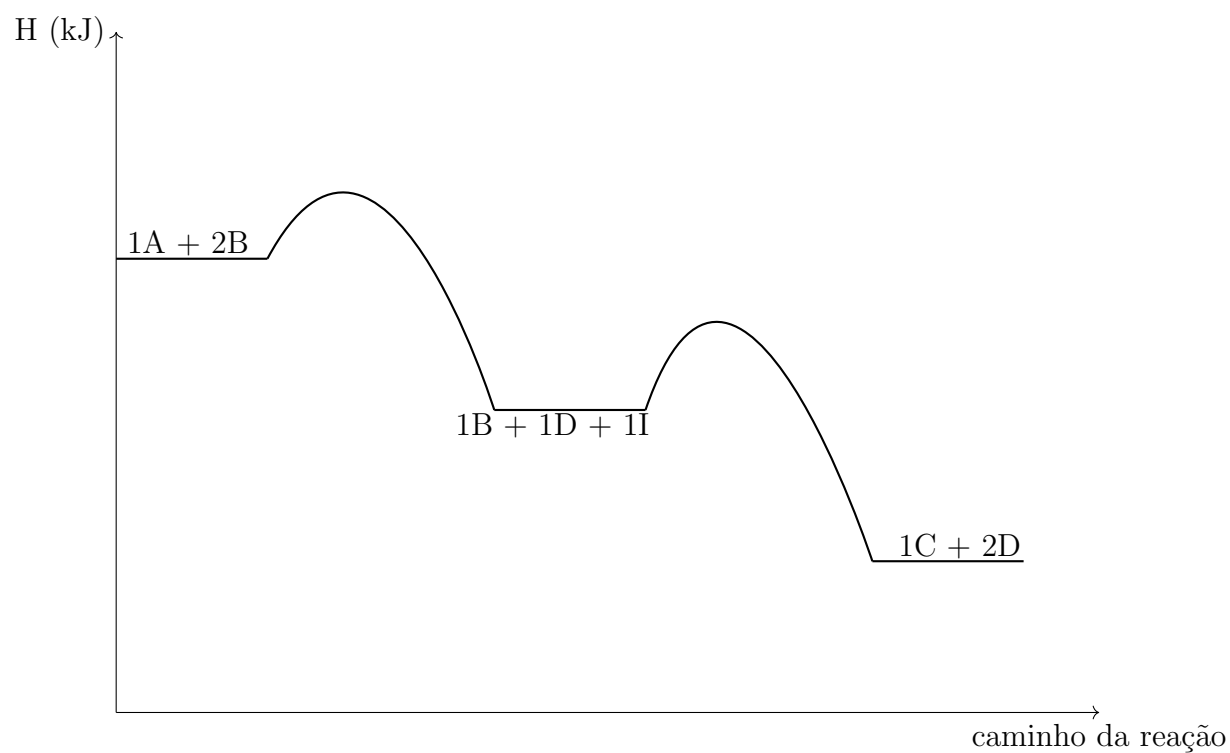


Figura 19: Gráfico de energia vs caminho da reação de uma reação exotérmica não elementar irreversível

Perfil de energia:

- Intermediário: $1\text{ B} + 1\text{ D} + 1\text{ I}$
- Energias de ativação:

E_{a1} = Energia de ativação da etapa 1

E_{a2} = Energia de ativação da etapa 2

Velocidade da reação:

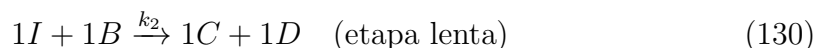
$$v_R = k_1[A]^1[B]^1 \quad (126)$$

Portanto:

$$k_{\text{direto}} = k_1 \quad (127)$$

$$E_{a,\text{direto}} = E_{a1} \quad (128)$$

B.2) Reação não-elementar com intermediário na etapa lenta (Pré-Equilíbrio)



A velocidade da reação global depende portanto, da concentração do intermediário I , logo:

$$v_r = k_2[B][I] \quad (132)$$

Como a primeira etapa do mecanismo ocorre em equilíbrio rápido, e considerando as recomendações da IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry – União Internacional de Química Pura e Aplicada), não é apropriado expressar a lei da velocidade em função da concentração de intermediários. Isso se deve ao fato de que tais espécies são altamente reativas e sua concentração não pode ser diretamente controlada ou medida experimentalmente.

Dessa forma, aplicamos a aproximação do pré-equilíbrio, que permite expressar a concentração do intermediário $[I]$ em função das concentrações dos reagentes e produtos da etapa em equilíbrio. A constante de equilíbrio para essa etapa é dada por:

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[D] \cdot [I]}{[A][B]} = K_{eq} \quad (133)$$

Isolando $[I]$, obtemos:

$$[I] = \frac{k_1}{k_{-1}} \frac{[A][B]}{[D]} \quad (134)$$

Substituindo a equação (134) na (132):

$$v = k_2[B] \cdot \left(\frac{k_1}{k_{-1}} \cdot \frac{[A][B]}{[D]} \right) \quad (135)$$

Agrupando as constantes, temos:

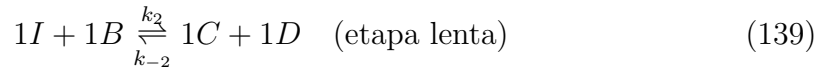
$$v = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} \cdot \frac{[A][B]^2}{[D]} \quad (136)$$

Portanto, a velocidade da reação é diretamente proporcional ao quadrado da concentração de B , à concentração de A e inversamente proporcional à concentração de D . Essa dependência é típica de um processo de auto-inibição, pois o produto D aparece no denominador, ou seja, sua presença reduz a velocidade da reação.

A constante observada de velocidade $k_{\text{observado}}$ pode ser expressa em termos das constantes elementares e das energias de ativação. Usando a equação de Arrhenius (90):

$$k_{\text{observado}} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} = \frac{A_1 A_2}{A_{-1}} \cdot e^{\frac{E_{a-1} - (E_{a1} + E_{a2})}{RT}} \quad (137)$$

C.1) Reação não-elementar com intermediário na etapa lenta (Pré-Equilíbrio)



Essa reação tem como lei de velocidade:

$$v_{\text{direto}} = k_2 \cdot [I] \cdot [B] \quad (141)$$

Como o intermediário não deve ser adicionado na lei da velocidade, temos pela aproximação do pré-equilíbrio:

$$\frac{[I][D]}{[A][B]} = \frac{k_1}{k_{-1}} \quad (142)$$

$$[I] = \frac{k_1 \cdot [A] \cdot [B]}{k_{-1} \cdot [D]} \quad (143)$$

Substituindo a equação (143) em (141)

$$v_{\text{direto}} = \frac{k_2 \cdot k_1 \cdot [A][B]^2}{k_{-1} \cdot [D]} \quad (144)$$

Se considerarmos agora a reação no sentido inverso, a lei de velocidade será:

$$v_{\text{inverso}} = k_{-2} \cdot [C] \cdot [D] \quad (145)$$

Portanto, a constante de equilíbrio global pode ser obtida pela razão entre a constante direta e a inversa, assumindo condições de equilíbrio:

$$K_{\text{equilíbrio}_{global}} = \frac{k_{ida}}{k_{volta}} = \frac{k_1 \cdot k_2}{k_{-1} \cdot k_{-2}} \quad (146)$$

C.2) Reação não-elementar com intermediário (Hipótese do estado estacionário)

Considere o Mecanismo:



Porém, percebe-se que nesse mecanismo em nenhum momento se foi especificado qual a etapa lenta da reação, sendo assim impossível determinar qual a lei de velocidade da reação sem utilizar uma aproximação chamada: **Hipótese do Estado Estacionário**.

Essa aproximação permite simplificar a descrição matemática de sistemas complexos ao assumir que a concentração dos intermediários reacionais permanece praticamente constante ao longo do tempo. Por sua relevância teórica e aplicabilidade prática em cinética química, a hipótese do estado estacionário será discutida com maior profundidade em uma seção dedicada exclusivamente a ela:

3 Hipótese do Estado Estacionário

3.1 Histórico e Contexto

A Hipótese do Estado Estacionário (H.E.E.) surgiu no início do século XX, num momento em que a química física se consolidava como disciplina teórica. Ela foi introduzida em 1913 pelo químico alemão Max Bodenstein, que investigava a fotodecomposição de gases, particularmente do cloro. Em seus estudos sobre reações complexas que envolviam intermediários reativos de curta duração, Bodenstein percebeu que, após um breve período inicial, a concentração dessas espécies intermediárias tornava-se praticamente constante ao longo do tempo. Embora sua formulação original tivesse um caráter mais prático do que teórico, essa observação

viria a se tornar um dos pilares da análise cinética de reações multietapa. A proposta de Bodenstein foi inicialmente pouco reconhecida, mas acabou se mostrando essencial para a compreensão das chamadas reações em cadeia, cujo desenvolvimento cresceria exponencialmente nas décadas seguintes.

Nos anos 1920 e 1930, a hipótese foi resgatada e sistematizada por dois pesquisadores que a levaram a um novo patamar: o russo Nikolay Nikolaevich Semenov e o britânico Cyril Norman Hinshelwood. Trabalhando de forma independente em lados opostos da Europa, ambos aplicaram a hipótese de Bodenstein ao estudo de reações gasosas altamente energéticas, particularmente aquelas relacionadas à combustão e a processos explosivos. Semenov, físico-químico de formação, desenvolveu na União Soviética uma teoria detalhada das reações em cadeia ramificadas, nas quais intermediários como radicais livres se multiplicam durante o processo, levando a um crescimento acelerado da reação. Para construir seus modelos matemáticos, ele partiu da premissa de que os intermediários atingem rapidamente uma concentração quase constante — ideia central da H.E.E. Em 1931, Semenov fundou o Instituto de Físico-Química da Academia de Ciências da URSS, onde criou uma das mais importantes escolas de cinética química do século XX.

Ao mesmo tempo, na Universidade de Oxford, Cyril Hinshelwood explorava mecanismos de reações gasosas que envolviam espécies instáveis e etapas sucessivas. Ele aplicou com precisão a hipótese do estado estacionário para explicar os dados experimentais de reações como a oxidação do hidrogênio e a decomposição do ozônio, contribuindo decisivamente para transformar a cinética química em uma ciência quantitativa e mecanística. Hinshelwood demonstrou como, mesmo sem conhecer diretamente as concentrações dos intermediários, era possível prever a velocidade das reações e seu comportamento frente a variações de pressão, temperatura ou concentração inicial dos reagentes. A convergência dos trabalhos de Hinshelwood e Semenov, baseada em uma hipótese inicialmente pouco valorizada, levou à formulação de modelos altamente eficazes para descrever sistemas químicos complexos.

Em reconhecimento às suas contribuições pioneiras e complementares para a compreensão dos mecanismos das reações químicas, Cyril Hinshelwood e Nikolay Semenov receberam conjuntamente o Prêmio Nobel de Química em 1956. O prêmio marcou o reconhecimento definitivo da hipótese do estado estacionário como uma das ferramentas fundamentais da cinética química moderna e consolidou o trabalho de Bodenstein como ponto de partida para uma das mais fecundas linhas de pesquisa do século XX. A trajetória dessa hipótese, que começou como uma ideia auxiliar para simplificar cálculos, tornou-se um conceito central na descrição de reações multietapa e reações em cadeia, influenciando áreas como a catálise, a bioquímica, a engenharia química e a ciência dos materiais.

3.2 Definição Formal

A hipótese assume que, para um intermediário reativo I em uma reação química multietapa, sua concentração atinge rapidamente um valor quase constante:

$$\frac{d[I]}{dt} \approx 0. \quad (150)$$

Ou seja, a taxa de formação de I é aproximadamente igual à sua taxa de consumo

Essa hipótese deve ser utilizada quando:

1. O intermediário é altamente reativo e tem uma vida útil muito curta;
2. O intermediário se forma e se consome a taxas similares;
3. A reação ocorre em condições de estado estacionário (após a fase inicial transitória);
4. Se deve demonstrar a ordem complexa da reação;
5. Não se sabe qual é a etapa lenta da reação.

3.3 Exemplos

3.3.1 Exemplo 19:

Considere um mecanismo de reação em duas etapas:



A variação da concentração de I no tempo é:

$$\frac{d[I]}{dt} = V_{formação} + V_{consumo} = k_1[A] + (-k_2[I]) \quad (154)$$

Pela hipótese do estado estacionário:

$$\frac{d[I]}{dt} \approx 0 \quad (155)$$

Logo:

$$k_1[A] = k_2[I] \quad (156)$$

Isolando $[I]$:

$$[I] = \frac{k_1[A]}{k_2} \quad (157)$$

A taxa de formação do produto B é:

$$\frac{d[B]}{dt} = k_2[I] \quad (158)$$

Substituindo $[I]$:

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] \quad (159)$$

Como:

$$V_{reação} = \frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} \quad (160)$$

Temos:

$$V_{reação} = k_1[A] \quad (161)$$

Essa equação mostra que a reação se comporta como uma reação de primeira ordem com respeito a A .

3.3.2 Exemplo 20:

Considere o Mecanismo:



Obs 7: A Equação Global não é reversível, pois a equação (163) também não é, ou seja, se em um mecanismo com 1000 etapas, nos tivermos 999 que são reversíveis e 1 irreversível, a equação global será irreversível também.

Escrevendo a velocidade da reação global:

$$V_{reacional} = \frac{1}{1} \frac{-d[A]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{-d[B]}{dt} = \frac{1}{1} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[D]}{dt} \quad (165)$$

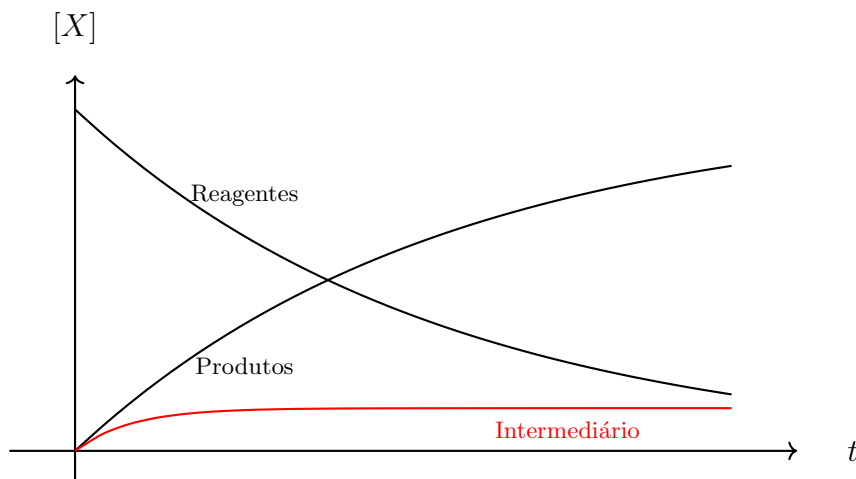


Figura 20: Gráfico de $[X]$ (concentração em mol.L^{-1}) x t (tempo) da reação do exemplo 20

Percebe-se pelo gráfico que a hipótese do estado estacionário é válida para este caso, pois a taxa de consumo do intermediário é aproximadamente 0.

Escrevendo a taxa de formação do intermediário:

$$\frac{d[I]}{dt} = k_1 \cdot [A] \cdot [B] - k_{-1} \cdot [D] \cdot [I] - k_2 \cdot [B] \cdot [I] \quad (166)$$

Pela hipótese do estado estacionário:

$$\frac{d[I]}{dt} \approx 0 \quad (167)$$

Logo:

$$k_1 \cdot [A] \cdot [B] - k_{-1} \cdot [D] \cdot [I] - k_2 \cdot [B] \cdot [I] \approx 0 \quad (168)$$

Isolando $[I]$:

$$[I] \approx \frac{k_1 [A] [B]}{k_{-1} [D] + k_2 [B]} \quad (169)$$

Pela equação (165), temos:

$$V_{\text{reacional}} = \frac{1}{1} \frac{d[C]}{dt} = +k_2 \cdot [B] \cdot [I] \quad (170)$$

Obs: A velocidade pode ser calculada usando qualquer taxa de formação/consumo, seja de A, B, C ou D, porém por uma análise rápida no mecanismo percebe-se que fazendo por C é muito mais simples, pois ele tem somente uma equação que forma/consome ele, enquanto o A tem 2, o B tem 3 e o D tem 3.

(169) em (170):

$$V_{reacional} \approx \frac{k_1 \cdot k_2 [A][B]^2}{k_{-1}[D] + k_2[B]} \quad (171)$$

Obs 8: Se $k_{-1} \cdot [D] \ll k_2[B]$

$$V_{reacional} = k_1 \cdot [A][B] \quad (172)$$

Vale-se ressaltar que isso ocorre se a 1ª etapa fosse a lenta do mecanismo

Obs 9: Se $k_2 \cdot [B] \ll k_{-1}[D]$

$$V_{reacional} = \frac{k_1 \cdot k_2 [A][B]^2}{k_{-1}[D]} \quad (173)$$

Vale-se ressaltar que isso ocorre se a 2ª etapa fosse a lenta do mecanismo

3.4 Aplicações

3.4.1 Equação de Michaelis-Menten

A equação de Michaelis-Menten é uma das mais importantes na bioquímica e na cinética química. Ela descreve a velocidade de uma reação enzimática em função da concentração do substrato, sendo fundamental para entender como enzimas catalisam reações e como seu comportamento pode ser quantificado em termos experimentais. Desenvolvida por Leonor Michaelis e Maud Menten em 1913, a equação permanece como um modelo clássico amplamente utilizado em biologia molecular, farmacologia e bioengenharia.

Essa equação permite obter parâmetros essenciais como a $V_{\max}$ (a velocidade máxima da reação quando a enzima está saturada) e a K_m (constante de Michaelis, que indica a afinidade da enzima pelo substrato; valores menores significam maior afinidade)

Consideramos o seguinte mecanismo enzimático:



Onde E é a enzima livre, S o substrato, ES o complexo enzima-substrato e P o produto. As constantes k_1 , k_{-1} e k_2 representam as taxas das respectivas reações.

Pela hipótese do estado estacionário:

$$\frac{d[ES]}{dt} \approx 0 \quad (177)$$

A taxa de formação de $[ES]$ é dada por:

$$\text{Taxa de formação} = k_1[E][S] \quad (178)$$

Enquanto a taxa de decomposição (pela dissociação e formação de produto) é:

$$\text{Taxa de decomposição} = (k_{-1} + k_2)[ES] \quad (179)$$

Pelo estado estacionário:

$$k_1[E][S] = (k_{-1} + k_2)[ES] \quad (180)$$

Utilizamos a conservação da enzima total:

$$[E_0] = [E] + [ES] \Rightarrow [E] = [E_0] - [ES] \quad (181)$$

Substituindo na equação do estado estacionário:

$$k_1([E_0] - [ES])[S] = (k_{-1} + k_2)[ES] \quad (182)$$

Distribuindo:

$$k_1[E_0][S] - k_1[ES][S] = (k_{-1} + k_2)[ES] \quad (183)$$

Isolando $[ES]$:

$$k_1[E_0][S] = [ES](k_1[S] + k_{-1} + k_2) \quad (184)$$

$$[ES] = \frac{k_1[E_0][S]}{k_1[S] + k_{-1} + k_2} \quad (185)$$

Definimos a constante de Michaelis:

$$K_{\text{michaelis}} = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1} \quad (186)$$

Assim, obtemos:

$$[ES] = \frac{[E_0][S]}{K_m + [S]} \quad (187)$$

A velocidade da reação é:

$$v = \frac{d[P]}{dt} = k_2[ES] \quad (188)$$

Substituindo a expressão de $[ES]$:

$$v = k_2 \cdot \frac{[E_0][S]}{K_m + [S]} \quad (189)$$

Definindo $V_{\text{máxima}} = k_2[E_0]$, temos:

$$v = \frac{V_{\text{max}}[S]}{K_m + [S]} \quad (190)$$

Essa é a equação de Michaelis-Menten. Ela descreve como a velocidade da reação depende da concentração do substrato. Algumas interpretações importantes dessa equação são:

- Quando $[S] \ll K_m$, a equação se reduz a:

$$v \approx \frac{V_{\text{max}}}{K_m}[S] \quad (191)$$

O que indica comportamento de primeira ordem em relação ao substrato.

- Quando $[S] = K_m$:

$$v = \frac{V_{\text{max}}}{2} \quad (192)$$

O que justifica a interpretação de K_m como a concentração de substrato para a qual a velocidade é metade da máxima.

- Quando $[S] \gg K_m$:

$$v \approx V_{\text{max}} \quad (193)$$

O que indica saturação enzimática: o aumento da concentração de substrato não eleva mais a velocidade.

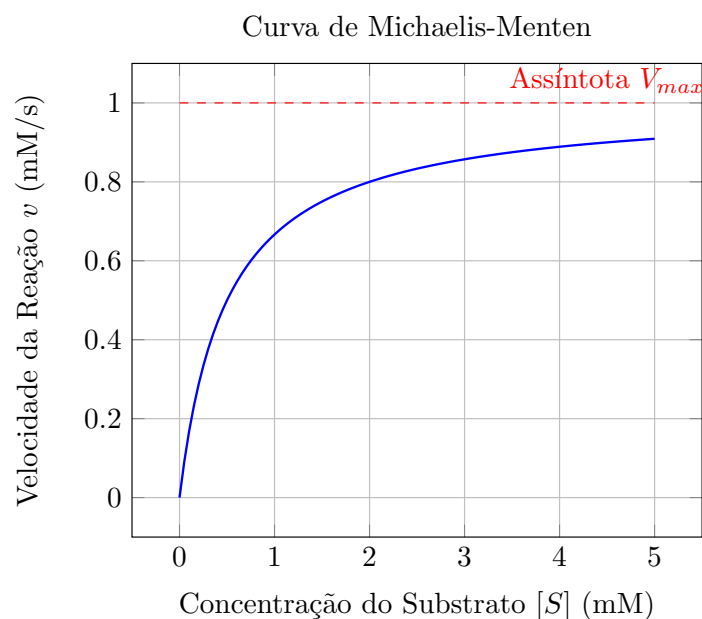


Figura 21: Gráfico da equação de Michaelis-Menten mostrando que a curva se aproxima de uma reta para grandes valores de $[S]$.

A equação de Michaelis-Menten pode ser compreendida de forma didática se compararmos uma enzima a uma pessoa em um rodízio de comida, como uma churrascaria. Nessa analogia, a enzima (E) é a pessoa comendo, o substrato (S) representa os pedaços de carne servidos pelos garçons, e a velocidade da reação (v) corresponde à velocidade com que a pessoa come. Quando há pouca carne sendo servida ($[S] \ll K_m$), a pessoa está com fome e come imediatamente tudo que chega, ou seja, a velocidade de consumo é proporcional à quantidade de carne servida. Quando a taxa de chegada de carne aumenta e atinge um ponto onde $[S] = K_m$, a pessoa começa a desacelerar, pois já não está mais faminta, e sua velocidade de comer é metade da velocidade máxima ($V_{\max}/2$). Por fim, quando há carne demais sendo servida ($[S] \gg K_m$), a pessoa já está quase cheia e sua velocidade de comer se estabiliza em $V_{\max}$, pois, mesmo com mais carne sendo oferecida, ela não consegue comer mais rápido.

3.4.2 Produção de Amônia (Processo Haber-Bosch)

A.1) Contexto Histórico:

O processo Haber-Bosch foi desenvolvido por Fritz Haber em 1908 e posteriormente escalado industrialmente por Carl Bosch a partir de 1910 na Alemanha. Ele surgiu em um contexto de escassez de fontes naturais de nitrogênio fixado, como o salitre do Chile, essencial para a fabricação de fertilizantes e explosivos.

O processo revolucionou a agricultura ao possibilitar a produção em larga escala de fertilizantes nitrogenados, aumentando drasticamente a produtividade agrícola global.

A.2) Importância da Produção de Amônia

A amônia (NH_3) é a base de diversos produtos:

- Fertilizantes, se não existissem somente um terço da população seria alimentada (nitrato de amônio, ureia)
- Explosivos (TNT, nitroglicerina)
- Produtos farmacêuticos e de limpeza
- Matéria-prima para a indústria química

Estima-se que mais de 50% do nitrogênio presente no corpo humano atual tenha origem na amônia sintética produzida por esse processo. É considerado um dos processos químicos mais importantes da história da humanidade.

A.3) Equação Global da Reação



A reação é exotérmica e ocorre com diminuição do número de mols gasosos (4 mols reagentes $\rightarrow$ 2 mols produtos), sendo favorecida por:

- Baixas temperaturas (equilíbrio)
- Altas temperaturas (cinética)
- Altas pressões (equilíbrio)

Contudo, há um conflito entre **termodinâmica e cinética**, como será discutido a seguir.

A.4) Influência da Temperatura



A reação global de síntese de amônia é exotérmica e envolve a redução do número de mols gasosos (4 mols reagentes $\rightarrow$ 2 mols produtos), o que tem importantes implicações na resposta do sistema às variações de temperatura.

A.4.1) Visão Termodinâmica (Equilíbrio Químico):

De acordo com o Princípio de Le Châtelier, se um sistema em equilíbrio for perturbado, ele tenderá a reagir no sentido de minimizar essa perturbação.

Neste caso, temos uma reação exotérmica, ou seja, libera calor:



Assim:

- Aumentar a temperatura adiciona calor ao sistema $\Rightarrow$ o equilíbrio desloca-se para a esquerda (formação de reagentes), diminuindo o rendimento em amônia.
- Reduzir a temperatura remove calor $\Rightarrow$ o equilíbrio desloca-se para a direita (formação de produtos), aumentando a produção de amônia.

A dependência da constante de equilíbrio com a temperatura é descrita pela equação de van 't Hoff:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad (197)$$

Como $\Delta H^\circ < 0$ (reação exotérmica), temos:

$$\text{Se } T \uparrow \Rightarrow K \downarrow$$

Portanto, em termos de **rendimento de equilíbrio**, temperaturas mais baixas são preferidas.

A.4.2) Visão Cinética (Velocidade de Reação):

Apesar de o equilíbrio ser favorecido em temperaturas baixas, a reação entre N_2 e H_2 possui uma barreira de energia de ativação elevada, principalmente devido à forte ligação tripla do nitrogênio molecular:



O aumento da temperatura acelera o movimento das moléculas, aumentando a fração com energia suficiente para ultrapassar a barreira de ativação, segundo a equação de Arrhenius (X)

Assim, aumentar a temperatura acelera significativamente a taxa da reação, permitindo que o sistema atinja o equilíbrio mais rapidamente.

A.4.3) Temperatura Ideal:

Há, portanto, um dilema:

- Temperaturas baixas $\Rightarrow$ favorecem o equilíbrio, mas a reação é muito lenta.
- Temperaturas altas $\Rightarrow$ a reação ocorre rapidamente, mas o equilíbrio é deslocado para os reagentes.

Na prática, a indústria opta por uma temperatura intermediária, normalmente entre 673 K e 723 K (400–450 °C), que oferece um bom balanço entre:

- Velocidade adequada da reação (cinética razoável)
- Rendimento aceitável de amônia (equilíbrio ainda favorável)

Esse compromisso é viável graças ao uso de catalisadores metálicos (ferro com promotores), que **reduzem a energia de ativação**, tornando a reação mais rápida mesmo em temperaturas mais moderadas.

Temperatura	Cinética	Equilíbrio
Alta ($T \uparrow$)	Velocidade alta ($k \uparrow$)	Rendimento baixo ($K_{eq} \downarrow$)
Baixa ($T \downarrow$)	Velocidade baixa ($k \downarrow$)	Rendimento alto ($K_{eq} \uparrow$)
Intermediária	Compromisso	Compromisso

Tabela 1: Influência da temperatura na cinética e no equilíbrio da reação de síntese de amônia.

A.5) Condições Industriais

- Temperatura: 400–450 °C
- Pressão: 150–300 atm
- Catalisador: ferro com promotores
- Conversão por ciclo: 15–20%
- Reutilização dos gases não reagidos (recirculação)

A.6) Impactos Globais

- Aumento da população mundial sustentado pela produção em massa de alimentos
- Contribuição para a Revolução Verde
- Dependência energética e questões ambientais (emissão de CO_2 e NO_x)

3.4.3 Decomposição do ozônio na estratosfera

A decomposição do ozônio na estratosfera, processo que protege a vida na Terra contra a radiação ultravioleta. Essa decomposição envolve duas etapas principais. A primeira é a fotodissociação do ozônio (O_3) pela luz ultravioleta, gerando oxigênio molecular (O_2) e oxigênio atômico (O):



A segunda etapa ocorre quando o oxigênio atômico formado reage com outra molécula de ozônio, gerando mais oxigênio molecular:



O oxigênio atômico (O) é um intermediário reacional, formado e consumido rapidamente. Pela hipótese do estado estacionário, assumimos que a taxa de O se mantém praticamente constante, ou seja:

$$\frac{d[O]}{dt} \approx 0 \quad (201)$$

Assim, podemos escrever a taxa de formação de O igual à taxa de seu consumo. Se a primeira reação tem constante de velocidade k_1 e a segunda k_2 , e a luz está constante, temos:

$$k_1[O_3] = k_2[O][O_3] \quad (202)$$

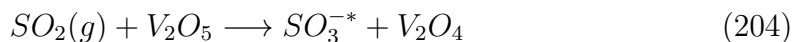
Resolvendo para $[O]$, obtemos:

$$[O] = \frac{k_1}{k_2} \quad (203)$$

Com isso, é possível substituir essa concentração na equação da taxa global e prever o impacto de catalisadores ou poluentes na velocidade de destruição do ozônio.

3.4.4 Produção do SO_3

Outro exemplo clássico da aplicação da hipótese do estado estacionário está no processo de produção de trióxido de enxofre (SO_3) na fabricação de ácido sulfúrico via catálise heterogênea com pentóxido de vanádio (V_2O_5). A reação ocorre em duas etapas. Primeiro, o dióxido de enxofre reage com o catalisador, formando um complexo intermediário adsorvido, que chamaremos de SO_3^{-*} :



Esse intermediário é instável e rapidamente se decompõe para formar SO_3 gasoso, liberando o catalisador regenerado:



Como SO_3^{-*} é uma espécie intermediária de vida curta, usamos a hipótese do estado estacionário para ela. Assim:

$$\frac{d[SO_3^{-*}]}{dt} \approx 0 \quad (206)$$

Se a primeira reação tem constante k_1 e a segunda k_2 , e considerando a concentração do catalisador constante, temos:

$$k_1[SO_2] \cdot [V_2O_5] = k_2[SO_3^{-*}] \quad (207)$$

Resolvendo para $[SO_3^{-*}]$:

$$[SO_3^{-*}] = \frac{k_1}{k_2}[SO_2].[V_2O_5] \quad (208)$$

A taxa de formação do produto final SO_3 depende da decomposição do intermediário, logo:

$$v = k_2[SO_3^{-*}] = k_1[SO_2].[V_2O_5] \quad (209)$$

Esse resultado mostra que, apesar do mecanismo ter duas etapas, a velocidade global pode ser expressa de forma simples, graças à hipótese do estado estacionário. Esse tipo de análise é essencial para otimizar processos industriais e reduzir custos e impactos ambientais.

3.5 Validade e Limitações

A hipótese do estado estacionário não é universalmente válida. Suas limitações incluem:

- **Fases iniciais da reação:** a concentração do intermediário pode variar rapidamente.
- **Intermediários de longa duração:** a hipótese pode não ser válida.
- **Reações reversíveis rápidas:** pode ser necessário o uso da aproximação de pré-equilíbrio explicada anteriormente.

4 Conclusão

O presente trabalho teve como objetivo compreender, de forma abrangente e crítica, a hipótese do estado estacionário no contexto da cinética química, analisando seus fundamentos teóricos, aplicações práticas e limitações. A partir de uma sólida revisão bibliográfica, foi possível contextualizar historicamente o surgimento dessa hipótese e compreender sua importância para o desenvolvimento de modelos que descrevem o comportamento dinâmico das reações químicas, especialmente aquelas que ocorrem em múltiplas etapas e envolvem intermediários instáveis.

Ao longo do estudo, observou-se que a hipótese do estado estacionário constitui uma ferramenta poderosa para a simplificação matemática de mecanismos reacionais complexos. Sua principal contribuição reside na possibilidade de descrever, com boa aproximação, a velocidade de reações multietapas por meio da suposição de que a concentração dos intermediários reacionais se mantém aproximadamente constante durante a maior parte do processo. Tal suposição, quando aplicada corretamente, facilita não apenas a dedução de leis de velocidade, mas também a

interpretação dos mecanismos envolvidos em reações catalisadas, bioquímicas ou ambientais, como as analisadas neste trabalho.

Contudo, ficou evidente que a aplicação dessa hipótese requer cautela. A validade da aproximação depende de uma análise criteriosa do sistema em estudo, sendo necessário verificar se as condições para sua utilização, como a existência de uma etapa lenta dominante e a rápida formação e consumo dos intermediários, estão de fato presentes. Em situações em que essas premissas não se aplicam, outras abordagens, como o modelo de pré-equilíbrio ou a resolução numérica de sistemas diferenciais, devem ser consideradas para garantir a fidelidade da modelagem cinética.

Este trabalho também ressaltou o papel didático e científico da hipótese do estado estacionário, especialmente no contexto educacional. Ao apresentar uma forma acessível de lidar com reações complexas, essa hipótese auxilia estudantes e pesquisadores a desenvolverem uma visão mais estruturada sobre os mecanismos reacionais e a lógica subjacente às leis de velocidade.

Conclui-se, portanto, que o estudo da hipótese do estado estacionário não apenas enriquece a compreensão da cinética química, como também proporciona ferramentas conceituais valiosas para a pesquisa científica aplicada. Espera-se que esta monografia contribua para a formação de uma base teórica sólida, estimulando futuras investigações sobre a modelagem de reações químicas em diferentes contextos, e reforçando a importância do pensamento crítico na escolha e aplicação de modelos científicos.

Referências

- ATKINS, P.; PAULA, J. de; KEELER, J. *Físico-Química*. 11. ed. [S.l.]: Bookman, 2022. Capítulo sobre cinética química, hipótese do estado estacionário.
- CHANG, R.; GOLDSBY, K. A. *Química*. 11. ed. [S.l.]: McGraw-Hill, 2011. Didático, aborda a cinética de forma acessível.
- ENGEL, T.; REID, P. *Physical Chemistry*. 3. ed. [S.l.]: Pearson, 2013. Capítulo completo sobre cinética química e mecanismos.
- ESPENSON, J. H. *Chemical Kinetics and Reaction Mechanisms*. 2. ed. [S.l.]: McGraw-Hill, 1995. Livro focado em reações complexas e hipóteses cinéticas.
- FROST, A. A.; PEARSON, R. G. *Cinética e Mecanismo de Reações*. 2. ed. [S.l.]: LTC, 1977. Inclui hipótese do estado estacionário com muitos exemplos.
- HAMMOND, G. S. The theory of transition states. *Journal of the American Chemical Society*, v. 77, n. 2, p. 334–338, 1955.
- HILL, T. L. *An Introduction to Statistical Thermodynamics*. [S.l.]: Dover, 1986. Útil para conexão entre cinética e termodinâmica estatística.

HOUGEN, O. A.; WATSON, K. M.; RAGATZ, R. A. *Chemical Process Principles: Part III: Kinetics and Catalysis*. [S.l.]: John Wiley Sons, 1967. Muito usado em engenharia química, com abordagem prática.

JENKINS, H. D.; WILDGOOSE, G. *Chemical Thermodynamics at a Glance*. [S.l.]: Blackwell Publishing, 1992. Contém seção de cinética e equilíbrio químico.

LAIDLER, K. J. *Chemical Kinetics*. 3. ed. [S.l.]: Harper Row, 1987. Obra clássica sobre cinética química e mecanismos reacionais.

LEVINE, I. N. *Físico-Química*. 6. ed. [S.l.]: LTC, 2010. Livro referência em físico-química, com tratamento rigoroso.

MARON, S. H.; LANDO, J. B. *Físico-Química*. [S.l.]: LTC, 2002. Tratamento clássico e detalhado de cinética.

MCQUARRIE, D. A.; SIMON, J. D. *Física Química: Uma Abordagem Molecular*. 2. ed. [S.l.]: LTC, 2017. Forte abordagem matemática, ideal para hipóteses como a do estado estacionário.

TROUTON, N. T. *Modern Physical Chemistry*. [S.l.]: Cambridge University Press, 2021. Seções atualizadas sobre cinética de reações em fase gasosa e solução.

Talent's School at Principia's Institute

Gabriel Moreno Ribeiro

STEADY-STATE HYPOTHESIS

Advisor: Juliano Alves Bonacin

2025 July

Acknowledgments

The completion of this work was only possible thanks to the support and guidance of individuals and institutions that played a fundamental role throughout this journey.

First and foremost, I express my deep gratitude to the **Escola de Talentos of Instituto Principia**, founded by Professor **Marcello Guzzo**, for providing me with a stimulating learning environment full of opportunities. The structure offered and the encouragement for research were essential for the development of this study, allowing me to expand my knowledge and enhance my academic journey.

I am immensely grateful to my academic advisors, **Juliano Bonacin** and **Benilton Carvalho**, for their patience, dedication, and constant encouragement. Their rigorous guidance and vast knowledge were indispensable for the construction of this work, helping me develop a deeper understanding of chemical kinetics and improve my scientific approach.

I also extend my gratitude to my friends from the **Escola de Talentos of Instituto Principia**, who contributed valuable ideas and insights during the conception and development of this project. Their suggestions and discussions were fundamental in broadening my perspective and enriching this work.

My sincere thanks also go to my teachers from the 1st and 2nd years at Escola de Talentos: **Rickson Mesquita**, **André Paschoal**, **Ricardo Matheus**, and **Leonardo**, who were essential to my academic formation throughout this journey. In particular, I thank Professor **Rickson Mesquita**, who helped me immensely with his dedication and expertise. Even after moving to England, we remained in contact, and his continuous support was of great value during this journey.

I especially thank **Coordinator Welington Barbosa**, whose attention, understanding, and constant support helped me overcome obstacles and deal with everyday challenges with greater confidence and calmness.

I am equally grateful to my friends outside the Escola de Talentos, who, day after day, helped me maintain emotional balance and calm in the face of the difficulties encountered. Their presence was essential in helping me maintain motivation and resilience.

Finally, but with equal importance, I thank my family, who has always been by my side in every challenge and achievement. My sincere appreciation goes especially to my parents, **Felipe Farias Ribeiro** and **Silvana dos Santos Moreno Ribeiro**, and my brothers, **Rafael Moreno Ribeiro** and **Felipe Farias Ribeiro Filho**, whose unconditional support has been a constant source of motivation and inspiration throughout this process.

To all who, directly or indirectly, contributed to the completion of this work, my most sincere **thank you**.

Abstract

Chemical kinetics is a fundamental area of chemistry, responsible for studying the rate of reactions and the mechanisms that govern chemical processes. Understanding how reactions occur and which factors influence their speed is essential for various scientific and industrial applications, such as catalyst development, drug formulation, and the optimization of chemical processes. Within this study's context, the steady-state hypothesis stands out as one of the most widely used tools for simplifying the mathematical treatment of complex chemical reactions. This hypothesis assumes that the concentration of reactive intermediates remains approximately constant over time, allowing for simpler expressions for the reaction rate.

This paper presents an in-depth analysis of the validity of this approximation in different scenarios, considering its applications, advantages, and limitations. It discusses the necessary conditions for the hypothesis to be applicable, as well as the potential errors resulting from its improper use. In addition to the theoretical approach, it includes a review of experimental studies that highlight both the effectiveness and the limitations of this methodology.

The relevance of this study lies in the fact that selecting the appropriate kinetic model is crucial for correctly interpreting reaction mechanisms. Ignoring the limitations of the steady-state hypothesis can lead to misleading conclusions about reaction dynamics. Therefore, this work reinforces the need for a careful analysis when modeling reactions and suggests complementary approaches that can be used to improve the accuracy of kinetic descriptions in more complex systems.

Keywords: chemical kinetics; steady-state hypothesis; reaction mechanisms; mathematical modeling; chemical reactions.

Summary

1	Introduction	4
2	Chemical Kinetics (Literature Review)	5
2.1	Topic 1 (Reaction Rates)	5
2.1.1	Average rate of a species	6
2.1.2	Instantaneous rate of a species	7
2.1.3	Rate and Stoichiometry	9
2.1.4	Reaction Rate	9
2.1.5	Dimensional Analysis	10
2.2	Topic 2 (Rate Laws)	10
2.3	Topic 3 (Integrated Rate Laws)	13
2.4	Topic 4 (Methods for Determining the Rate Law)	18
2.4.1	Initial Rates Method	18
2.4.2	Graphical Method of Integrated Rate Laws	19
2.5	Topic 5 (Temperature Dependence of k)	24
2.6	Topic 6 (Kinetic Theories)	29
2.6.1	Collision Theory	29
2.6.2	Transition State Theory	31
2.7	Topic 7 (Reaction Mechanisms)	33
2.7.1	Terminology	33
2.7.2	Interesting Examples	34
2.7.3	Remarks	35
3	Steady-State Hypothesis	41
3.1	Historical Background and Context	41
3.2	Formal Definition	42
3.3	Examples	43
3.3.1	Example 19:	43
3.3.2	Example 20:	44
3.4	Applications	45
3.4.1	Michaelis-Menten Equation	45
3.4.2	Ammonia Production (Haber-Bosch Process)	49
3.4.3	Decomposition of Ozone in the Stratosphere	51
3.4.4	Production of SO_3	52
3.5	Validity and Limitations	53
4	Conclusion	53

1 Introduction

Chemical kinetics is the branch of chemistry responsible for studying the rate of chemical reactions and the mechanisms by which reactants are transformed into products. This field allows us to understand not only “if” a reaction occurs but also “how” and “how fast” it happens, enabling control over industrial processes, understanding natural phenomena, and advancing research in health, environmental science, and technology.

This work is grounded in both classical and modern authors of physical and chemical kinetics. The conceptual basis of the steady-state hypothesis was extensively discussed by (LAIDLER, 1987), and further explored in catalytic mechanisms in (ESPENSON, 1995). To understand kinetics in solutions and gases, the following works are highly recommended: (ATKINS; PAULA; KEELER, 2022), (ENGEL; REID, 2013), (LEVINE, 2010), and (CHANG; GOLDSBY, 2011), all of which offer robust theoretical and didactic approaches. (HOUGEN; WATSON; RAGATZ, 1967) offers a practical perspective on kinetics in chemical engineering, while (MARON; LANDO, 2002) and (MCQUARRIE; SIMON, 2017) delve into mathematical and molecular modeling. Other important texts include (TROUTON, 2021) and (JENKINS; WILDGOOSE, 1992), which discuss the relationship between thermodynamics and kinetics. For the statistical and energetic basis of reactions, (HILL, 1986) is particularly valuable, especially regarding free energy of activation. The classic work by (FROST; PEARSON, 1977) remains relevant for clearly explaining several examples of the steady-state hypothesis. Finally, the publication by (HAMMOND, 1955) introduces the concept of the transition state in a pioneering way, essential for understanding the energetic fundamentals of reactions.

The first scientist to systematically investigate this field was the German Ludwig Ferdinand Wilhelmy, in 1850. In his pioneering research, he analyzed the acid hydrolysis of sucrose—the breakdown of common sugar (sucrose) into glucose and fructose in the presence of acid. To monitor the reaction, Wilhelmy used a polarimeter, an instrument that measures the rotation of polarized light caused by optically active substances. Since sucrose and its final products have different optical rotations, he was able to precisely measure the reaction rate over time. From this data, he proposed a differential equation describing the reaction rate as proportional to the reactant concentration—one of the first mathematical formulations of a rate law. Although his work was undervalued at the time, it inaugurated the quantitative approach that would become central to modern chemical kinetics.

As research progressed, it became clear that many chemical reactions occur through multiple successive steps, called elementary steps. These steps often involve the formation of highly reactive and unstable species known as reaction intermediates, whose concentrations over time can be difficult to measure or predict directly.

In this context, the steady-state approximation, introduced in the early 20th century by Bodenstein, stands out. This principle proposes that the concentration of reaction intermediates remains approximately constant during most of the reaction—that is, the rate of formation of these intermediates is nearly equal to their rate of consumption. Although it is a simplifying approximation, it allows the derivation of rate laws for complex mechanisms and has been widely used in the modeling of:

- catalytic reactions, in which catalysts (substances that speed up the reaction without being consumed) act through the formation of temporary intermediates;
- biochemical processes, such as the Michaelis-Menten mechanism, which describes enzyme activity in cellular metabolism;
- environmental phenomena, such as the decomposition of ozone in the stratosphere, essential for understanding atmospheric balance;
- industrial systems, such as the Haber-Bosch process, fundamental in ammonia production for fertilizers.

This paper aims to explore the origin, theoretical foundations, applications, and limitations of the steady-state approximation in the context of chemical kinetics. For this purpose, it will discuss historical aspects that motivated its development, as well as its practical applications in real systems. Additionally, situations where the steady-state approximation may fail or produce inaccurate results will be addressed, highlighting theoretical and computational alternatives that have been proposed as complements or substitutes.

The relevance of this study is justified by the constant presence of chemical kinetics in strategic areas such as process engineering, pharmacology, biochemistry, environmental science, and nanotechnology. The ability to model and predict the dynamic behavior of reactions is essential for optimizing industrial processes, developing effective drugs, understanding biological reactions, and tackling global environmental challenges. Thus, by delving into the analysis of the steady-state regime, this work seeks to contribute to a deeper and more accessible understanding of chemical kinetics, with potential academic and applied impact.

2 Chemical Kinetics (Literature Review)

2.1 Topic 1 (Reaction Rates)

This chapter will explore how the variation in species concentration over time can be used to determine the rate of a chemical reaction. Examples will be presented involving the relationship between rate and stoichiometry, as well as the

formal definition of reaction rate based on the coefficients of the balanced chemical equation.

2.1.1 Average rate of a species

Consider the variation of species X as a function of time, and observe the graph in Figure 1.

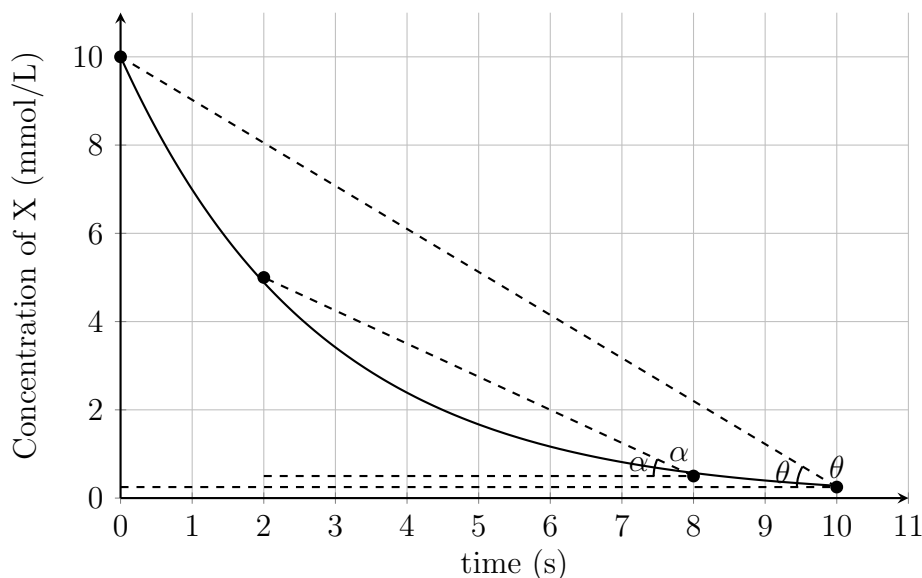


Figure 1: Concentration vs. time graph for a generic reactant in mmol/L, where X is an arbitrary species

$$-\tan \theta = \bar{v}_{0 \rightarrow 10} = \frac{[X]_{10} - [X]_0}{10 - 0} = \frac{0.25 - 10}{10} = -0.975 \frac{\text{mmol}}{\text{L} \cdot \text{s}} \quad (1)$$

$$-\tan \alpha = \bar{v}_{2 \rightarrow 8} = \frac{[X]_8 - [X]_2}{8 - 2} = \frac{0.5 - 5}{6} = -0.75 \frac{\text{mmol}}{\text{L} \cdot \text{s}} \quad (2)$$

Notice that: Given the fact that $|\tan \theta| > |\tan \alpha| \rightarrow |\bar{v}_{0 \rightarrow 10}| > |\bar{v}_{2 \rightarrow 8}|$

Note 1: The negative tangents were used because the actual angles to be used are the complements of those marked on the graph.

Note 2: When analyzing the change in concentration of a chemical species over time, the signs associated with this change have specific meanings.

Positive values for concentration variation ($\frac{\Delta[X]}{\Delta t}$) indicate that the concentration is increasing over time. This typically occurs when the species is being formed during the reaction, such as a product.

On the other hand, negative values ($\frac{\Delta[X]}{\Delta t} < 0$) indicate that the species is being consumed—typical of a reactant.

In the given graph, the concentration of species X decreases with time, indicating that X is being consumed in the reaction, i.e., it acts as a reactant.

The rate of disappearance is defined as:

$$\text{Rate} = -\frac{\Delta[X]}{\Delta t} \quad (3)$$

The negative sign ensures a positive rate value, since the concentration variation of a consumed species is negative.

2.1.2 Instantaneous rate of a species

Now consider the variation of species X as a function of time, and observe the graph in Figure 2.

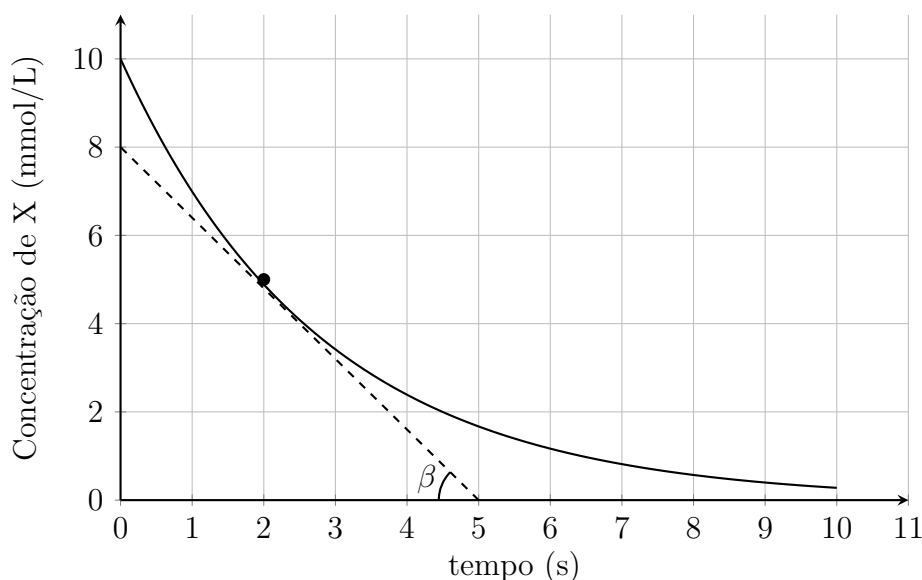


Figure 2: Concentration vs. time graph for a generic reactant in mmol/L

Instantaneous rate at $t = 5$ s:

$$\tan \beta = -\frac{d[X]}{dt} = \frac{-8}{5} = -1.6 \frac{\text{mmol}}{\text{L}\cdot\text{s}} \quad (4)$$

Note 3: Other possible (but atypical) graphs:

Consider a plot of the mass of reactants as a function of time. Observe Figure 3:

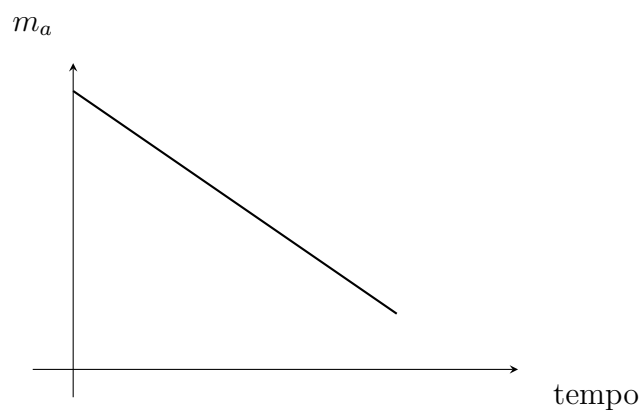


Figure 3: Mass vs. time graph for a zero-order reaction

In Figure 3, the graph corresponds to a zero-order reaction, since the rate is constant:

$$v = -k$$

That is, even if an infinite amount of reactant is added, the rate does not increase. This will be further explained in the next sections.

Now consider a plot of mass vs. time for an autocatalytic reaction, as in Figure 4:

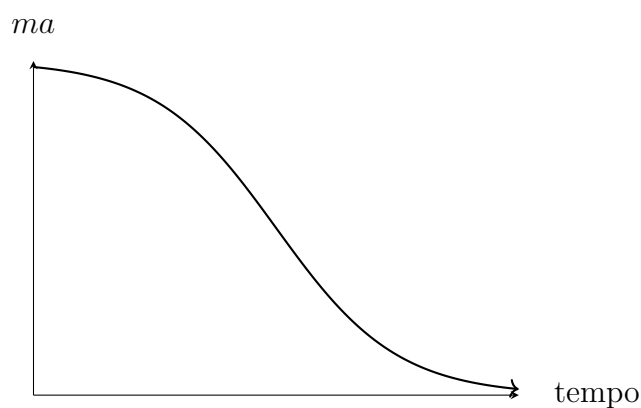


Figure 4: Mass vs. time graph for an autocatalytic reaction

Figure 4 represents an autocatalytic reaction, where the product itself acts as a catalyst.

At the beginning, the reaction rate is low due to the small amount of product available. As the product accumulates, the reaction speeds up. Eventually, the rate decreases again due to the depletion of the reactants.

This behavior creates a curve with acceleration in the middle and deceleration at the extremes.

Thus, the reaction follows the rate law:

$$v_r = k[R]^r[P]^p \quad (5)$$

Where $[R]$ and $[P]$ are the concentrations of reactants and products, respectively, usually in mol/L.

2.1.3 Rate and Stoichiometry

Before starting the calculation of the reaction rate, it is important to understand how the concentration change of one chemical species relates to the change in others, according to the stoichiometry of the reaction. The following example illustrates how to use stoichiometric coefficients to determine the rates of different components of the reaction.

Example 1:



$$\text{Given: } v_{\text{decomposition}(\text{H}_2\text{O}_2)} = -10 \text{ mol/min} \quad (7)$$

$$\Rightarrow v_{\text{formation}(\text{O}_2)} = +5 \text{ mol/min} \quad (8)$$

$$\Rightarrow v_{\text{formation}(\text{H}_2\text{O})} = +10 \text{ mol/min} \quad (9)$$

2.1.4 Reaction Rate

Now that we understand how the rate of one species is related to others through stoichiometry, let's introduce the concept of reaction rate, which takes into account the stoichiometric coefficients in a generalized way.

Example 2:



$$v_{\text{reaction}} = \frac{1}{2} \cdot \left(-\frac{d[O_3]}{dt} \right) = \frac{1}{3} \cdot \left(\frac{d[O_2]}{dt} \right) \quad (11)$$

$$\text{Given: } v_{\text{decomposition}_{(O_3)}} = -20 \text{ mol/min} \quad (12)$$

$$\Rightarrow v_{\text{formation}_{(O_2)}} = +30 \text{ mol/min} \quad (13)$$

Therefore, the general expression for the rate of a reaction, considering a generic equation:



Can be written as:

$$v_{\text{reaction}} = -\frac{1}{a} \cdot \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \cdot \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \cdot \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \cdot \frac{d[D]}{dt} \quad (15)$$

2.1.5 Dimensional Analysis

In this section, we will analyze the different units of reaction rate used in each type of system, highlighting how dimensional analysis varies depending on the physical state and context of the reaction.

- Homogeneous reaction in solution: $(\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1})$
- Gaseous reactions: $(\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1})$ or $(\text{atm}.\text{s}^{-1})$
- Atmospheric reactions: $(\text{molecules.cm}^{-3}.\text{s}^{-1})$
- Heterogeneous reactions (on surfaces): $(\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1})$

2.2 Topic 2 (Rate Laws)

In this chapter, the process of determining the rate law of a chemical reaction from experimental data will be addressed, with emphasis on the relationship between the concentrations of reactants and the reaction rate, in addition to obtaining the mathematical expression that describes this behavior.

$\Rightarrow$ Rate law is the mathematical equation that relates the reaction rate to the concentrations of the species involved (reactants, products, and catalysts).

$\Rightarrow$ Intermediate species should not appear in the rate law according to IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), since we do not control the amount of them that appears in the reaction, unlike

the catalyst, which can be added to the rate law.

Observe:



$$v = k[A]^\alpha[B]^\beta[C]^\gamma[D]^\delta[H^+]^\omega \quad (17)$$

- k : rate constant
- α : order with respect to A
- β : order with respect to B
- γ : order with respect to C
- δ : order with respect to D
- ω : order with respect to the catalyst H^+

Note 4: The reaction orders in the rate law are not necessarily equal to the stoichiometric coefficients of the balanced chemical equation, unless the chemical reaction is elementary. However, if the reaction is not elementary, the orders will be the coefficients of the slowest step of the reaction; but this will be explained later. This happens because the rate law is determined experimentally and may reflect a reaction mechanism with multiple steps.

Even if the orders coincide with the stoichiometric coefficients, this does not mean that the reaction is elementary, although it increases this possibility. To confirm that a reaction is elementary, it is necessary to know its detailed mechanism or have experimental evidence.

$\Rightarrow$ The orders usually take values 0, 1, or 2. However, they can also be negative or fractional.

As an example, in zero-order reactions, the reaction rate does not depend on the concentration of the reactants. This may seem strange at first, but it makes sense when we think of the following example:

Imagine a room with 100 chairs and several people entering to sit. The "chemical reaction" here is the act of sitting or standing up from the chair. At first, when there are few people in the room, more people entering increases the chance of occupying empty chairs — that is, the "rate" of the reaction depends on the number of people.

But now imagine that the room is crowded with people, say 1000. All chairs are occupied. It no longer matters how many more people enter: no one else can sit until someone gets up. From this point on, the reaction (sitting/standing) depends only on the availability of chairs, not on the number of people.

This saturation is what happens in zero-order reactions, such as in surface-catalyzed processes or enzyme-catalyzed reactions: when all active sites (Chairs) are occupied, adding more reactant (People) does not speed up the reaction (Sitting/Standing).

⇒ **Reaction orders can be complex.** We will discuss next how reaction orders can have fractional or even non-integer values, highlighting the complexity that may exist in the rate laws of certain reactions.

Example 3:

This rate law comes from a reaction that occurs in multiple steps and involves the formation of intermediates. This type of mechanism will be studied in more detail in Topic 3. For now, just consider the following rate law:

$$v = \frac{k_1[A][B]}{k_2 + [A]} \quad (18)$$

Observe the mathematical limits:

- If $k_2 \gg [A]$, then:

$$v \approx \frac{k_1[A][B]}{k_2} = k_3[A][B] \quad (19)$$

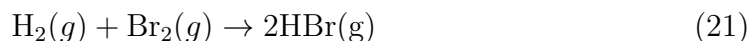
(pseudo-1st order in A and 1st order in B, overall pseudo-2nd order)

- If $k_2 \ll [A]$, then:

$$v \approx \frac{k_1[A][B]}{[A]} = k_1[B] \quad (20)$$

(1st order in B, 0 order in A, overall 1st order)

Example 4:



$$v = \frac{k[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{3/2}}{[\text{Br}_2] + k'[\text{HBr}]} \quad (22)$$

⇒ **Dimensional analysis of rate constants:** Now, let's analyze how the unit of the rate constant varies according to the order of the reaction, showing the relationship between the form of the rate law and the dimensions of k .

Example 5: $v = k \cdot [A]^\alpha \cdot [B]^\beta$

$$\text{dimension of } k = \frac{\text{mol}}{L.s} \cdot \left(\frac{L}{\text{mol}} \right)^{\alpha+\beta} = \left(\frac{\text{mol}}{L} \right)^{1-(\alpha+\beta)} .s^{-1} \quad (23)$$

Example 6: $v = k \cdot P_A^\alpha \cdot P_B^\beta$

$$\text{dimension of } k = atm^{1-(\alpha+\beta)} .s^{-1} \quad (24)$$

Example 7: $v = \frac{k[H_2][Br_2]^{3/2}}{[Br_2] + k'[HBr]} \Rightarrow k'$ is dimensionless

k' is dimensionless because only quantities with the same dimension can be summed in the denominator.

$$v = \frac{\text{mol}}{L.s} \Rightarrow \text{dimension of } k = \frac{\left(\frac{\text{mol}}{L.s} \right) \cdot \left(\frac{\text{mol}}{L} \right)}{\left(\frac{\text{mol}}{L} \right)^{3/2}} \quad (25)$$

$$\text{dimension of } k = \left(\frac{\text{mol}}{L} \right)^{-1/2} .s^{-1} \quad (26)$$

2.3 Topic 3 (Integrated Rate Laws)

This topic deals with the derivation of the integrated rate equations, which make it possible to describe how the concentration of reactants varies with time for different reaction orders.

$\Rightarrow$ **Objective:** Find the time-concentration equations for each rate law and then manipulate them according to what the problem asks.

$\Rightarrow$ **Method:** Integration of rate laws.

$\Rightarrow$ **Note:** When more than one species appears in the rate law (differential equation), a reduction method must be applied to express the rate law in terms of only one species.

$\Rightarrow$ Integrated Rate Equations

- Zero Order

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A]^0 = -k \quad (27)$$

$$\int d[A] = -k \int dt \quad (28)$$

$$[A] = [A]_0 - kt \quad (29)$$

- First Order

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A] \quad (30)$$

$$\int \frac{d[A]}{[A]} = -k \int dt \quad (31)$$

$$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt \quad (32)$$

$$\ln\left(\frac{[A]}{[A]_0}\right) = -kt \Rightarrow \frac{[A]}{[A]_0} = e^{-kt} \quad (33)$$

- Second Order

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A]^2 \quad (34)$$

$$\int \frac{d[A]}{[A]^2} = -k \int dt \quad (35)$$

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt \quad (36)$$

- Order α

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A]^\alpha \quad (37)$$

$$\int [A]^{-\alpha} d[A] = -k \int dt \quad (38)$$

$$[A]^{1-\alpha} = [A]_0^{1-\alpha} + (1-\alpha)kt \quad (\alpha \neq 1) \quad (39)$$

Note 5: The integrated rate equations are only valid for irreversible reactions where it was possible to write the rate law as a function of only one reactant. See some examples of what happens when the rate law does not meet this condition:

Example 8: $1A + 1B \rightarrow \text{Products}$, with $v = k[A][B]$

- If $[A]_0 \neq [B]_0$:

$$\text{Differential Eq.: } \frac{d[A]}{dt} = -k[A][B] \quad (40)$$

$$\text{Integrated Eq.: } \frac{1}{[B]_0 - [A]_0} \ln \left(\frac{[B][A]_0}{[A][B]_0} \right) = kt \quad (41)$$

- If $[A]_0 \ll [B]_0$ (pseudo-first order approximation for A):

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[B]_0[A] \quad (42)$$

Integrating:

$$\ln[A] = \ln[A]_0 - k[B]_0 t \quad (43)$$

- If $[A]_0 = [B]_0$:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A]^2 \quad (44)$$

Integrating:

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt \quad (45)$$

Observe that it matches the second-order equation

Example 9: $1 \text{ A} \xrightleftharpoons[k_{\text{reverse}}]{k_{\text{forward}}} 1 \text{ B}$

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_{\text{forward}}[A] + k_{\text{reverse}}[B] \quad (46)$$

Knowing that $[A](t) + [B](t) = C = [A]_0 + [B]_0$, we have: $[B](t) = C - [A](t)$

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_f[A] + k_r(C - [A]) = -(k_f + k_r)[A] + k_r C \quad (47)$$

$$\frac{d[A]}{dt} + (k_f + k_r)[A] = k_r C \quad (48)$$

This is a first-order linear differential equation. Applying the integrating factor:

$$\mu(t) = e^{\int (k_f + k_r) dt} = e^{(k_f + k_r)t} \quad (49)$$

Multiplying the equation by $\mu(t)$:

$$e^{(k_f + k_r)t} \frac{d[A]}{dt} + (k_f + k_r)e^{(k_f + k_r)t}[A] = k_r C e^{(k_f + k_r)t} \quad (50)$$

The left side is the derivative of the product:

$$\frac{d}{dt} (e^{(k_f+k_r)t} [A]) = k_r C e^{(k_f+k_r)t} \quad (51)$$

Integrating both sides:

$$\int \frac{d}{dt} (e^{(k_f+k_r)t} [A]) dt = \int k_r C e^{(k_f+k_r)t} dt \quad (52)$$

$$e^{(k_f+k_r)t} [A] = \frac{k_r C}{k_f + k_r} e^{(k_f+k_r)t} + C_1 \quad (53)$$

$$[A](t) = \frac{k_r C}{k_f + k_r} + C_1 e^{-(k_f+k_r)t} \quad (54)$$

Using the initial condition $= [A]_0$:

$$[A]_0 = \frac{k_r C}{k_f + k_r} + C_1 \Rightarrow C_1 = [A]_0 - \frac{k_r C}{k_f + k_r} \quad (55)$$

Therefore, the final solution is:

$$[A] = \frac{k_r ([A]_0 + [B]_0) + (k_f [A]_0 - k_r [B]_0) e^{-(k_f+k_r)t}}{k_f + k_r} \quad (56)$$

$\Rightarrow$ **Half-Life Time** ($t_{1/2}$): Time required for the amount of reactant to fall by half from a given point of analysis.

- Zero Order

$$[A] = [A]_0 - kt \Rightarrow \frac{[A]_0}{2} = [A]_0 - kt_{1/2} \quad (57)$$

$$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k} \quad (58)$$

- First Order

$$\ln \left(\frac{[A]_0}{[A]_{1/2}} \right) = kt_{1/2} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (59)$$

- Second Order

$$\frac{1}{[A]_{1/2}} = \frac{1}{[A]_0} + kt_{1/2} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0} \quad (60)$$

- Order $\alpha \neq 1$

$$[A]^{1-\alpha} = [A]_0^{1-\alpha} + (1-\alpha)kt \quad (61)$$

Applying $[A] = \frac{[A]_0}{2}$:

$$\left(\frac{[A]_0}{2}\right)^{1-\alpha} = [A]_0^{1-\alpha} + (1-\alpha)kt_{1/2} \quad (62)$$

$$t_{1/2} = \frac{[A]_0^{1-\alpha}}{k} \cdot \frac{2^{\alpha-1} - 1}{1-\alpha} \quad (63)$$

$\Rightarrow \frac{1}{n}$ -**life Time** Time required for the amount of reactant to fall to $\frac{1}{n}$ of the initial amount.

- Zero Order

$$\frac{[A_0]}{n} = [A_0] - k.t_{1/n} \quad \Rightarrow \quad t_{1/n} = \frac{[A_0](n-1)}{n.k} \quad (64)$$

- First Order

$$\ln\left(\frac{1}{n}\right) = -kt_{1/n} \quad \Rightarrow \quad t_{1/n} = \frac{\ln(n)}{k} \quad (65)$$

- Second Order

$$\frac{1}{\frac{[A]_0}{n}} = \frac{1}{[A]_0} + kt_{1/n} \quad \Rightarrow \quad t_{1/n} = \frac{(n-1)}{k.[A]_0} \quad (66)$$

- Order $\alpha \neq 1$

$$\frac{1}{1-\alpha} \left[\left(\frac{[A]_0}{n}\right)^{1-\alpha} - [A]_0^{1-\alpha} \right] = -kt_{1/n} \quad (67)$$

$$t_{1/n} = \frac{[A]_0^{1-\alpha}}{k(\alpha-1)} \left(1 - \frac{1}{n^{1-\alpha}} \right) \quad (68)$$

$\Rightarrow$ **Fraction Reacted Until Time t**

- Zero Order

$$f_{\text{reacted}} = \frac{[A]_0 - [A]}{[A]_0} = \frac{kt}{[A]_0} \quad (69)$$

- First Order

$$f_{\text{reacted}} = 1 - \frac{[A]}{[A]_0} = 1 - e^{-kt} \quad (70)$$

- Second Order

$$f_{\text{reacted}} = \frac{[A]_0 - [A]}{[A]_0} = \frac{k[A]_0 t}{1 + k[A]_0 t} \quad (71)$$

- Order $\alpha \neq 1$

$$f_{\text{reacted}} = \frac{[A]_0 - [A]}{[A]_0} = 1 - [1 + (\alpha - 1)k[A]_0^{\alpha-1}t]^{\frac{1}{1-\alpha}} \quad (72)$$

Note 6:

- In radioactive decay reactions (first order), the half-life is constant.
- The half-life time depends on the reaction order.
- For irreversible reactions, it is possible to integrate the differential equations directly.

2.4 Topic 4 (Methods for Determining the Rate Law)

2.4.1 Initial Rates Method

Isothermal experiments are carried out (to ensure a constant value of k), in which the concentrations are modified and the effects on the reaction rate are measured for further comparison.

$\Rightarrow$ **Organization in Table Form:**

Example 10

Data:

$[A]$ (mol.L ⁻¹)	$[B]$ (mol.L ⁻¹)	v (mol.L ⁻¹ .h ⁻¹)
10.0	10.0	100

Considering the same reaction, the following correlation was also observed:

$[A]$	$[B]$	v (mol.L ⁻¹ .h ⁻¹)
$10.\alpha$	β	$\alpha^\beta.\alpha^\alpha$

Given that $\alpha/\beta = 10$, determine the rate constant (k), the partial orders, and the overall reaction order:

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{k.[A_1]^\alpha.[B_1]^\beta}{k.[A_2]^\alpha.[B_2]^\beta} \quad (73)$$

Substituting the values:

$$\frac{100}{\alpha^\beta \cdot \alpha^\alpha} = \frac{k \cdot 10^\alpha \cdot 10^\beta}{k \cdot 10^\alpha \alpha^\alpha \cdot \beta^\beta} \quad (74)$$

Solving:

$$100 = \left(\frac{10 \cdot \alpha}{\beta} \right)^\beta \quad (75)$$

Knowing from the statement that: $\alpha/\beta = 10$, we have:

$$100 = 100^\beta \rightarrow \beta = 1 \rightarrow \alpha = 10 \quad (76)$$

Overall order:

$$\alpha + \beta = 10 + 1 = 11 \quad (77)$$

From the original equation:

$$100 = k \cdot 10^\alpha \cdot 10^\alpha \rightarrow k = \frac{10^2}{10^{11}} \quad (78)$$

Therefore:

$$k = 10^{-9} \frac{L^{10}}{mol^{10} \cdot h} \quad (79)$$

2.4.2 Graphical Method of Integrated Rate Laws

One should plot the values of $[A] \times t$ or some operator of the functions of $[A] \times t$ for later comparison with the integrated rate law graphs.

Reminder:

$$\begin{aligned} \text{Zero Order: } [A] &= [A]_0 - kt \\ \text{First Order: } \ln[A] &= \ln[A]_0 - kt \\ \text{Second Order: } \frac{1}{[A]} &= \frac{1}{[A]_0} + kt \end{aligned}$$

Graph: $[A]$ vs Time (Various Orders)

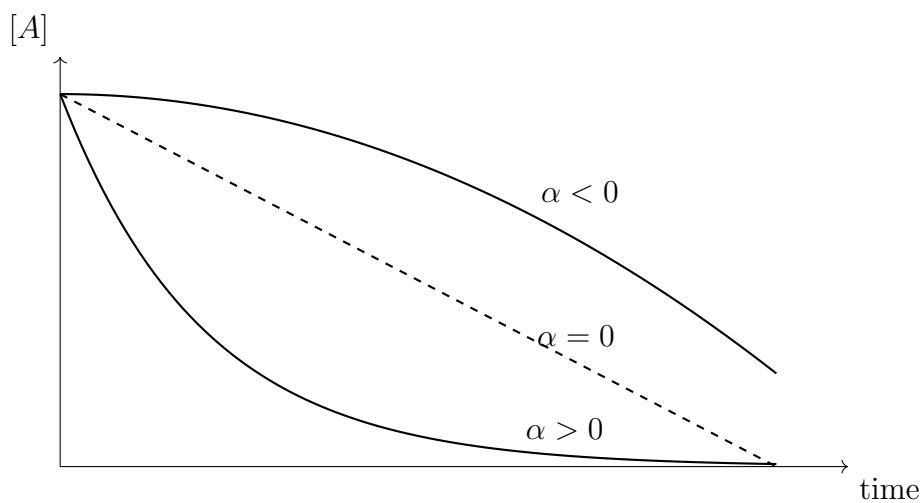


Figure 5: Graph of reactant concentration of a generic reaction as a function of time

Graph: $\ln[A]$ vs Time (Various Orders)

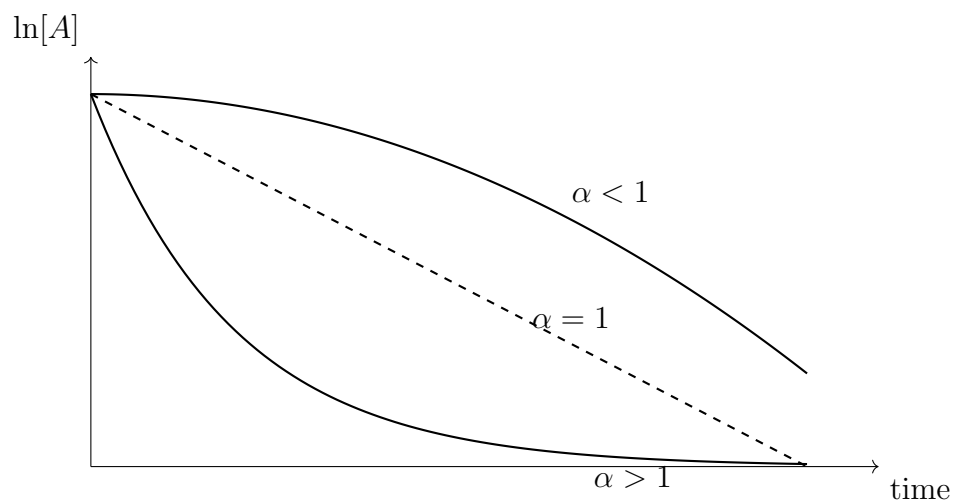


Figure 6: Graph of the natural logarithm of the reactant concentration of a generic reaction as a function of time

Graph: $1/[A]$ vs Time (various orders)

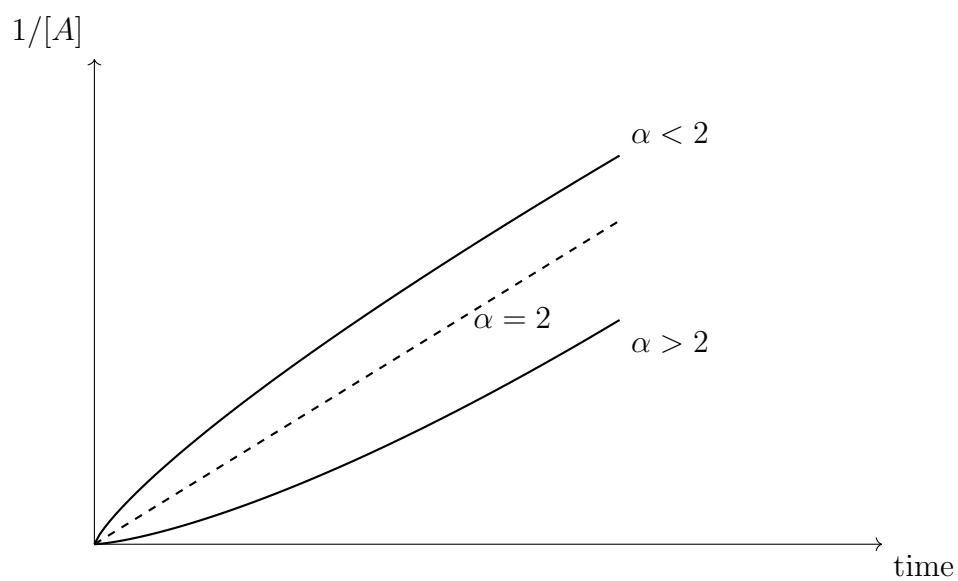


Figure 7: Graph of $\frac{1}{(\text{reactant concentration})}$ of a generic reaction as a function of time

In a more didactic format:

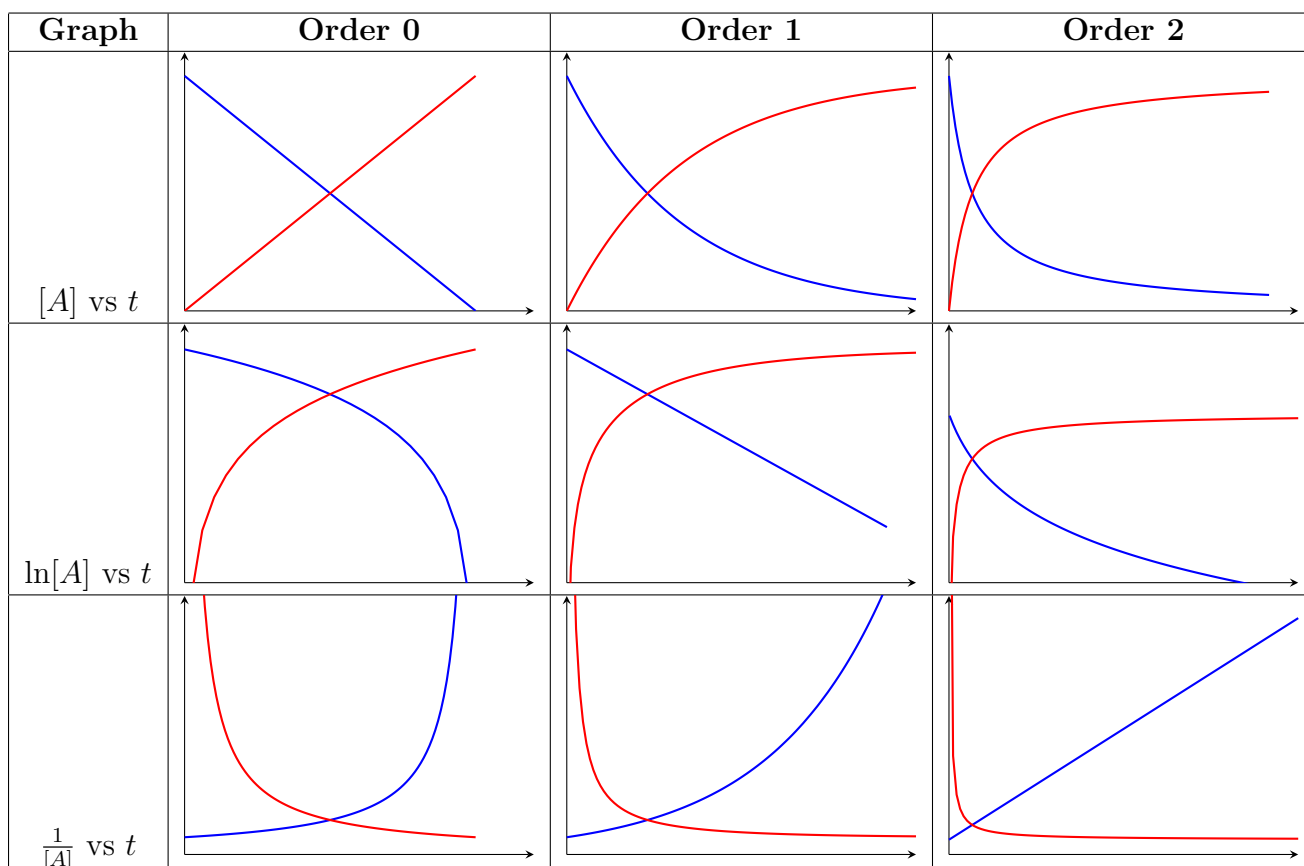


Figure 8: Theoretical graphs showing the decay of reactants (blue) and formation of products (red) for reactions of order 0, 1, and 2.

Next, we will analyze in detail the graphs of the following types:

$$[A] \text{ vs } t, \quad \ln[A] \text{ vs } t, \quad \frac{1}{[A]} \text{ vs } t$$

for each reaction order, explaining the shape of each curve or line based on the corresponding differential equation.

• **Graphs of $[A]$ vs t**

⇒ **Order 0**

$$[A] = [A]_0 - kt \quad (80)$$

The reactant concentration decreases linearly over time, as the rate is constant ($v = k$). The graph shows a decreasing straight line. Since the amount of product formed is directly proportional to time, its curve (in red) is an increasing straight

line.

⇒ **Order 1**

$$[A] = [A]_0 e^{-kt} \quad (81)$$

The concentration decreases **exponentially**, since the rate depends on the amount of reactant still present. The graph shows a curve that decreases rapidly at first and then levels off. The product (in red) increases in a complementary fashion.

⇒ **Order 2**

$$[A] = \frac{1}{kt + \frac{1}{[A]_0}} \quad (82)$$

The concentration decreases according to a hyperbolic function, since the rate depends on the square of the reactant concentration. The curve falls sharply at the start and then flattens out, never reaching zero.

- **Graphs of $\ln[A]$ vs t**

⇒ **Order 0**

$$\ln[A] = \ln([A]_0 - kt) \quad (83)$$

This graph results from applying a logarithm to a linear function, yielding a nonlinear curve. It is not useful for linearizing a zero-order reaction; it is simply a mathematical transformation.

⇒ **Order 1**

$$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt \quad (84)$$

This is the characteristic linear plot for a first-order reaction. It shows a straight decreasing line with slope $-k$. This graph is the most commonly used to test if a reaction is first order.

⇒ **Order 2**

$$\ln[A] = \ln\left(\frac{1}{kt + \frac{1}{[A]_0}}\right) \quad (85)$$

Applying a logarithm to a hyperbolic function results in a nonlinear curve. This graph is not appropriate for identifying a second-order reaction.

• **Graphs of $\frac{1}{[A]}$ vs t**

⇒ **Order 0**

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0 - kt} \quad (86)$$

As the inverse of a decreasing linear function, this graph is a growing hyperbolic curve. It is nonlinear and not useful for determining a zero-order reaction.

⇒ **Order 1**

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0 e^{-kt}} \quad (87)$$

The inverse of an exponential decay results in a growing curve that accelerates over time. This graph is nonlinear and not practical for first-order identification.

⇒ **Order 2**

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt \quad (88)$$

This is the characteristic linear plot of a second-order reaction. The equation describes a straight line with slope k , making it easy to identify second-order behavior experimentally.

⇒ **Summary Table:**

Reaction Order	Characteristic Linear Plot
Order 0	$[A]$ vs t
Order 1	$\ln[A]$ vs t
Order 2	$\frac{1}{[A]}$ vs t

Figure 9: Table showing the characteristic linear plot for each reaction order

Each graph type offers a tool to verify a reaction's order experimentally. The graph that forms a straight line indicates the correct order, assuming well-collected data and a simple reaction order.

2.5 Topic 5 (Temperature Dependence of k)

⇒ **Arrhenius Equation (empirical)**

The history of the Arrhenius equation begins with Svante Arrhenius, born in 1859 in Sweden, a young man with great aptitude for mathematics and natural sciences. During his studies at the University of Uppsala and the Royal Institute of Technology in Stockholm, Arrhenius became deeply interested in physicochemical phenomena. In 1884, in his doctoral thesis, he proposed the revolutionary idea that ionic substances dissociate spontaneously into ions when dissolved in water, even in the absence of an electric current — a theory that, despite initial resistance, laid the foundation for the theory of electrolytic dissociation. From there, he turned his attention to another intriguing question: why does the rate of chemical reactions increase with temperature? At the time, it was known empirically that heat accelerated reactions, but there was no clear mathematical explanation for this.

Arrhenius, immersed in a scientific environment influenced by van 't Hoff's ideas on equilibrium and the kinetic theory of gases, had a crucial insight: perhaps not all molecules react, but only those with enough energy to overcome a barrier — what he would come to call the activation energy. Inspired by the Maxwell-Boltzmann distribution, which describes the energy distribution of molecules in a gas, Arrhenius deduced that the fraction of molecules with energy equal to or greater than the activation energy would be proportional to an exponential function:

$$f = e^{-E_a/RT} \quad (89)$$

He then proposed, in 1889, an equation expressing the rate constant k as the product of a pre-exponential factor A (related to the frequency and proper orientation of collisions) and this exponential term, resulting in the formula:

$$k = A.e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (90)$$

Arrhenius Parameters (empirical):

- A : Pre-exponential factor (Frequency factor)
- E_a : Activation energy

Although initially contested, Arrhenius was eventually recognized for his brilliance, receiving the Nobel Prize in Chemistry in 1903, primarily for his theory of ionic dissociation — though his kinetic equation became equally fundamental. The Arrhenius equation remains to this day one of the cornerstones of chemical kinetics — even though it has been "replaced," as will be seen later, for being "too simple" — and is essential for understanding reactions in laboratories, industrial processes, biological phenomena, and even atmospheric transformations.

⇒ Logarithmic Form of the Equation

Taking the natural logarithm of both sides of equation (90), we get:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (91)$$

This is a linear equation of the form:

$$y = mx + b$$

Where:

- $y = \ln k$
- $x = \frac{1}{T}$
- $m = -\frac{E_a}{R}$ (slope of the line)
- $b = \ln A$ (y-intercept)

Taking the base-10 logarithm of both sides of equation (90), we get:

$$\log k = \log A - \frac{E_a}{2.3R} \cdot \frac{1}{T} \quad (92)$$

Again, a linear equation of the form:

$$y = mx + b$$

Where:

- $y = \log k$
- $x = \frac{1}{T}$
- $m = -\frac{E_a}{2.3R}$ (slope of the line)
- $b = \log A$ (y-intercept)

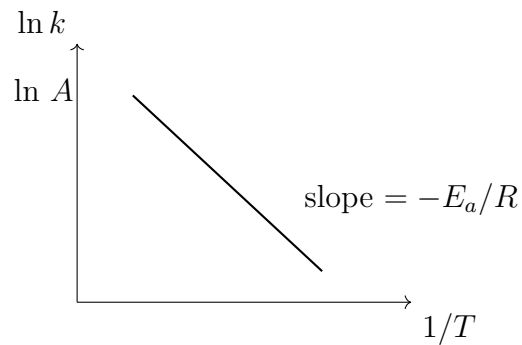


Figure 10: Plot of natural logarithm of rate constant k vs $1/T$

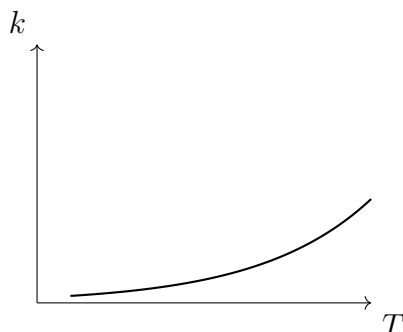


Figure 11: Plot of rate constant k vs T

In a chemical reaction, the reactants must overcome an energy barrier called **activation energy** (E_a) to transform into products. Not all molecules have this energy, but the *Maxwell-Boltzmann distribution* shows that increasing the system's temperature increases the fraction of molecules with sufficient kinetic energy to react.

This increase in the average energy of molecules implies:

- Higher frequency of effective collisions;
- Higher reaction rate;
- Increase in the rate constant k .

The graph of $\ln k$ as a function of $1/T$, as previously shown, yields a straight line with a negative slope:

$$\text{slope} = -\frac{E_a}{R} \quad (93)$$

This graph allows for the experimental determination of the activation energy. It also clearly shows that:

- An increase in temperature (i.e., a decrease in $1/T$) results in an increase in $\ln k$, and therefore in k ;
- Reactions with higher E_a are more sensitive to temperature changes (steeper slopes);
- Reactions with low E_a show less temperature dependence.

Based on the Arrhenius equation and the Boltzmann distribution, we conclude that the rate constant k increases with temperature because:

- More molecules acquire sufficient energy to overcome the activation barrier;
- The equation shows that k increases exponentially with T , reflecting this physicochemical behavior.

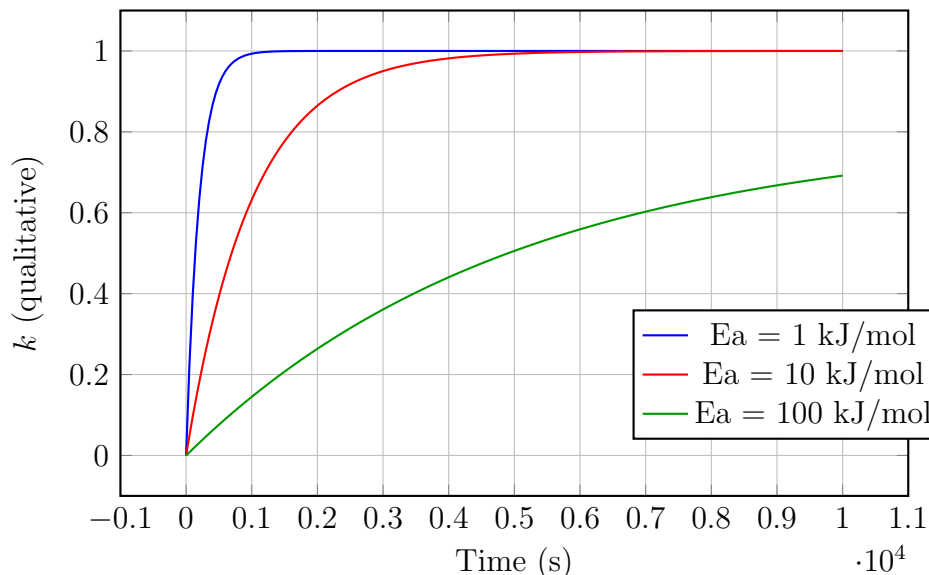


Figure 12: Qualitative plot of rate constant k vs time in seconds

⇒ When the activation energy E_a increases:

- The fraction of molecules with sufficient energy to react, given by $e^{-E_a/RT}$, decreases;
- This means fewer molecules participate in the reaction per unit time;
- Consequently, the rate constant k decreases, and the reaction proceeds more slowly.

⇒ Time to Reach Maximum Value of k

Although k is a constant at a given temperature, in many experimental contexts (such as complex reactions or kinetic measurements over time), we observe the evolution of the rate over time.

⇒ For reactions with high activation energy:

- The number of effective collisions at the beginning is very small;
- It takes more time for a significant number of molecules to acquire sufficient energy to overcome E_a ;
- This means the **reaction rate takes longer to reach its maximum value**;
- Therefore, the reaction is slower both at the beginning and throughout its progress.

Increasing the activation energy makes it more difficult for reactants to reach the transition state, reducing the frequency of effective collisions. According to the Arrhenius equation, this increase in E_a makes the rate constant k exponentially smaller, which translates to a reaction that:

- Is slower;
- Takes longer to reach its effective rate;
- Requires more time for significant conversion of reactants into products.

⇒ **Van't Hoff Rule**

Van't Hoff's rule states that the rate constant k varies with temperature according to the equation:

$$k_T = k_{\text{ambient}} \cdot 2^{\frac{\Delta T}{10}} \quad (94)$$

Where:

- k_T is the rate constant at the new temperature T ,
- k_{ambient} is the rate constant at 298 K (room temperature),
- $\Delta T = T - 298$ represents the temperature change in Kelvin.

2.6 Topic 6 (Kinetic Theories)

2.6.1 Collision Theory

Postulates:

- For a chemical reaction to occur, there must be a collision between the reactants.

Consequence:

$$v_{\text{reaction}} \propto F_{\text{collisions}} \propto \sqrt{T}; \quad [\text{Reactants}], \text{ surface area, gas pressure} \quad (95)$$

For a collision to be effective, two criteria must be met:

1. **Possess $E \geq E_a$**

Consequence:

$$v_{\text{reaction}} \propto e^{-E_a/RT} \quad (\text{according to Boltzmann}) \quad (96)$$

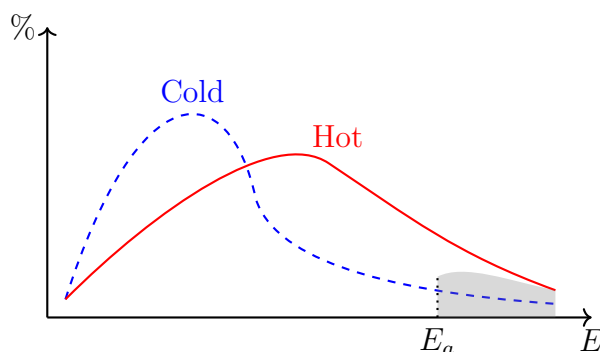


Figure 13: Maxwell-Boltzmann distribution graph

After heating, the fraction of molecules with $E \geq E_a$ increases exponentially, which explains the increase in reaction rate.

2. **Have a spatial orientation favorable for product formation.**

- Empirical analysis:

$$p \text{ (steric factor)} = \frac{k_{\text{experimental}}}{k_{\text{theoretical}}}$$

- $k_{\text{theoretical}}$: assumes all collisions have the same geometry
 - When $p \ll 1$: complex collision geometry
 - When $p \approx 1$: simple collision geometry
 - When $p > 1 \Rightarrow$ Curiosity: Harpoon Mechanism

As previously stated, the Arrhenius equation (90) became outdated over time as it does not consider collision theory. Thus, a rate constant was estimated for bimolecular reactions that follow this theory, given by the equation:

$$k_{\text{bimolecular}} = \mu \cdot \sigma \cdot \left(\frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot N_a \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (97)$$

Where μ is the reduced mass.

Comparing equation (bimolecular k equation number) with equation (Arrhenius equation number), we find that the pre-exponential factor A equals:

$$A = \mu \cdot \sigma \cdot \left(\frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot N_a \quad (98)$$

2.6.2 Transition State Theory

In this theory, the E_a and favorable spatial orientation are achieved along the reaction coordinate (specific to each reaction).

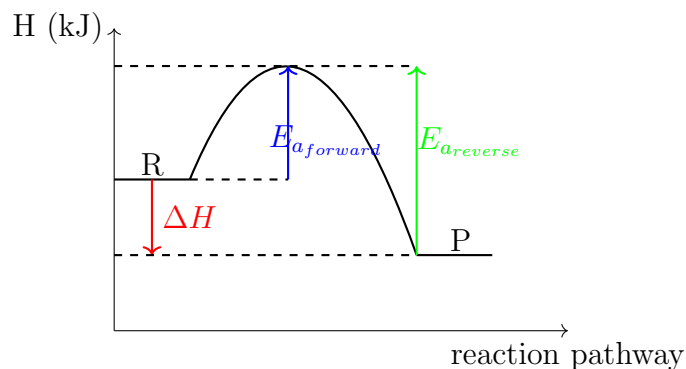


Figure 14: Energy vs. reaction pathway for an exothermic reaction

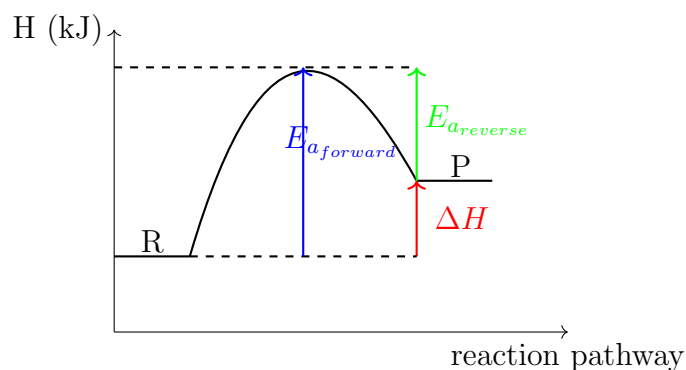


Figure 15: Energy vs. reaction pathway for an endothermic reaction

Where:

- ΔH : arrow from reactants to products
- $E_{a_{\text{forward}}}$: arrow from reactants to the peak

- Ea_{reverse} : arrow from products to the peak
- The highest point on the graph represents the activated complex (to be explained)

$$\Delta H = H_{\text{products}} - H_{\text{reactants}} \quad (99)$$

We can also calculate ΔH using the activation energies:

$$\Delta H = Ea_{\text{forward}} - Ea_{\text{reverse}} \quad (100)$$

- If $\Delta H < 0$, the reaction is exothermic
- If $\Delta H > 0$, the reaction is endothermic

The activated complex, or transition state, is a high-energy, unstable molecular configuration. It represents the highest energy point between reactants and products.

It is denoted by:



Where $[\ddagger]$ is the activated complex.

It has a very short lifetime (10^{-13} s or less) and cannot be isolated.

$$E_a = E_{[\ddagger]} - E_R \quad (102)$$

The higher the energy barrier, the slower the reaction.

Estimation of the rate constant k based on collision theory

Consider the variation of Gibbs free energy along the reaction coordinate, and observe the following graph:

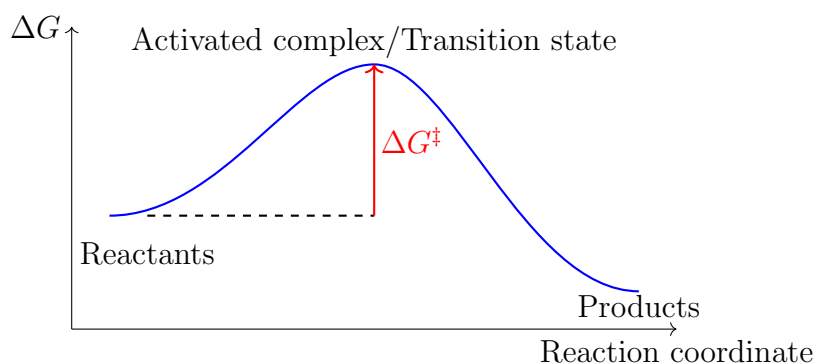


Figure 16: Gibbs Free Energy (ΔG) vs. Reaction Coordinate

Example 11: Reaction matching the above model:



Similar to Arrhenius' model, Transition State Theory proposes the following dependence of the rate constant k on temperature:

$$k = \frac{k_B T}{h} \cdot e^{\frac{-\Delta G^\ddagger}{RT}} \quad (103)$$

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger \quad (104)$$

This model shows that the formation of the activated complex is the determining factor in the reaction rate.

It is important to distinguish between an activated complex and an intermediate: the former is non-isolable and short-lived; the latter can be isolated and has a longer lifetime.

Catalysts lower the energy of the transition state, reducing the activation energy and speeding up the reaction.

2.7 Topic 7 (Reaction Mechanisms)

This chapter will discuss the construction and analysis of reaction mechanisms, with an emphasis on identifying elementary steps, defining intermediate species, and formulating rate laws consistent with experimental data.

2.7.1 Terminology

- **Elementary reaction (step):** occurs in a single step. In these cases, the reaction orders are equal to the stoichiometric coefficients of the reactants.
- **Rate-determining step:**

Example: The Cookie Factory

To understand the concept of the rate-determining step (or slow step), imagine a cookie factory with two main production stages:

1. **Cookie dough production:** a machine mixes the ingredients and shapes the raw cookies. This machine is very fast, capable of producing up to 1000 kg/h of raw dough.
2. **Baking the cookies:** next, the raw cookies go into an oven for baking. However, the oven has limited capacity and can only bake 300 kg/h.

Even if the dough machine can deliver 1000 kg of raw cookies per hour, the oven can only bake 300 kg/h. This means the baking stage limits the entire factory's output. Thus, the overall production rate is:

$$\text{Overall rate} = 300 \text{ kg/h}$$

This example illustrates the concept of the slow step in a chemical reaction: no matter how fast the other steps are, the slowest one (the oven, in this case) determines the final rate of the process.

This idea applies to chemical reactions with multiple steps. The overall reaction rate depends on the slowest step — called the rate-determining step.

- **Molecularity:** the number of chemical species that effectively react in an elementary step.

2.7.2 Interesting Examples

1. Unimolecular Reactions

Example 12:



Light (represented by $h\nu$) provides the energy needed to break the ozone molecule (O_3), forming molecular oxygen (O_2) and atomic oxygen (O).

2. Bimolecular Reactions

Example 13:



Example 14:



Example 15:

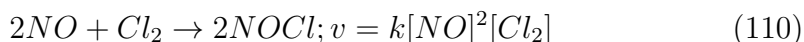


3. Termolecular Reactions

Example 16:



Example 17:



2.7.3 Remarks

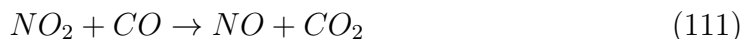
A.1) Elementary Reaction:

An elementary reaction is one that occurs in a single step, without the formation of intermediates. The reactants transform directly into products through a single effective collision between the involved species.

The main characteristics of an elementary reaction are:

- It occurs in only one step;
- The chemical equation directly represents the molecular event;
- The rate law can be written directly from the equation.

Example 18: Elementary reaction



This equation indicates that one molecule of nitrogen dioxide reacts with one molecule of carbon monoxide, producing one molecule of nitric oxide and one of carbon dioxide. Being elementary, this reaction occurs in a single collision between the two molecules, and its rate law is expressed as:

$$v = k[NO_2][CO] \quad (112)$$

For a generic elementary reaction of the type:



The rate law is given by:

$$v = k[A]^a[B]^b \quad (114)$$

Where v is the reaction rate, k is the rate constant, and $[A]$ and $[B]$ are the reactant concentrations. The exponents a and b are the stoichiometric coefficients — which is valid only for elementary reactions.

In reactions that are not elementary, the rate law exponents (orders) must be determined experimentally, as they do not necessarily match the coefficients from the balanced equation.

Next is an example to be used in all "reaction types" discussed later:



The rate law is given by:

$$v = k[A][B]^2 \quad (116)$$

Being elementary, this reaction has the following graph:

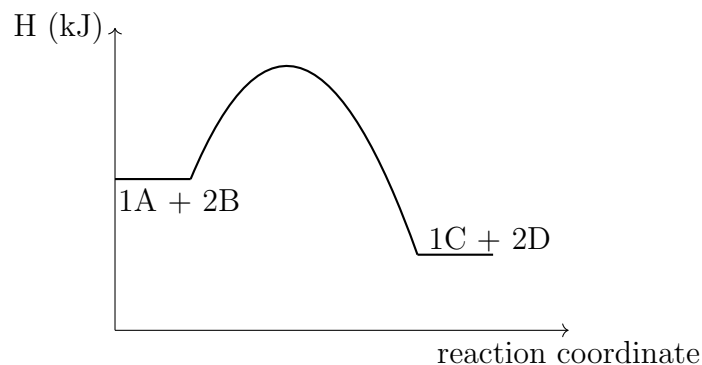


Figure 17: Energy vs. reaction coordinate for an irreversible exothermic elementary reaction

A.2) Elementary Equilibrium:

An elementary equilibrium occurs through a single reversible elementary step, i.e., both the forward and reverse reactions happen in a single collision event between the chemical species.

In this type of equilibrium, both the forward and reverse reactions are elementary, which means their rate laws can be written directly from the chemical equation.

Example of an elementary equilibrium:



As this is an elementary reaction, the forward rate is:

$$v_{\text{forward}} = k_1[\text{A}][\text{B}]^2 \quad (118)$$

And the reverse rate is:

$$v_{\text{reverse}} = k_{-1}[\text{C}][\text{D}]^2 \quad (119)$$

At chemical equilibrium, the forward and reverse rates are equal:

$$v_{\text{forward}} = v_{\text{reverse}} \quad (120)$$

$$k_1[\text{A}]_{eq}[\text{B}]_{eq}^2 = k_{-1}[\text{C}]_{eq}[\text{D}]_{eq}^2 \quad (121)$$

We can then obtain the expression for the equilibrium constant $K_{\text{equilibrium}}$:

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[\text{A}]_{eq}[\text{B}]_{eq}^2}{[\text{C}]_{eq}[\text{D}]_{eq}^2} \quad (122)$$

This expression shows that, in elementary equilibria, the equilibrium constant is given by the ratio of the rate constants of the forward and reverse reactions.

This type of equilibrium is fundamental for the study of chemical kinetics and thermodynamics, as it directly links rate laws to equilibrium position.

Being elementary, this reaction has the following graph:

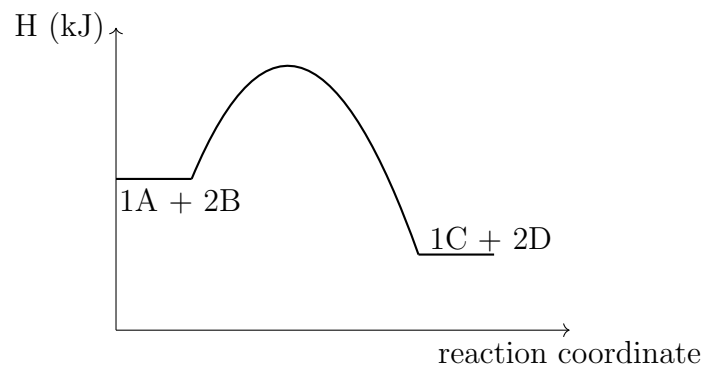
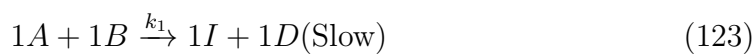


Figure 18: Energy vs. reaction coordinate for a reversible exothermic elementary reaction

B.1) Non-elementary reaction without intermediate in the slow step



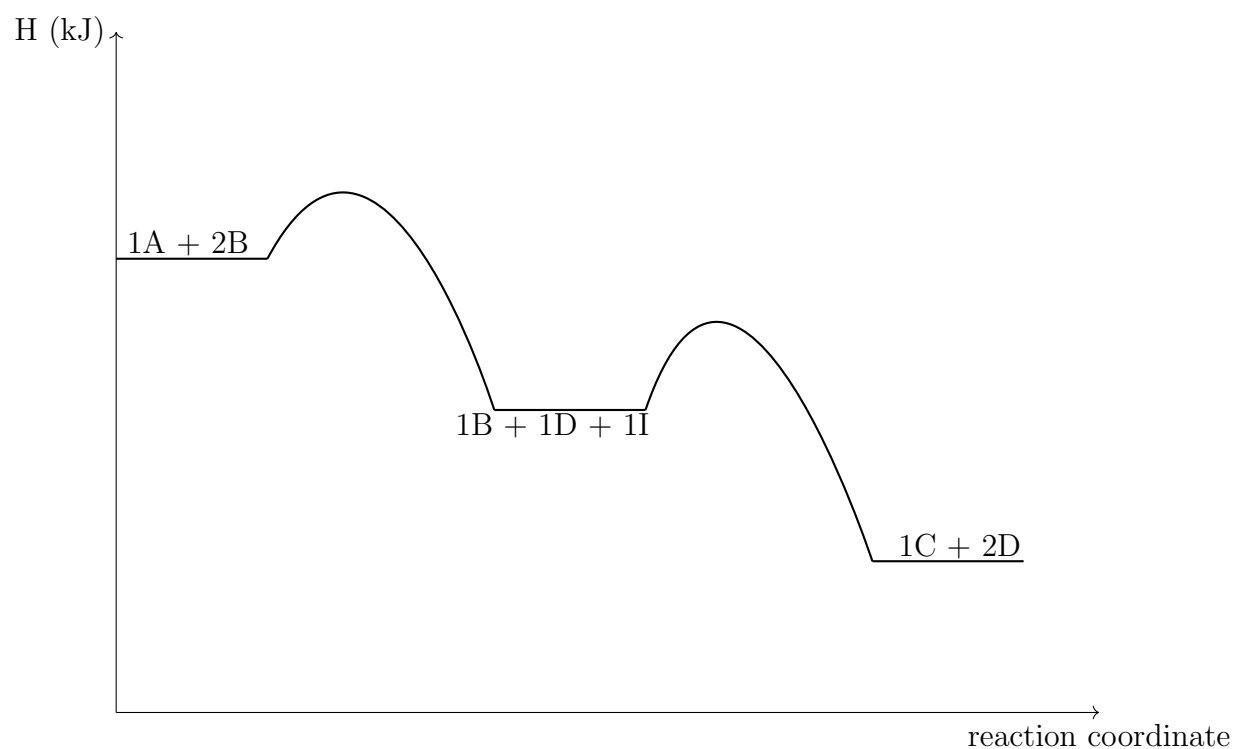


Figure 19: Energy vs reaction coordinate graph of a non-elementary, irreversible exothermic reaction

Energy Profile:

- Intermediate: $1\text{ B} + 1\text{ D} + 1\text{ I}$
- Activation Energies:

E_{a1} = Activation energy of step 1

E_{a2} = Activation energy of step 2

Reaction Rate:

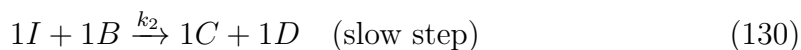
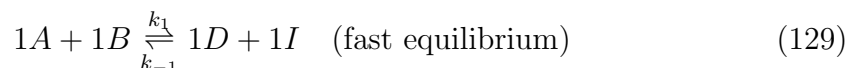
$$v_R = k_1[A]^1[B]^1 \quad (126)$$

Therefore:

$$k_{\text{forward}} = k_1 \quad (127)$$

$$E_{a,\text{forward}} = E_{a1} \quad (128)$$

B.2) Non-elementary reaction with intermediate in the slow step (Pre-equilibrium)



The global reaction rate therefore depends on the concentration of the intermediate I , so:

$$v_r = k_2[B][I] \quad (132)$$

Since the first step of the mechanism occurs in fast equilibrium, and according to the recommendations of IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), it is not appropriate to express the rate law in terms of the concentration of intermediates. This is because such species are highly reactive and their concentration cannot be directly controlled or measured experimentally.

Thus, we apply the pre-equilibrium approximation, which allows expressing the intermediate concentration $[I]$ in terms of the concentrations of the reactants and products in the equilibrium step. The equilibrium constant for this step is given by:

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[D] \cdot [I]}{[A][B]} = K_{eq} \quad (133)$$

Solving for $[I]$, we get:

$$[I] = \frac{k_1}{k_{-1}} \frac{[A][B]}{[D]} \quad (134)$$

Substituting equation (134) into (132):

$$v = k_2[B] \left(\frac{k_1}{k_{-1}} \frac{[A][B]}{[D]} \right) \quad (135)$$

Grouping the constants:

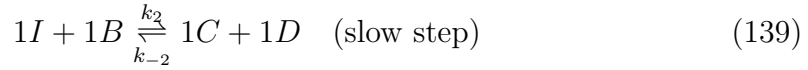
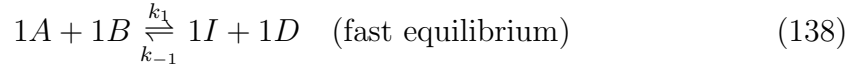
$$v = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} \frac{[A][B]^2}{[D]} \quad (136)$$

Thus, the rate is directly proportional to the square of the concentration of B , to the concentration of A , and inversely proportional to the concentration of D . This dependence is typical of an auto-inhibition process, since the product D appears in the denominator, meaning its presence slows the reaction rate.

The observed rate constant k_{obs} can be expressed in terms of the elementary rate constants and activation energies. Using the Arrhenius equation (90):

$$k_{\text{obs}} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} = \frac{A_1 A_2}{A_{-1}} \cdot e^{\frac{E_{a-1} - (E_{a1} + E_{a2})}{RT}} \quad (137)$$

C.1) Non-elementary reaction with intermediate in the slow step (Pre-equilibrium)



The rate law is:

$$v_{\text{forward}} = k_2[I][B] \quad (141)$$

As the intermediate must not appear in the rate law, we use the pre-equilibrium approximation:

$$\frac{[I][D]}{[A][B]} = \frac{k_1}{k_{-1}} \quad (142)$$

$$[I] = \frac{k_1[A][B]}{k_{-1}[D]} \quad (143)$$

Substituting equation (143) into (141):

$$v_{\text{forward}} = \frac{k_2 k_1 [A][B]^2}{k_{-1}[D]} \quad (144)$$

Considering now the reverse reaction, the rate law is:

$$v_{\text{reverse}} = k_{-2}[C][D] \quad (145)$$

Therefore, the global equilibrium constant can be obtained by the ratio between the forward and reverse rate constants, assuming equilibrium:

$$K_{\text{eq, global}} = \frac{k_{\text{forward}}}{k_{\text{reverse}}} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} k_{-2}} \quad (146)$$

C.2) Non-elementary reaction with intermediate (Steady-State Hypothesis)

Consider the mechanism:



However, it is noticed that this mechanism does not specify which step is the rate-determining one. Therefore, it is impossible to determine the rate law without using an approximation called the **Steady-State Hypothesis**.

This approximation allows simplifying the mathematical description of complex systems by assuming that the concentration of reactive intermediates remains nearly constant over time. Due to its theoretical relevance and practical applicability in chemical kinetics, the steady-state hypothesis will be discussed in more depth in a section dedicated exclusively to it:

3 Steady-State Hypothesis

3.1 Historical Background and Context

The Steady-State Hypothesis (S.S.H.) emerged in the early 20th century, at a time when physical chemistry was consolidating as a theoretical discipline. It was introduced in 1913 by the German chemist Max Bodenstein, who was investigating the photodecomposition of gases, particularly chlorine. In his studies on complex reactions involving short-lived reactive intermediates, Bodenstein noticed that after a brief initial period, the concentration of these intermediates became nearly constant over time. Although his original formulation was more practical than theoretical, this observation would become one of the pillars of the kinetic analysis of multistep reactions. Bodenstein's proposal was initially little recognized but eventually proved essential for understanding chain reactions, whose development would grow exponentially in the following decades.

In the 1920s and 1930s, the hypothesis was revisited and systematized by two researchers who took it to a new level: Russian chemist Nikolay Nikolaevich Semenov and British chemist Cyril Norman Hinshelwood. Working independently on opposite sides of Europe, both applied Bodenstein's hypothesis to the study of highly energetic gas-phase reactions, particularly those related to combustion and explosive processes. Semenov, a physical chemist by training, developed in the

Soviet Union a detailed theory of branched chain reactions, in which intermediates such as free radicals multiply during the process, leading to an accelerated reaction. To build his mathematical models, he assumed that intermediates rapidly reach a nearly constant concentration — the core idea of the S.S.H. In 1931, Semenov founded the Institute of Physical Chemistry of the USSR Academy of Sciences, where he established one of the most important schools of chemical kinetics of the 20th century.

Meanwhile, at the University of Oxford, Cyril Hinshelwood was exploring the mechanisms of gas-phase reactions involving unstable species and successive steps. He precisely applied the steady-state hypothesis to explain experimental data from reactions such as the oxidation of hydrogen and the decomposition of ozone, decisively contributing to the transformation of chemical kinetics into a quantitative and mechanistic science. Hinshelwood demonstrated how, even without directly knowing the concentrations of intermediates, it was possible to predict reaction rates and their behavior with respect to variations in pressure, temperature, or initial concentration of reactants. The convergence of the works of Hinshelwood and Semenov, based on a hypothesis initially little appreciated, led to the formulation of highly effective models to describe complex chemical systems.

In recognition of their pioneering and complementary contributions to the understanding of reaction mechanisms, Cyril Hinshelwood and Nikolay Semenov jointly received the Nobel Prize in Chemistry in 1956. The award marked the definitive recognition of the steady-state hypothesis as one of the fundamental tools of modern chemical kinetics and established Bodenstein's work as the starting point for one of the most fruitful research lines of the 20th century. What began as an auxiliary idea to simplify calculations became a central concept in the description of multistep and chain reactions, influencing fields such as catalysis, biochemistry, chemical engineering, and materials science.

3.2 Formal Definition

The hypothesis assumes that, for a reactive intermediate I in a multistep chemical reaction, its concentration quickly reaches a nearly constant value:

$$\frac{d[I]}{dt} \approx 0. \quad (150)$$

In other words, the rate of formation of I is approximately equal to its rate of consumption.

This hypothesis should be used when:

1. The intermediate is highly reactive and has a very short lifetime;
2. The intermediate is formed and consumed at similar rates;
3. The reaction occurs under steady-state conditions (after the initial transient phase);

4. One wants to demonstrate the complex order of the reaction;
5. The slow (rate-determining) step of the reaction is unknown.

3.3 Examples

3.3.1 Example 19:

Consider a two-step reaction mechanism:



The rate of change in the concentration of I is:

$$\frac{d[I]}{dt} = V_{formation} + V_{consumption} = k_1[A] + (-k_2[I]) \quad (154)$$

By the steady-state hypothesis:

$$\frac{d[I]}{dt} \approx 0 \quad (155)$$

Therefore:

$$k_1[A] = k_2[I] \quad (156)$$

Solving for $[I]$:

$$[I] = \frac{k_1[A]}{k_2} \quad (157)$$

The rate of formation of product B is:

$$\frac{d[B]}{dt} = k_2[I] \quad (158)$$

Substituting $[I]$:

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] \quad (159)$$

Since:

$$V_{reaction} = \frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} \quad (160)$$

We have:

$$V_{reaction} = k_1[A] \quad (161)$$

This equation shows that the reaction behaves as a first-order reaction with respect to A .

3.3.2 Example 20:

Consider the mechanism:



Note 7: The overall equation is not reversible because equation (163) is not reversible. That is, even if a mechanism has 1,000 steps and 999 are reversible, if only one is irreversible, the overall equation will be irreversible.

Writing the rate of the global reaction:

$$V_{\text{reaction}} = \frac{1}{1} \frac{-d[A]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{-d[B]}{dt} = \frac{1}{1} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[D]}{dt} \quad (165)$$

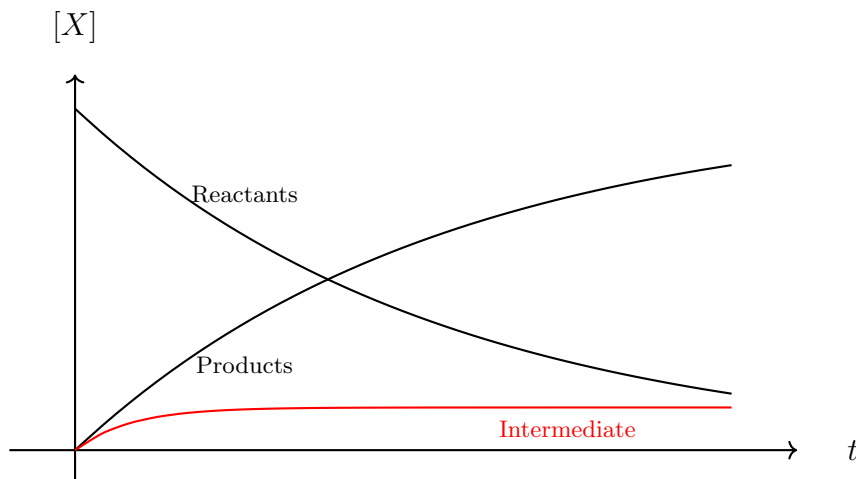


Figure 20: Graph of $[X]$ (concentration in mol.L^{-1}) vs. t (time) for the reaction in Example 20

It is evident from the graph that the steady-state hypothesis is valid in this case, since the consumption rate of the intermediate is approximately zero.

Writing the rate of formation of the intermediate:

$$\frac{d[I]}{dt} = k_1[A][B] - k_{-1}[D][I] - k_2[B][I] \quad (166)$$

By the steady-state hypothesis:

$$\frac{d[I]}{dt} \approx 0 \quad (167)$$

Therefore:

$$k_1[A][B] - k_{-1}[D][I] - k_2[B][I] \approx 0 \quad (168)$$

Solving for $[I]$:

$$[I] \approx \frac{k_1[A][B]}{k_{-1}[D] + k_2[B]} \quad (169)$$

From equation (165), we have:

$$V_{reaction} = \frac{1}{1} \frac{d[C]}{dt} = +k_2[B][I] \quad (170)$$

Note: The rate can be calculated using any formation/consumption term — for A, B, C, or D. However, a quick analysis of the mechanism shows it's easier to use C, since it appears in only one step, while A appears in 2, B in 3, and D in 3 steps.

Substituting (169) into (170):

$$V_{reaction} \approx \frac{k_1 k_2 [A][B]^2}{k_{-1}[D] + k_2[B]} \quad (171)$$

Note 8: If $k_{-1}[D] \ll k_2[B]$

$$V_{reaction} = k_1[A][B] \quad (172)$$

It is important to note that this happens when the 1st step is the rate-limiting step.

Note 9: If $k_2[B] \ll k_{-1}[D]$

$$V_{reaction} = \frac{k_1 k_2 [A][B]^2}{k_{-1}[D]} \quad (173)$$

This occurs when the 2nd step is the rate-limiting step.

3.4 Applications

3.4.1 Michaelis-Menten Equation

The Michaelis-Menten equation is one of the most important in biochemistry and chemical kinetics. It describes the rate of an enzymatic reaction as a function of the substrate concentration, and is fundamental to understanding how enzymes

catalyze reactions and how their behavior can be quantified experimentally. Developed by Leonor Michaelis and Maud Menten in 1913, the equation remains a classic model widely used in molecular biology, pharmacology, and bioengineering.

This equation allows us to obtain essential parameters such as $V_{\max}$ (the maximum reaction rate when the enzyme is saturated) and K_m (the Michaelis constant, which indicates the enzyme's affinity for the substrate; lower values mean higher affinity).

We consider the following enzymatic mechanism:



Where E is the free enzyme, S the substrate, ES the enzyme-substrate complex, and P the product. The constants k_1 , k_{-1} , and k_2 represent the rate constants of the respective reactions.

According to the steady-state hypothesis:

$$\frac{d[ES]}{dt} \approx 0 \quad (177)$$

The formation rate of $[ES]$ is given by:

$$\text{Formation rate} = k_1[E][S] \quad (178)$$

While the decomposition rate (by dissociation and product formation) is:

$$\text{Decomposition rate} = (k_{-1} + k_2)[ES] \quad (179)$$

Applying the steady-state:

$$k_1[E][S] = (k_{-1} + k_2)[ES] \quad (180)$$

Using enzyme conservation:

$$[E_0] = [E] + [ES] \Rightarrow [E] = [E_0] - [ES] \quad (181)$$

Substituting into the steady-state equation:

$$k_1([E_0] - [ES])[S] = (k_{-1} + k_2)[ES] \quad (182)$$

Distributing:

$$k_1[E_0][S] - k_1[ES][S] = (k_{-1} + k_2)[ES] \quad (183)$$

Solving for $[ES]$:

$$k_1[E_0][S] = [ES](k_1[S] + k_{-1} + k_2) \quad (184)$$

$$[ES] = \frac{k_1[E_0][S]}{k_1[S] + k_{-1} + k_2} \quad (185)$$

We define the Michaelis constant:

$$K_{\text{michaelis}} = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1} \quad (186)$$

Thus, we obtain:

$$[ES] = \frac{[E_0][S]}{K_m + [S]} \quad (187)$$

The reaction rate is:

$$v = \frac{d[P]}{dt} = k_2[ES] \quad (188)$$

Substituting the expression for $[ES]$:

$$v = k_2 \cdot \frac{[E_0][S]}{K_m + [S]} \quad (189)$$

Defining $V_{\text{max}} = k_2[E_0]$, we get:

$$v = \frac{V_{\text{max}}[S]}{K_m + [S]} \quad (190)$$

This is the Michaelis-Menten equation. It describes how the reaction rate depends on the substrate concentration. Some important interpretations of this equation are:

- When $[S] \ll K_m$, the equation reduces to:

$$v \approx \frac{V_{\text{max}}}{K_m}[S] \quad (191)$$

Indicating first-order behavior with respect to the substrate.

- When $[S] = K_m$:

$$v = \frac{V_{\text{max}}}{2} \quad (192)$$

Justifying the interpretation of K_m as the substrate concentration for which the rate is half of the maximum.

- When $[S] \gg K_m$:

$$v \approx V_{\max} \quad (193)$$

Indicating enzymatic saturation: increasing substrate concentration no longer increases the rate.

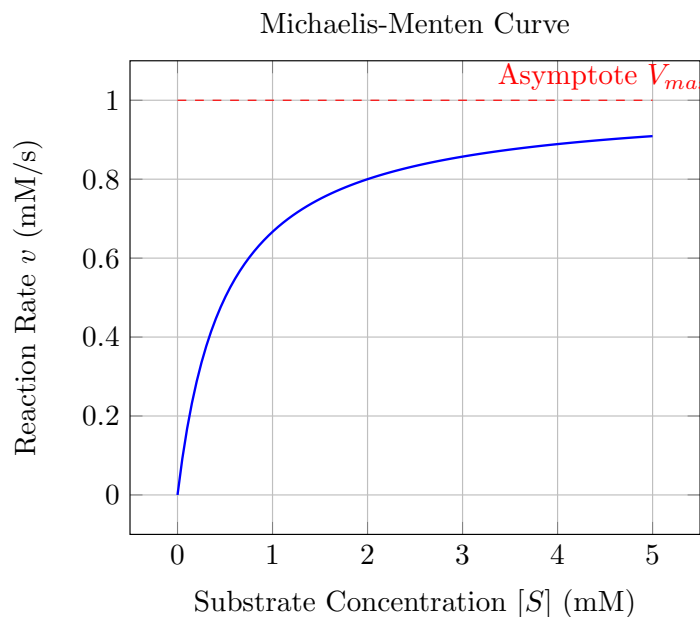


Figure 21: Graph of the Michaelis-Menten equation showing that the curve approaches a straight line for large values of $[S]$.

The Michaelis-Menten equation can be understood more intuitively by comparing an enzyme to a person at an all-you-can-eat buffet, such as a steakhouse. In this analogy, the enzyme (E) is the person eating, the substrate (S) represents the pieces of meat served by waiters, and the reaction rate (v) corresponds to the eating speed. When there is little meat being served ($[S] \ll K_m$), the person is hungry and eats everything immediately — that is, the eating speed is proportional to the amount of meat served. As the rate of meat delivery increases and reaches the point where $[S] = K_m$, the person starts to slow down, as they are no longer very hungry, and their eating speed is half of the maximum ($V_{\max}/2$). Finally, when too much meat is being served ($[S] \gg K_m$), the person is nearly full and their eating speed stabilizes at $V_{\max}$, because even with more food being served, they cannot eat faster.

3.4.2 Ammonia Production (Haber-Bosch Process)

A.1) Historical Context:

The Haber-Bosch process was developed by Fritz Haber in 1908 and later industrialized by Carl Bosch starting in 1910 in Germany. It emerged in a context of shortage of natural sources of fixed nitrogen, such as Chilean saltpeter, essential for the production of fertilizers and explosives.

The process revolutionized agriculture by enabling the large-scale production of nitrogen fertilizers, drastically increasing global agricultural productivity.

A.2) Importance of Ammonia Production

Ammonia (NH_3) is the base of several products:

- Fertilizers, without which only one-third of the global population could be fed (ammonium nitrate, urea)
- Explosives (TNT, nitroglycerin)
- Pharmaceutical and cleaning products
- Raw material for the chemical industry

It is estimated that over 50% of the nitrogen present in the human body today originates from synthetic ammonia produced by this process. It is considered one of the most important chemical processes in human history.

A.3) Global Reaction Equation



The reaction is exothermic and occurs with a decrease in the number of gas moles (4 moles of reactants $\rightarrow$ 2 moles of products), and is favored by:

- Low temperatures (equilibrium)
- High temperatures (kinetics)
- High pressures (equilibrium)

However, there is a conflict between **thermodynamics and kinetics**, as will be discussed below.

A.4) Temperature Influence



The global ammonia synthesis reaction is exothermic and involves a reduction in the number of gas moles (4 moles of reactants $\rightarrow$ 2 moles of products), which has important implications for how the system responds to temperature changes.

A.4.1) Thermodynamic View (Chemical Equilibrium):

According to Le Châtelier's Principle, if a system at equilibrium is disturbed, it will tend to shift in a direction that minimizes the disturbance.

In this case, the reaction is exothermic, meaning it releases heat:



Thus:

- Increasing temperature adds heat to the system $\Rightarrow$ the equilibrium shifts to the left (reactants), reducing ammonia yield.
- Lowering temperature removes heat $\Rightarrow$ the equilibrium shifts to the right (products), increasing ammonia production.

The dependence of the equilibrium constant on temperature is described by the van 't Hoff equation:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad (197)$$

Since $\Delta H^\circ < 0$ (exothermic reaction), we have:

$$\text{If } T \uparrow \Rightarrow K \downarrow$$

Therefore, in terms of **equilibrium yield**, lower temperatures are preferred.

A.4.2) Kinetic View (Reaction Rate):

Although equilibrium is favored at low temperatures, the reaction between N_2 and H_2 has a high activation energy barrier, mainly due to the strong triple bond in molecular nitrogen:



Raising the temperature increases molecular motion, raising the fraction of collisions with sufficient energy to overcome the activation barrier, according to the Arrhenius equation.

Thus, increasing temperature significantly speeds up the reaction rate, allowing the system to reach equilibrium faster.

A.4.3) Ideal Temperature:

There is, therefore, a dilemma:

- Low temperatures $\Rightarrow$ favor equilibrium, but the reaction is very slow.
- High temperatures $\Rightarrow$ fast reaction, but the equilibrium shifts to the reactants.

In practice, industry chooses an intermediate temperature, usually between 673 K and 723 K (400–450 °C), which offers a good balance between:

- Sufficient reaction rate (reasonable kinetics)
- Acceptable ammonia yield (still favorable equilibrium)

This compromise is made viable by the use of metallic catalysts (iron with promoters), which **lower the activation energy**, allowing the reaction to proceed faster even at moderate temperatures.

Temperature	Kinetics	Equilibrium
High ($T \uparrow$)	High rate ($k \uparrow$)	Low yield ($K_{eq} \downarrow$)
Low ($T \downarrow$)	Low rate ($k \downarrow$)	High yield ($K_{eq} \uparrow$)
Intermediate	Compromise	Compromise

Table 1: Influence of temperature on the kinetics and equilibrium of the ammonia synthesis reaction.

A.5) Industrial Conditions

- Temperature: 400–450 °C
- Pressure: 150–300 atm
- Catalyst: iron with promoters
- Conversion per cycle: 15–20%
- Unreacted gases are recycled (recirculation)

A.6) Global Impacts

- Growth of the world population supported by mass food production
- Contribution to the Green Revolution
- Energy dependency and environmental issues (CO₂ and NO_x emissions)

3.4.3 Decomposition of Ozone in the Stratosphere

The decomposition of ozone in the stratosphere is a process that protects life on Earth from ultraviolet radiation. This decomposition involves two main steps. The first is the photodissociation of ozone (O_3) by ultraviolet light, generating molecular oxygen (O_2) and atomic oxygen (O):



The second step occurs when the atomic oxygen formed reacts with another ozone molecule, producing more molecular oxygen:



Atomic oxygen (O) is a reactive intermediate, formed and consumed rapidly. According to the steady-state hypothesis, we assume that the concentration of O remains approximately constant, that is:

$$\frac{d[O]}{dt} \approx 0 \quad (201)$$

Thus, we can equate the rate of formation and consumption of O . If the first reaction has a rate constant k_1 and the second k_2 , and the light is constant, we have:

$$k_1[O_3] = k_2[O][O_3] \quad (202)$$

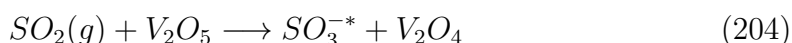
Solving for $[O]$, we obtain:

$$[O] = \frac{k_1}{k_2} \quad (203)$$

This allows us to substitute this concentration into the global rate equation and predict the impact of catalysts or pollutants on the rate of ozone destruction.

3.4.4 Production of SO_3

Another classic example of the application of the steady-state hypothesis is found in the production of sulfur trioxide (SO_3) in the manufacturing of sulfuric acid via heterogeneous catalysis with vanadium(V) oxide (V_2O_5). The reaction occurs in two steps. First, sulfur dioxide reacts with the catalyst, forming an adsorbed intermediate complex, which we will denote as SO_3^{-*} :



This intermediate is unstable and rapidly decomposes to form gaseous SO_3 , releasing the regenerated catalyst:



Since SO_3^{-*} is a short-lived intermediate species, we apply the steady-state hypothesis to it. Thus:

$$\frac{d[SO_3^{-*}]}{dt} \approx 0 \quad (206)$$

If the first reaction has rate constant k_1 and the second k_2 , and considering the catalyst concentration constant, we have:

$$k_1[SO_2][V_2O_5] = k_2[SO_3^{-*}] \quad (207)$$

Solving for $[SO_3^{-*}]$:

$$[SO_3^{-*}] = \frac{k_1}{k_2}[SO_2][V_2O_5] \quad (208)$$

The rate of formation of the final product SO_3 depends on the decomposition of the intermediate, thus:

$$v = k_2[SO_3^{-*}] = k_1[SO_2][V_2O_5] \quad (209)$$

This result shows that, although the mechanism has two steps, the overall rate can be expressed simply, thanks to the steady-state hypothesis. This type of analysis is essential for optimizing industrial processes and reducing costs and environmental impacts.

3.5 Validity and Limitations

The steady-state hypothesis is not universally valid. Its limitations include:

- **Initial stages of the reaction:** the concentration of the intermediate may vary rapidly.
- **Long-lived intermediates:** the hypothesis may not hold.
- **Fast reversible reactions:** the pre-equilibrium approximation explained earlier may be required.

4 Conclusion

This study aimed to comprehensively and critically understand the steady-state hypothesis in the context of chemical kinetics, analyzing its theoretical foundations, practical applications, and limitations. Based on a solid literature review, it was possible to historically contextualize the emergence of this hypothesis and understand its importance for the development of models that describe the dynamic behavior of chemical reactions, especially those that occur in multiple steps and involve unstable intermediates.

Throughout the study, it was observed that the steady-state hypothesis is a powerful tool for the mathematical simplification of complex reaction mechanisms. Its main contribution lies in the ability to describe, with good approximation, the rate of multistep reactions by assuming that the concentration of reactive intermediates remains approximately constant during most of the process. When applied correctly, this assumption facilitates not only the derivation of rate laws but also the interpretation of the mechanisms involved in catalyzed, biochemical, or environmental reactions, as analyzed in this work.

However, it became evident that the application of this hypothesis requires caution. The validity of the approximation depends on a careful analysis of the system under study, and it is necessary to verify whether the conditions for its use—such as the existence of a dominant slow step and the rapid formation and consumption of intermediates—are indeed present. In situations where these assumptions do not apply, other approaches, such as the pre-equilibrium model or the numerical resolution of differential systems, should be considered to ensure accurate kinetic modeling.

This work also highlighted the educational and scientific value of the steady-state hypothesis, especially in the academic context. By providing an accessible way to handle complex reactions, this hypothesis helps students and researchers develop a more structured understanding of reaction mechanisms and the logic underlying rate laws.

It is concluded, therefore, that the study of the steady-state hypothesis not only enriches the understanding of chemical kinetics but also provides valuable conceptual tools for applied scientific research. It is hoped that this monograph contributes to the formation of a solid theoretical foundation, encouraging future investigations into the modeling of chemical reactions in different contexts and reinforcing the importance of critical thinking in the selection and application of scientific models.

References

- ATKINS, P.; PAULA, J. de; KEELER, J. *Physical Chemistry*. 11. ed. [S.l.]: Bookman, 2022. Chapter on chemical kinetics, steady-state approximation.
- CHANG, R.; GOLDSBY, K. A. *Chemistry*. 11. ed. [S.l.]: McGraw-Hill, 2011. Didactic, presents kinetics in an accessible way.
- ENGEL, T.; REID, P. *Physical Chemistry*. 3. ed. [S.l.]: Pearson, 2013. Complete chapter on chemical kinetics and mechanisms.
- ESPENSON, J. H. *Chemical Kinetics and Reaction Mechanisms*. 2. ed. [S.l.]: McGraw-Hill, 1995. Focused on complex reactions and kinetic hypotheses.
- FROST, A. A.; PEARSON, R. G. *Kinetics and Mechanism*. 2. ed. [S.l.]: LTC, 1977. Includes steady-state approximation with many examples.
- HAMMOND, G. S. The theory of transition states. *Journal of the American Chemical Society*, v. 77, n. 2, p. 334–338, 1955.
- HILL, T. L. *An Introduction to Statistical Thermodynamics*. [S.l.]: Dover, 1986. Useful for the connection between kinetics and statistical thermodynamics.
- HOUGEN, O. A.; WATSON, K. M.; RAGATZ, R. A. *Chemical Process Principles: Part III: Kinetics and Catalysis*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 1967. Widely used in chemical engineering, with a practical approach.
- JENKINS, H. D.; WILDGOOSE, G. *Chemical Thermodynamics at a Glance*. [S.l.]: Blackwell Publishing, 1992. Contains a section on kinetics and chemical equilibrium.
- LAIDLER, K. J. *Chemical Kinetics*. 3. ed. [S.l.]: Harper & Row, 1987. Classic work on chemical kinetics and reaction mechanisms.
- LEVINE, I. N. *Physical Chemistry*. 6. ed. [S.l.]: LTC, 2010. Reference book in physical chemistry, with a rigorous treatment.

MARON, S. H.; LANDO, J. B. *Physical Chemistry*. [S.l.]: LTC, 2002. Classical and detailed treatment of kinetics.

MCQUARRIE, D. A.; SIMON, J. D. *Physical Chemistry: A Molecular Approach*. 2. ed. [S.l.]: LTC, 2017. Strong mathematical approach, ideal for hypotheses such as the steady-state approximation.

TROUTON, N. T. *Modern Physical Chemistry*. [S.l.]: Cambridge University Press, 2021. Updated sections on reaction kinetics in gas phase and solution.



TRABALHOS DE CONCLUSÃO DE CURSO

TURMA DNHÁDRONS

**RECONHECIMENTO DE PADRÕES
MORFOLÓGICOS EM CÂNCER POR REDES
NEURAIS CONVOLUCIONAIS E TRANSFER
LEARNING**

Gabriel Valério Ventura Alves
Orientador: Prof. Dr. Benilton de Sá Carvalho
Universidade Estadual de Campinas

2025

INSTITUTO PRINCIPIA
ESCOLA DE TALENTOS - TURMA DNHÁDRONS

**Reconhecimento de Padrões Morfológicos em Câncer por Redes
Neurais Convolucionais e Transfer Learning**

Gabriel Valério Ventura Alves
Colégio GGE
Caruaru, PE

Prof. Dr. Benilton de Sá Carvalho
Universidade Estadual de Campinas
UNICAMP

Julho, 2025

Resumo

O câncer compreende um conjunto de mais de cem patologias caracterizadas por alterações morfológicas complexas. Diante desse panorama, o presente estudo tem como objetivo investigar a aplicabilidade de redes neurais convolucionais (CNNs), bem como do aprendizado por transferência (*transfer learning*), na tarefa de reconhecimento de padrões morfológicos em lâminas histológicas de diferentes origens tumorais. Para tanto, foi desenvolvido um *pipeline* metodológico que contempla desde a normalização das amostras até a implementação de algoritmos de busca por arquiteturas de redes neurais otimizadas para cada subtarefa. Posteriormente, os modelos foram avaliados por meio de métricas estatísticas, com ênfase na comparação entre a ResNet50 — modelo pré-treinado — e CNNs de arquitetura simples. Os resultados obtidos evidenciam o potencial dessas abordagens como ferramentas de apoio à análise anatomopatológica, com destaque para sua aplicabilidade no suporte ao diagnóstico clínico e na redução da subjetividade inerente à avaliação manual.

Sumário

1	Introdução	1
2	Objetivos	3
2.1	Objetivo Geral	3
2.2	Objetivos Secundários	3
3	Metodologia	4
3.1	Aquisição de Dados	4
3.2	Pré-Processamento	6
3.2.1	Normalização	6
3.2.2	Aumento de Dados e Filtros	7
3.2.3	Conjuntos de Dados de Teste e Validação	8
3.3	Análise Exploratória de Dados	9
3.3.1	LC2500	9
3.3.2	Câncer Gástrico	10
3.3.3	Carcinoma Seroso de Alto Grau (HGSOC)	11
3.4	Modelagem Preditiva	12
3.4.1	Aprendizado de Máquina Supervisionado	12
3.4.2	Redes Neurais Artificiais	13
	Funções de ativação	16
	Determinação dos Pesos	19
3.4.3	Redes Convolucionais (CNNs)	22
	Transfer Learning	24
	Ajuste de Hiperparâmetros	25
3.4.4	Avaliação Estatística	26
4	Resultados	29
4.1	LC25000	29
4.2	Câncer Gástrico	34

4.3	Carcinoma Seroso de Alto Grau - HGSOC	36
5	Discussão	38
6	Conclusão	40
7	Agradecimentos	41

1 Introdução

O câncer permanece situado entre as patologias humanas mais letais e frequentes do globo, tendo, apenas no ano de 2022, uma incidência global de aproximadamente 20 milhões de casos [[International Agency for Research on Cancer, 2022](#)]. Essa condição abriga um conjunto de mais de 100 doenças com características em comum e sua complexidade se manifesta pelo descontrole do ciclo natural de divisão celular do organismo, provocando a replicação celular em ritmo desenfreado sem a necessidade de sinais bioquímicos para a continuação do processo mitótico. Esse desequilíbrio pode resultar na formação de tumores, pedaços de acúmulo de tecido que podem ser benignos ou malignos dependendo da sua capacidade de invasão tecidual (metástase).

Para avaliar o grau de disseminação de um tumor, é seguido um protocolo de estadiamento estabelecido pela União Internacional para o Controle do Câncer (UICC), designado como TNM, que avalia as características do tumor primário (T), as características dos linfonodos circundantes (N) e, por fim, a metástase a distância (M).

Uma forma de estadiamento é o patológico, baseado em fragmentos teciduais retirados por cirurgia em um paciente que, a partir de estruturas microscópicas, podem fornecer informações úteis sobre o tipo específico do câncer, grau de diferenciação celular e invasão de tecidos linfáticos e vasculares. A obtenção desse fragmento, a lâmina histológica, é realizada através de uma metodologia de coleta da amostra, ressecção em pedaços menores, fixação em uma solução que preserve estruturas celulares — como o formol 10% —, inclusão do tecido em parafina para proteção e suporte, corte em fatias finas, coloração e, por fim, preparo da lâmina histológica e observação com microscópio. É possível, também, escanear e digitalizar esses fragmentos teciduais para a análise anatomopatológica computacional através de *scanners* de alta magnificação.

No de histopatologia digital, torna-se necessária a utilização de recursos estatísticos para testes de hipóteses, obtenção de métricas de veracidade de uma suposição e extração de informações contidas nas imagens como intensidades de cor, textura e distribuição espacial do meio celular de modo eficiente e rigoroso.

À luz desse contexto, com base em anotações manualmente realizadas por patologistas, é possível treinar modelos de Aprendizado de Máquina Supervisados, que, com base nessas observações, buscam compreender padrões morfológicas que relacionam imagens com o seu rótulo previamente anotado para que assim o modelo adquira a capacidade de classificar ou prover uma resposta quanti-

tativa em amostras desconhecidas com um respectivo grau de confiança.

Esse advento tecnológico é de suma importância para a redução da variabilidade prognóstica decorrente da subjetividade e inconsistência da análise manual humana além de acelerar a velocidade de diagnósticos. Por se tratar de uma visão computacional, ele também é capaz de detectar características intrínsecas e sutis da morfologia celular que são, muitas vezes, invisíveis ao olho humano, assim permitindo novas descobertas e discernimentos no âmbito da biomedicina. Por fim, essa aplicação pode também servir como suporte para decisões clínicas de um patologista.

2 Objetivos

2.1 Objetivo Geral

Atualmente, observa-se um aumento significativo de dados coletados em diferentes sistemas e processos cotidianos e, conseqüentemente, o volume de dados disponíveis acompanha tal crescimento. Desta maneira, a ciência de dados destaca-se como um conjunto de ferramentas estatísticas e computacionais que nos permite analisar grandes volumes de dados e extrair destas bases informações essenciais para a tomada de decisão baseada em evidência.

O objetivo central deste trabalho é compreender o processo de aquisição de imagens médicas e processá-las empregando redes neurais convolucionais. Para esta fase analítica, serão empregadas técnicas que permitirão contrastar a performance de diferentes arquiteturas. Por fim, deseja-se obter um modelo de capacidade preditiva otimizada. Este modelo otimizado empregará padrões morfológicos identificados nestas imagens para predizer tipos e estágios de tumores, podendo se tornar um acessório que utiliza-se da evidência acumulada em um histórico de casos para realizar uma tomada de decisão clínica.

2.2 Objetivos Secundários

- Desenvolver conhecimento técnico-científico sobre pré-processamento de imagens médicas.
- Aprender estratégias cientificamente validadas para a construção de modelos estatísticos otimizados para predição.
- Aprender e executar o ciclo de projeto de ciência de dados.

3 Metodologia

3.1 Aquisição de Dados

A histologia compreende o estudo microscópico de tecidos de organismos animais e vegetais, visando compreender a sua morfologia e as suas funções. Para a realização destas análises, é necessário seguir um protocolo de seccionamento, coloração e inspeção desses fragmentos. As imagens resultantes são, então, utilizadas em análises posteriores. Considerando as dimensões das imagens, é comum que elas sejam recortadas em imagens menores (*patches*), permitindo um processamento de dados mais eficiente

Para este estudo, utilizamos três conjuntos de imagens histológicas. Eles compreendem tecidos de quatro órgãos e, para cada uma dessas bases, há um interesse diferente para modelagem estatística.

1. **LC25000**: Conjunto com 1.350 *slides*, contendo 750 lâminas de tecido pulmonar e 500 lâminas de tecido colônico. Estas lâminas dividem-se em subtipos benignos e tumorais, respectivamente 500 e 750. As amostras em questão foram coletadas no Hospital James A. Haley Veterans’.

[Borkowski et al. \[2019\]](#) descrevem esta base de dados como sendo a fonte de um total de 25.000 *patches* de 5 entidades histológicas diferentes, tendo tamanho 768 x 768 px e 5.000 *patches* em cada uma das categorias a seguir e apresentadas na Figura 1: Adenocarcinoma do cólon (*colon_aca*) (Figura 1a), Tecido colônico benigno (*colon_n*) (Figura 1b), Adenocarcinoma pulmonar (*lung_aca*) (Figura 1c), Carcinoma de células escamosas do pulmão (*lung_ssc*) (Figura 1d) e Tecido pulmonar benigno (*lung_n*) (Figura 1e).

Para este conjunto foram exploradas três tipos de classificação distintas. Uma classificação com diferenciação de três tipos de tecido de origem epitelial do pulmão, sendo dois cancerígenos e um benigno (*lung_ssc*, *lung_aca* e *lung_n*), outra com diferenciação de dois tecidos de origem epitelial do cólon, sendo um cancerígeno e outro benigno (*colon_aca* e *colon_n*) e, por fim, uma classificação com os cinco tecidos, explorando a aptidão de diferenciar domínios histológicos diferentes, nesse caso cólon e pulmão (*lung_ssc*, *lung_aca*, *lung_n*, *colon_aca* e *colon_n*).

[Borkowski et al. \[2019\]](#) utilizaram a técnica de “aumento de dados” implementada na biblioteca Augmentor disponibilizada para Python. Neste processo, de maneira aleatória, as imagens originais foram rotacionadas aleatoriamente em até 25 graus e espelhadas horizontal e verticalmente. Ao fim do processo, obteve-se um total de 5.000 imagens por classe.

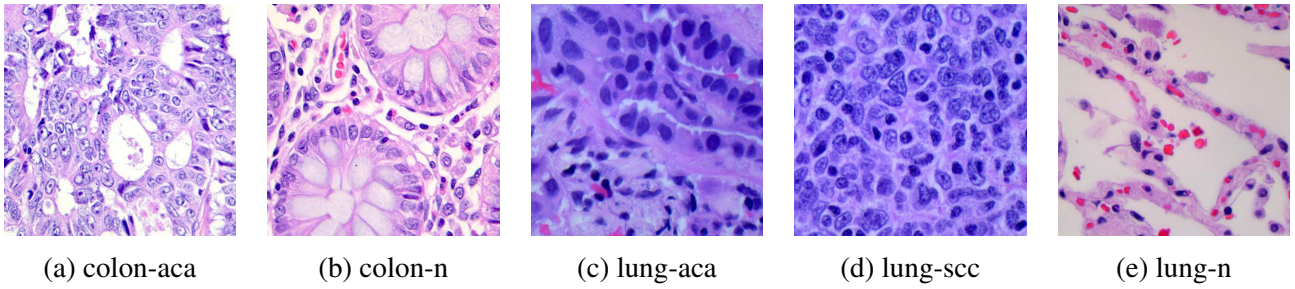


Figura 1: O conjunto de dados LC2500 divide-se em um total de cinco classes, apresentadas acima.

2. **Câncer Gástrico:** Este é um conjunto de dados obtido a partir de imagens de 300 *slides* de também 300 pacientes de câncer gástrico. Cada uma destas imagens foi dividida em *patches* de 224 x 224 px. De acordo com [Lou et al. \[2025\]](#), um total de 31.000 patches foi gerado. Cada *patch* foi classificado em 8 microambientes tumorais a saber, apresentados na Figura 2: tecido adiposo (ADI) (Figura 2a), detritos celulares (DEB) (Figura 2b), muco (MUC) (Figura 2c), tecido muscular (MUS) (Figura 2d), tecido linfóide (LYM) (Figura 2e), tecido estromal (STR) (Figura 2f), mucosa normal (NOR) (Figura 2g) e tecido de epitélio tumoral (TUM) (Figura 2h). Neste conjunto de dados, foi realizada a tarefa de classificação envolvendo as oito classes disponíveis, avaliando a capacidade do modelo preditivo de discernimento entre diferentes microambientes tumorais (*TMEs*), visto que possuem acentuada heterogeneidade.

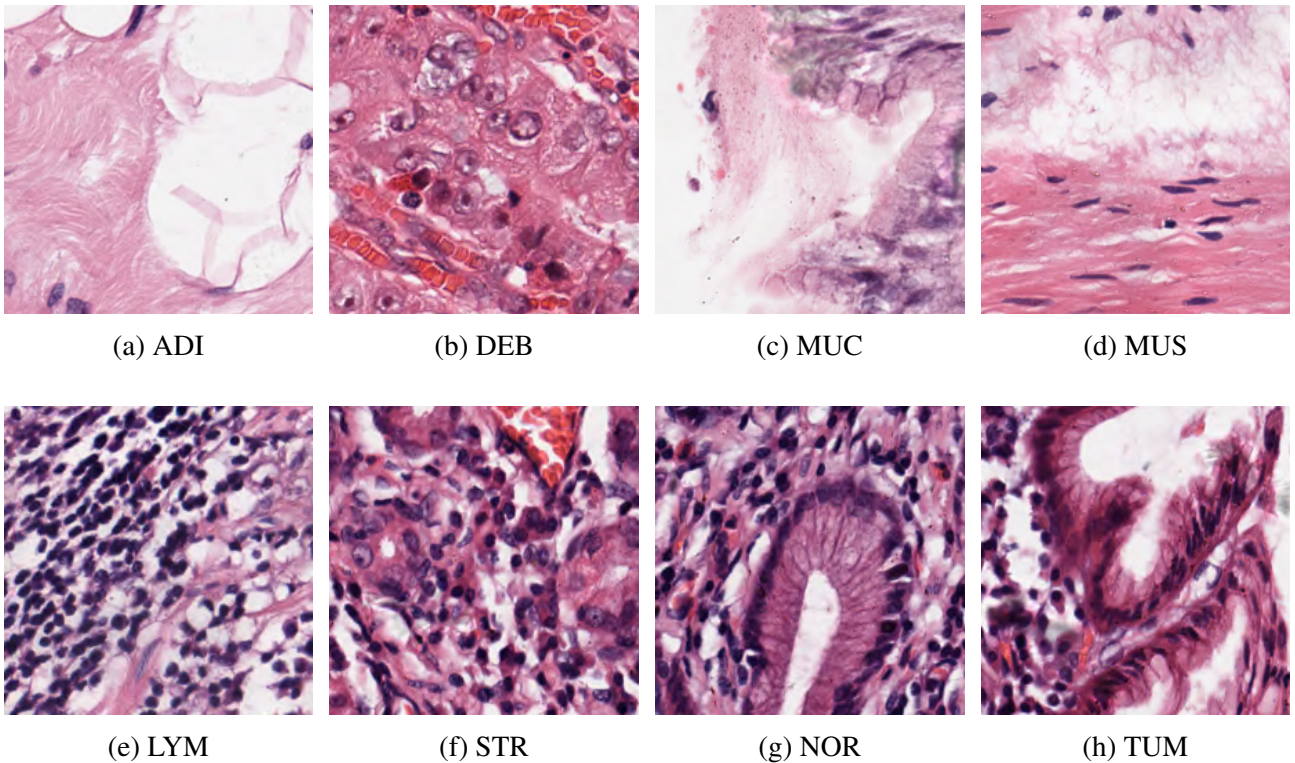


Figura 2: O conjunto de dados Câncer Gástrico disponibiliza 31.000 patches classificados em oito grupos, conforme apresentado acima.

3. **Carcinoma Seroso de Alto Grau (HGSOC)**: Este conjunto de dados abriga lâminas tumorais de carcinoma seroso de alto grau fornecidas pelo Instituto Nacional do Câncer. Ele representa amostras de 194 pacientes, em um delineamento experimental no qual cada paciente é representada minimamente por duas imagens, podendo chegar até quatro imagens por paciente. As amostras foram classificadas em uma de quatro categorias de estagiamento tumoral, representadas na Figura 3: I (13 pacientes) (Figura 3a), II (16 pacientes) (Figura 3b), III (127 pacientes) (Figura 3c) e IV (38 pacientes) (Figura 3d). As imagens originais possuem dimensão média de 5.500 x 5.500 px e foram particionadas em um total de 10.541 *patches* com dimensões 512 x 512 px. Este conjunto de dados foi explorado por meio de uma tarefa de classificação dos quatro estágios do Carcinoma Seroso de Alto Grau.

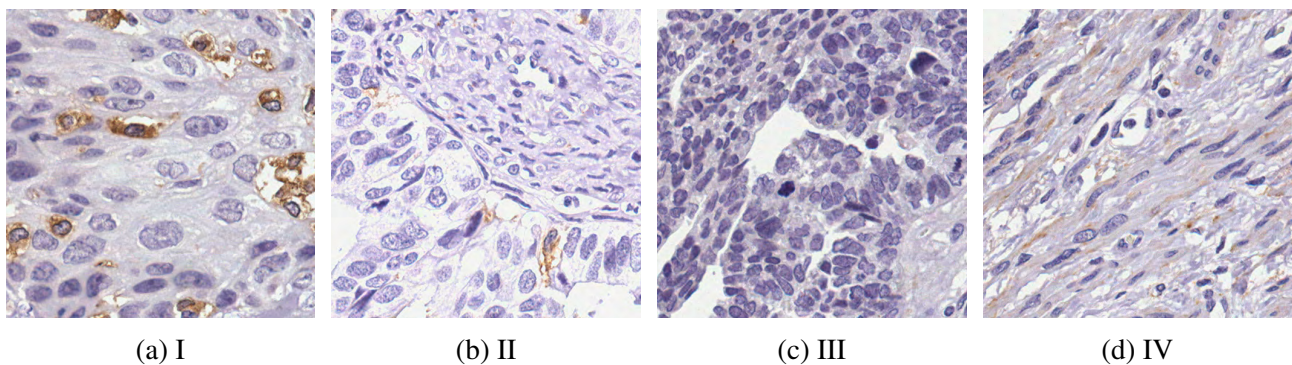


Figura 3: As amostras do conjunto de dados HGSOC são divididas em quatro estágios, conforme apresentado acima.

3.2 Pré-Processamento

3.2.1 Normalização

Considerando a natureza dos dados utilizados neste trabalho (imagens histológicas), decidiu-se pelo emprego sistemático de normalização de imagens. Este procedimento visa padronizar os dados de forma a melhorar o desempenho e a convergência do modelo em questão. Este procedimento também reduz a sensibilidade do modelo a variações que não são relevantes para a classificação, aumentando a precisão do mesmo.

Uma técnica de normalização bem consolidada é descrita por [Macenko et al. \[2009\]](#). Nela, a normalização de lâminas coradas por H&E (hematoxilina e eosina) ocorre pela conversão dos pixels de intensidade I de uma imagem RGB (normalizada para uma escala 0 a 1) em seus respectivos valores de densidade óptica (DO), conforme descreve a Equação 1. A densidade óptica permite a avaliação

da quantidade de luz que cada corante absorve, facilitando a separação dos corantes (hematoxilina e eosina) para análises posteriores. Adicionalmente, pixels de baixa densidade óptica, ou seja, abaixo do limiar β , são removidos para que a ausência de cor não afete o cálculo das etapas subsequentes.

$$DO = -\log_{10}(I) \quad (1)$$

Esta transformação permite a separação das cores da imagem de modo linear. Em seguida, são localizados os pixels com as cores azul-púrpura e vermelho-rosado mais puras, isto é, sem a influência de cores paralelas, para representar a paleta de cores representativa da imagem. Com base nessa paleta, o próximo passo do algoritmo é apurar a proporção de hematoxilina e eosina utilizada para obter a cor de cada pixel. Formam-se, então, duas novas imagens com base na original: uma apenas com as concentrações de hematoxilina e outra apenas com as concentrações de eosina. Essas duas imagens servirão de base para a repintura da lâmina original, indicando a concentração de cores estimada para cada pixel e, também, qual conjunto de cores utilizar. Neste ponto, temos uma imagem com cor e intensidade normalizada.

3.2.2 Aumento de Dados e Filtros

Slides histológicos são imagens de alta resolução e, por isso, o processamento pode requerer grandes recursos computacionais. Uma estratégia para mitigar este alto uso de recursos consiste em dividir a imagem completas em múltiplas imagens menores, denominadas *patches*. Ao criar os *patches*, existe a oportunidade de remover aquelas seções que não são informativas para o problema em questão. Por exemplo, uma região da imagem que não tenha tecido pode ser removida, reduzindo ainda mais o custo computacional. O pseudo-código apresentado no Algoritmo 1 descreve a solução implementada.

Algoritmo 1: Formação e filtragem de *patches*

Input: Imagem, dimensões (x, y) do *patch* desejado tamanho

Output: Conjunto de *patches*

- 1 Iterativamente recortar a imagem em *patches* bidimensionais com dimensões (x, y) e reiterar os passos a seguir para cada *patch* p ;
 - 2 Criar uma cópia de p (p') na escala de cinzas;
 - 3 Binarizar p' com base em um limiar θ para pretos e brancos;
 - 4 Contar o número de pixels brancos (n_b) em p' ;
 - 5 Calcular total de pixels na imagem (n_t);
 - 6 Calcular razão n_b/n_t Se razão for maior que a porcentagem pixels brancos aceita, pular para o próximo p ;
 - 7 Salvar p
-

3.2.3 Conjuntos de Dados de Teste e Validação

É essencial que, antes de treinar a rede neural com um conjunto de dados, haja a separação entre um conjunto de treino e um conjunto de validação. O conjunto de treino consiste das observações que serão utilizadas para a determinação dos parâmetros do modelo (no caso de redes neurais, pesos e vieses). O conjunto de validação é um outro conjunto de dados, que não deve ter sobreposição com o conjunto de treino, que será utilizado para avaliar o desempenho do modelo recém-ajustado. Esta validação em um conjunto de dados independente daquele empregado para ajustar o modelo é essencial para estimarmos a capacidade preditiva do modelo em um conjunto de dados “nunca visto” pelo modelo e, portanto, verificarmos a capacidade de generalização do modelo.

Estas medidas são importantes para que seja possível encontrar um balanço entre *underfitting* e *overfitting*. Em situações de *underfitting*, o modelo não consegue prever a resposta de interesse. No caso de *overfitting*, o modelo prediz com grande acurácia a resposta de interesse, mas esta performance de excelência acontece apenas no conjunto de dados de treino.

Desta forma, para cada conjunto de dados descritos na Seção 3.1, optou-se por selecionar aleatoriamente 80% da base como conjunto de dados de treino. Assim, os 20% remanescentes foram alocados para o conjunto de dados de validação.

3.3 Análise Exploratória de Dados

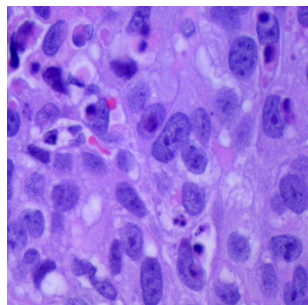
Nesta Seção, serão apresentadas algumas estatísticas sumárias para cada um dos conjuntos de dados. Com estas informações, buscaremos compreender *a priori* características que potencialmente possam afetar o ajuste dos modelos de interesse. Adicionalmente, esta análise exploratória poderá revelar amostras que devam ser removidas da análise, por exemplo, por baixa qualidade da imagem.

3.3.1 LC2500

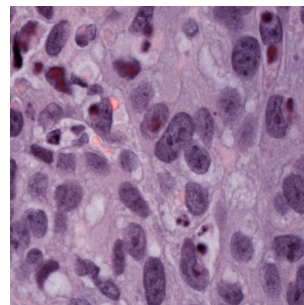
Este conjunto de dados, conforme apresenta a Tabela 1, é perfeitamente balanceado, apresentando 5.000 observações por classe. Essa característica é de grande importância para o ajuste de modelos preditivos, pois não há tendência *a priori* de classificação e, sob a hipótese de que existam diferenças morfológicas entre cada uma das classes, os parâmetros do modelos serão ajustados para identificar tais padrões.

	lung_scc	lung_aca	lung_n	colon_aca	colon_n
n	5000	5000	5000	5000	5000

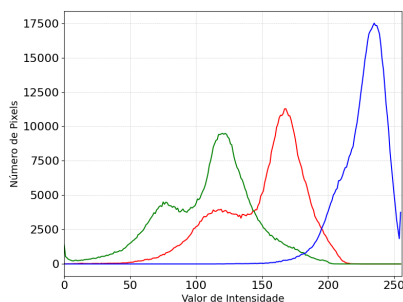
Tabela 1: Quantidade de observações por classe do conjunto LC2500



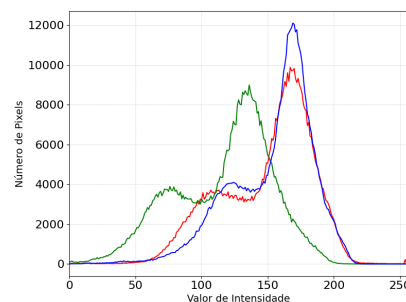
(a) Patch não normalizado



(b) Patch normalizado

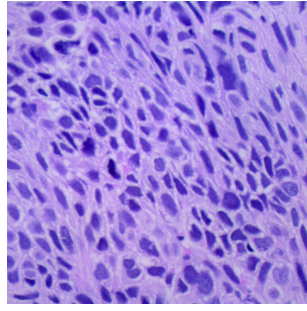


(c) Densidade da intensidade de pixels em cada canal RGB

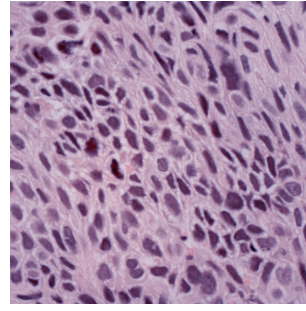


(d) Densidade da intensidade normalizada em cada canal RGB

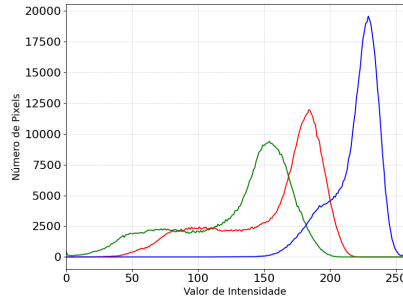
Figura 4: Um patch de uma amostra *lung_scc* do conjunto de dados LC2500 antes e depois da normalização. As imagens 4c e 4d mostram o impacto da normalização na densidade de pixels da imagem.



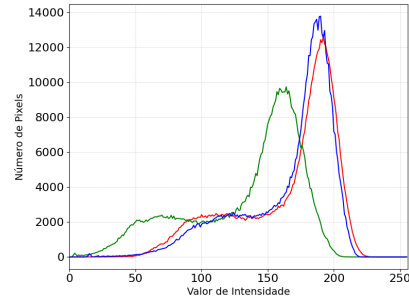
(a) *Patch* não normalizado



(b) *Patch* normalizado



(c) Densidade da intensidade em cada canal RGB.



(d) Densidade da intensidade normalizada em cada canal RGB.

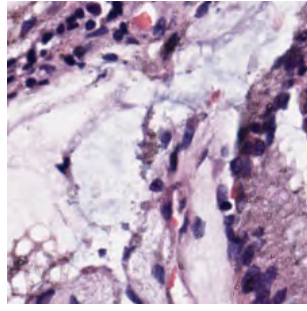
Figura 5: Normalização do *patch* original e normalização do *patch* normalizado, com seus respectivos histogramas RGB - *lung_ssc* LC2500

3.3.2 Câncer Gástrico

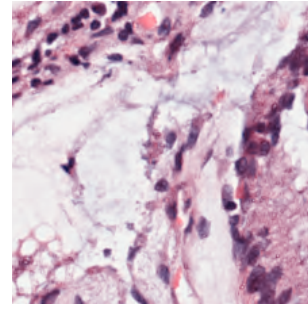
Este conjunto de dados também apresenta um balanceamento perfeito entre as classes. Como representado na Tabela 2, cada uma das classes apresenta 3.887 imagens.

	ADI	DEB	LYM	MUC	MUS	NOR	STR	TUM
n	3887	3887	3887	3887	3887	3887	3887	3887

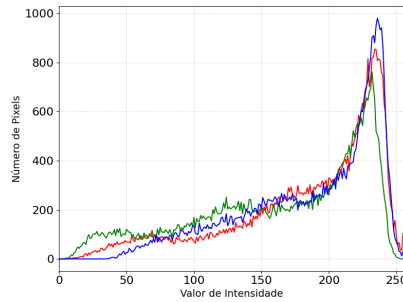
Tabela 2: Quantidade de observações por classe do conjunto de Câncer Gástrico



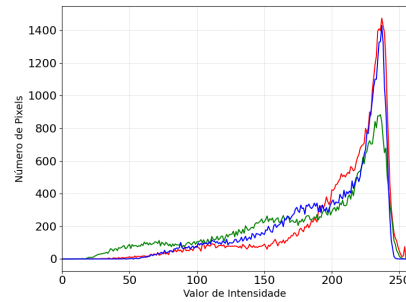
(a) *Patch* não normalizado



(b) *Patch* normalizado



(c) Densidade da intensidade em cada canal RGB.



(d) Densidade da intensidade normalizada em cada canal RGB.

Figura 6: Um patch de uma amostra de classe *MUC* do conjunto de dados de Câncer Gástrico antes e depois da normalização. As imagens 6c e 6d mostram o impacto da normalização na densidade de pixels da imagem.

3.3.3 Carcinoma Seroso de Alto Grau (HGSOC)

A Tabela 3 apresenta as frequências de observações para cada uma das classes de estágio tumoral. Nota-se uma grande diferença na contagem de observações. Essa heterogeneidade se dá pelo fato que o HGSOC ser uma doença de diagnóstico tardio, dessa maneira a grande maioria dos diagnósticos acontecem em Estágios III e IV, de forma que aproximadamente 13% dos casos são diagnosticados nos Estágios I e II [Narod, 2016].

	I	III	III	IV
n	32	38	300	77

Tabela 3: Quantidade de observações por classe do conjunto de HGSOC

Outra particularidade desse conjunto foi a significativa presença de *outliers*, estes descartados manualmente. Conforme a Figura 7a, é possível visualizar amostras descartadas em comparação com uma preservada.

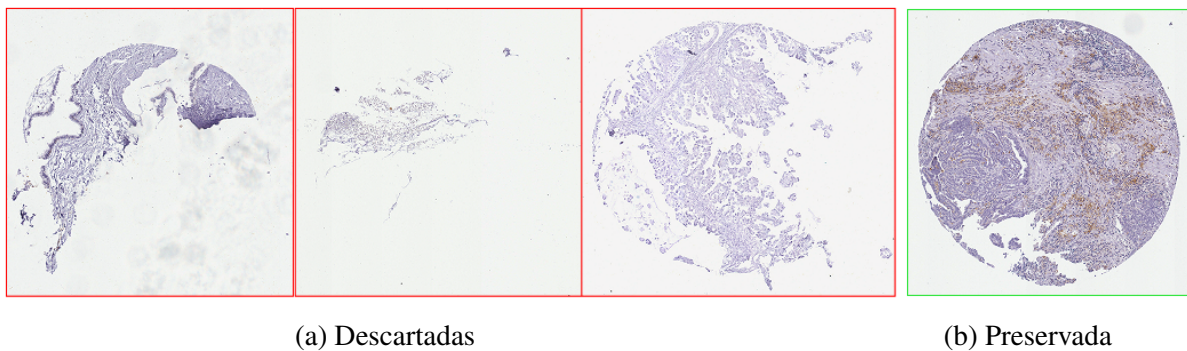
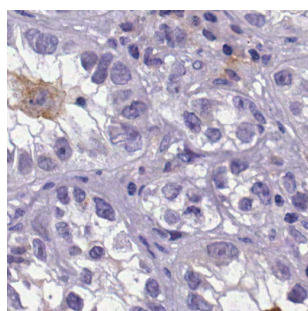
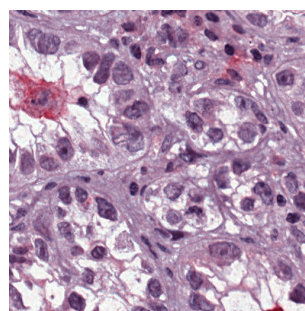


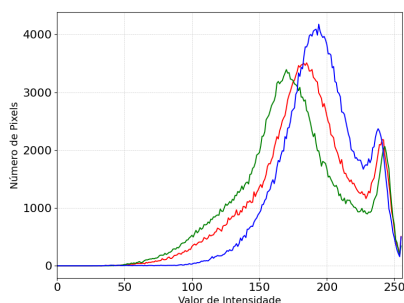
Figura 7: Comparação entre amostras descartadas e preservadas no conjunto. As amostras marcadas como descartadas mostram danos claros ao tecido, mas também incluem imagens que possuem artefatos que afetam a qualidade da imagem. As amostras marcadas como preservadas são imagens correspondentes a tecidos íntegros.



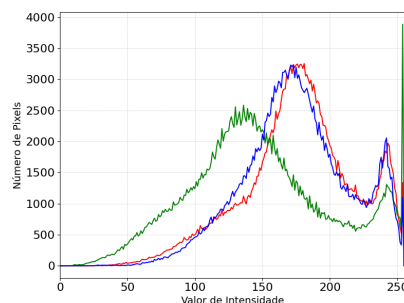
(a) *Patch* não normalizado



(b) *Patch* normalizado



(c) Densidade da intensidade de pixels em cada canal RGB



(d) Densidade da intensidade normalizada em cada canal RGB

Figura 8: Um patch de uma amostra de estágio I do conjunto de dados do HGSOC antes e depois da normalização. As imagens 8c e 8d mostram o impacto da normalização na densidade de pixels da imagem.

3.4 Modelagem Preditiva

3.4.1 Aprendizado de Máquina Supervisionado

O Aprendizado de Máquina é um ramo da inteligência artificial que consiste na criação de modelos capazes de aprender relações entre dados fornecidos e, consequentemente, realizar tarefas sem

programação prévia. Estes tratam-se de modelos analíticos que são capazes de se adaptarem de forma independente quando expostos a dados desconhecidos. Um subconjunto do Aprendizado de Máquina é o Aprendizado Profundo, no qual redes neurais com, pelo menos, três camadas são empregadas para a identificação de padrões e predição de respostas de interesse.

No Aprendizado de Máquina Supervisionado, apresenta-se ao modelo um conjunto de observações. Para cada observação, o modelo tem acesso a um conjunto de variáveis preditoras, também conhecidas como *features* e também a uma variável resposta. As variáveis preditoras descrevem características da respectiva observação e, com elas, o modelo busca identificar associações com a variável resposta de interesse. A variável resposta pode ser uma medida quantitativa (como, por exemplo, peso, estatura, temperatura, etc.) ou uma variável qualitativa (como, por exemplo, *status* com respeito a uma doença, estágio de um certo câncer, tipo de resposta a um certo tratamento, etc.). No caso de respostas quantitativas, dizemos tratar-se de um **problema de regressão**; já, para respostas qualitativas, denominamos como um **problema de classificação**.

Considerando os conjuntos de dados descritos na Seção 3.1, trataremos de problemas de classificação. Neste cenário, é importante observar a existência de uma grande gama de modelos estatísticos que podem ser utilizados no Aprendizado de Máquina para Problemas de Classificação. Podemos destacar modelos de regressão logística e multinomial, florestas aleatórias, *support vector machines* e redes neurais. Neste trabalho, empregaremos redes neurais especializadas em imagens, que buscarão padrões morfológicos capazes de predizer a classificação das amostras disponíveis.

3.4.2 Redes Neurais Artificiais

O cérebro humano é um órgão de complexidade notável, resultado de uma evolução da ordem de milhões de anos, que visa garantir as melhores chances de sobrevivência do organismo diante da natureza. Ao longo desse período, a neuroplasticidade possibilitou a formação de novas ligações entre neurônios e o fortalecimento de conexões sinápticas específicas com base em experiências e seus resultados. O neurônio, representado na Figura 9, é a unidade elementar desse sistema e responsável por receber impulsos nervosos, processá-los e conduzir para uma tomada de decisão.

Essa estrutura serviu como inspiração para a criação das redes neurais artificiais, aqui denominadas simplesmente por **redes neurais**. Em resumo, elas tomam sinais de entrada, aplicam transformações matemáticas e retornam resultados de saída que são, posteriormente, empregados em análises ou

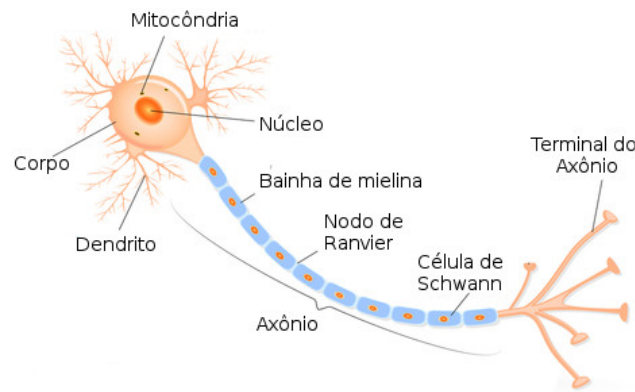


Figura 9: Estrutura de um neurônio. Ilustração: Designua / Shutterstock.com [adaptado]

interpretados em tomada de decisão. A Figura 10 a seguir apresenta a unidade básica de uma rede neural, análoga ao mecanismo biológico citado, também conhecida como rede de camada única ou *Perceptron Rosenblatt*.

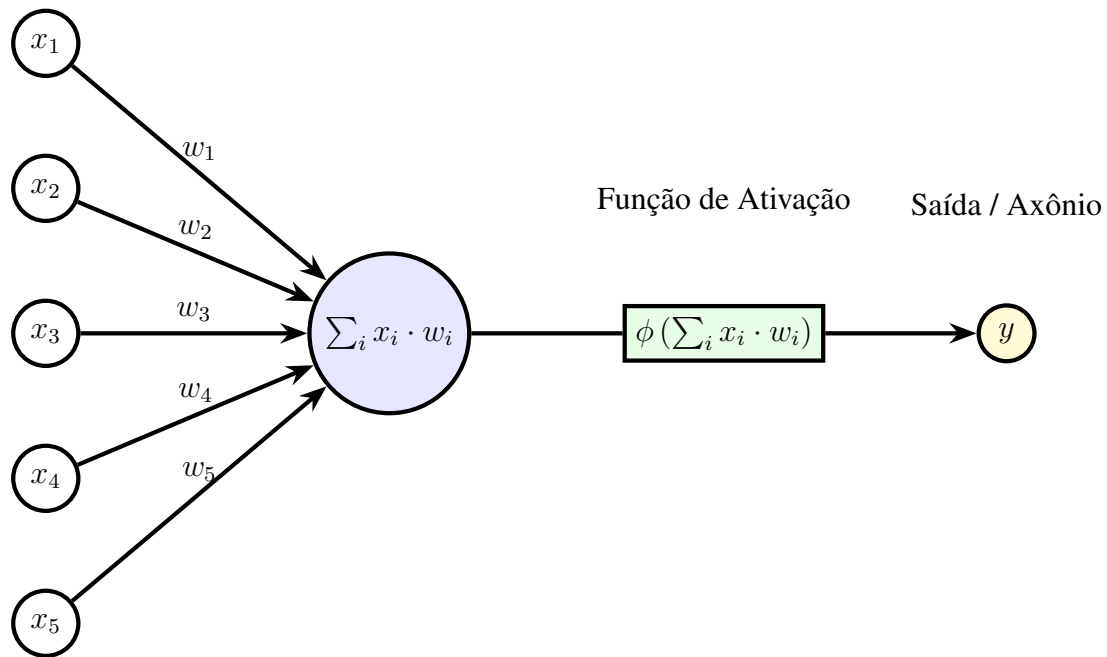


Figura 10: Unidade básica de uma rede neural com cinco entradas.

Nos nós de entrada, como demonstra a Figura 10, dados a serem analisados são inseridos, multiplicados por seus respectivos pesos e transferidos para a função de ativação como resultado do produto interno entre ambos os vetores (x e w). Como se trata de um cenário de aprendizado de máquina supervisionado, i.e. sabemos *a priori* qual resultado o modelo deve obter, procede-se então para a comparação do resultado obtido na saída da função de ativação com este resultado verdadeiro. Desta maneira, é possível determinar os pesos w_i iterativamente, de forma a aproximar-se o máximo possível do resultado verdadeiro.

As redes neurais podem, também, possuir camadas adicionais, entre a camada de entrada e a saída. A Figura 11 apresenta esta configuração. Essas camadas adicionais são chamadas de camadas ocultas e são empregadas na identificação de padrões mais complexos do que aqueles detectados por redes de camada simples.

A identificação de padrões mais complexos em camadas ocultas advém de uma combinação de fatores: a) a capacidade destas camadas detectarem padrões não lineares e; b) as camadas ocultas atuarem sequencialmente, permitindo que padrões cada vez mais complexos sejam detectados. Um modo claro de visualização é no emprego de Redes Neurais Convolucionais, que serão abordadas posteriormente, que no reconhecimento de imagens, as camadas ocultas quebram o contexto geral em menores elementos de compreensão. As primeiras camadas podem identificar elementos mais simples, como bordas e texturas. À medida que a rede torna-se mais profunda, as camadas ocultas passam a detectar padrões mais complexos, como formas, cantos e até formatos de objetos em certos casos.

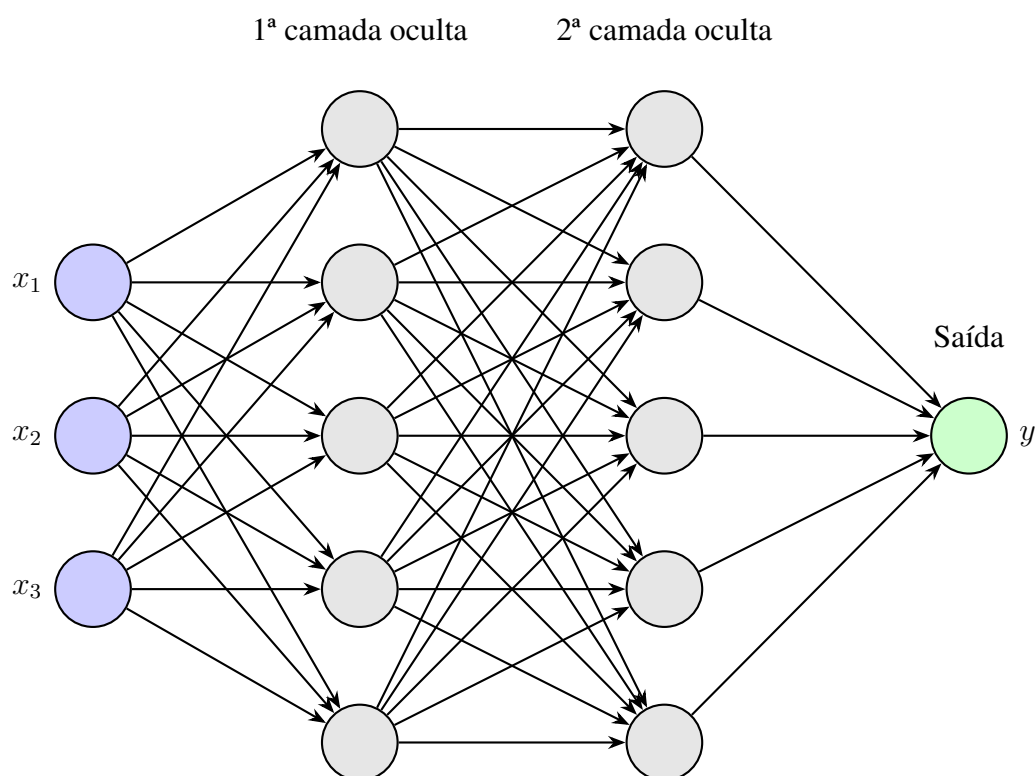


Figura 11: Rede Neural com 2 camadas oculta. Diagrama de autoria própria.

Os neurônios das camadas ocultas, da mesma forma que a camada de saída, têm em sua constituição funções de ativação. Estas funções são responsáveis por determinar o quão intensamente esse nó é ativado baseado no produto interno das medidas em questão e seus respectivos pesos. As funções

de ativação também desempenham um importante papel na detecção de padrões não-lineares que podem existir no conjunto de dados em questão. A Figura 12 apresenta um exemplo de função linear, representada por uma reta de inclinação 2, e outro exemplo de função não-linear, um polinômio de segundo grau.

A exigência de detectar padrões não-lineares provém do fato que regiões de discriminação entre grupos nem sempre são delimitadas por retas. Esta situação pode ser visualizada na Figura 13c. Um cenário embasado na vida real que exemplifica isso é a classificação de zonas de silêncio e zonas de *show* com base nas variáveis: distância e altura do som. É notório que nem toda região com um som acima de 80 dB corresponde a uma área de show, como nem todo local mais distante que 200 metros é uma zona de silêncio. Assim, esse caso não é separável por uma reta e requer uma relação não-linear.

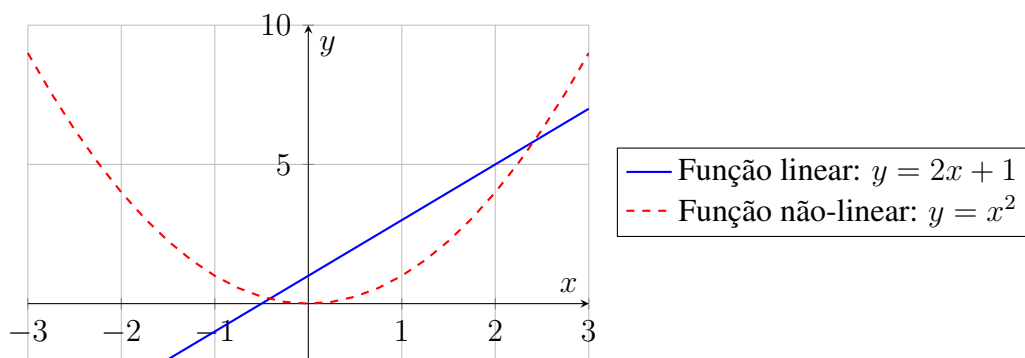
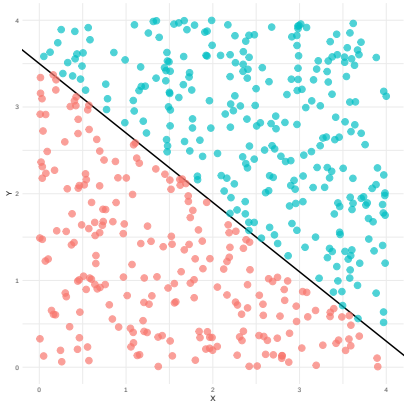


Figura 12: Comparação entre função linear e não-linear

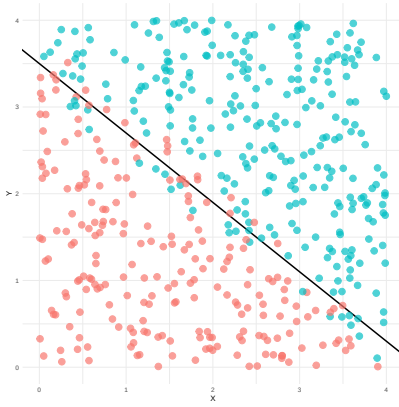
Desta maneira, é possível identificar que diferentes cenários são prováveis de acontecer. Numa primeira situação, é claramente possível empregar uma função linear para traçar uma fronteira de decisão entre dois grupos, como apresenta a Figura 13a. Em muitas ocasiões, a situação mais comum é que a fronteira de decisão não separa perfeitamente os grupos em questão, podendo ocorrer alguns erros de classificação quando utilizando a fronteira de decisão como parâmetro para a escolha entre os grupos, como mostra a Figura 13b.

Assim, à medida que a complexidade da relação entre dados aumenta, torna-se mais difícil a tarefa de identificar uma fronteira de decisão entre grupos. Empregar uma função linear, nos moldes do que apresentam as Figuras 12, 13a e 13b, deixa de ser uma opção. Para melhor atender a esta situação, torna-se necessário o uso de relações não lineares, como a apresentada na Figura 13c.

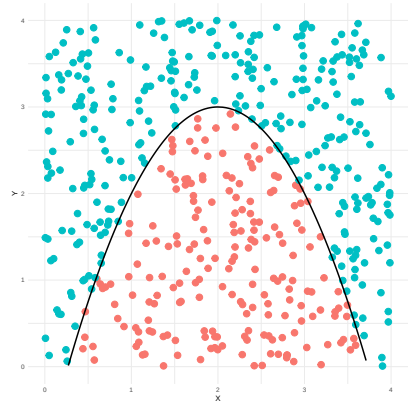
Funções de ativação



(a) Separação de dois grupos em um caso no qual uma reta permite a separação perfeita entre ambos os grupos.



(b) Separação de dois grupos em uma situação em que algumas observações podem ser incorretamente classificadas.



(c) Situação em que a discriminação de dois grupos depende de uma relação não-linear das variáveis disponíveis.

Figura 13: A discriminação de grupos pode ocorrer em diferentes cenários. Em algumas situações, é possível que os grupos sejam separados sem dificuldades com uma reta, como apresenta a Figura 13a. Em outros cenários, que são mais comuns, é possível discriminar corretamente a maioria das observações, mas aquelas mais próximas da barreira de separação dos grupos podem ser incorretamente classificadas, como indica a Figura 13b. Ainda existem ocasiões em que a fronteira de separação dos grupos é não-linear, como mostra a Figura 13c, que também podem incluir dificuldade na classificação das observações próximas à fronteira.

As funções de ativação são estratégias matemáticas empregadas nas saídas de cada neurônio de redes neurais para permitir que elas identifiquem padrões não lineares. Uma rede neural, por mais complexa que seja, sem funções de ativação é apenas uma função linear, que terá aplicações bastante limitadas por não conseguir aprender padrões complexos habitualmente encontrados em problemas atuais. Considerando que, em cada nó, as saídas da camada imediatamente anterior são combinadas com os respectivos pesos de conexão e viés por meio do produto interno, temos que a representação pré-ativação é dada pela Equação 2, apresentada abaixo:

$$= b + \sum_{j=1}^n x_j w_j \quad (2)$$

$$= \langle (1, x_1, x_2, \dots, x_n), (b, w_1, w_2, \dots, w_n) \rangle. \quad (3)$$

Desse modo, em cada nó, aplica-se uma função de ativação $f(\cdot)$ no resultado apresentado pela Equação 2, ou seja, determina-se $f\left(b + \sum_{j=1}^n x_j w_j\right)$. Assim, a rede neural torna-se capaz de identificar padrões não lineares. Faz-se aqui um destaque para a representação dada pela Equação 3, que gerará o mesmo resultado numérico, mas será ordens de magnitude mais rápida em operações

computacionais por conta de suas extensões naturais em forma matricial.

Diferentes funções de ativação suprem demandas específicas de determinadas aplicações. Quando uma arquitetura de rede neural é estabelecida, para cada camada fixa-se uma função de ativação, a qual é reiterada em todos os neurônios. A Figura 14 apresenta funções de ativação e suas respectivas funções gradiente (derivadas) frequentemente utilizadas em redes neurais. As funções gradiente são essenciais para o processo de determinação dos pesos e vieses de uma rede neural, pois indicam a direção em que o processo de otimização deve seguir até que seja atingido o ponto ótimo da função perda.

Ainda com base na Figura 14, observam-se três funções de ativação comumente utilizadas. A ReLU é ideal para casos em que se busca esparsidade, isto é, dispersão na quantidade de ativações dos neurônios, dado que retorna o máximo entre 0 e o valor de entrada, efetivamente desabilitando os nós com valores abaixo de zero. A função sigmoide se encaixa em contextos nos quais é necessária uma interpretação probabilística (como em camadas de saída de modelos de classificação), pois retorna um número real entre 0 e 1, representando a probabilidade de ocorrência de um evento de interesse. Já a *softmax* é uma função semelhante à sigmoide, utilizada em casos de classificação multiclasse, pois retorna um vetor de probabilidades que somam 1. A tangente hiperbólica lida eficientemente com valores negativos pois ela retorna um intervalo de -1 até 1. Adicionalmente, esta função é centrada em zero, preservando a simetria sobre o eixo das ordenadas e contribuindo para o melhor balanceamento dos pesos.

Outro parâmetro importante nas redes neurais são os vieses (bias), valores que são adicionados à soma dos pesos multiplicados por valores da entrada. Partindo de uma analogia simples, uma função linear, temos:

$$y = W \cdot x + b, \quad (4)$$

sendo y o vetor de saída, W denota a matriz de pesos (coeficiente angular), de dimensão dependente da quantidade de ligações de nós de uma camada com a sua sucessora, sendo cada elemento o peso da conexão do j -ésimo nó de uma camada L com o i -ésimo nó da camada seguinte $L + 1$ (W_{ji}), x é o vetor de entradas e b é o vetor de deslocamento do viés (intercepto). Se uma função não tem o termo b explicitamente apresentado, então $b = 0$ e ela passará pela origem cartesiana (0,0) em todos os cenários. A depender da natureza do problema, esta pode ser uma característica desejada. Cada neurônio, quando se utiliza o viés, incorpora esse valor ao produto interno calculado entre a entrada

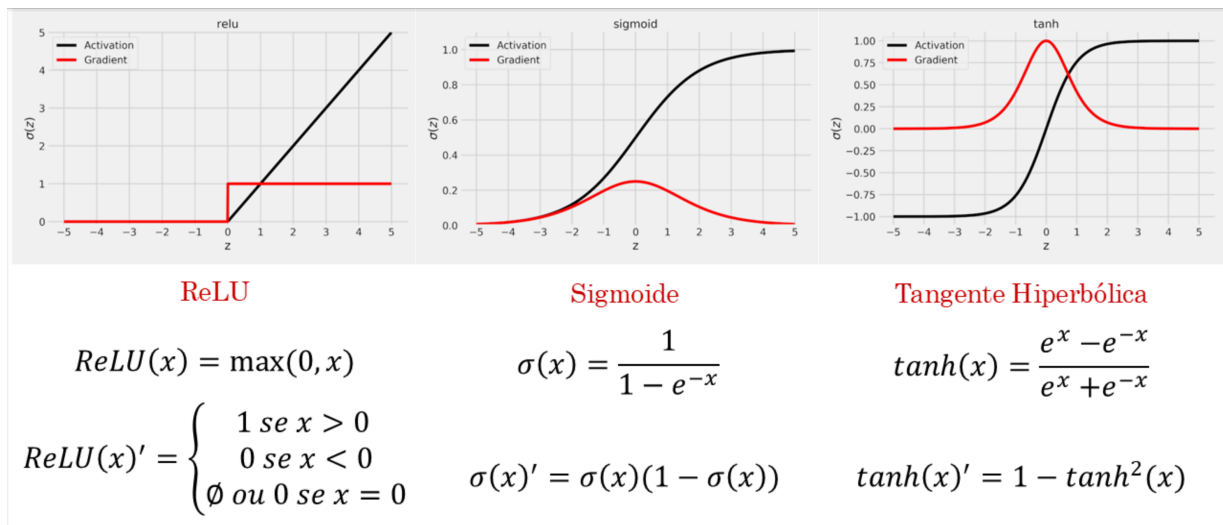


Figura 14: Diferentes funções de ativação e seus respectivos gradientes. Fonte: Deep Learning with PyTorch Step-by-Step, Daniel Voigt Godoy

da camada anterior e o vetor de pesos.

Determinação dos Pesos

Os pesos são fatores numéricos que determinam a intensidade de conexões entre camadas sucessivas, por meio do produto de seu valor com o valor do nó de origem, conforme apresentam as Figuras 10 e 11. Para que eles sejam determinados, utiliza-se o método da retropropagação, que é um algoritmo essencial para o ajuste de redes neurais e consiste de dois passos essenciais: a propagação da entrada e a retropropagação do erro.

Inicialmente, os dados de entrada alimentam a rede neural e cada neurônio aplica o produto interno da entrada com os pesos designados e repassa esta combinação linear à função de ativação. Este processo ocorre em camadas e assim segue até que se chegue na camada de saída. Na saída, utiliza-se a função perda para se determinar o tamanho do erro obtido com aquele conjunto de pesos. Desta maneira, a rede pode avaliar a sua própria performance.

Na fase da retropropagação, o erro é enviado de volta pela rede, passando pelas camadas interme-

diárias, até chegar à camada de entrada. Este processo é fundamentado na regra da cadeia (conceito de Cálculo Diferencial), que permite o cálculo do gradiente da função perda com respeito aos pesos da rede neural. Com o gradiente calculado, é possível ajustar os pesos de forma a minimizar o erro. O algoritmo *Gradient Descent* é habitualmente empregado nesta fase para determinar o tamanho do ajuste dos pesos e a direção deste ajuste.

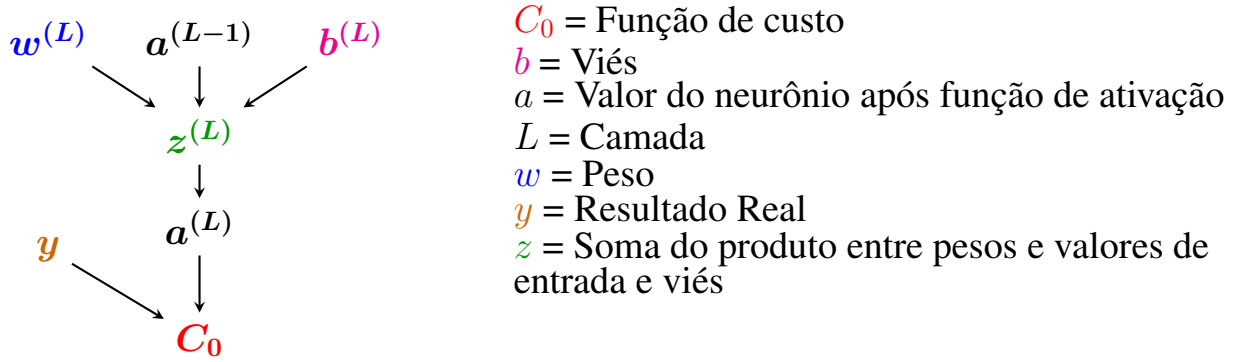


Figura 15: Fluxo de dados em uma rede neural: da camada anterior ao cálculo do custo. Adaptado do vídeo “Backpropagation calculus | Deep Learning Chapter 4”, 3Blue1Brown (Youtube, Acesso 22/06/2025).

Visto isso, é essencial abordar o conceito de derivada e como ela se relaciona com o esquema proposto. Esta ferramenta matemática, denotada por $f'(x)$ ou $\frac{df}{dx}$, calcula a taxa de variação de uma função em intervalos infinitesimais tendendo a zero. Assim, como mostra a Figura 15, na qual há a interligação de uma sequência de funções que variam infinitesimalmente à medida que se propagam no fluxo da rede neural, a regra da cadeia fornece a base para o cálculo de derivadas de funções compostas, representada em sua lei geral a seguir.

$$(f \circ g)'(x) = f'(g(x)) \cdot g'(x) \quad (5)$$

Desse modo, a regra da cadeia (5) se aplica à Figura 15 da seguinte forma.

$$\frac{\partial C_0}{\partial w^{(L)}} = \frac{\partial z^{(L)}}{\partial w^{(L)}} \cdot \frac{\partial a^{(L)}}{\partial z^{(L)}} \cdot \frac{\partial C_0}{\partial a^{(L)}} \quad (6)$$

O mesmo se dá em relação ao viés.

$$\frac{\partial C_0}{\partial b^{(L)}} = \frac{\partial a^{(L)}}{\partial z^{(L)}} \cdot \frac{\partial C_0}{\partial a^{(L)}} \quad (7)$$

É importante frisar que a variação da função de custo para a atualização de todos os pesos é igual

a um vetor que representa a variação do custo para cada um dos pesos na rede neural.

Os gradientes são ferramentas matemáticas que indicam a direção de um deslocamento vetorial para o aumento mais rápido de uma grandeza. No caso da retropropagação, temos um gradiente negativo com n dimensões (funções de custo obtidas), que aponta para que direção a função de custo desvanece mais rapidamente, assim chegando em um mínimo, que pode ser local ou global, visto que gradientes podem apresentar múltiplos picos e vales no espaço tridimensional.

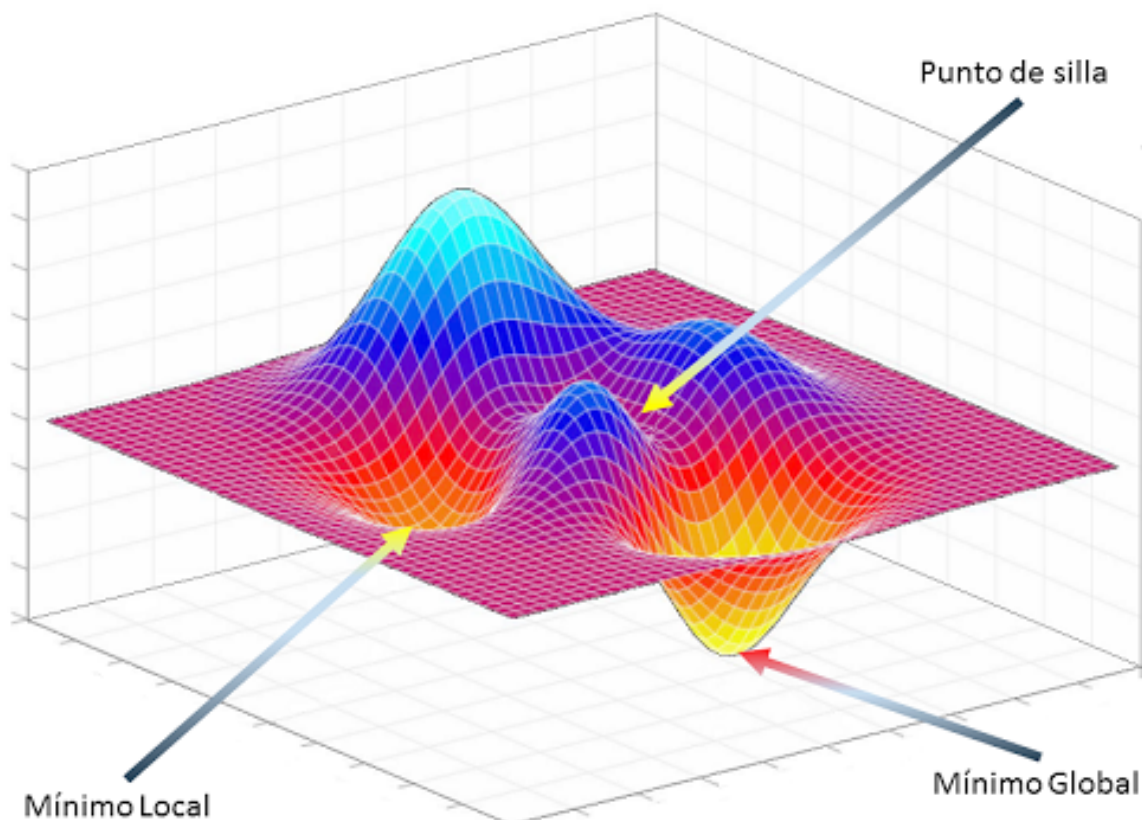


Figura 16: O processo de otimização deve encontrar um ponto ótimo na função a ser otimizada. Ao se tratar de funções de perda, este ponto é costumeiramente o mínimo global. Entretanto, o algoritmo utilizado nesta busca deve ser capaz de contornar situações em que o mínimo local possa ser erroneamente visto como ponto ótimo. Fonte: <https://numerentur.org> (Acesso 23/06/2025).

Assim, para minimizar a discrepância entre as previsões, é acrescentada ou descontada pequenos valores de mudança com base na variação da função de custo com respeito aos pesos, controlados pelo termo α , que regula o quão distantes são esses “passos”, permitindo uma gradual convergência em um ponto de erro mínimo.

$$\nabla C = \begin{bmatrix} \frac{\partial C_0}{\partial w_1} \\ \vdots \\ \frac{\partial C_0}{\partial w_n} \end{bmatrix} \rightarrow \Delta w \Leftrightarrow -\alpha \nabla C$$

$$\bar{w} \Leftarrow \bar{w} - \alpha \frac{\partial C_0}{\partial \bar{w}}$$

Por fim, para lidar com o desbalanceamento de classes, utilizamos a função *compute_class_weight*, da biblioteca *scikit-learn*, que calcula os pesos de cada classe com base na respectiva quantidade de observações disponíveis. Desse modo, erros em classes minoritárias são penalizados com intensidade inversamente proporcional à sua frequência no conjunto de dados, diminuindo vieses classificatórios decorrentes desse desequilíbrio.

3.4.3 Redes Convolucionais (CNNs)

No caso da aplicação de redes neurais para o reconhecimento de imagens, são usadas as redes neurais convolucionais que, inspiradas no mecanismo do córtex frontal de animais, se otimizam com a finalidade de abstrair características de imagens. A convolução — operação algébrica que denota a sobreposição de duas funções —, no contexto das redes neurais, trata-se do deslizamento iterativo de uma matriz bidimensional (*kernel*) ao longo de uma imagem tridimensional (largura, altura, canais), no qual é calculado o produto escalar da sobreposição de cada célula da matriz com o pixel da imagem no segmento em que é sobreposta. Assim, obtemos novas imagens, estas com características destacadas (e.g., bordas, texturas, formatos) exemplificado na Figura 17.

O aprendizado emerge no reajuste dos valores das matrizes de convolução, estes análogos aos pesos de uma rede neural simples, buscando estabelecer uma hierarquia de características relevantes para um certo fim.

Quando se trata do âmbito da medicina, as CNNs tornam-se ferramentas importantes para a classificação automatizada e mais robusta de lâminas histológicas. O processo de exame de uma amostra de tecido por um patologista requer tempo e pode desacelerar a triagem de pacientes, além de conter um certo grau de subjetividade dependendo do indivíduo que realiza o trabalho. As CNNs, após treinadas, são rápidas e mais robustas na classificação de tecidos, tornando-se ferramentas importantes para auxiliar no diagnóstico clínico com maior agilidade, padronização e reprodutibilidade,

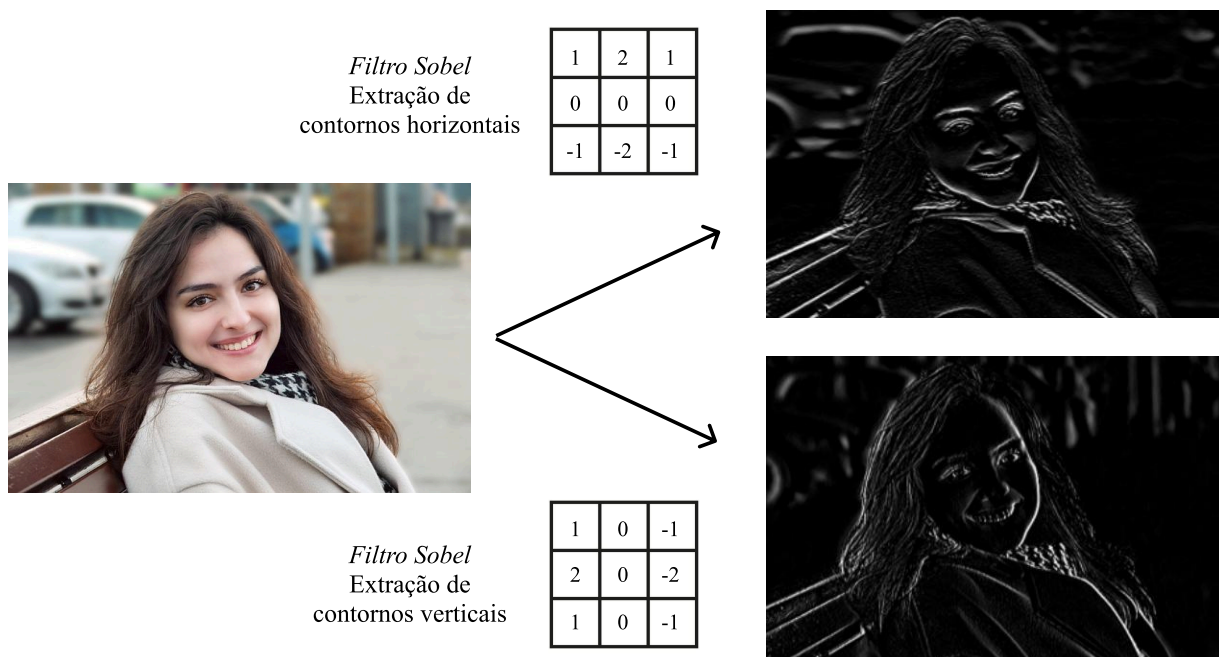


Figura 17: Exemplificação da convolução de uma imagem 640x427 com dois *kernels* diferentes. Fonte da imagem: <https://pixabay.com> (Acesso 05/07/2025).

também reduzindo vieses humanos e auxiliando decisões médicas.

Uma rede convolucional é comumente constituída de três elementos principais: camadas convolucionais, camadas *pooling* e *fully connected*.

As camadas convolucionais extraem características de imagens da camada anterior, sendo responsáveis pela criação de n mapas característicos, resultantes da convolução de n filtros — matrizes aqui denominadas por kernel — em cada uma dos canais da imagem (Vermelho, verde e azul na maioria das imagens coloridas).

As camadas de *pooling* servem para reduzir as dimensões espaciais dos mapas característicos obtidos, performando operações como o *pooling* de máximos, no qual uma matriz varre uma imagem e produz um novo mapa reduzido apenas com o maior valor de cada secção da imagem sob a iteração da matriz, e o *pooling* de médias, no qual um novo mapa reduzido é produzido através do cálculo da média dos valores para cada etapa da iteração da matriz.

As camadas *fully connected* (completamente conectadas) correspondem a camadas com uma quantia n de neurônios os quais completamente se conectam com os da camada seguinte e anterior. No contexto de redes convolucionais, exercem a importante função de achatar os filtros da camada anterior em um vetor unidimensional, para que assim se propague pelas camadas densas como uma rede neural simples.

Uma arquitetura simples de CNN é exemplificada na Figura 18.

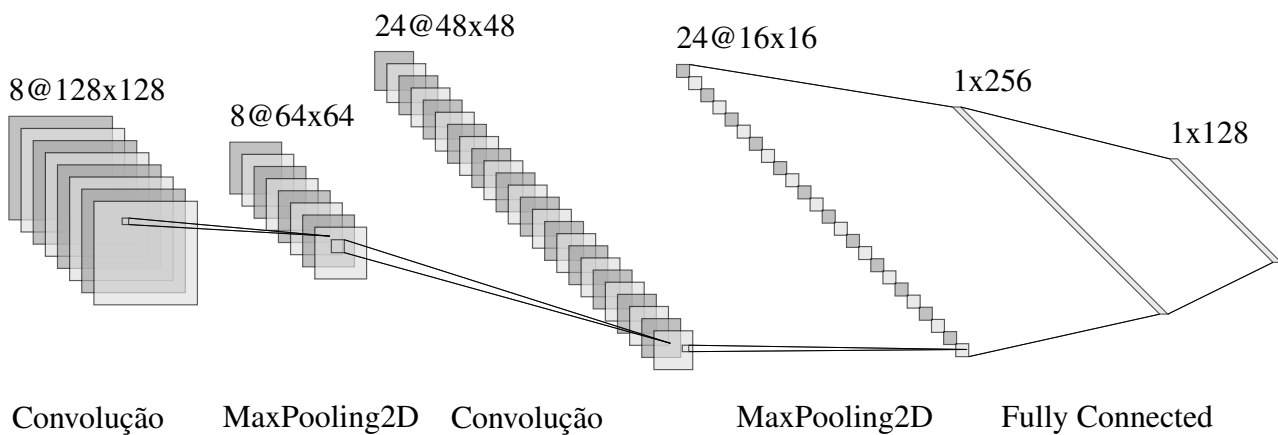


Figura 18: Arquitetura de Rede Convolucional simples

Transfer Learning

O *Transfer Learning*, traduzido como Aprendizado por Transferência, consiste na implementação dos pesos e arquitetura de um modelo pré-treinado para desempenhar uma tarefa diferente da que foi originalmente treinado para realizar.

A vantagem evidente desse método é a capacidade de utilizar modelos treinados com elevada quantidade de observações e profundidade arquitetônica sem a necessidade de retrainar esse modelo, o que é inviável sob recursos computacionais limitados.

Comumente, as camadas do modelo pré-treinado são congeladas, ou seja, os seus pesos não serão reajustados e servirão apenas para extração de características da imagem, e no topo dessas camadas podem ser adicionadas as *head layers*, camadas que serão treinadas para aperfeiçoar o modelo pré-treinado para a execução da nova tarefa.

Uma subcategoria do Aprendizado de Transferência é o Ajuste Fino, em que parte do modelo pré-treinado é descongelado e este também passa a fazer parte do treino com sua arquitetura. Esse processo é executado gradualmente, com o descongelamento de camadas e monitoramento dos resultados.

Desse modo, utilizamos a ResNet50 como modelo de base para a aplicação do *transfer learning* nos conjuntos de dados utilizados e para subsequente comparação do seu desempenho com uma arquitetura de CNN Simples. A ResNet, descrita por He et al. [2015], é uma rede residual profunda

idealizada para visão computacional. Por fim, utilizamos os pesos da ResNet50 treinada no conjunto de dados ImageNet [Deng et al., 2009], que abriga 14.197.122 imagens anotadas.

A medida que são adicionadas mais camadas em uma rede neural comum, torna-se possível a ocorrência de dois problemas com os gradientes de função de perda em relação aos pesos da rede: o esvanecimento e a explosão. O esvanecimento ocorre quando esse gradiente passa a tender a zero a medida que se aprofunda na rede neural, impedindo a atualização dos pesos nas camadas iniciais. Já a explosão ocorre quando as matrizes dos gradientes (Eq. 6) têm valores maiores que 1 e seus produtos passam a crescer exponencialmente ao decorrer da cadeia. Desse modo, os pesos da rede crescem de forma brusca e impedem o aprendizado do modelo.

Dado esses problemas, a ResNet os mitiga através de *conexões residuais*, em que é estabelecida uma conexão entre a saída de uma camada (x) e uma saída posterior de modo que as camadas intermediárias são puladas. No ponto final de conexão, o valor dessa saída será equivalente a soma de x e $\mathcal{F}(x)$, que é a função aprendida pelas camadas intermediárias em um fluxo ordinário da rede neural, exemplificado na Figura 19. Assim, torna-se possível o treino de redes neurais profundas sem a perda de informação.

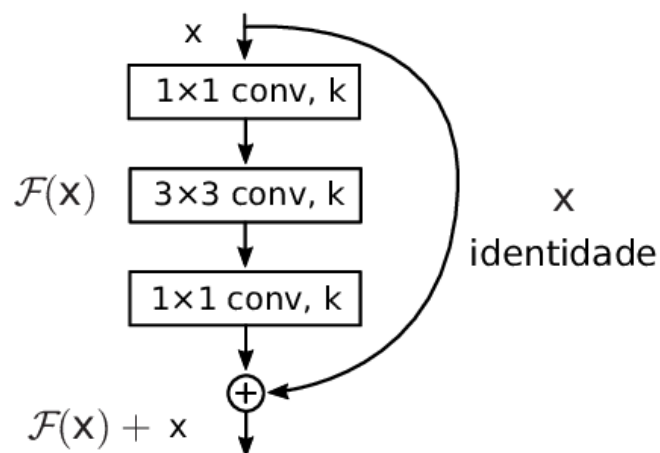


Figura 19: Bloco do Modelo Residual da ResNet [Bezerra, 2018]

Ajuste de Hiperparâmetros

Os hiperparâmetros são as variáveis que regem a estrutura, performance e função do modelo. Alguns exemplos de hiperparâmetros são a quantidade de neurônios por camada densa, quantidade de filtros por camada convolucional e taxa de aprendizado do modelo. Como estes são definidos antes do treinamento da rede, torna-se mais complexo decidir se os hiperparâmetros escolhidos vão retornar

o melhor desempenho no modelo para a tarefa desejada. Deste modo, os algoritmos de otimização de hiperparâmetros são responsáveis pela execução de uma busca iterativa do melhor conjunto de parâmetros para uma tarefa a partir da comparação dos resultados obtidos.

Existem variados algoritmos que performam uma busca de hiperparâmetros de forma automatizada. Apesar de diferenças, compartilham em comum a capacidade do usuário decidir qual espaço amostral pretende explorar. Ou seja, explicitar quais hiperparâmetros deseja variar e que espectro de valores cada um deve se encaixar. A Pesquisa Aleatória, conforme indicado pela nomenclatura, executa a rede neural com variações aleatórias, até que um valor ótimo seja alcançado. Esta é ideal para espaços amostrais grandes. Já a Pesquisa em Grade testa exaustivamente todas as permutações possíveis de acordo com o espectro de possibilidades fornecidas pelo usuário. Esta não é otimizada e funciona melhor em espaços amostrais menores.

Neste trabalho, utilizou-se o algoritmo de *Otimização Bayesiana* da biblioteca de *Python Keras Tuner* para otimizar a métrica de acurácia na validação. A busca Bayesiana, a cada iteração, escolhe novos hiperparâmetros para teste com base nos anteriores. Desse modo, sob influência de resultados prévios, essa busca explora com mais cautela microrregiões de combinação de hiperparâmetros com resultados promissores, dispensando aleatoriedade e necessitando de menos passos para convergir em um ponto ótimo.

3.4.4 Avaliação Estatística

Por fim, após o processo de treino de uma rede neural, é crucial a avaliação do desempenho do modelo por meio múltiplas métricas de quantificação que garantam uma consolidação homogênea da capacidade da rede neural de performar suas previsões para novos dados além dos que foram usados para treino. Para as explicações a seguir, serão utilizadas analogias com os conjuntos de dados usados nesse estudo.

- **Matriz de Confusão**

A Matriz de Confusão permite visualizar os resultados de um algoritmo classificador. As colunas representam as previsões de um modelo para uma determinada classe enquanto as linhas representam a classe real (verdade fundamental). Se em uma célula o seu par (x, y) corresponde a duas classes iguais, pode-se concluir que o modelo corretamente previu a classe da respectiva entrada. Um modelo que acerta todas as suas previsões apenas apresenta valores diferentes de

zero nas células da diagonal da matriz. Um esquema de Matriz de Confusão de duas classes é visualizado na Tabela 4.

		Classe Prevista	
		$A(-)$	$B(+)$
Classe Real	$A(-)$	Verdadeiro A (VA)	Falso A (FA)
	$B(+)$	Falso B (FB)	Verdadeiro B (VB)

Tabela 4: Matriz de Confusão Binária (2 classes)

- **Acurácia**

A Acurácia mede, de todas as previsões que o modelo fez acerca da classificação do tecido, a proporção das que foram corretamente previstas.

$$\text{Acurácia} = \frac{\text{Previsões Corretas}}{\text{Todas as Previsões}} = \frac{VA + VB}{VA + FA + FB + VB} \quad (8)$$

- **Sensibilidade e Especificidade**

A Sensibilidade é uma métrica que mede a habilidade do modelo de corretamente identificar os tecidos que se encaixam em um determinado tipo dentre todos os tecidos daquele tipo no conjunto utilizado para previsão. Ou seja, uma alta sensibilidade para uma classe de tecido significa que o modelo não deixou passar despercebida amostras do mesmo. A Equação 9 apresenta a definição matemática da métrica e sua representação de acordo com a Tabela 4.

$$\text{Sensibilidade} = \frac{\text{Verdadeiros Positivos}}{\text{Verdadeiros Positivos} + \text{Falsos Negativos}} = \frac{VB}{VB + FB} \quad (9)$$

A Especificidade é uma métrica que mede a habilidade do modelo de corretamente identificar os tecidos que não se encaixam em um determinado tipo dentre todos os tecidos que não são desse tipo no conjunto utilizado para previsão.

$$\text{Especificidade} = \frac{\text{Verdadeiros Negativos}}{\text{Verdadeiros Negativos} + \text{Falsos Positivos}} = \frac{VA}{VA + FA} \quad (10)$$

- **AUC** Uma outra estratégia para mensurar a qualidade de um modelo preditivo é utilizar a Área

Sob a Curva (AUC). Ela é determinada a partir da Curva de Resposta Característica (Curva ROC) e representa a capacidade de discriminação do modelo em questão.

Para melhor compreender o conceito da AUC, pode-se utilizar o exemplo de uma classificação binária, como a apresentada pela Tabela 4. Neste cenário, são apresentadas ao modelo duas observações simultaneamente: uma da classe positiva e outra da classe negativa. A AUC representa a probabilidade de o modelo identificar corretamente ambas as observações. Então, valores próximos de 1 indicam um modelo de altíssima capacidade de discriminação, ao passo que valores próximos a 0,5 indicam um modelo que faz alocação aleatória de classes.

- **Precisão**

A partir de todas as vezes que o modelo previu que um tecido é do tipo T , a Precisão mede a proporção de vezes em que essa previsão foi correta.

$$\text{Precisão} = \frac{\text{Previsões Positivas Corretas}}{\text{Todas as Previsões Positivas}} = \frac{VB}{FA + VB} \quad (11)$$

- **Score F1** O Score F1 é uma métrica que avalia o equilíbrio do modelo entre precisão e sensibilidade. Ou seja, no caso de um modelo que classifica se uma célula é cancerígena ou não, o Score F1 quantifica a relação entre não deixar nenhuma amostra cancerígena passar despercebida e, não classificar uma amostra como cancerígena quando não se trata de uma. Exposto na Equação 12, trata-se de uma média harmônica.

$$F_1 = 2 \cdot \frac{\text{Precisão} \cdot \text{Sensibilidade}}{\text{Precisão} + \text{Sensibilidade}} \quad (12)$$

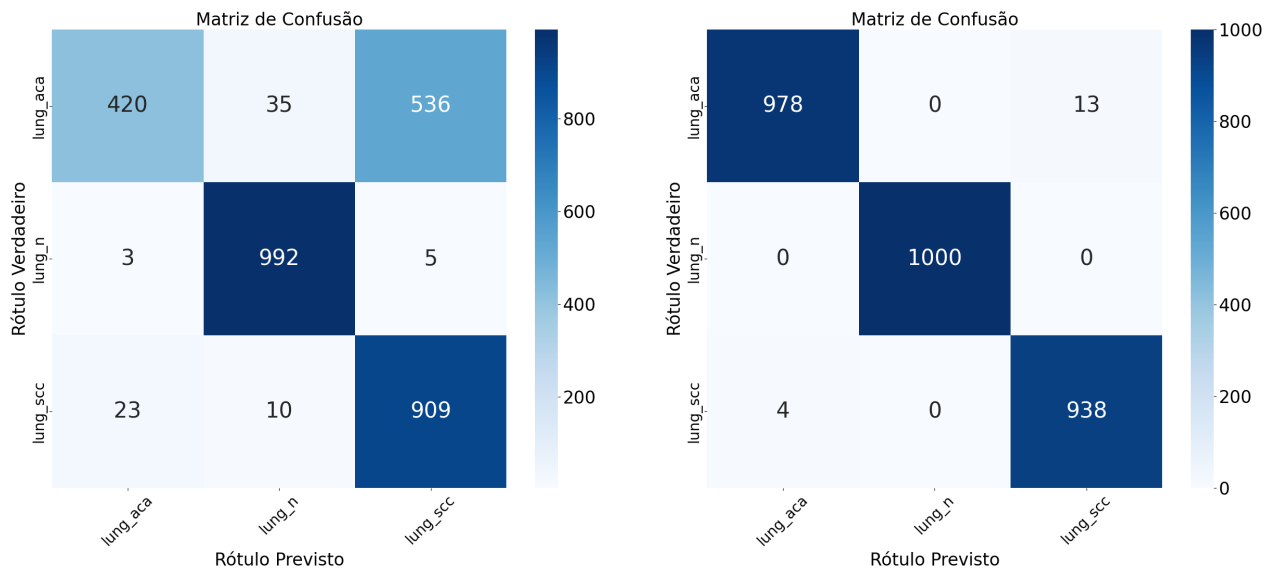
Essas métricas, em conjunto, permitem uma visualização consolidada do desempenho da rede neural em uma série de situações, permitindo ponderar quais são as prioridades para uma determinada tarefa e qual arquitetura utilizar.

4 Resultados

Nesta seção, serão apresentados os resultados obtidos pela aplicação do algoritmo de busca aleatória utilizando redes neurais convolucionais e, também, *transfer learning* via ResNet50. Serão apresentadas as matrizes de confusão, área sob a curva (AUC), especificidade, sensibilidade, precisão e Escore F1.

4.1 LC25000

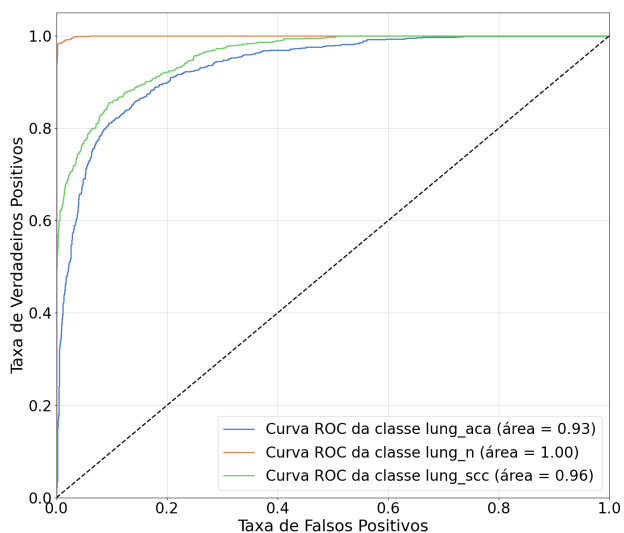
- **3 Classes** | Classificação do *patch* como **Adenocarcinoma Pulmonar** (lung_aca), **Carcinoma de Células Escamosas do Pulmão** (lung_ssc) ou **Tecido de Pulmão Benigno** (lung_n)



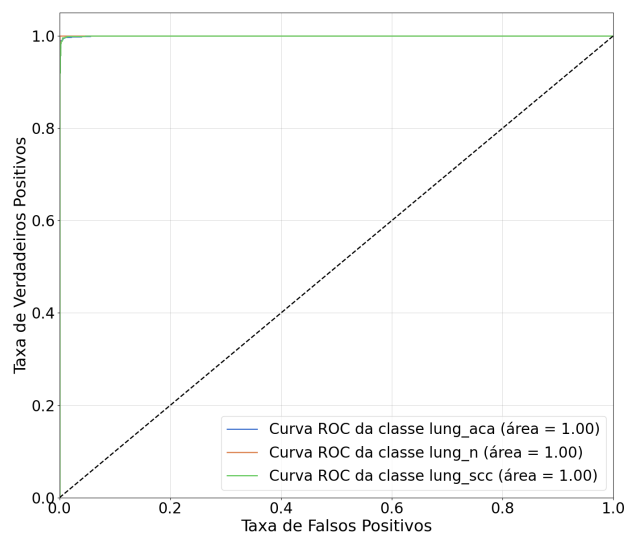
(a) CNN Simple: Matriz de Confusão de 3 classes

(b) ResNet50: Matriz de Confusão de 3 classes

Figura 20: Comparação entre duas matrizes de confusão de uma CNN Simple e ResNet50 para o conjunto LC25000



(a) CNN Simples: Curva ROC e AUC



(b) ResNet50: Curva ROC e AUC

Figura 21: Comparação entre curvas ROC e área sob a curva (AUC) de uma CNN Simples e ResNet50 para o conjunto LC25000

	Especificidade	Sensibilidade	Precisão	Escore F1
lung_aca	0.98	0.42	0.94	0.58
lung_n	0.97	0.99	0.95	0.97
lung_scc	0.72	0.96	0.62	0.76

Tabela 5: Métricas das classes com CNN Simples (LC25000)

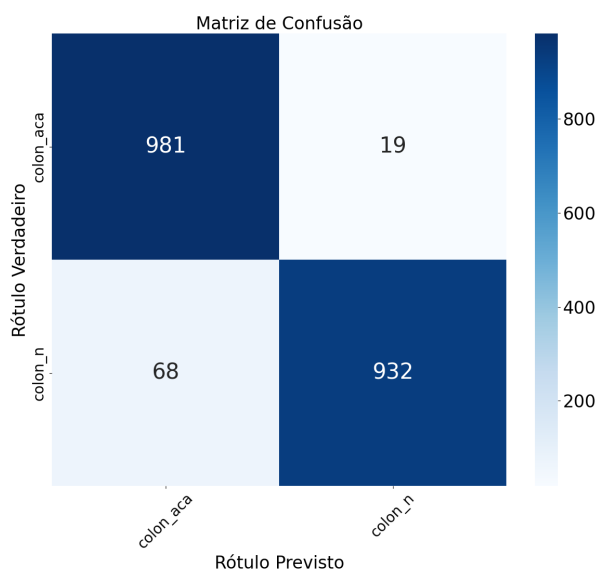
	Especificidade	Sensibilidade	Precisão	Escore F1
lung_aca	0.99	0.98	0.99	0.99
lung_n	1.00	1.00	1.00	1.00
lung_scc	0.99	0.99	0.98	0.99

Tabela 6: Métricas das classes com ResNet50 (LC25000)

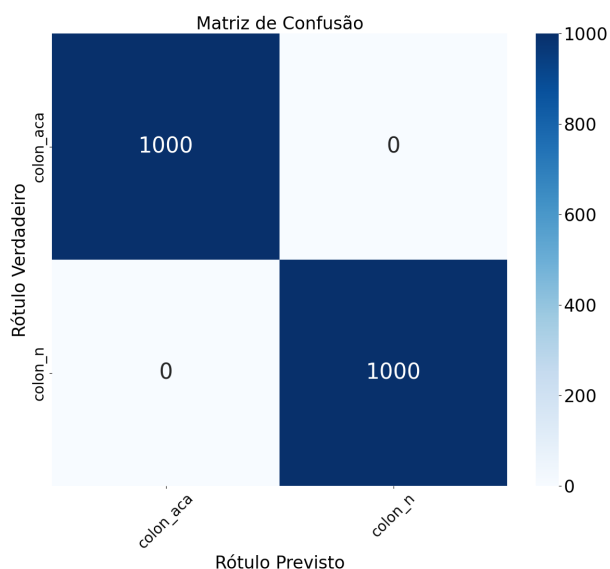
	CNN Simples	ResNet50
Acurácia de Validação	0.79	0.99

Tabela 7: Comparação da acurácia com uma CNN Simples e ResNet50 (LC25000)

- **2 Classes** | Classificação do *patch* como **Adenocarcinoma de Cólon** (colon_aca) ou **Tecido de Cólon Benigno** (colon_n)

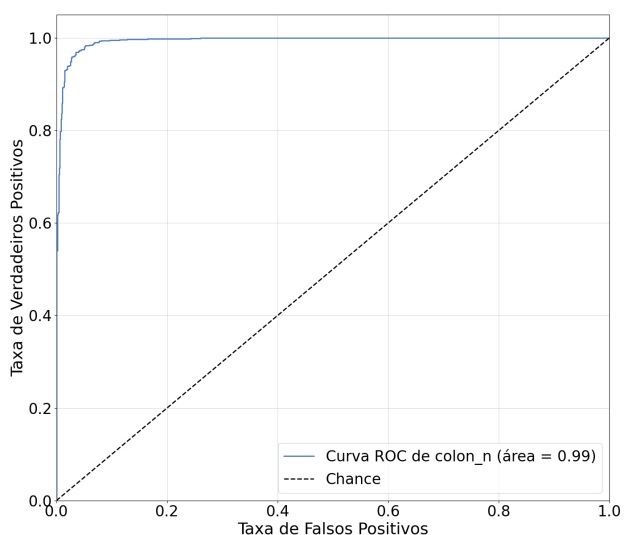


(a) CNN Simples: Matriz de Confusão de 2 classes

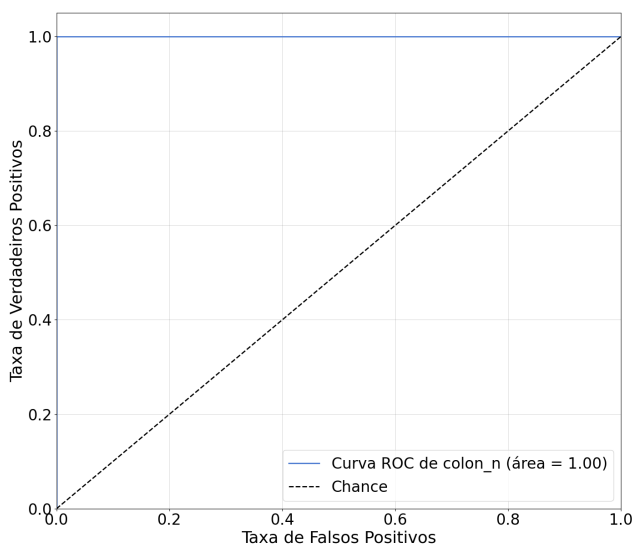


(b) ResNet50: Matriz de Confusão de 2 classes

Figura 22: Comparação entre duas matrizes de confusão de uma CNN Simples e ResNet50 para o conjunto LC25000



(a) CNN Simples: Curva ROC e AUC



(b) ResNet50: Curva ROC e AUC

Figura 23: Comparação entre curvas ROC e área sob a curva (AUC) de uma CNN Simples e ResNet50 para o conjunto LC25000

	Especificidade	Sensibilidade	Precisão	Escore F1
colon_aca	0.93	0.98	0.93	0.95
colon_n	0.98	0.93	0.98	0.95

Tabela 8: Métricas das classes com CNN Simples (LC25000 - 2 Classes)

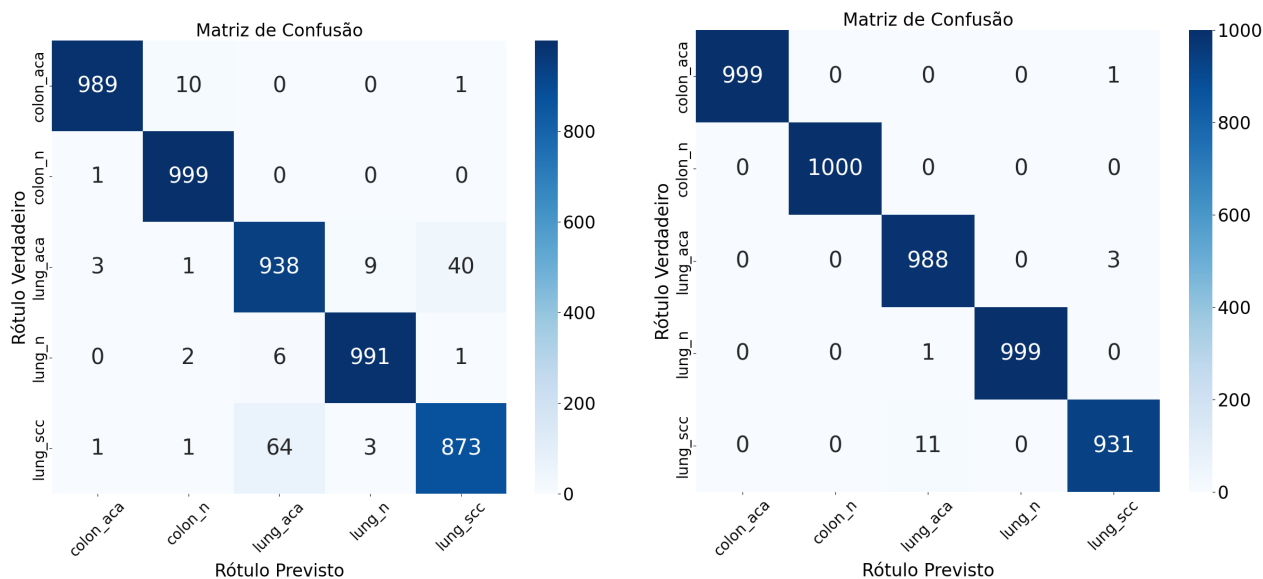
	Especificidade	Sensibilidade	Precisão	Escore F1
colon_aca	1.00	1.00	1.00	1.00
colon_n	1.00	1.00	1.00	1.00

Tabela 9: Métricas das classes com a ResNet50 (LC25000 - 2 Classes)

	CNN Simples	ResNet50
Acurácia de Validação	0.95	1.00

Tabela 10: Comparação da acurácia com uma CNN Simples e ResNet50 (LC25000 - 2 Classes)

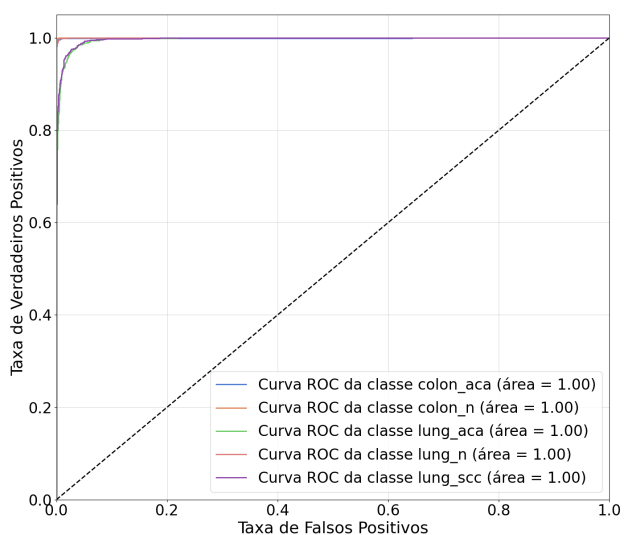
- **5 Classes** | Classificação do *patch* como **Adenocarcinoma Pulmonar** (lung_aca), **Carcinoma de Células Escamosas do Pulmão** (lung_scc), **Tecido de Pulmão Benigno** (lung_n), **Adenocarcinoma de Cólon** (colon_aca) ou **Tecido de Cólon Benigno** (colon_n)



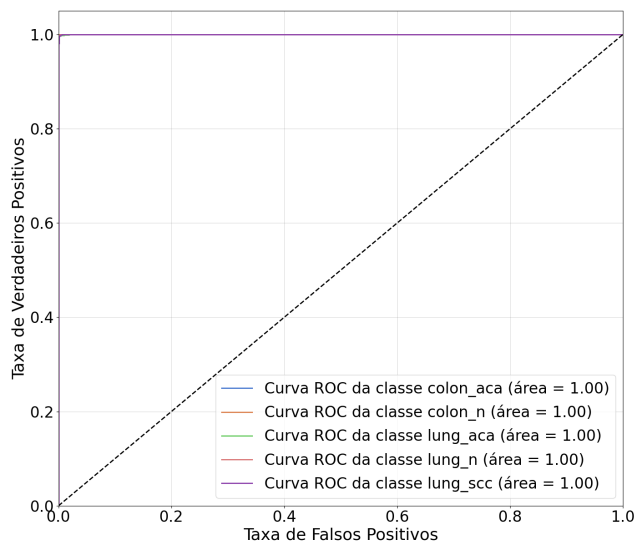
(a) CNN Simples: Matriz de Confusão de 5 classes

(b) ResNet50: Matriz de Confusão de 5 classes

Figura 24: Comparação entre duas matrizes de confusão de uma CNN Simples e ResNet50 para o conjunto LC25000



(a) CNN Simples: Curva ROC e AUC



(b) ResNet50: Curva ROC e AUC

Figura 25: Comparação entre curvas ROC e área sob a curva (AUC) de uma CNN Simples e ResNet50 para o conjunto LC25000

	Especificidade	Sensibilidade	Precisão	Escore F1
colon_aca	0.99	0.98	0.99	0.99
colon_n	0.99	0.99	0.98	0.99
lung_aca	0.98	0.94	0.93	0.93
lung_n	0.99	0.99	0.98	0.98
lung_scc	0.98	0.92	0.95	0.94

Tabela 11: Métricas das classes com CNN Simples (LC25000 - 5 Classes)

	Especificidade	Sensibilidade	Precisão	Escore F1
colon_aca	1.00	0.99	1.00	0.99
colon_n	1.00	1.00	1.00	1.00
lung_aca	0.99	0.99	0.98	0.99
lung_n	1.00	0.99	1.00	0.99
lung_scc	0.99	0.98	0.99	0.99

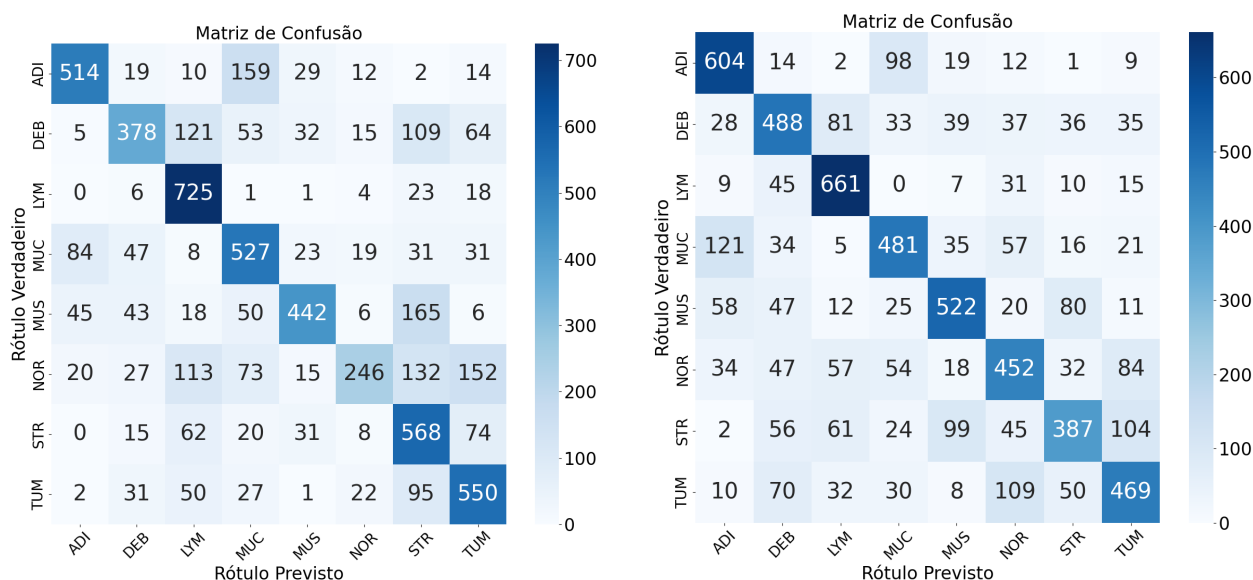
Tabela 12: Métricas das classes com ResNet50 (LC25000 - 5 Classes)

	CNN Simples	ResNet50
Acurácia de Validação	0.97	0.99

Tabela 13: Comparação da acurácia com uma CNN Simples e ResNet50 (LC25000 - 5 Classes)

4.2 Câncer Gástrico

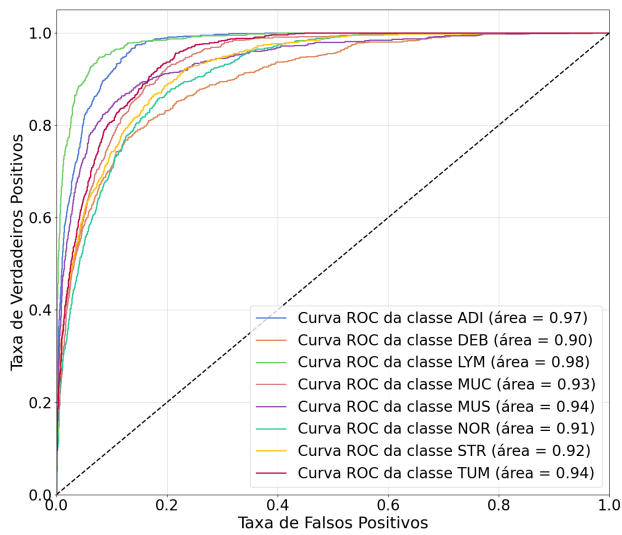
- **8 Classes** | Classificação do *patch* como **Tecido Adiposo** (ADI), **Detritos Celulares** (DEB), **Muco** (MUC), **Tecido Muscular** (MUS), **Tecido Linfóide** (LYM), **Tecido Estromal** (STR), **Mucosa normal** (NOR) ou **Tecido de Epitélio Tumoral** (TUM)



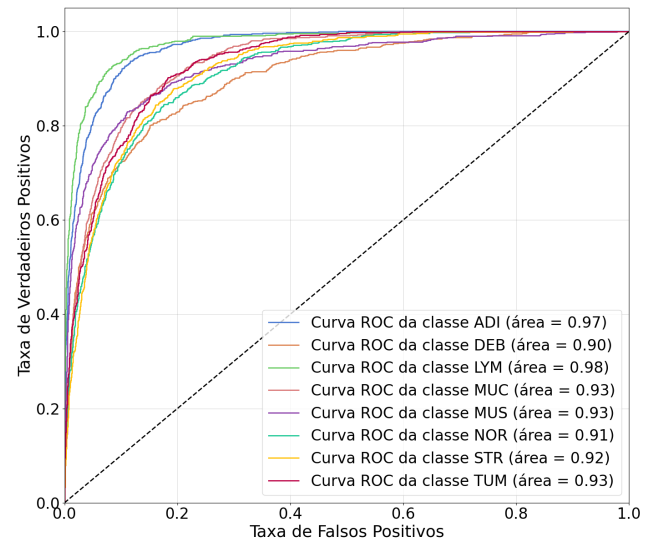
(a) CNN Simples: Matriz de Confusão de 8 classes

(b) ResNet50: Matriz de Confusão de 8 classes

Figura 26: Comparação entre duas matrizes de confusão de uma CNN Simples e ResNet50 para o conjunto de Câncer Gástrico



(a) CNN Simples: Curva ROC e AUC



(b) ResNet50: Curva ROC e AUC

Figura 27: Comparação entre curvas ROC e área sob a curva (AUC) de uma CNN Simples e ResNet50 para o conjunto de Câncer Gástrico

	Especificidade	Sensibilidade	Precisão	Escore F1
ADI	0.97	0.67	0.76	0.71
DEB	0.96	0.48	0.66	0.56
LYM	0.92	0.93	0.65	0.76
MUC	0.92	0.68	0.57	0.62
MUS	0.97	0.57	0.77	0.65
NOR	0.98	0.31	0.74	0.44
STR	0.89	0.73	0.50	0.59
TUM	0.93	0.70	0.60	0.65

Tabela 14: Métricas das classes com uma CNN Simples (Câncer Gástrico - 8 Classes)

	Especificidade	Sensibilidade	Precisão	Escore F1
ADI	0.95	0.79	0.69	0.74
DEB	0.94	0.62	0.60	0.61
LYM	0.95	0.84	0.72	0.78
MUC	0.95	0.62	0.64	0.63
MUS	0.95	0.67	0.69	0.68
NOR	0.94	0.58	0.59	0.58
STR	0.95	0.49	0.63	0.55
TUM	0.94	0.60	0.62	0.61

Tabela 15: Métricas das classes com a ResNet50 (Câncer Gástrico - 8 Classes)

	CNN Simples	ResNet50
Acurácia de Validação	0.63	0.65

Tabela 16: Comparação da acurácia com uma CNN Simples e ResNet50 (Câncer Gástrico - 8 Classes)

4.3 Carcinoma Seroso de Alto Grau - HGSOc

- **4 Classes** | Classificação do *patch* como **Estágio I (I)**, **Estágio II (II)**, **Estágio III (III)** e **Estágio IV (IV)**

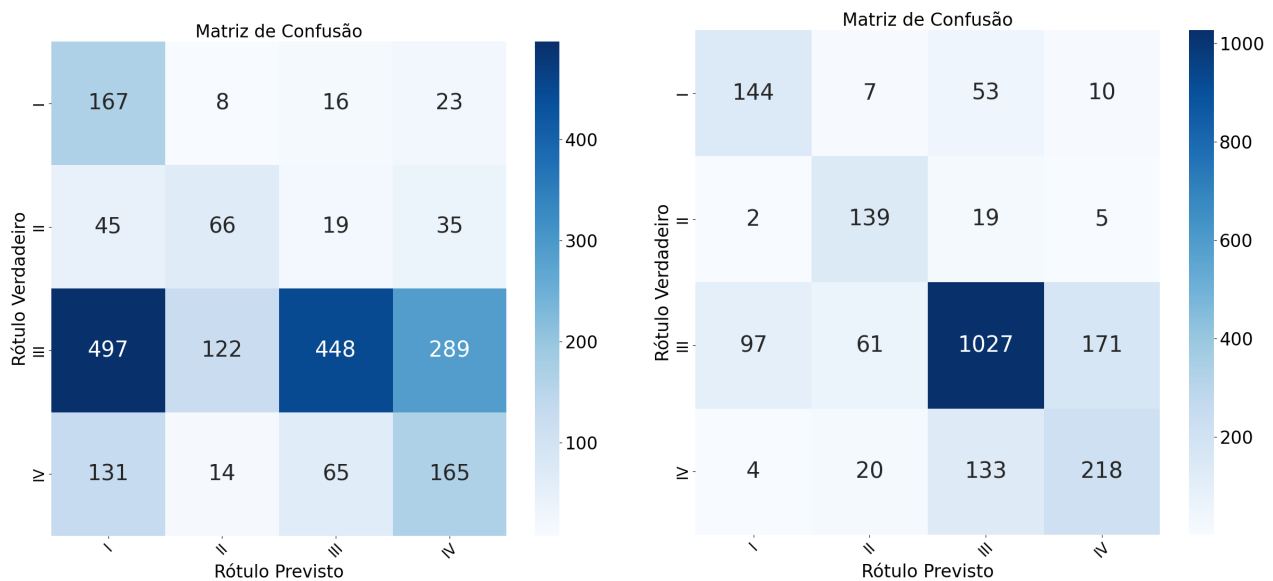
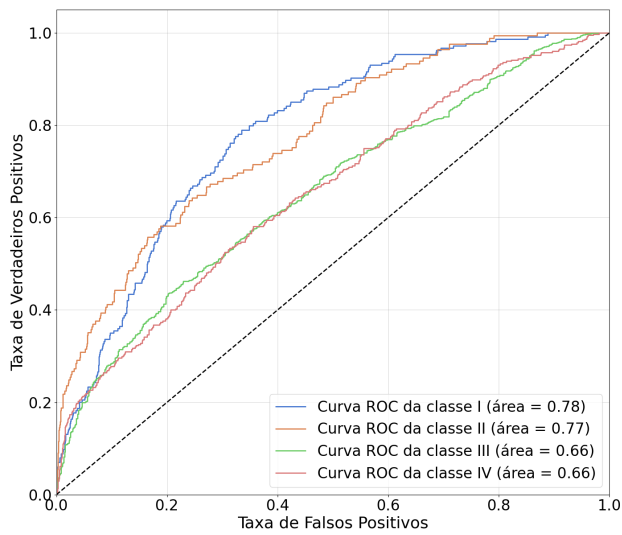
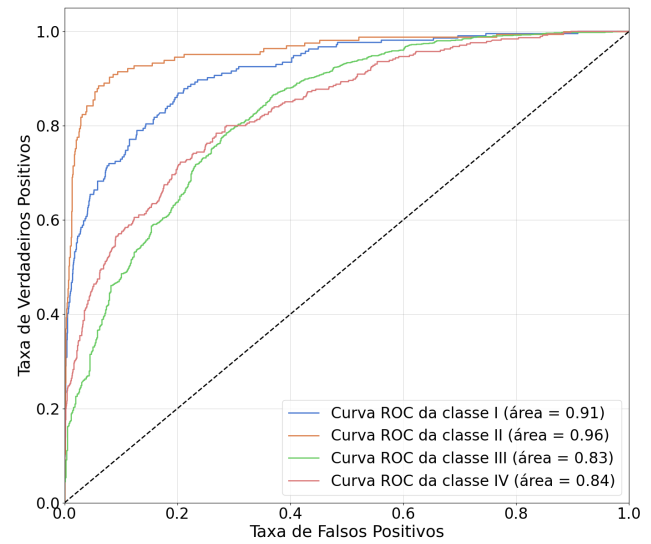


Figura 28: Comparação entre duas matrizes de confusão de uma CNN Simples e ResNet50 para o conjunto de HGSOc



(a) CNN Simples: Curva ROC e AUC



(b) ResNet50: Curva ROC e AUC

Figura 29: Comparação entre curvas ROC e área sob a curva (AUC) de uma CNN Simples e ResNet50 para o conjunto de HGSOC

	Especificidade	Sensibilidade	Precisão	Escore F1
I	0.64	0.78	0.19	0.31
II	0.92	0.40	0.31	0.35
III	0.86	0.33	0.81	0.47
IV	0.80	0.44	0.32	0.37

Tabela 17: Métricas das classes com uma CNN Simples (HGSOC - 4 Classes)

	Especificidade	Sensibilidade	Precisão	Escore F1
I	0.94	0.67	0.58	0.62
II	0.95	0.84	0.61	0.70
III	0.72	0.75	0.83	0.79
IV	0.89	0.58	0.53	0.55

Tabela 18: Métricas das classes com a ResNet50 (HGSOC - 4 Classes)

	CNN Simples	ResNet50
Acurácia de Validação	0.40	0.72

Tabela 19: Comparação da acurácia com uma CNN Simples e ResNet50 (HGSOC - 4 Classes)

5 Discussão

No geral, é possível inferir o potencial de redes neurais convolucionais na classificação de lâminas histológicas junto da utilidade que o aprendizado por transferência fornece nesse propósito.

Especialmente no conjunto de amostras de tecidos pulmonares e colônicos, as arquiteturas utilizadas atingiram acurácias de 79 a 100% na determinação do tipo tecidual quando o espaço amostral apenas contia classes do mesmo domínio histológico [Figuras 20 e 22]. Na Tabela 5 é perceptível a baixa capacidade de distinção entre o Adenocarcinoma de Pulmão e Tecido Escamoso de Pulmão na CNN simples. Todavia, a ResNet50 mostrou a sua superioridade na distinção desses dois tecidos, dada a sua profundidade de 50 camadas, juntamente das *head layers*, que corretamente abstraíram as divergências morfológicas de ambos atingindo uma acurácia global de 99%. Com a junção das duas entidades histológicas — pulmão e cólon — o desempenho do modelo, apesar do aumento de classes e acentuada dissonância das entidades histológicas, permaneceu com capacidade quase completa de classificar cada tipo de tecido. Nesses três casos, a ResNet50 atingiu, em todas as métricas utilizadas, maiores valores do que as variadas arquiteturas de CNN Simples utilizadas, reforçando a capacidade da busca bayesiana de localizar o melhor modelo

As imagens do conjunto LC25000, em sua totalidade, demonstraram homogeneidade na qualidade e utilidade de cada *patch*, auxiliando no aprendizado eficiente do modelo. Ademais, o tamanho razoável de cada *patch* (768x768 pixels) pode ter contribuído para a compreensão de estruturas morfológicas de maior escala no ambiente celular, estas úteis para classificação do tipo do tecido.

O conjunto do Câncer Gástrico apresentou resultados similares para ambas arquiteturas, ainda com a ResNet50 a frente. A matrizes de confusão da Figura 26, ambas ResNet50 e CNN Simples demonstram esparsidade nas previsões. Da mesma forma, a média aritmética das sensibilidades da ResNet50, 65%, se aproxima da média aritmética das sensibilidades da CNN, 63%, evidenciando que os dois modelos se assemelham na capacidade de corretamente classificar classes diante da frequência dessa classe no conjunto. Não obstante, as classes que menos passaram despercebidas variaram entre as duas. A CNN Simples demonstrou maior capacidade de detectar os tipos **LYM**, **STR** e **TUM** (Tabela 14), enquanto a ResNet50 demonstrou maior capacidade em detectar os tipos **LYM**, **ADI** e **MUS** (Tabela 15).

O conjunto do HGSOC teve, na ResNet50 e CNN Simples, respectivamente, precisões de 83% e 81% no estágio III, contrastando com precisões de 19% na classe I (CNN Simples, 17) e 53% na

classe IV (ResNet50, 18). No contexto de severo desbalanceamento do conjunto de dados, que favorece a classe III, apesar da correção de pesos das classes realizado antes do treino do modelo, este não se mostrou suficiente para prevenir a inclinação da ResNet50 a focalizar a maioria das suas previsões para o estágio dominante. Por outro lado, a CNN Simples, apesar de ter tido uma distribuição percentual homogênea de previsões por classe, se mostrou errônea na maioria e sua maior precisão foi, também, na classe III, com precisão de 81%. Torna-se claro, portanto, que para um treinamento eficiente no conjunto de HGSOc, serão necessárias medidas adicionais para lidar com o desequilíbrio de dados. É provável que o aumento de dados (*oversampling*) das classes minoritárias através da criação de cópias com rotações e simetrias variadas elimine o favorecimento de uma classe em detrimento das outras por parte do modelo e resulte na maior compreensão de padrões morfológicos. Outra técnica promissora é o *undersampling*, em que todas as classes têm suas observações reduzidas ao mesmo número de observações da classe minoritária. Apesar de igualar as classes, esse método resulta na perda de informação, então é ideal a repetição do treino com múltiplas combinações de seleção de dados dos conjuntos majoritários. Adicionalmente, o HGSOc tem como uma de suas principais características a elevada heterogeneidade intratumoral e consequente variada morfologia [Azzalini et al., 2023], que pode dificultar a habilidade de generalização do modelo.

Sob essa óptica, a criação de um modelo baseado em *machine learning* com o intuito de estadiamento do HGSOc pode se beneficiar da junção de informações quantitativas como dados clínicos e da utilização de modelos capazes de abstrair contextos gerais da imagem como os *vision transformers*. Além disso, a utilização de um conjunto de dados com mais observações disponíveis e com maior homogeneidade na qualidade das lâminas histológicas tende a favorecer resultados mais robustos e satisfatórios, ainda no contexto de CNNs.

A normalização de *Macenko* demonstrou capacidade de uniformização de imagens de diferentes domínios em um mesmo espectro de cores. Apesar disso, resultou em histogramas RGB com padrões irregulares e que carecem de uma explicação lógica. Possivelmente a normalização de *Macenko* se destacaria em *slides* inteiros ao invés da abordagem de cada *patch* como imagem individual.

Ademais, a busca Bayesiana se mostrou eficiente em achar arquiteturas eficientes para uma dada tarefa, evidenciado nos resultados do conjunto LC25000 em suas três classificações. Desse modo, é possível priorizar outros fatores como agentes causadores dos resultados do conjunto HGSOc e de Câncer Gástrico ao invés da própria CNN. Contudo, ainda é sugerido que sejam realizadas buscas

Bayesianas com espaços amostrais maiores com maiores variações em hiperparâmetros, visto que trabalhamos com limites reduzidos na experimentação arquitetônica da busca e não variamos hiperparâmetros como otimizador e funções de ativação.

Outras potenciais melhorias além das citadas são a experimentação de outros modelos pré-treinados para o aprendizado por transferência, dado que apenas exploramos a ResNet50. Também, um maior volume de dados potencialmente otimizaria os resultados do conjunto de HGSOc e Câncer Gástrico.

Por fim, esses modelos potencialmente podem ser aplicados em sistemas computadorizados no âmbito da saúde. Após o protocolo de extração de uma lâmina histológica por meio cirúrgico, torna-se mais eficaz e consistente a classificação desses tecidos e subsequente apoio ao diagnóstico médico.

6 Conclusão

Este trabalho evidenciou o potencial das redes neurais convolucionais e do aprendizado por transferência na tarefa de classificação histológica de tecidos cancerígenos de domínios diversos que, no contexto do estudo realizado, trataram-se de pulmão, cólon, estômago e ovários. Foi consolidada uma compreensão teórica e aplicação prática das redes neurais, juntamente com métricas de avaliação de seu desempenho, refletindo a capacidade da estatística de esclarecer o contexto de cada sub tarefa realizada.

Os resultados obtidos permitiram visualizar de forma clara o potencial da aplicação de modelos computacionais baseados em aprendizado profundo na análise anatomopatológica de tecidos humanos e no suporte ao diagnóstico médico. A convergência entre redes neurais e métricas estatísticas na compreensão histológica das morfologias tumorais evidencia a maturidade crescente da ciência de dados como uma ferramenta relevante, capaz de promover novas descobertas e otimizar significativamente o processo humano envolvido na análise de lâminas histológicas e no diagnóstico clínico. Sob esse viés, limitações técnicas foram identificadas por meio da análise de dados, sugerindo medidas a serem consideradas em futuras investigações.

O estudo realizado evidencia a variedade de possibilidades futuras na interseção entre *machine learning* e o campo médico, sendo promissoras a expansão para novos experimentos com diferentes conjuntos de dados, arquiteturas computacionais, abordagens estatísticas e eventuais implementações em interfaces clínicas, como ferramentas assistivas para patologistas.

7 Agradecimentos

Agradeço ao professor Dr. Benilton Carvalho, que me orientou durante a síntese do meu primeiro trabalho científico. Tive o privilégio de trabalhar ao lado de um mestre do ensino, que me guiou nas dificuldades e, sem dúvidas, me trouxe muitos ensinamentos para futuros trabalhos — e até para a vida (tenho até uma lista com anotações). Obrigado por sua disponibilidade e por toda a paciência durante esse processo, que foi ímpar em minha vida. Por fim, vale ressaltar os novos interesses que pude descobrir através do senhor, visto que, quando iniciei a pesquisa pensando em biotecnologia em um contexto amplo, não imaginava que mergulharia no universo da inteligência artificial e da estatística — e que gostaria tanto de ambos. És inspirador.

Agradeço ao Instituto Principia e a todas as pessoas que fazem — e já fizeram — a Escola de Talentos acontecer: Marcelo Guzzo, Welington Barbosa, Ricardo Matheus, Leonardo de Lima, Rickson Mesquita, André Paschoal e todos os outros envolvidos! Não exagero ao dizer que meu ensino médio não teria sido nada do que foi sem essa oportunidade que me foi dada. Uma sequência de possibilidades se revelou para mim após o meu ingresso nessa instituição, que preza pela ciência e reconhece o nosso potencial. O impacto da Escola de Talentos em minha vida é imensurável. Uma vez E.T., para sempre E.T. Obrigado.

Agradeço à minha família, por me dar apoio e amor incondicional, e por me acompanharem de perto nessa jornada. Pai e mãe, eu não seria quem sou hoje sem vocês. O meu amor por vocês não cabe em palavras!

Agradeço à minha amiga Clara, que é a pessoa com quem posso contar para compartilhar minhas ideias mais loucas, falar de ciência, livros, sonhos, universidade e, também, das dificuldades e alegrias da vida. Nós ainda vamos criar muitas coisas magníficas!

Agradeço a todos os meus amigos, que são uma rede de apoio que me traz imensa gratidão. É incrível ter vocês para criar memórias inesquecíveis.

Por fim, agradecemos o uso do cluster Coaraci (Fapesp Proc. 2019/17874-0) e ao Center for Computing in Engineering and Sciences at Unicamp (Fapesp Proc.2013/08293-7).

Referências

- Eros Azzalini, Giorgio Stanta, Vincenzo Canzonieri, and Serena Bonin. Overview of Tumor Heterogeneity in High-Grade Serous Ovarian Cancers. *International Journal of Molecular Sciences*, 24(20):15077, October 2023. ISSN 1422-0067. doi: 10.3390/ijms242015077.
- Cides Bezerra. *UMA ABORDAGEM DE SEGMENTAÇÃO SEMÂNTICA DE ÍRIS PARA FINS BIOMÉTRICOS USANDO APRENDIZAGEM PROFUNDA*. PhD thesis, 09 2018.
- Andrew A. Borkowski, Marilyn M. Bui, L. Brannon Thomas, Catherine P. Wilson, Lauren A. DeLand, and Stephen M. Mastorides. Lung and Colon Cancer Histopathological Image Dataset (LC25000), December 2019. URL <http://arxiv.org/abs/1912.12142>. arXiv:1912.12142 [eess] version: 1.
- Jia Deng, Wei Dong, Richard Socher, Li-Jia Li, Kai Li, and Li Fei-Fei. Imagenet: A large-scale hierarchical image database. In *2009 IEEE Conference on Computer Vision and Pattern Recognition*, pages 248–255, 2009. doi: 10.1109/CVPR.2009.5206848.
- Kaiming He, Xiangyu Zhang, Shaoqing Ren, and Jian Sun. Deep residual learning for image recognition, 2015. URL <https://arxiv.org/abs/1512.03385>.
- International Agency for Research on Cancer. Cancer today. <https://gco.iarc.who.int/today/en/dataviz/tables?mode=population>, 2022. URL <https://gco.iarc.who.int/today/en/dataviz/tables?mode=population>. Data visualization tool.
- Shenghan Lou, Jianxin Ji, Huiying Li, Xuan Zhang, Yang Jiang, Menglei Hua, Kexin Chen, Kaiyuan Ge, Qi Zhang, Liuying Wang, Peng Han, and Lei Cao. A large histological images dataset of gastric cancer with tumour microenvironment annotation for AI. *Scientific Data*, 12(1):138, January 2025. ISSN 2052-4463. doi: 10.1038/s41597-025-04489-9. URL <https://www.nature.com/articles/s41597-025-04489-9>. Publisher: Nature Publishing Group.
- Marc Macenko, Marc Niethammer, J. S. Marron, David Borland, John T. Woosley, Xiaojun Guan, Charles Schmitt, and Nancy E. Thomas. A method for normalizing histology slides for quantitative analysis. In *2009 IEEE International Symposium on Biomedical Imaging: From Nano to Macro*, pages 1107–1110, Boston, MA, USA, June 2009. IEEE. ISBN 978-1-4244-3931-7. doi: 10.1109/ISBI.2009.5193250. URL <http://ieeexplore.ieee.org/document/5193250/>.

Steven Narod. Can advanced-stage ovarian cancer be cured? *Nature Reviews Clinical Oncology*, 13(4):255–261, April 2016. ISSN 1759-4782. doi: 10.1038/nrclinonc.2015.224. URL <https://www.nature.com/articles/nrclinonc.2015.224>. Publisher: Nature Publishing Group.



TRABALHOS DE CONCLUSÃO DE CURSO

TURMA DNHÁDRONS

**ANÁLISE DE ELETROENCEFALOGRAMA EM
ESTADO COGNITIVO DE ATENÇÃO: UMA
PROPOSTA INTEGRADA DE CONECTIVIDADE E
RITMOS CEREBRAIS**

**Graziela Salvador Tozato
Maiane Cardoso de Moraes
Sofia Sicca Camargo**

**Orientador: Prof. Dr. Birajara Soares Machado
Hospital Israelita Albert Einstein**

2025

ANÁLISE DE ELETROENCEFALOGRAMA EM ESTADO COGNITIVO DE ATENÇÃO: UMA PROPOSTA INTEGRADA DE CONECTIVIDADE E RITMOS CEREBRAIS

Alunas: Graziela Tozato, Maiane Moraes e Sofia Sicca (Escola de Talentos / Instituto Principia)

Orientador: Birajara Soares Machado (Hospital Israelita Albert Einstein - HIAE)

Co-orientadores: Carlos Arruda Baltazar (HIAE) e Priscila Satomi Acamine (HIAE)

Resumo

Este trabalho visa analisar aspectos de centralidade em grafos de conectividade extraídos de sinais de EEG durante tarefas de atenção, ao longo dos diferentes ritmos neurais. Utilizando dados de sete voluntários submetidos ao *stroop word color test*, os sinais foram pré-processados, decompostos utilizando *Wavelets* de Morlet, de onde foram inferidos grafos de conectividade com base na entropia de transferência normalizada (NTE). A análise focou na identificação de hubs, especialmente os divergentes, por meio da medida de betweenness centrality. Os resultados apontaram que o ritmo beta apresenta maior core network e maior número de hubs divergentes, corroborando seu papel na *core-network* em redes de atenção. Testes estatísticos confirmaram diferenças significativas entre o ritmo beta e os demais. A pesquisa reforça a relação entre conectividade cerebral e ritmos espectrais em paradigmas cognitivos. Então, conclui-se que o ritmo beta e os hubs divergentes são centrais para o processamento atencional.

1. Introdução

A eletroencefalografia (EEG) é um exame que registra a atividade elétrica cerebral por meio de eletrodos posicionados sobre a cabeça do paciente. Essa atividade pode ser definida por ondas de diferentes frequências que, por sua vez, podem ser subdivididas em ritmos: delta (0,5-4 Hz), theta (4-8 Hz), alfa (8-13 Hz), beta (13-30 Hz) e gama (>30 Hz). Estudos anteriores mostram que o ritmo alfa se sobressai quando o paciente se encontra em estado de silêncio e repouso (Kao et al., 2011). As bandas theta e delta estão associadas a funções cognitivas mais complexas, como atenção e previsão (Tobe et al., 2023), e o beta está relacionado a ações lógicas e estados de alerta (Kao et al., 2011).

O sistema neural funciona como uma rede complexa que pode ser representada por grafos matemáticos. Esses grafos apresentam nós, que geralmente representam regiões cerebrais, e links, que mostram conexões entre diferentes partes do sistema neural (van den Heuvel; Sporns, 2013). Essas conexões são definidas conforme o tipo de conectividade observado, que pode ser anatômico, funcional ou efetivo. A conectividade anatômica, no geral, diz respeito à presença de substância branca entre duas regiões cerebrais, a conectividade funcional mede a correlação temporal entre as atividades de duas regiões anatomicamente distantes e a conectividade efetiva apresenta relações de causa e efeito entre duas partes do cérebro (Rubinov; Sporns, 2009). Por meio dessas relações, podem ser definidas regiões que possuem um alto número de conexões com outras. Essas regiões são denominadas hubs, sendo consequentemente as áreas do cérebro com maior facilidade para o fluxo de informações (Oldham; Fornito, 2018).

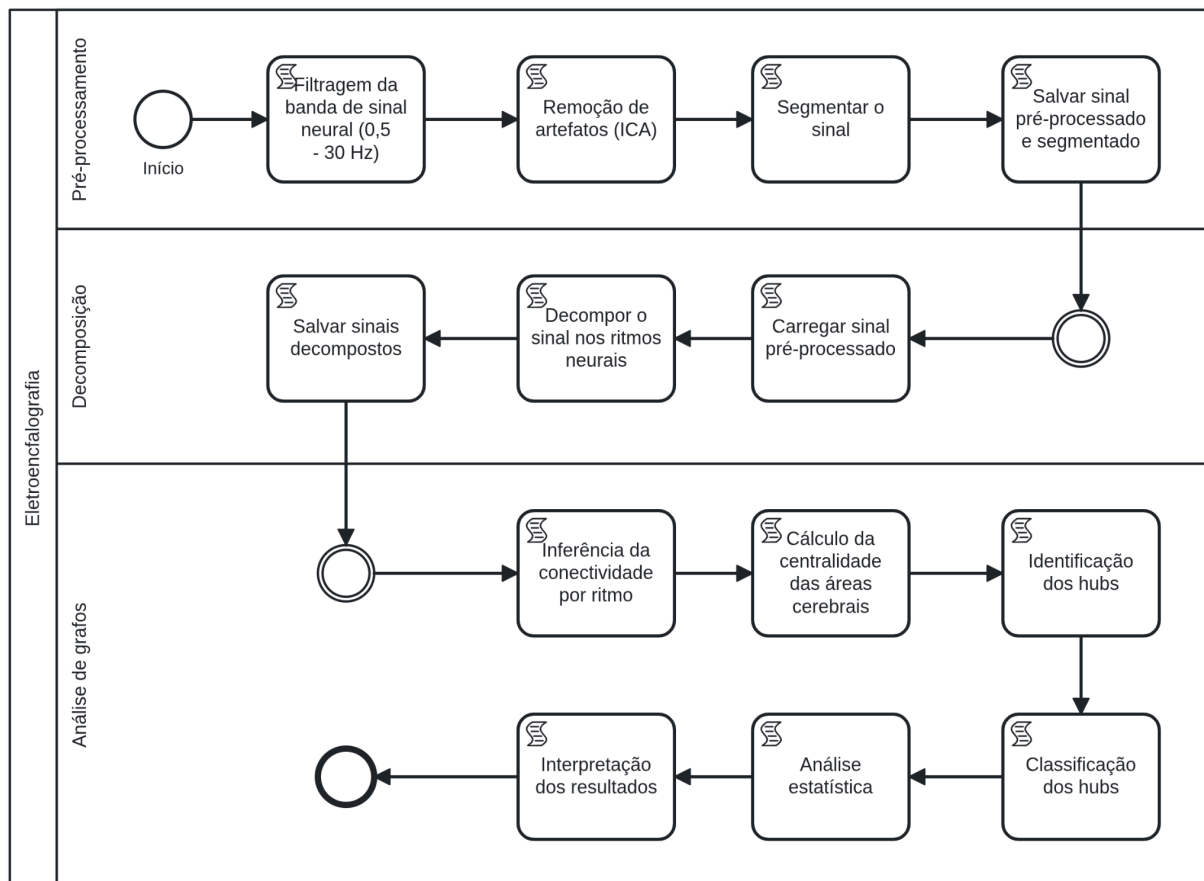
Além disso, os hubs podem ser classificados em três tipos: convergente, divergente e neutro. De acordo com cálculos de entropia líquida, os convergentes podem ser caracterizados por terem mais conexões aferentes do que eferentes, ou seja, o grau de entrada de informações é maior que o grau de saída. Já nos divergentes acontece o contrário, o grau de saída de informação é maior que o de entrada (mais conexões eferentes do que aferentes), e com os neutros não há diferença significativa entre as conexões aferentes e eferentes segundo (Baltazar et al., 2019).

Ao se estudar os hubs do sistema neural é importante escolher uma medida para classificar os nós em hubs ou não hubs. Neste estudo, optamos por usar a medida de intermediação (em inglês, *betweenness centrality* - BC), que avalia quantas vezes um nó está no menor caminho característico, ou seja, no comprimento médio do caminho mais curto entre todos os pares de nós da rede, entre outros dois nós.

A partir de paradigmas cognitivos, como teste de *stroop*, é possível avaliar a resposta atencional sob determinado contexto por meio de como os ritmos cerebrais se comportam durante a realização da atividade, observando que o ritmo beta se destaca em todos os pacientes. Em um trabalho prévio (Baltazar et al., 2019) observamos que estruturas invariantes (presentes em mais de um paradigma) são formadas em sua grande maioria por hubs divergentes, bem como as estruturas não-invariantes têm por preferência tornarem-se hubs divergentes ou deixarem de ser hubs. Neste trabalho, propomos uma análise integrada de conectividade em um domínio espectral visando explorar a organização dos hubs, e seus diferentes tipos, numa perspectiva espectral.

2. Metodologia

Para testar hipóteses propostas neste estudo, executou-se três etapas de análise, uma primeira etapa de pré-processamento dos dados de EEG, após o tratamento do dado, o mesmo foi decomposto nos ritmos cerebrais descritos na literatura e então, pode-se extrair as características e propriedades dos grafos de conectividade associados à tarefa cognitiva executada pelos sujeitos de pesquisa. Todas essas etapas de análise foram ilustradas no diagrama de fluxo de processos (figura abaixo) e descritas nas subseções da metodologia do trabalho.



2.1. Aquisição dos dados de EEG e paradigma cognitivo

Para o presente trabalho foram utilizados dados de eletroencefalografia coletados para dois estudos prévios: da Silva et al., 2017 e Baltazar et al., 2019. Dados esses, que foram gravados utilizando um conjunto *actiCAP* de 32 eletrodos ativos e molhados (fig 1) acoplados a um amplificador *BrainAmp* (ambos fabricados pela *Brain Products, Gilching DE*). Os eletrodos foram posicionados seguindo o padrão internacional 10-20 (fig 2) com as suas respectivas impedâncias controladas abaixo de 10 kOhms. O dado foi gravado com o software *Brain Vision Recorder* (também fabricado pela *Brain Products*), com uma amostragem de 1 kHz.

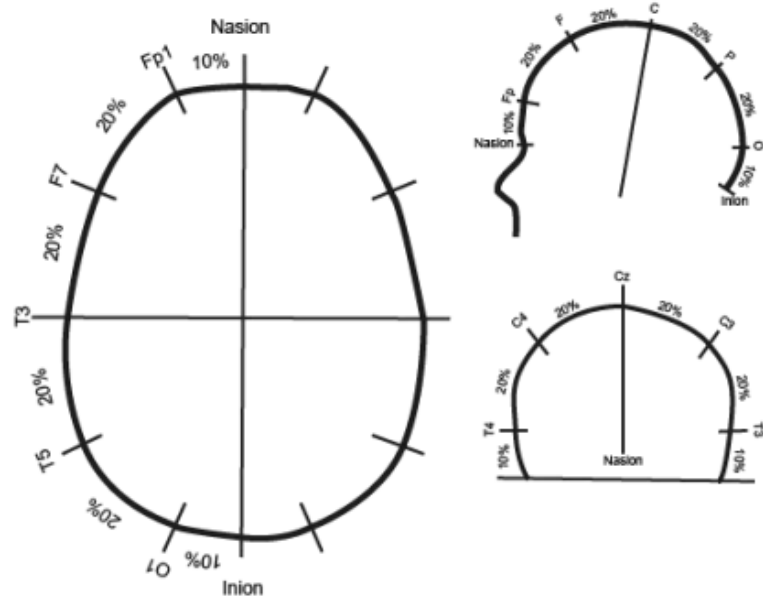


Figura 1: Esquema ilustrativo da organização da touca para coleta de EEG (Baltazar, 2018).

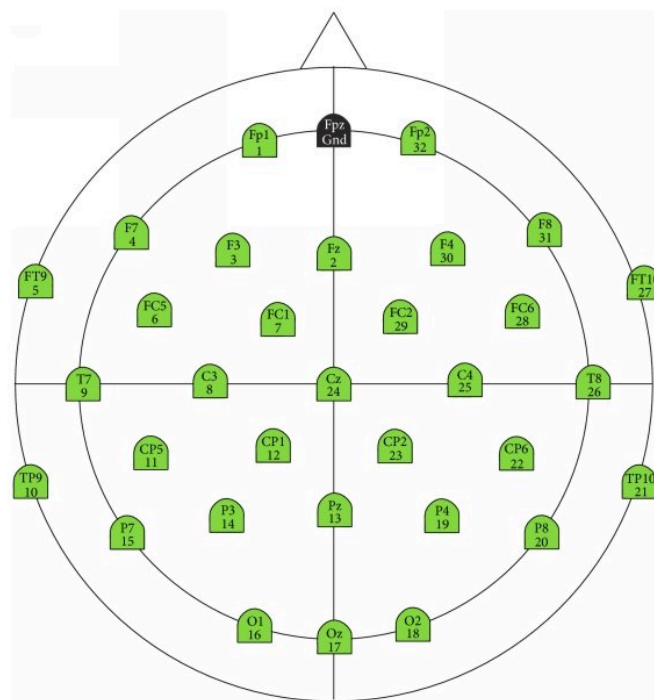


Figura 2: Posição dos eletrodos para coleta de EEG. Fonte: *Brain Products, Gilching DE*.

Neste estudo, foram analisados os dados de sete voluntários que foram submetidos a uma tarefa de *stroop color-word test*, que por sua vez, é um teste de

atenção seletiva, autorregulação e controle *top-down* (Petersen & Posner, 2012). Todos esses sete voluntários foram submetidos a blocos de 20 segundos durante 5 minutos de gravação, consistindo em: blocos incongruentes, onde palavras são pintadas em uma cor que conflita com seu significado; blocos neutros, onde o significado e a cor das palavras não colidem; e por fim, blocos congruentes onde a cor da palavra está de acordo com seu significado, conforme descrito na tabela abaixo. Além disso, é necessário ressaltar que, para este trabalho, foi analisado somente o sinal eletroencefalográfico dos blocos incongruentes.

Congruente	Neutro	Incongruente
Vermelho	Casa	Vermelho
Verde	Carro	Verde
Azul	Vaso	Azul

2.2. Pré-processamento

Toda a etapa do pré-processamento dos dados foi realizada utilizando a biblioteca *Python MNE* na versão 1.9.0. Nesse sentido, o sinal eletrofisiológico captado pelo eletrodo encontra-se na escala de μV e é amplificado, assim, amplificando também ruídos, como: rede elétrica e atividades musculares adjacentes aos eletrodos. Para contornar essas interferências, foi aplicado um filtro de frequência preservando a banda neural (0,5 a 30 Hz) (Teplan, 2002). Embora filtros de frequências sejam eficazes para retirar ruídos periódicos no sinal, eles não são capazes de lidar com ruídos musculares relacionados a eventos, como: piscadas, movimentos laterais dos olhos e tensão mandibular. Dessa forma, também aplicou-se uma análise de componente independente (do inglês: *Independent Component Analysis* - ICA) semiautomática para isolar esses componentes e poder removê-los do sinal (Wallstrom et al., 2004).

2.3. Decomposição do sinal

Wavelets são funções matemáticas localizadas em tempo (ou espaço) e frequência. Diferentemente da transformada de Fourier — que fornece uma visão global do sinal — as wavelets permitem uma análise local no tempo e na frequência

simultaneamente. Basicamente, uma wavelet (“onda pequena”) pode ser esticada ou comprimida (escala) e deslocada (translação), gerando cópias chamadas *daughter wavelets* a partir de uma *wavelet mãe*. Desta forma, a transformada wavelet decompõe um sinal original em coeficientes que representam suas componentes em diferentes escalas (resoluções) e posições temporais ou espaciais (Morettin, 1999). Nesta perspectiva, a escala acaba sendo um parâmetro que traz informação sobre a frequência, identificando eventos transitórios ou singularidades no sinal — algo que a transformada de Fourier costuma falhar. Por exemplo, imagine reconstruir uma música usando blocos de ondas: blocos estreitos capturam notas rápidas e precisas (alta frequência), enquanto blocos largos representam os acordes sustentados (baixa frequência). Você pode misturar escalas e deslocamentos desses blocos para reconstruir toda a melodia de forma fiel.

Em contraste, bases de Fourier são localizadas em frequência, mas não no tempo: pequenas mudanças nas observações podem provocar mudanças em todas as componentes de uma expansão em Fourier, o que não acontece com uma expansão em série de ondeletas. A diferença é que as funções de uma base de ondeletas são indexadas por dois parâmetros, ao passo que na base de Fourier temos um único parâmetro, que tem a interpretação física de frequência.

A transformada em ondeletas contínua de um sinal $f(t)$ é dada por

$$\mathcal{W}_\psi(\gamma, \tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(t) \psi_{\gamma\tau}^*(t) dt ,$$

onde

$$\psi_{\gamma\tau}(t) = \frac{1}{\sqrt{\gamma}} \psi\left(\frac{t - \tau}{\gamma}\right) .$$

Nesta representação, $\gamma \in \mathbb{R}^+$ é o parâmetro de dilatação de escala que corresponde à largura da ondeleta ψ e, $\tau \in \mathbb{R}$ é o parâmetro de translação, que indica a posição da ondeleta. A transformada inversa é então definida como

$$f(t) = \int_{0^+}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathcal{W}_\psi(\gamma, \tau) \psi_{\gamma\tau}(t) d\tau \frac{d\gamma}{\gamma^2} .$$

Neste trabalho, reconstruímos parcialmente o sinal de acordo com os limites que definem os ritmos cerebrais. Por exemplo, para o ritmo theta, foram consideradas escalas cujas frequências pertenciam aos limites de 4-8 Hz, e desta forma tem-se

um sinal no tempo com as informações espectrais do ritmo theta. A função ψ da transformada utilizada foi a ondeleta de Morlet (Goupillaud et al. 1994).

2.4. Entropia de transferência normalizada

Para inferir a conectividade cerebral entre as áreas monitoradas pelo EEG, utilizou-se a medida de entropia de transferência (TE) proposta por *Schreiber* (Schreiber, 2000), que reúne as propriedades direcionais e dinâmicas de conexões não lineares. Logo, a TE estima se a atividade de um sistema não é dependente de seu passado, mas é dependente da atividade pregressa de outro sinal (Shovon et al., 2014). Desta forma, a TE quantifica o fluxo de informação entre dois sinais.

Dadas duas séries temporais x_t e y_t , pode-se definir um desvio da independência causal considerando a propriedade generalizada de *Markov* $p(x_{t+1}|x_t, y_t) = p(x_{t+1}|x_t)$. Portanto, a TE é calculada da divergência de *Kullback-Leiber* entre distribuições de probabilidade associadas, como demonstrado na equação, onde $p(x_{t+1}, x_t, y_t)$, é a probabilidade conjunta de x_{t+1} , x_t e y_t ; $p(x_{t+1}|x_t, y_t)$ é a probabilidade condicional entre x_{t+1} , x_t e y_t ; $p(x_{t+1}|x_t)$ é a probabilidade condicional entre x_{t+1} e x_t :

$$TE_{Y \rightarrow X} = \sum_t p(x_{t+1}, x_t, y_t) \log_2 \frac{p(x_{t+1}|x_t, y_t)}{p(x_{t+1}|x_t)}.$$

A TE pode assumir valores no intervalo $0 \leq TE_{Y \rightarrow X} < \infty$, onde por se tratar de uma medida direcional. Inferindo, assim, um grafo mais rico de informações que modelam as redes cerebrais. Contudo, devido ao tamanho finito e da não estacionariedade dos dados de EEG, as matrizes de TE sofrem de ruído. Porém, ao adicionarmos mais duas etapas no processo de inferência da conectividade aumentamos a acurácia do cálculo das interações entre as áreas (Shovon et al., 2014). O tratamento deste ruído é realizado por meio da subtração do valor médio de $TE_{Y \rightarrow X}$, denotado por $\langle TE_{\bar{Y} \rightarrow X} \rangle$. Para tal, utilizaram-se réplicas com permutações aleatórias de y_t . Logo, esta diferença é normalizada pela entropia condicional:

$$H(x_{t+1}|x_t) = - \sum_{x_{t+1}, x_t} p(x_{t+1}, x_t) \log_2 \frac{p(x_{t+1}, x_t)}{p(x_t)}.$$

Então, para a entropia de transferência normalizada (NTE), temos:

$$NTE_{Y \rightarrow X} = \frac{NTE_{Y \rightarrow X} - \langle TE_{Y \rightarrow X} \rangle}{H(x_{t+1}|x_t)}.$$

Dessa forma, a NTE passará a figurar no intervalo $0 \leq NTE_{Y \rightarrow X} < 1$, onde o 0 ocorre quando não há transferência de informação de y para x , e um quando se mede um fluxo máximo de informação. Além disso, os grafos de NTE foram calculados para cada bloco incongruente do *stroop word-color test* e ao final, foi extraído um grafo médio do paradigma cognitivo.

2.5. *Betweenness centrality*

Após a inferência dos grafos de conectividade utilizando a NTE, uma das propriedades que se pode estudar para compreender os aspectos de integração da rede é a medida de *betweenness centrality* (BC). Essa medida é calculada com base no conceito de caminho mínimo de um grafo, que no caso do presente estudo, está associado ao alto fluxo de informação entre regiões cerebrais e integração funcional. Nesse sentido, o caminho mínimo pode ser definido por $d_{ij} = \sum_{a_{uv} \in g_{i \leftrightarrow j}} a_{uv}$, onde a_{uv} pertence à matriz de conectividade e $g_{i \leftrightarrow j}$ é o menor caminho entre os nós i e j . Sendo que para todos os nós desconectados o caminho mínimo é infinito (Rubinov & Sporns, 2010).

Então, partindo desse conceito, o BC é a fração de todos os caminhos mínimos que um dado nó participa. Medida essa, que pode prover importantes informações sobre o papel de centralidade de um nó perante toda a rede (Freeman, 2002), sendo denotada por:

$$B_i = \frac{1}{(n-1)(n-2)} \sum_{k \in N} \sum_{j \in N} \frac{d_{kij}}{d_{kj}}, \text{ para } k \neq j, k \neq i \text{ e } j \neq i.$$

onde d_{kij} é um caminho mínimo que posso pelo nó i .

2.6. *Hubs*

Apoiando-se no conceito de BC e no que foi publicado por (da Silva et al., 2017), mesmo que todos os nós da rede tenham um grau de BC, nem todos os nós

têm participação importante na maioria dos caminhos mínimos da rede. Então, propõe-se que: nós com um grau de BC estritamente maior que a média de todos os outros nós com $BC > 0$, são *hubs*. Além disso, lançando mão do conceito de diferentes tipos de *hubs*, definido por (Baltazar et al., 2019), pode-se ainda, dentre os *hubs* identificados, classificá-los em três tipos: *hubs* divergentes, cujo grau de saída é 10% de um dado *hub* maior que o grau de entrada; *hubs* convergentes, onde o grau de entrada é 10% de um dado *hub* maior que o grau de saída; e por fim, *hubs* neutros, onde os graus de entrada e saída não ultrapassam o limiar de 10% de diferença.

2.7. Análise estatística

O Teste de Friedman é um teste estatístico não-paramétrico usado para comparar três ou mais amostras relacionadas, ou seja, quando se tem medidas repetidas no mesmo grupo de indivíduos ou em grupos emparelhados. Ele é uma alternativa não paramétrica à ANOVA de medidas repetidas e é útil quando os dados não seguem uma distribuição normal (ou quando não é permitido checar a normalidade). Desta forma, é utilizado quando o mesmo indivíduo é avaliado mais de uma vez. Este teste não utiliza os dados numéricos diretamente, mas sim os postos ocupados por eles após a ordenação feita para cada grupo separadamente. Após a ordenação é testada a hipótese de igualdade da soma dos postos de cada grupo.

Como hipótese nula para este teste, definimos *a priori* uma maior contribuição na quantidade de total de hubs e hubs divergentes para o ritmo beta no paradigma atencional *stroop*. Esta hipótese corrobora com os resultados observados em Baltazar et al. 2019 e vinculam estas medidas, originalmente definidas para análises de conectividade, com medidas espectrais. Para se observar este efeito, usualmente em um teste estatístico, determina-se o tamanho da amostra *a priori* e procede-se com a coleta de dados. Em função do tamanho da amostra utilizada neste trabalho (previamente coletada e utilizada em outros trabalhos), tivemos de adotar um nível de significância maior (de 10%) que é a opção alternativa ao controle amostral. Importante ressaltar que esta análise não possui um caráter exploratório, sendo bem definido o efeito que pretende-se observar (em função do ritmo beta).

Após a análise de grupo, aplicamos um teste para observar a origem da diferença no grupo. Em estatística, o teste de Nemenyi é um teste post-hoc que visa encontrar os grupos de dados que diferem após um teste estatístico global (como o teste de Friedman) rejeitar a hipótese nula de que o desempenho das comparações nos grupos de dados é semelhante. O teste realiza testes de desempenho em pares.

3. Resultados

A partir da Tabela 1, é possível observar que no paradigma *stroop*, considerando os 4 ritmos cerebrais estudados, o ritmo beta é o que demonstra maior destaque, apresentando maior tamanho da core network em comparação com os outros ritmos.

	STROOP	DELTA	THETA	ALPHA	BETA	TOTAL
20160728	Total	4	2	4	13	23
20160811	Total	4	4	7	11	26
20160728MW	Total	6	5	9	14	34
20161031BM	Total	6	6	9	11	32
20160809	Total	7	5	10	13	35
20160729	Total	3	2	7	10	22
20161031	Total	7	2	5	7	21
	Média	5,285714286	3,714285714	7,285714286	11,28571429	27,57142857
	Mediana	6	4	7	11	26

Tabela 1: Tamanho da core network para cada ritmo cerebral no paradigma *stroop* (p-valor=0,0252).

	STROOP	DELTA	THETA	ALPHA	BETA	TOTAL
20160728	qtd D (1)	0	1	0	3	4
20160811	qtd D (1)	1	2	4	6	13
20160728MW	qtd D (1)	2	1	5	7	15
20161031BM	qtd D (1)	0	1	3	5	9
20160809	qtd D (1)	2	2	4	8	16
20160729	qtd D (1)	0	2	3	5	10
20161031	qtd D (1)	1	1	2	4	8
	Soma	6	10	21	38	75
	Média	0,8571428571	1,428571429	3	5,428571429	10,71428571
	Mediana	1	1	3	5	10

Tabela 2: Quantidade de hubs divergentes em cada ritmo cerebral (p-valor=0,0534).

	STROOP	DELTA	THETA	ALPHA	BETA	TOTAL
20160728	qtd N (0)	3	0	2	10	15
20160811	qtd N (0)	1	2	1	0	4
20160728MW	qtd N (0)	3	2	2	2	9
20161031BM	qtd N (0)	2	3	2	2	9
20160809	qtd N (0)	1	3	4	1	9
20160729	qtd N (0)	1	0	0	1	2
20161031	qtd N (0)	2	1	1	0	4
	Média	1,857142857	1,571428571	1,714285714	2,285714286	7,428571429
	Mediana	2	2	2	1	9

Tabela 3: Quantidade de hubs neutros em cada ritmo cerebral (p-valor=0,1939)

Além disso, pela Tabela 2, observa-se o número de hubs divergentes (levando em consideração que o p-valor equivale a 0.0534) é maior no ritmo cerebral beta, enquanto, não há diferença significativa nas quantidades de hubs convergentes e neutros entre os diferentes ritmos cerebrais, como apresentado na Tabela 3 e na Tabela 4.

	STROOP	DELTA	THETA	ALPHA	BETA	TOTAL
20160728	qtd C (2)	1	1	2	0	4
20160811	qtd C (2)	2	0	2	5	9
20160728MW	qtd C (2)	1	2	2	5	10
20161031BM	qtd C (2)	4	2	4	4	14
20160809	qtd C (2)	4	0	2	4	10
20160729	qtd C (2)	2	0	4	4	10
20161031	qtd C (2)	4	0	2	3	9
	Média	2,571428571	0,7142857143	2,571428571	3,571428571	9,428571429
	Mediana	2	0	2	4	10

Tabela 4: Quantidade de hubs convergentes em cada ritmo cerebral (p-valor=0,3608)

O teste estatístico Nemenyi posthoc também demonstra que, tanto no tamanho da core network (Tabela 5) quanto na quantidade de hubs divergentes que o ritmo apresenta (Tabela 6), o ritmo cerebral beta diferencia-se significativamente dos ritmos delta e theta. É interessante notar que o ritmo alpha não apresenta resultados significativamente distintos de nenhum outro ritmo, enquanto o ritmo beta é o único que se destaca nesse teste estatístico.

Nemenyi posthoc test	Delta	Theta	Alpha	Beta
Delta	1,0000	0,4686	0,7879	0,0476
Theta	0,4686	1,0000	0,0808	0,0003
Alpha	0,7879	0,0808	1,0000	0,3472
Beta	0,0476	0,0003	0,3472	1,0000

Tabela 5: Teste Posthoc para o tamanho da core network em cada ritmo cerebral

Nemenyi posthoc test	Delta	Theta	Alpha	Beta
Delta	1,0000	0,8873	0,1629	0,0007
Theta	0,8873	1,0000	0,5337	0,0103
Alpha	0,1629	0,5337	1,0000	0,2930
Beta	0,0007	0,0103	0,2930	1,0000

Tabela 6: Teste Posthoc para a quantidade de hubs divergentes em cada ritmo cerebral

4. Discussão e Considerações Finais

Já está bastante consolidado na literatura que a banda Beta (12–30 Hz) está relacionada ao estado de pensamento ativo, atenção ativa e resolução de problemas (Sanei and Chambers, 2013). Isto está conforme o resultado que encontramos, que evidencia que a core network é maior no ritmo Beta no paradigma de *stroop*, se comparado aos outros ritmos. Outros estudos que analisaram o comportamento dos ritmos cerebrais durante tarefas de *stroop* ou de concentração chegaram a resultados interessantes.

Um estudo de Lim, Yeo e Yoon (Lim et al., 2019) observou que, em relação ao repouso, as ondas Alfa e Teta diminuíram durante uma tarefa de concentração. Em relação às ondas Beta, verificou-se um aumento durante a concentração nos lobos frontal e occipital e uma diminuição no lobo temporal e na região central. Outro estudo, feito por Xavier, Su Ting e Fauzan (Xavier et al., 2020), evidenciou um aumento estatisticamente significativo na potência das bandas teta (regiões frontal e occipital) e beta (região occipital) durante a realização da tarefa de *stroop*. Além disso, o beta absoluto mostrou aumento global durante a tarefa. Apesar das

diferenças de resultados nos outros tipos de onda, em ambos os estudos utilizando o EEG foi evidenciada a importância do ritmo beta nesse tipo de tarefa.

Na literatura ainda há poucos estudos a respeito da classificação dos hubs. Entretanto, Baltazar e colegas (Baltazar et al., 2019) verificaram que os hubs divergentes são mais estáveis nos estados comportamentais de repouso ou tarefas cognitivas, se comparado aos hubs neutros e convergentes. Além disso, em tarefas de *stroop* e 2-back, os hubs divergentes têm uma contribuição mais representativa quando comparados aos hubs convergentes. Isso corrobora com nossos resultados que evidenciam a importância de hubs divergentes durante a tarefa de *stroop*, uma vez que observamos que a quantidade de hubs divergentes é maior no ritmo beta.

Na literatura conseguimos encontrar de forma separada, evidências da importância do ritmo beta e de hubs divergentes para paradigmas atencionais como o *stroop*, entretanto este trabalho conseguiu mostrar a importância dos dois em conjunto e a forma como conectividade e ritmos cerebrais estão associados. Este é o primeiro trabalho, até onde sabemos, a associar medidas de conectividade cerebral com ritmos cerebrais, trazendo uma inovação a esta área de estudo e abrindo portas a novas possibilidades de análises e descobertas científicas.

É válido mencionar que o p-valor encontrado no teste estatístico sobre a quantidade de hubs divergentes em cada ritmo cerebral é insatisfatório para um nível de significância de 5%. Esse valor pode ser influenciado pelo tamanho da amostra em nosso estudo, que é relativamente pequeno, já que houve apenas 7 sujeitos no experimento. Como aumentar o espaço amostral é inviável, optamos por adotar um nível de significância de 10% para se observar o efeito na comparação de grupos (diminuindo o intervalo de confiança), ou seja, o tamanho da core network no ritmo beta é significativamente diferente dos outros ritmos cerebrais, algo que o Nemenyi posthoc test corrobora.

5. Conclusão

Os resultados obtidos neste estudo evidenciam a importância da integração entre análises espectrais e de conectividade para a compreensão da dinâmica cerebral durante tarefas cognitivas de atenção. A predominância do ritmo beta em termos de extensão da core network e número de hubs divergentes reforça seu papel já consolidado na literatura como marcador de estados de atenção ativa e

controle cognitivo. Além disso, a classificação dos hubs em convergentes, divergentes e neutros, aplicada a cada ritmo cerebral, permitiu identificar com maior precisão as regiões de maior relevância funcional no processamento durante tarefas cognitivas.

Ao propor uma metodologia que une decomposição em ritmos cerebrais, inferência de conectividade por entropia de transferência normalizada e análise de centralidade de grafos, este trabalho oferece uma nova abordagem para estudos em neurociência computacional. Apesar do número reduzido de voluntários limitar a generalização estatística dos achados, os resultados obtidos abrem caminhos promissores para investigações futuras com amostras ampliadas e outras tarefas cognitivas. A associação entre ritmos cerebrais e propriedades estruturais de redes neurais pode contribuir significativamente para o avanço de aplicações clínicas e tecnológicas envolvendo EEG.

Referências bibliográficas

- Baltazar, Carlos Arruda. "Avaliação da conectividade cerebral nas distonias com eletroencefalografia quantitativa." Dissertação (Mestrado). *Programa de Pós-Graduação em Ciências da Saúde*, Faculdade Israelita de Ciências da Saúde Albert Einstein, 2018.
- Baltazar, Carlos Arruda, et al. "Connective Core Structures in Cognitive Networks: The Role of Hubs." *Entropy*, vol. 21, no. 10, 2019, p. 15, <https://www.mdpi.com/1099-4300/21/10/961>.
- da Silva, Laysa Mayra Uchôa, et al. "Measures for brain connectivity analysis: nodes centrality and their invariant patterns." *The European Physical Journal Special Topics*, vol. 226, no. 10, 2017, p. 10, <https://link.springer.com/article/10.1140/epjst/e2016-60400-2>.
- Freeman, Linton C. "Centrality in social networks: Conceptual clarification." *Social network: critical concepts in sociology*, vol. 1, no. 3, 2002, pp. 238-263.
- Kao, Fu-Chien, et al. "Analysis of Brainwave Characteristic Frequency Bands for Logic Reasoning." *Applied Mechanics and Materials*, vol. 145, 2012, pp. 470-474. *Scientific.Net*, <https://www.scientific.net/AMM.145.470>.

- Lim, Seokbeen, et al. "Comparison between concentration and immersion based on EEG analysis." *Sensors*, vol. 19, no. 7, 2019, p. 1669.
- Morettin, Pedro A. (1999). *ONDAS E ONDALETAS. Da Análise de Fourier à Análise de ondaletas* 1 ed. [S.I.]: edUSP. 276 páginas.
- P. Goupillaud, A. Grossman, and J. Morlet. *Cycle-Octave and Related Transforms in Seismic Signal Analysis*. *Geoexploration*, 23:85-102, 1984
- Oldham, Stuart, and Alex Fornito. "The development of brain network hubs." *elsevier*, vol. 36, 2019. *ScienceDirect*,
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1878929318301397>.
- Petersen, Steve E., and Michael I. Posner. "The Attention System of the Human Brain: 20 Years After." *Annual Review of Neuroscience*, vol. 35, 2012, pp. 73-89,
<https://www.annualreviews.org/content/journals/10.1146/annurev-neuro-062111-150525>.
- Rubinov, Mikail, and Olaf Sporns. "Complex network measures of brain connectivity: Uses and interpretations." *NeuroImage*, vol. 52, no. 3, 2010, pp. 1059-1069,
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S105381190901074X>.
- Sanei, Saeid, and Jonathon A. Chambers. "EEG signal processing." *John Wiley & Sons*, 2013.
- Schreiber, Thomas. "Measuring Information Transfer." *Physical Review Letters*, vol. 85, no. 2, 2000, p. 461,
<https://journals.aps.org/prl/abstract/10.1103/PhysRevLett.85.461>.
- Shovon, Hedayetul Islam, et al. "Transfer Entropy and Information Flow Patterns in Functional Brain Networks during Cognitive Activity." *Neural Information Processing*, vol. 3, no. 6, 2014, pp. 1-10,
https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-319-12637-1_1.
- Teplan, Michal. "Fundamentals of EEG measurement." *Measurement science review*, vol. 2, no. 2, 2002, pp. 1-11.
- Tobe, Mayuna, et al. "Hub structure in functional network of EEG signals supporting high cognitive functions in older individuals." *Frontiers in aging neuroscience*, vol. 15, 2023, <https://pmc.ncbi.nlm.nih.gov/articles/PMC10149684/>.
- van den Heuvel, Martijn P., and Olaf Sporns. "Network hubs in the human brain." *Trends in Cognitive Sciences*, vol. 17, no. 12, 2013. *Cell Press journal*,

[https://www.cell.com/trends/cognitive-sciences/fulltext/S1364-6613\(13\)00216-7?script=true](https://www.cell.com/trends/cognitive-sciences/fulltext/S1364-6613(13)00216-7?script=true).

- Wallstrom, Garrick L., et al. "Automatic correction of ocular artifacts in the EEG: a comparison of regression-based and component-based methods." *International Journal of Psychophysiology*, vol. 53, no. 2, 2004, pp. 105-119, <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0167876004000510>.
- Xavier, Gregory, et al. "Exploratory study of brain waves and corresponding brain regions of fatigue on-call doctors using quantitative electroencephalogram." *Journal of occupational health*, vol. 62, no. 1, 2020, p. e12121.



TRABALHOS DE CONCLUSÃO DE CURSO

TURMA DNHÁDRONS

**A FORMAÇÃO DE ESTADOS DE CHARMÔNIO NA
QCD**

João Marques Bento Padovan Neto

Matheus Roselli Ravani

Murilo Oliveira Pires

**Orientadora: Profa. Dra. Arlene Cristina Aguilar
Universidade Estadual de Campinas**

2025



Escola de Talentos

**A formação de estados de
charmônio na QCD**

The Formation of Charmonium States in QCD

**João Marques Bento P. Neto
Murilo Oliveira Pires
Matheus Roselli Ravani**

Trabalho de Conclusão de Curso

Orientadora Profa. Dra. Arlene Cristina Aguilar

This monograph aims to study the formation of heavy quark bound states, focusing on the charmonium system ($c\bar{c}$), using the Schrödinger equation with the Cornell potential. To this end, a progressive review of fundamental quantum mechanics problems with analytical solutions is carried out, including the infinite potential well, the harmonic oscillator, and the hydrogen atom. These cases provide the necessary conceptual and mathematical foundation for analyzing more complex systems. The Schrödinger equation is then solved numerically for the $c\bar{c}$ system, employing the finite element method via the *NDEigensystem* function in Mathematica. The results obtained show excellent agreement with available experimental data, with a relative error below 3%, indicating that the nonrelativistic treatment, combined with the Cornell potential, is suitable for describing the structure of charmonium bound states. Finally, possible extensions of the model are discussed, such as the inclusion of hyperfine effects and the application of the method to the bottomonium system ($b\bar{b}$).

Resumo

Esta monografia tem como objetivo estudar a formação de estados ligados de quarks pesados, com foco no sistema de charmônio ($c\bar{c}$), utilizando a equação de Schrödinger com o potencial de Cornell. Para isso, é conduzida uma revisão progressiva de problemas fundamentais da Mecânica Quântica que admitem soluções analíticas, como o poço de potencial infinito, o oscilador harmônico e o átomo de hidrogênio. Essas etapas estabelecem a base conceitual e matemática necessária para o estudo de sistemas mais complexos. A equação de Schrödinger é, então, resolvida numericamente para o caso do $c\bar{c}$, empregando-se o método dos elementos finitos por meio da função *NDEigensystem* do software Mathematica. Os resultados obtidos mostram excelente concordância com os dados experimentais disponíveis, com erro relativo inferior a 3%, evidenciando que o tratamento não relativístico, aliado ao potencial de Cornell, é adequado para descrever a estrutura dos estados ligados de charmônio. Por fim, são discutidas possíveis extensões do modelo, como a inclusão de efeitos hiperfinos e a aplicação do método ao sistema de bottomônio ($b\bar{b}$).

Agradecimentos

Aos nossos pais, Andréa, Flávia e Alexandre, Fábio e Lorena, aos familiares e amigos, por verem a educação como um agente transformador, pelo apoio e incentivo incessantes ao longo de todo o desenvolvimento deste projeto e de nossas vidas;

À nossa orientadora, Profa. Dra. Arlene Cristina Aguilar, pela disposição em nos orientar, por todo o valioso conhecimento transmitido a nós ao longo deste último ano, além de sua grande ajuda no desenvolvimento e escrita deste projeto;

Ao diretor da Escola de Talentos, Prof. Dr. Marcelo M. Guzzo, pelo constante apoio e zelo para com todos os participantes, por direcionar com maestria um projeto tão belo quanto é a Escola de Talentos;

Aos nossos tutores, Profs. Drs. André Monteiro Paschoal, Leonardo de Lima, Ricardo D'Elia Matheus, Rickson Coelho Mesquita, bem como nosso monitor, Prof. Dr. Fabrício Marques do Carmo, pelos preciosos ensinamentos e por todas as aulas acerca das mais variadas áreas da física desenvolvidas durante o Projeto Pedagógico;

À equipe da Escola de Talentos, por manter o pleno funcionamento de um projeto tão único, complexo, diverso e especial, fonte de inspiração e promotor de desenvolvimento pessoal e acadêmico para jovens que muito se interessam pela ciência;

Ao Instituto Principia, por ser um importante centro de difusão cultural e científico, pelo apoio financeiro e por organizar os incríveis encontros anuais;

À nossa turma DNHádrons/Leptonspirose, com quem compartilhamos muitos aprendizados e apoios mútuos, pela convivência enriquecedora;

À instituição Stark Bank e toda a sua equipe, pelo financiamento e apoio a todos os projetos, encontros e momentos que tanto agregaram em nossas vidas, permitindo que muitos jovens se aprofundassem no estudo da física.

Conteúdo

Abstract	ii
Resumo	iii
Agradecimentos	iv
Conteúdo	v
1 Introdução	1
2 A Equação de Schrödinger para potenciais centrais	6
2.1 Equação de Schrödinger independente do tempo e a função de onda	6
2.2 Equação de Schrödinger em coordenadas esféricas	8
2.3 A equação radial e os números quânticos	9
2.4 Normalização da função de onda	11
2.4.1 Subníveis de energia e degenerescência	12
2.5 Espectro de energia para diferentes tipos de potenciais	13
2.5.1 O átomo de hidrogênio	14
2.5.2 O oscilador harmônico	15
3 O potencial de Cornell e a formação do charmônio	18
3.1 Linhas de campo e o confinamento	18
3.2 O potencial de Cornell	21
3.3 Interação spin-spin	23
3.4 Notação de números quânticos e notação espectroscópica	24
3.4.1 Notação de números quânticos de spin-paridade-carga	24
3.4.2 Notação espectroscópica	26
4 O espectro de massa do charmônio	28
4.1 Solução numérica do problema de autovalor	28
4.2 Espectro de massa e densidades de probabilidade dos charmônios	30
5 Conclusões	34

A Poço de potencial infinito em uma e duas dimensões	37
B Oscilador harmônico unidimensional	40
C Harmônicos esféricos	42
Bibliografia	43

Sabe-se que, na física, todas as forças conhecidas que atuam entre os objetos — sejam eles macroscópicos ou microscópicos — podem ser descritas por quatro interações fundamentais: gravitacional, eletromagnética, forte e fraca. Essas interações governam o comportamento da matéria e da energia em todas as escalas, desde as menores partículas subatômicas até a estrutura do universo como um todo. Cada uma delas desempenha um papel essencial na descrição dos fenômenos naturais [1, 2, 3, 4].

A *interação gravitacional* é responsável por manter os planetas em órbita, formar galáxias e governar a dinâmica do universo, sendo descrita como uma força de atração entre corpos com massa. A gravidade possui alcance infinito e domina em escalas astronômicas, embora seja a mais fraca das quatro interações fundamentais [4].

Já a *interação eletromagnética*, por sua vez, atua entre partículas eletricamente carregadas e é responsável por fenômenos como a eletricidade, o magnetismo e a luz. Trata-se de uma força muito mais intensa que a gravidade, também de alcance infinito e, portanto, que desempenha papel central em processos atômicos, moleculares e na propagação de radiação eletromagnética [4].

A *interação forte*, por outro lado, é a responsável por manter os quarks confinados dentro dos hádrons, como prótons e nêutrons. Seu efeito residual, conhecido como força nuclear forte, mantém os prótons e nêutrons unidos no interior dos núcleos atômicos, superando a repulsão elétrica entre os prótons. É cerca de 100 vezes mais intensa que a interação eletromagnética, porém seu alcance é extremamente curto, limitado ao tamanho de um próton, aproximadamente 10^{-15} m [4].

Por fim, associa-se a *interação fraca* a processos de decaimento radioativo, como o decaimento beta, no qual um nêutron se transforma em um próton, emitindo um elétron e um antineutrino. Essa interação desempenha um papel essencial na geração de energia nas estrelas e na síntese de elementos no universo. Seu alcance é ainda menor que o da interação forte — cerca de mil vezes menor que o raio de um núcleo atômico — e sua intensidade é aproximadamente 10^4 vezes inferior à da interação eletromagnética [4].

Denomina-se *modelo padrão da física de partículas elementares* a teoria que unifica as interações eletromagnética, forte e fraca, deixando de fora somente a força gravitacional. Neste modelo, as partículas fundamentais — aquelas que não

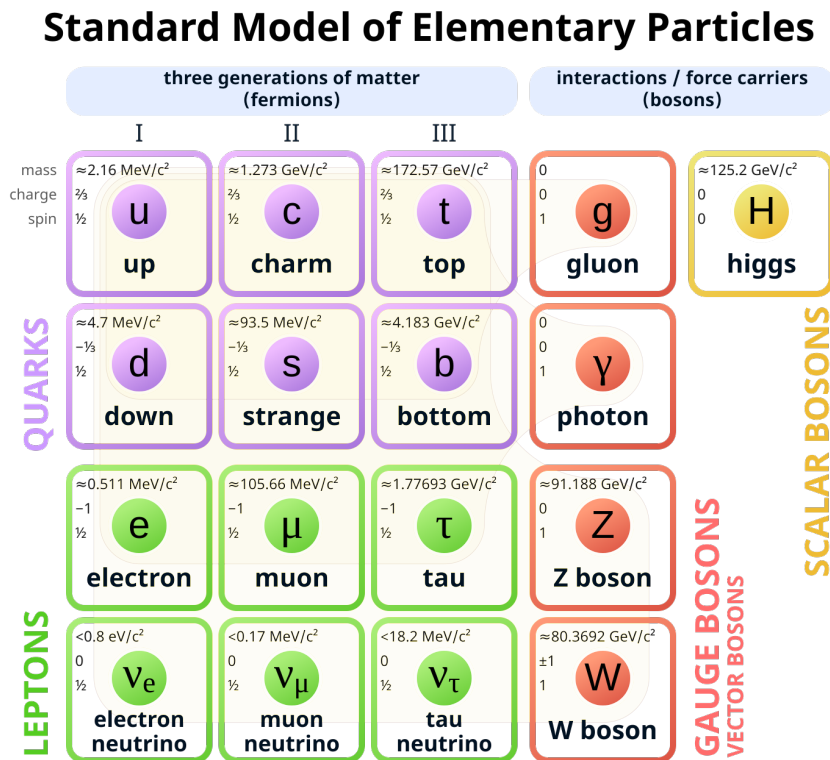


Figura 1.1: O modelo padrão das partículas elementares: composto por doze férmions, seis léptons e seis quarks, e os cinco bósons fundamentais. Fonte: Wikipedia.

possuem estrutura interna — estão agrupadas em dois grandes grupos: as partículas com spin inteiro (como 0, 1 ou 2), conhecidas como *bósons*, e as com spin semi-inteiro (como $1/2$, $3/2$, etc.), conhecidas como *férmions* [1].

O primeiro deles — os *bósons* — são, em sua maioria, responsáveis por mediar as interações fundamentais entre os *férmions*. Nesse grupo do modelo padrão da física de partículas, se fazem presentes os seguintes mediadores: o fóton, que media a interação eletromagnética; o glúon, que carrega a força forte; os bósons $W^\pm$ e Z_0 , que transmitem a força fraca. Além desses, há também o bóson de Higgs, uma partícula escalar (spin 0) que não media interações, mas é fundamental para o mecanismo que confere massa às partículas elementares: o mecanismo de Higgs [1].

Por outro lado, o segundo grupo — *férmions* — obedecem, pela natureza de seu spin, ao princípio da exclusão de Pauli, que estabelece que dois férmions idênticos não podem ocupar simultaneamente o mesmo estado quântico. Entre eles, estão

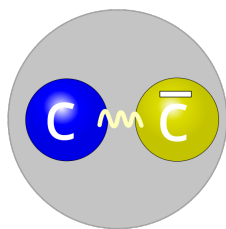


Figura 1.2: Representação pictórica do charmônio, um estado ligado formado pela combinação de quarks e antiquark $c\bar{c}$. Fonte: Wikipedia.

as partículas que constituem a matéria, como os quarks up e down — que, quando combinados, formam os prótons e nêutrons — e o elétron [1].

Além disso, no modelo padrão, os férmions são separados em dois subgrupos: os *léptons* (elétron, múon, tau e seus respectivos neutrinos) e os *quarks* up (u), down (d), charm (c), strange (s), top (t), e bottom (b). Os léptons interagem via força eletromagnética e fraca, enquanto os quarks, via eletromagnética e forte, já que, além de carga elétrica (seja ela positiva ou negativa), também carregam carga de cor: vermelho (R), verde (G), e azul (B). Os glúons, mediadores da força forte, carregam combinações de cor e anticor. Essa característica representa uma diferença fundamental em relação ao eletromagnetismo, cuja partícula mediadora — o fóton — não possui carga elétrica, sendo eletricamente neutro [1, 2, 3, 4].

Um resumo das principais propriedades das partículas que fazem parte do modelo padrão e a forma com que estão organizados em seus blocos (férmions, bósons, léptons e quarks) está esquematizado na Fig. 1.1.

Entretanto, na natureza, somente estados compostos de “cor branca” (ou os chamados singletos de cor) podem existir como partículas físicas observáveis¹ [1, 2, 3].

Desta forma, observa-se na natureza somente a formação de dois tipos de hádrons: (i) *mésons* — compostos por quark + antiquark com, respectivamente, uma cor e sua anticor — e (ii) *bárions* compostos por três quarks com cores diferentes (RGB), sendo que nos dois casos, a combinação da cor de seus componentes resulta na cor branca, como discutido acima. Isso se deve à propriedade do confinamento, que pode ser compreendida, de forma simplificada, por meio do comportamento do potencial entre quarks. Sabe-se que esse potencial cresce linearmente com a

¹ Note que essa nomenclatura estabelece um paralelismo intencional com o sistema de cores aditivas RGB, visando facilitar a compreensão das interações e justificar por que certas combinações de quarks são permitidas enquanto outras não. No final, a combinação de cores deve resultar em uma cor neutra (branca ou nula), mas é importante destacar que os quarks não são “coloridos” no sentido literal.

distância, o que implica que os quarks não podem ser separados livremente. Ao tentar isolar um quark de outro, a energia necessária se torna tão elevada que, em vez de libertá-lo, torna-se energeticamente mais favorável criar um novo par quark-antiquark, dando origem a novos hádrons — impedindo, assim, a existência de quarks livres na natureza [1, 2].

Neste trabalho, investiga-se a formação, particularmente, de mésons pesados compostos por um quark charm c e seu antiquark correspondente $\bar{c}$ ², que são representados de forma esquemática na Fig. 1.2 [1, 2].

O estado de charmônio mais conhecido e abundante é a partícula J/ψ que — desde sua descoberta, em 1974 [5, 6] — representou um marco fundamental para a Cromodinâmica Quântica (QCD), por diversas razões, entre elas: (i) forneceu a primeira evidência direta da existência de quarks pesados, em particular do quark charm (c); (ii) reforçou a interpretação dos quarks como constituintes elementares da matéria e consolidou a QCD como a teoria correta para descrever a força forte; (iii) possibilitou, por meio do estudo de seu espectro e de seus estados excitados, a investigação detalhada do potencial de interação quark-antiquark em curtas distâncias, aprofundando a compreensão geral da comunidade científica sobre o confinamento de quarks e a liberdade assintótica [7, 8].

Uma das vantagens de se estudar o espectro dos estados de charmônio é que esses sistemas podem ser descritos, em boa aproximação, por uma abordagem não relativística [9, 10, 11, 12]. A justificativa para tal aproximação reside no fato de que a massa do quark charm é significativamente maior que a escala típica da QCD, caracterizada por $\Lambda_{QCD} \approx 200$ MeV. Isso significa que o quark c não é acelerado com a mesma intensidade que quarks leves pela interação forte, resultando em velocidades médias moderadas no referencial do centro de massa do sistema ligado.

Em termos quantitativos, sua velocidade relativa satisfaz $v \approx p/m_c \ll 1$, onde m_c é a massa do quark c , e p o momento relativo entre os quarks. Essa condição justifica o uso da equação de Schrödinger com potenciais efetivos para descrever o espectro dos estados $c\bar{c}$ [1, 2, 11].

Um dos potenciais efetivos mais amplamente utilizados na QCD para esse fim é o *potencial de Cornell*, desenvolvido por Estia J. Eichten, Kurt Gottfried, Toichiro Kinoshita, John Kogut, Kenneth Lane e Tung-Mow Yan [9, 10] na Universidade de Cornell, motivo pelo qual recebe esse nome.

O potencial de Cornell é composto pela soma de dois termos principais — veja

² O quark c possui uma massa relativamente elevada, estimada entre 1,4 – 1,5 GeV. Em contraste, os quarks leves u e d e s apresentam massas significativamente menores, com valores típicos de 2,2 MeV, 4,7 MeV e 96 MeV, respectivamente.

Eq. (3.4) — que refletem aspectos fundamentais da força forte em diferentes regimes de distância [9, 10]:

- Um termo Coulombiano, dominante em curtas distâncias, que descreve a interação entre quark e antiquark quando estão muito próximos — análogo ao potencial eletrostático de Coulomb entre cargas elétricas;
- Um termo linear de confinamento, relevante em longas distâncias, que representa o crescimento linear da energia necessária para separar o par $q\bar{q}$, evidenciando o fenômeno do confinamento.

A combinação desses dois termos permite capturar, de forma eficaz, o fenômeno de liberdade assintótica da QCD que deixa os quarks livres em pequenas distâncias e os confinam em grandes distâncias.

O objetivo desta monografia é apresentar um estudo introdutório sobre a formação de estados ligados e a espectroscopia de charmônios, utilizando o potencial efetivo de Cornell como elemento central. Para isso, será resolvida numericamente a equação de Schrödinger radial, com o intuito de determinar os diferentes valores de energia de ligação associados a esses sistemas. A partir dessas energias, serão calculadas as massas dos estados ligados que serão identificados por meio da notação espectroscópica J^{PC} . Por fim, os resultados obtidos serão comparados com os valores experimentais disponíveis na literatura.

Esta monografia está organizada da seguinte forma: no Capítulo 2, apresenta-se a derivação da equação radial unidimensional que será utilizada para descrever os estados ligados do sistema $c\bar{c}$, além da discussão sobre as condições de normalização da função de onda. No Capítulo 3, é introduzido em detalhes o potencial de Cornell, abordando-se suas motivações físicas e estrutura matemática. Apresenta-se também uma breve introdução à notação espectroscópica J^{PC} , empregada para classificar os diferentes estados de charmônio com base em seus números quânticos. O Capítulo 4 é dedicado à descrição da metodologia numérica empregada e à apresentação dos resultados obtidos para o espectro de massas do charmônio. No Capítulo 5, são apresentadas as conclusões do trabalho, bem como discussões sobre possíveis extensões e perspectivas futuras deste estudo. No apêndice A, detalha-se o método utilizado para a obtenção das funções de onda e os respectivos níveis de energia do poço de potencial infinito unidimensional e bidimensional. No apêndice B, é descrito o cálculo dos níveis de energia de um oscilador harmônico quantizado unidimensional, bem como suas respectivas funções de onda com base nos polinômios de Hermite. Por fim, no apêndice C, mostra-se a solução da parte angular da equação de Schrödinger, mostrando a simetria dos harmônicos esféricos resultantes com base nos polinômios associados de Legendre.

Na física clássica, o comportamento futuro de uma partícula pode ser previsto usando as leis de Newton. Conhecendo a força, $\vec{F}$ que atua sobre ela, torna-se possível a resolução da equação da segunda Lei de Newton, em sua forma diferencial,

$$\vec{F} = m \frac{d^2 \vec{r}}{dt^2}, \quad (2.1)$$

para determinar sua posição, $\vec{r}(t)$, e velocidade, $\vec{v}(t)$, em qualquer instante de tempo, t . Apesar das possíveis dificuldades matemáticas, o princípio fundamental é simples: resolver esta equação diferencial e interpretar suas soluções. Um exemplo disso é o movimento de planetas, que, sob a força gravitacional, seguem trajetórias elípticas exatas, ou os cometas que podem seguir trajetórias elípticas, parabólicas ou hiperbólicas. Isto ilustra a natureza determinística da física clássica [13].

Entretanto, as partículas fundamentais, como os elétrons e quarks, não se movem conforme as leis clássicas do movimento descritas pela Mecânica Newtoniana e, tampouco, possuem uma natureza determinística. Em vez disso, essas partículas seguem os princípios da Mecânica Quântica.

Neste Capítulo, há uma breve introdução da Equação de Schrödinger, que será utilizada para descrever o estado ligado $c\bar{c}$, bem como as propriedades principais de sua função de onda.

2.1 Equação de Schrödinger independente do tempo e a função de onda

Devido à dualidade onda-partícula, a caracterização de sistemas quânticos, como o caso de um estado ligado de quarks $c\bar{c}$, pode ser descrito por uma quantidade complexa denominada função de onda, representada pelo símbolo $\psi(x, y, z)$, em que (x, y, z) são as coordenadas espaciais [14].

Como ocorre no caso das ondas clássicas, a função de onda é a solução de uma equação diferencial parcial conhecida como *Equação de Schrödinger independente do tempo*, que foi proposta em 1926 pelo físico austríaco Erwin Schrödinger. Ele postulou que uma partícula quântica de massa m , movendo-se sob a influência de

um potencial $V(x, y, z)$, satisfaz a seguinte equação diferencial parcial [14, 15]

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(x, y, z) + V(x, y, z)\psi(x, y, z) = E\psi(x, y, z), \quad (2.2)$$

em que $\hbar = h/2\pi$, sendo h a constante Planck, E é a energia total do sistema quântico. Já ∇^2 é o operador laplaciano, que em coordenadas cartesianas é definido como

$$\nabla^2\psi(x, y, z) = \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi(x, y, z). \quad (2.3)$$

Percebe-se que a Eq. (2.2) representa, em essência, a conservação de energia, onde o primeiro termo do lado esquerdo corresponde à energia cinética da partícula³, enquanto que o segundo é a energia potencial. Logo sua soma produz a energia total, E , do sistema.

Já a função de onda, $\psi(x, y, z)$, por ser uma quantidade complexa, não pode ser medida diretamente, e, portanto, não se pode atribuir nenhuma interpretação física para esta função. Ela nada mais é do que uma representação matemática abstrata do estado do sistema, tendo significado somente no contexto da teoria quântica [14, 15].

Entretanto, a densidade de probabilidade — $\rho(x, y, z)$ — de encontrar a partícula na posição (x, y, z) , poderia ser obtida a partir da função de onda pela relação [15],

$$\rho(x, y, z) = |\psi(x, y, z)|^2 = \psi^*(x, y, z)\psi(x, y, z). \quad (2.4)$$

Desta forma, a probabilidade de encontrar a partícula em uma região R é dada por

$$P = \iiint_R dx dy dz |\psi(x, y, z)|^2, \quad (2.5)$$

e portanto — ao normalizar — a probabilidade de encontrar a partícula em qualquer região do espaço deve ser igual a 1 [14, 15]

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \int_{-\infty}^{\infty} dy \int_{-\infty}^{\infty} dz |\psi(x, y, z)|^2 = 1. \quad (2.6)$$

3 Lembre-se que em mecânica quântica, estabelece-se a correspondência entre o momento da partícula e o operador diferencial $\hat{p} \rightarrow i\hbar\nabla$. Desta forma, o operador energia cinética é dado por $\hat{K} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2$.

2.2 Equação de Schrödinger em coordenadas esféricas

Nesta seção, considera-se que o potencial que atua no sistema ligado de quarks $c\bar{c}$ tem simetria esférica, *i.e.*, depende da variável radial r . Como mostrado na Fig. 2.1, considere que o antiquark $\bar{c}$ está em repouso na origem, enquanto o quark c está a uma distância r da origem, movendo-se sob a ação do potencial $V(r)$ e com energia cinética, $p^2/(2\mu)$. Nesse caso μ é a massa reduzida definida como

$$\mu = \frac{m_c m_{\bar{c}}}{m_c + m_{\bar{c}}} = \frac{m_c}{2}, \quad (2.7)$$

já que partícula e antipartícula possuem a mesma massa, $m_c = m_{\bar{c}}$.

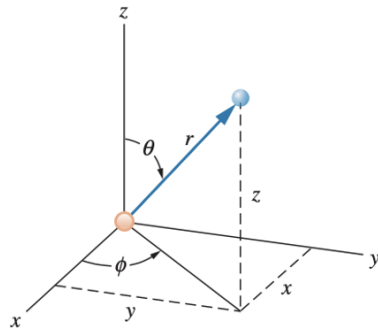


Figura 2.1: Coordenadas esféricas polares para o charmônio. O antiquark $\bar{c}$ está na origem e o quark c em um raio r na direção determinada pelos ângulos polar θ e azimutal ϕ . Fonte: Figura original modificada da Ref. [13].

É importante frisar que em um sistema de duas partículas, o movimento interno dessas duas partículas em torno de seu centro de massa é equivalente ao movimento de uma única partícula com uma massa reduzida.

A Equação de Schrödinger independente do tempo, em três dimensões, para uma partícula de massa μ assume — em coordenadas esféricas — a forma [13, 15, 16]

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \psi + V(r) \psi = E \psi. \quad (2.8)$$

Note que para manter a notação compacta, foram omitidas as dependências funcionais da função de onda $\psi := \psi(r, \theta, \phi)$ e ∇^2 e as componentes do Laplaciano em

coordenadas esféricas, que são dadas por

$$\nabla^2 \psi = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2}. \quad (2.9)$$

A dificuldade em resolver a Eq. (2.8) está relacionada à forma específica do potencial $V(r)$ considerado. Para alguns casos simples, é possível obter soluções analíticas; no entanto, na maioria das situações, a equação requer um tratamento numérico. Antes de aplicar métodos numéricos, porém, é necessário reescrever essa equação diferencial parcial em três dimensões como um conjunto de equações diferenciais ordinárias. Ao fazer este procedimento, através do método de separação de variáveis, são introduzidos naturalmente três números quânticos, que emergem das condições de contorno impostas à solução da equação de onda [13, 16]. Dessa forma, espera-se que a Eq. (2.8) apresente três números quânticos associados às diferentes direções do espaço.

2.3 A equação radial e os números quânticos

Nesta seção, a equação que descreve a parte radial do estado ligado $c\bar{c}$ é derivada a partir da aplicação do método de separação de variáveis. Neste processo, a quantização tanto da energia quanto do momento angular surge naturalmente das condições de aceitabilidade impostas à função de onda. Além disso será discutida a origem e o significado físico dos números quânticos n, ℓ, m que emergem como consequências diretas da estrutura matemática da equação.

O primeiro passo na solução de uma equação diferencial parcial, como a Eq. (2.8) é buscar soluções separáveis, escrevendo a função de onda como uma função de cada variável individual [13, 15, 16]. Escrevemos

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi), \quad (2.10)$$

onde R depende apenas da coordenada radial r , Θ depende apenas de θ , e Φ depende apenas de ϕ .

Substituindo essa forma na equação na Eq. (2.8) e reorganizando os termos, a equação diferencial parcial se separa em três equações diferenciais ordinárias, uma para cada coordenada: radial ($R(r)$), azimutal ($\Theta(\theta)$) e polar ($\Phi(\phi)$). As expressões finais para as três equações diferenciais obtidas são dadas abaixo.

A equação associada à coordenada ϕ é

$$\frac{d^2\Phi(\phi)}{d\phi^2} + m^2\Phi(\phi) = 0, \quad (2.11)$$

Ela tem como soluções funções periódicas do tipo $\Phi(\phi) = e^{im\phi}$, com o número quântico magnético $m \in \mathbb{Z}$, exigido pela condição de periodicidade $\Phi(\phi + 2\pi) = \Phi(\phi)$.

Já a equação associada à coordenada θ

$$\frac{1}{\sin\theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin\theta \frac{d\Theta(\theta)}{d\theta} \right) + \left[\ell(\ell+1) - \frac{m^2}{\sin^2\theta} \right] \Theta(\theta) = 0 \quad (2.12)$$

Esta equação define os polinômios associados de Legendre, e os números quânticos ℓ e m surgem da exigência de soluções regulares e normalizáveis em $\theta \in [0, \pi]$.

A equação radial resulta da parte dependente de r

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} \right] R(r) + \left[V(r) - E + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} \right] R(r) = 0, \quad (2.13)$$

Essa equação contém o potencial $V(r)$ e leva à quantização da energia por meio do número quântico principal n . O termo com $\ell(\ell+1)/r^2$ representa a barreira centrífuga associada ao momento angular orbital.

Desta forma, a equação para $\Phi(\phi)$ leva à quantização do momento angular em torno do eixo z , introduzindo o *número quântico magnético* m , enquanto a equação para $\Theta(\theta)$ envolve os polinômios associados de Legendre e define o *número quântico azimutal* ℓ . Por fim, a equação radial depende de r e contém o potencial efetivo, resultando na quantização da energia e na introdução do *número quântico principal* n .

Assim, os três números quânticos (n, ℓ, m) surgem naturalmente como consequência das condições de contorno e da normalização da função de onda. Cada um possui um papel físico bem definido: n determina os níveis de energia permitidos, ℓ está associado ao módulo do momento angular orbital, e m à sua projeção ao longo do eixo de quantização. Na Tabela 2.1 é apresentado um resumo dos números quânticos introduzidos, os valores que cada um pode assumir e seus significados físicos.

Para derivar a versão final da equação radial que será resolvida, será adotado o sistema de unidades naturais, onde $\hbar = c = 1$, e a seguinte substituição será implementada na Eq. (2.13)

$$u(r) = rR(r), \quad (2.14)$$

Número Quântico	Símbolo	Valores Possíveis	Significado Físico
Principal	n	$n = 1, 2, 3, \dots$	Determina os níveis de energia permitidos para o sistema.
Azimutal (ou orbital)	ℓ	$\ell = 0, 1, \dots, n - 1$	Relacionado ao momento angular orbital.
Magnético	m	$m = -\ell, -\ell + 1, \dots, \ell$	Representa a projeção do momento angular ao longo do eixo z .

Tabela 2.1: Números quânticos associados à solução da equação de Schrödinger em coordenadas esféricas.

resultando na forma

$$\left[-\frac{1}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{2\mu r^2} + V(r) \right] u(r) = Eu(r), \quad (2.15)$$

que é a equação principal deste trabalho e será resolvida numericamente no Capítulo 4.

2.4 Normalização da função de onda

Normalizar a função de onda é uma etapa fundamental em mecânica quântica, pois garante a validade da interpretação probabilística da função de onda. Para estados ligados, a função de onda deve ser quadrado-integrável, ou seja, a integral do módulo ao quadrado da função de onda sobre todo o espaço deve ser finita. Escrevendo a função de onda como

$$\psi_{n\ell m}(r, \theta, \phi) = R_{n\ell}(r) Y_{\ell m}(\theta, \phi), \quad (2.16)$$

onde $Y_{\ell m}(\theta, \phi) = \Theta(\theta)\Phi(\phi)$, são os chamados harmônicos esféricos [veja Apêndice C].

Neste caso a condição de normalização expressa pela Eq. (2.6) se torna

$$\int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} |R_{n\ell}(r)|^2 |Y_{\ell m}(\theta, \phi)|^2 r^2 \sin \theta \, dr \, d\theta \, d\phi = 1, \quad (2.17)$$

onde a parte angular já está normalizada a 1 sobre a integração do ângulo sólido

$$\int |Y_{\ell m}(\theta, \phi)|^2 \sin \theta d\theta d\phi = 1, \quad (2.18)$$

a condição de normalização simplifica para

$$\int_0^\infty |R_{n\ell}(r)|^2 r^2 dr = 1, \quad \text{ou} \quad \int_0^\infty |u_{n\ell}(r)|^2 dr = 1. \quad (2.19)$$

Definindo

$$A = \int_0^\infty |u_{n\ell}(r)|^2 dr. \quad (2.20)$$

a constante de normalização N será dada por

$$N = \frac{1}{\sqrt{A}}, \quad (2.21)$$

o que produz a função normalizada, $\bar{u}_{n\ell}(r)$

$$\bar{u}_{n\ell}(r) = N u_{n\ell}(r). \quad (2.22)$$

2.4.1 Subníveis de energia e degenerescência

O princípio de exclusão de Pauli estabelece que dois férmions não podem ocupar o mesmo estado quântico simultaneamente. Se todos os elétrons de um átomo estivessem no mesmo nível de energia do estado fundamental, *e.g.*, todos os átomos seriam idênticos e não haveria a formação de ligações químicas. Isso porque são os elétrons da camada de valência que determinam as propriedades químicas das moléculas.

Assim, os números quânticos n , ℓ e m , definem subníveis de energia, cada um com capacidade para acomodar até $2(2\ell + 1)$ elétrons, levando em conta também o número quântico de spin [13].

Com isso, é possível organizar a distribuição eletrônica de um átomo em seu estado ligado segundo o *princípio de Aufbau*, preenchendo os subníveis de energia em ordem crescente da soma $n + \ell$. Quando dois subníveis possuem o mesmo valor de $n + \ell$, ocupa-se primeiro aquele conforme estabelece a *regra de Madelung*.

O número quântico ℓ designa as denominações dos estados s (*sharp*), p (*principal*), d (*diffuse*) e f (*fundamental*), que correspondem, respectivamente, aos valores

$\ell = 0, 1, 2, 3$. Essas designações têm origem histórica na análise espectroscópica dos átomos e são amplamente utilizadas para descrever a distribuição eletrônica nos orbitais atômicos.

A Tabela 2.2 mostra os valores de n e ℓ que determinam os estados dos subníveis de energia. Note que a capacidade de cada subnível não depende de n , mas sim de ℓ . Isso ocorre porque é ℓ e determina a degenerescência espacial do subnível, ou seja, a quantidade de orbitais disponíveis, e, conseqüentemente, o número máximo de elétrons que ele pode acomodar.

n	ℓ	Subnível	Capacidade $2(2\ell + 1)$
1	0	1s	2
2	0	2s	2
2	1	2p	6
3	0	3s	2
3	1	3p	6
4	0	4s	2
3	2	3d	10

Tabela 2.2: Subníveis de energia para alguns estados de n e ℓ .

Por definição, dois ou mais estados são degenerados quando diferentes combinações de números quânticos resultam em estados com a mesma energia. Esse fenômeno, conhecido como *degenerescência*, torna-se mais evidente à medida que aumenta o número de dimensões do sistema, refletindo a maior diversidade de configurações possíveis que compartilham a mesma energia [13].

2.5 Espectro de energia para diferentes tipos de potenciais

Nesta seção, avalia-se os comportamentos previstos pela equação de Schrödinger na presença de dois tipos de potenciais. O primeiro é o potencial coulombiano, que descreve a interação eletrostática entre o elétron e o próton no átomo de hidrogênio.

Em seguida, analisa-se o potencial do oscilador harmônico tridimensional. Ambos os potenciais são exemplos fundamentais em mecânica quântica, amplamente utilizados devido à sua relevância teórica e variedade de aplicações em diferentes áreas da física.

2.5.1 O átomo de hidrogênio

O átomo de hidrogênio é composto por um próton e um elétron e, como ambas as partículas possuem carga elétrica, estão sujeitas à interação eletromagnética descrita pelo potencial coulombiano expresso por

$$V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r}, \quad (2.23)$$

em que e é a carga elementar, ϵ_0 é a permissividade elétrica do vácuo e r é o raio entre o próton e o elétron.

Para determinar o espectro de energia do átomo de hidrogênio, deve-se, primeiro, resolver a parte radial da equação de Schrödinger dada pela Eq. (2.15). Para isso, substitui-se o potencial da Eq. (2.23) na Eq. (2.15), o que resulta na seguinte equação de autovalor

$$\left[-\frac{1}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{2\mu r^2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} \right] u(r) = Eu(r). \quad (2.24)$$

onde E é a energia do estado ligado do átomo de hidrogênio e μ é a massa reduzida do sistema.

A partir da resolução da equação acima, é possível encontrar as funções de onda mostradas na Fig. 2.2 e suas respectivas energias — dependentes apenas de n — que são dadas por

$$E_n = -\frac{m_e e^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2 n^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (2.25)$$

Na Tabela 2.1, apresentamos as combinações possíveis dos números quânticos n e ℓ , considerando seus respectivos valores permitidos.

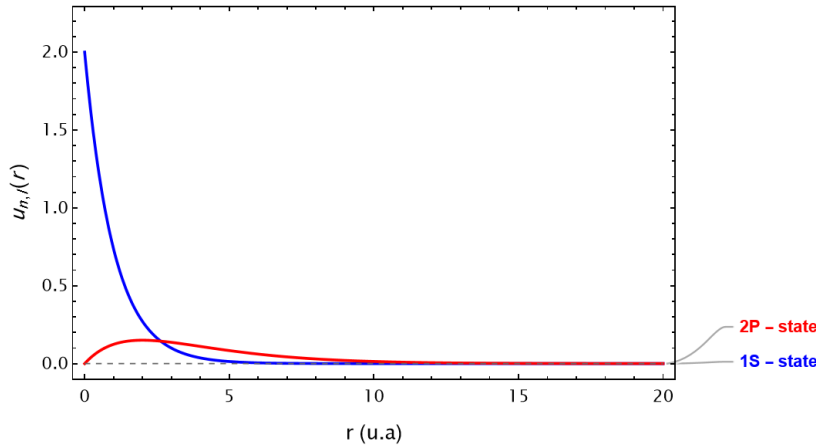


Figura 2.2: Funções de onda $u_{n,\ell}(r)$ do átomo de hidrogênio para os estados caracterizados pelos números quânticos $n = 1$ e $\ell = 0$ (curva em azul) e $n = 2$ e $\ell = 1$ (curva em vermelho). Note que, para obter a solução da Eq. (2.15), toma-se $\hbar = 1$.

2.5.2 O oscilador harmônico

Considera-se, outro exemplo de um sistema tridimensional, onde a partícula de massa m está sujeita a um potencial do tipo de um oscilador harmônico

$$V(r) = \frac{1}{2}m\omega^2 r^2, \quad \omega = \sqrt{k/m}, \quad (2.26)$$

onde ω é a frequência angular, k é a constante da mola.

O procedimento é muito similar ao do átomo de hidrogênio. Substituindo o potencial da Eq. (2.26) na Eq. (2.15), obtém-se

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + m^2\omega^2 r^2 + 2mE \right] u(r) = 0, \quad (2.27)$$

onde substituímos $\mu = m$. Após a solução, encontramos que a expressão das energias quantizadas do oscilador tridimensional é dada por

$$E_n = \left(2n + \ell + \frac{3}{2} \right) \omega, \quad N = 2n + \ell, \quad (2.28)$$

onde n é o número quântico radial (número de nós na parte radial da função de onda) e N é o número quântico total.

Na Fig. 2.3 mostramos as funções de onda $u_{1,0}(r)$ e $u_{2,1}(r)$ para o oscilador harmônico.

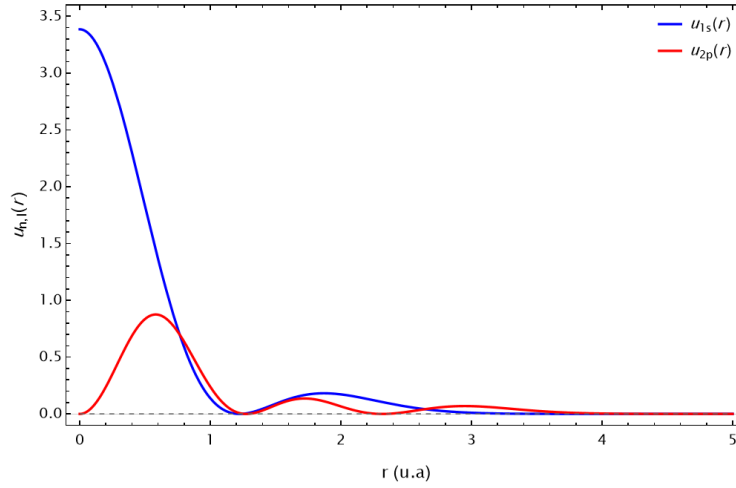


Figura 2.3: Funções de onda $u_{n,\ell}(r)$ do oscilador harmônico para os estados caracterizados pelos números quânticos $n = 1$ e $\ell = 0$ (curva em azul) e $n = 2$ e $\ell = 1$ (curva em vermelho). Note que utilizamos $\hbar = 1$ para obter a solução da Eq. (2.15).

Dessa forma, ao comparar as Eqs. (2.25) e (2.28), observa-se que, no caso particular de um potencial do tipo coulombiano, as energias dependem apenas do número quântico principal n . No entanto, para outras dependências funcionais do potencial em r , essa degenerescência é quebrada. Isso é ilustrado no exemplo do oscilador harmônico tridimensional, em que a energia passa a depender tanto de n quanto de ℓ , ou equivalentemente de $N = 2n + \ell$.

Na Fig. 2.4, são comparados os espectros de energia dos estados s e p resultantes do potencial coulombiano, $V(r) \propto 1/r$, com aqueles obtidos para o potencial do oscilador harmônico, $V(r) \propto r^2$. Observa-se, nesse caso, que a degenerescência presente átomo de hidrogênio é quebrada quando se considera um potencial com dependência quadrática em r [2].

No caso do potencial de Cornell, que será utilizado para descrever o estado ligado $c\bar{c}$, é natural esperar que o espectro de energia apresente dependência tanto no número quântico principal n quanto no número quântico orbital ℓ . Essa característica reflete a quebra da degenerescência observada em potenciais mais simples, como o coulombiano, sendo essencial para reproduzir adequadamente a estrutura fina dos níveis do sistema de charmônio.

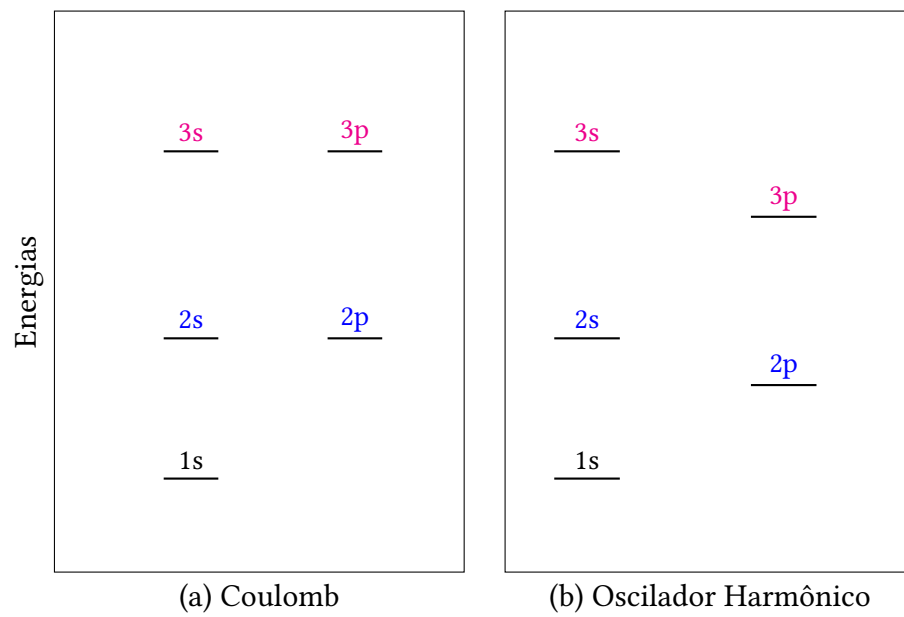


Figura 2.4: Níveis de energia dos estados s e p para (a) um potencial de Coulomb ($1/r$) e (b) o oscilador harmônico (r^2) para valores de $n = 1, 2, 3$ e $\ell = 0, 1$. Fonte: Adaptado da Ref. [2].

Foi apresentado no capítulo anterior, ao estudar o átomo de hidrogênio, o conceito de estado ligado, que — para a mecânica quântica — é caracterizado como um sistema onde a solução da equação de Schrödinger indica um confinamento de suas partículas à uma região do espaço devido à ação de um potencial atrativo. Nesses casos, a energia total do sistema é negativa, o que significa que ele é mais estável unido do que separado. Essa diferença entre a energia dos constituintes livres e a energia do estado ligado é chamada de energia de ligação.

Embora esta monografia se concentre na descrição de estados ligados utilizando, como principal ferramenta, a equação de Schrödinger, é importante destacar que essa não é a única abordagem possível. Na verdade, ao aplicar a equação de Schrödinger para descrever estados ligados, esta se limita a situações em que o regime é não relativístico — ou seja, é necessário garantir que as partículas que formam os mésons tenham velocidades muito menores que a da luz ($v \ll c$).

Para sistemas em que os efeitos relativísticos são relevantes, como mésons formados por quarks leves ou estados altamente excitados, é necessário recorrer a abordagens mais sofisticadas baseadas na teoria quântica de campos, que fornecem uma descrição consistente mesmo quando as partículas se movimentam a velocidades próximas à da luz.

Neste capítulo, será apresentado em detalhes o potencial de Cornell, que modela a interação forte entre o quark c e o antiquark $\bar{c}$, possibilitando a formação do estado ligado $c\bar{c}$.

Também será incluído o termo de interação spin-spin, fundamental para reproduzir corretamente o espectro de massas do charmônio. Por fim, será feita uma breve introdução às notações de números quânticos J^{PC} e espectroscópica, úteis para classificar e distinguir a ampla variedade de estados ligados $c\bar{c}$ que podem ser formados.

3.1 Linhas de campo e o confinamento

Infelizmente, para o caso da QCD, não se sabe derivar qual é o potencial que descreve a interação dos quarks dentro dos mésons. Na tentativa de descrever

esta interação, foram desenvolvidos modelos fenomenológicos ⁴ que capturam os principais aspectos da força forte.

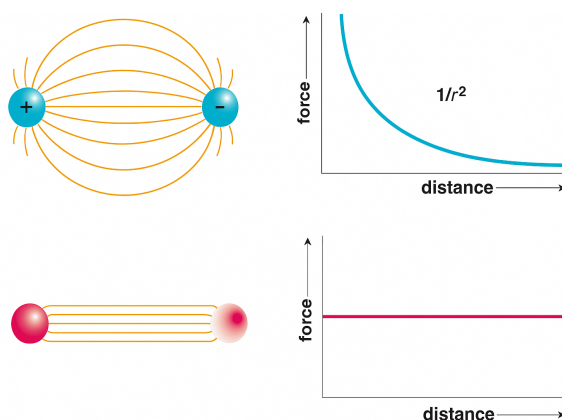


Figura 3.1: As linhas de campo elétrico que conectam duas partículas com cargas elétricas opostas. A intensidade da força é dada pela lei de Coulomb (parte superior). As linhas de campo de cargas de cor permanecem confinadas no tubo de fluxo, resultando em uma força praticamente constante, independentemente da separação entre os quarks (parte inferior). Fonte: Figura obtida na Ref. [17]

Para compreender a construção do modelo que descreve a interação entre quarks dentro dos mésons, é útil comparar o comportamento das linhas de fluxo elétrico ou — geradas por cargas elétricas ou ímãs — com as linhas de *fluxo cromomagnéticas*, que seriam geradas pelas cargas de cor dos quarks.

É possível visualizar as linhas de campo elétrico por meio de um experimento em que um fluido, como um óleo que contém partículas eletricamente carregadas, é submetido a um campo elétrico gerado entre duas placas condutoras. Nesse arranjo, as partículas se alinham seguindo a direção do campo, tornando visível o padrão das linhas de campo elétrico, que se assemelha à configuração mostrada na parte superior da Fig. 3.1. O espalhamento dessas linhas está associado à conhecida força de Coulomb, cuja intensidade decai com o inverso do quadrado da distância à carga.

No caso da QCD, entretanto, a estrutura não trivial do vácuo da teoria altera significativamente o comportamento das linhas de fluxo — neste caso, as chamadas linhas de fluxo cromomagnéticas. Ao contrário do eletromagnetismo, essas linhas não se espalham livremente, mas tendem a se atrair e a se confinar em

⁴ Modelos fenomenológicos são descrições teóricas que buscam representar o comportamento observado de um sistema físico com base em dados experimentais, sem necessariamente derivar todos os resultados a partir dos princípios fundamentais da teoria.

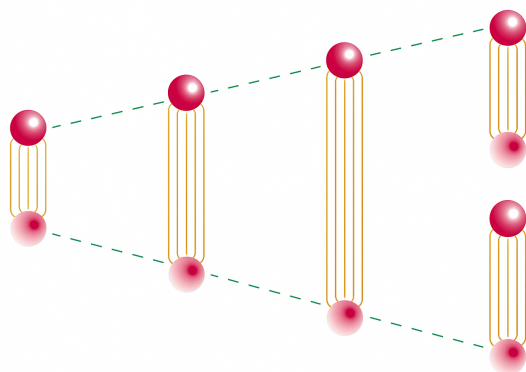


Figura 3.2: Confinamento das cargas de cor na QCD. Ao tentar separar duas cargas de cor (quark e antiquark) há um acúmulo de energia no tubo de fluxo e torna-se energeticamente mais favorável criar um novo par quark-antiquark, em vez de permitir a separação completa dos quarks originais. Fonte: Figura obtida na Ref. [17].

uma região estreita, formando um tubo de fluxo, como ilustrado na parte inferior da Fig. 3.1. Como resultado, a força entre um quark e um antiquark permanece aproximadamente constante à medida que a distância entre eles aumenta. Essa força é conhecida como tensão da corda, pois o tubo de fluxo comporta-se como um fio elástico que exerce sempre a mesma força, independentemente de quanto seja esticado [17].

Devido à força forte que mantém o quark e o antiquark unidos, a tensão da corda corresponde a uma força de ligação extremamente intensa — da ordem de $F = 16.000 \text{ kg} \times g$, ou cerca de 157 mil Newtons [17]. Conforme o par é separado, mais energia é acumulada no sistema, até que o tubo de fluxo se rompe no meio. Nesse ponto, o vácuo da QCD responde criando espontaneamente um novo par quark-antiquark, que se combina com os quarks originais para formar dois novos mésons, como ilustrado na Fig. 3.2. Portanto, é nesse sentido que se diz que a carga de cor permanece confinada, uma vez que os quarks nunca aparecem isoladamente, pois o próprio campo que os liga produz novas partículas antes que isso possa acontecer.

Por outro lado, quando os quarks estão extremamente próximos uns dos outros, a interação entre eles se torna surpreendentemente fraca. Esse fenômeno é conhecido como *liberdade assintótica*: a força forte diminui com o aumento da energia (ou, equivalentemente, com a diminuição da distância entre os quarks) [7]. Assim, em escalas muito pequenas, os quarks se comportam quase como partículas livres,

interagindo fracamente entre si. Esse comportamento é uma das marcas mais notáveis da QCD.

Com base nessas duas propriedades fundamentais da QCD - confinamento e liberdade assintótica - foram desenvolvidos modelos fenomenológicos de potencial para descrever a interação entre os quarks dentro dos mésons. O mais famoso desses modelos foi proposto em 1974 por pesquisadores da Universidade de Cornell [9, 10] e é especialmente relevante para o estudo dos quarkônios, que são mésons formados por um quark pesado c ou b e seu antiquark correspondente $\bar{c}$ ou $\bar{b}$.

As altas massas dos quarks c ou b tornam mais adequados as aproximações não relativísticas, em comparação com os quarks leves. Por isso, os quarkônios constituem sistemas ideais para testar modelos de potencial quark-antiquark e investigar as propriedades da interação forte em regimes intermediários de energia.

3.2 O potencial de Cornell

Como visto, a força no fluxo de tubos entre dois quarks interagindo em longas distâncias é uma constante, que será denotada como $-\sigma$. Já para curtas distâncias, quando quark e antiquark estão muito próximos e livres da força forte, interagem de forma análoga à força eletrostática de Coulomb entre cargas elétricas. Como consequência, a equação que descreve o comportamento dessa força será:

$$F(r) = - \left(\frac{\kappa}{r^2} + \sigma \right), \quad (3.1)$$

onde κ é a constante de acoplamento efetivo da interação de curto alcance (parte Coulombiana) e r a distância entre quark e antiquark. Como a força é menos o gradiente do potencial, podemos escrever que

$$V(r) = - \int F(r) dr + C, \quad (3.2)$$

o que resultará

$$V(r) = -\frac{\kappa}{r} + \sigma r. \quad (3.3)$$

que é exatamente a forma do potencial de Cornell ⁵.

⁵ A constante, C , que aparece na Eq. (3.2) é uma constante arbitrária, normalmente definida de modo que o potencial tenha um valor de referência em uma certa distância, por exemplo, $V(r_0) = 0$, ou, $V(\infty) = 0$.

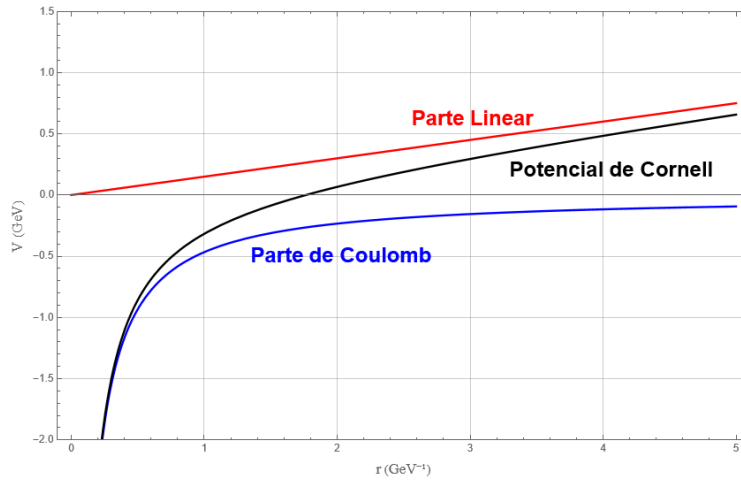


Figura 3.3: Gráfico do potencial de Cornell dado pela Eq. (3.4) para $\alpha_s = 0.350$ e $\sigma = 0.15$ (curva em preto). Note que para pequenos valores de r a parte de Coulomb (curva em azul) é dominante, já para grandes r , a parte linear (curva em vermelho) é que possui a contribuição mais relevante.

Sendo assim, o potencial de Cornell é composto pela soma de dois termos principais que incorporam aspectos fundamentais da força forte nos regimes de curta e longa distâncias [9, 10]:

- O termo coulombiano, dominante em curtas distâncias, que descreve a interação entre quark e antiquark quando estão muito próximos — análogo ao potencial eletrostático de Coulomb entre cargas elétricas;
- O termo linear de confinamento, relevante em longas distâncias, que representa o crescimento linear da energia necessária para separar o par $q\bar{q}$, evidenciando o fenômeno do confinamento.

Na parte coulombiana do potencial de Cornell, o fator κ reflete a natureza da interação de cor entre um quark e um antiquark, sendo proporcional a α_s , a constante de acoplamento forte. Diferentemente do eletromagnetismo, em que a força entre cargas é proporcional ao produto das cargas elétricas, na QCD a interação depende da estrutura do grupo de simetria $SU(3)$, responsável pela dinâmica da cor. Os quarks pertencem à representação fundamental desse grupo e a intensidade da interação entre eles é determinada pelo chamado fator de Casimir, denotado por C_F . No caso da representação fundamental de $SU(3)$, esse fator assume o valor $C_F = 4/3$, resultado do produto dos geradores do grupo t^a associados à troca de glúons entre os quarks [2, 3].

Assim, o potencial de Cornell assume a forma

$$V(r) = -\frac{4}{3} \frac{\alpha_s}{r} + \sigma r. \quad (3.4)$$

Como mencionado anteriormente, a combinação desses dois termos presentes na Eq. (3.4) permite capturar, de forma eficaz, tanto o comportamento assintoticamente livre da QCD em pequenas distâncias quanto o confinamento dos quarks em grandes distâncias. Isto está ilustrado na Fig. 3.3, que mostra separadamente as contribuições da parte coulombiana (curva azul), dominante em curtas distâncias ($r \rightarrow 0$), e da parte linear (curva vermelha), que prevalece em grandes distâncias ($r \rightarrow \infty$). A combinação dessas duas componentes dá origem ao potencial de Cornell completo (curva preta), que reproduz de forma qualitativa os principais aspectos da interação quark-antiquark previstos pela QCD.

Por fim, vale destacar que, por se tratar de uma modelagem fenomenológica, a literatura apresenta diferentes propostas para o termo de confinamento no potencial quark-antiquark. Algumas abordagens consideram formas alternativas, como um termo quadrático, $V(r) \sim r^2$, ou logarítmico, $V(r) \sim \ln(r)$. No entanto, neste trabalho será adotada a forma linear, $V(r) = \sigma r$, por ser a mais amplamente utilizada e bem estabelecida em estudos de espectroscopia de hádrons pesados. Ressalta-se que, no intervalo de distâncias acessível experimentalmente, essas diferentes formas de potenciais confinantes não produzem distinções significativas nas configurações físicas relevantes [1].

3.3 Interação spin-spin

O potencial de Cornell, expresso pela Eq. (3.4), descreve bem os níveis de energia principais do sistema $c\bar{c}$, mas ignora os efeitos do spin. Em outras palavras, ele não diferencia estados com o mesmo número quântico orbital, ℓ , mas com diferentes acoplamentos de spin. Para corrigir este fato, a interação entre os spins dos quarks constituintes deve ser considerada, adicionando ao potencial o seguinte termo de interação spin-spin [18]

$$V_{ss}(r) = \frac{16\pi\alpha_s}{9m_c^2} \delta^3(r) \left[S(S+1) - \frac{3}{2} \right], \quad (3.5)$$

em que

$$\delta^3(r) = \left(\frac{\kappa_1}{\sqrt{\pi}} \right)^3 e^{-\kappa_1^2 r^2}. \quad (3.6)$$

Assim, o potencial total $V_T(r)$ que será considerado neste estudo é a soma do potencial de Cornell, expresso pela Eq. (3.4), com o termo de interação spin-spin dado pela Eq. (3.5), *i.e.*,

$$V_T(r) = V(r) + V_{ss}(r). \quad (3.7)$$

A inclusão da interação spin-spin atua de forma significativa em estados de onda s devido à sua natureza local (proporcional a $[\delta^3(r)]$), permitindo explicar, por exemplo, a diferença de massa entre as partículas J/ψ (vetor 1^{--}) e η_c (pseudoescalar 0^{-+}), estados com a mesma estrutura orbital, mas com spins acoplados de maneira distinta. Assim, esse termo é essencial para reproduzir corretamente o espectro observado do charmônio.

3.4 Notação de números quânticos e notação espectroscópica

3.4.1 Notação de números quânticos de spin-paridade-carga

Uma maneira conveniente para descrever e nomear estados quânticos é usar a notação de números quânticos, representada como J^{PC} , que é composta por três números quânticos: J , P , e C [3].

O momento angular total do sistema, J , combina o momento angular orbital, L , com o momento angular de spin, S , e seus valores permitidos variam dentro do intervalo

$$J \in \{|L - S|, |L - S| + 1, \dots, L + S\}. \quad (3.8)$$

Já a paridade, P , é uma simetria discreta associada com a inversão espacial da função de onda de uma partícula através da origem (espelhamento), $r \rightarrow -r$ [3]. Atuando o operador paridade, $\hat{P}$, sobre a função de onda, $\psi(r, t)$, obtemos

$$\hat{P}\psi(r, t) = P_a\psi(-r, t), \quad (3.9)$$

onde P_a é um fator de fase constante e a identifica o tipo de partícula [2]. Para recu-

perar a função de onda original, pode-se atuar o operador $\hat{P}$ duas vezes sucessivas de forma, ou seja,

$$\hat{P}\hat{P}\psi(r, t) = \psi(r, t), \quad (3.10)$$

o que nos leva a concluir que $P_a = \pm 1$.

Quando a partícula está em repouso, isto é, seu momento linear p é igual a zero, a função de onda associada a ela é um autoestado da paridade P com autovalor $P_a(-1)^L$ [2]. Com isso, P_a é chamado de paridade intrínseca da partícula a , ou seja, é a propriedade dessa partícula que contribui, juntamente com a paridade das demais partículas e o momento angular orbital, para determinar a paridade total do sistema. Na QCD, as interações sempre conservam paridade.

Por convenção, quarks têm paridade intrínseca igual a $(+1)$ e anti-quarks têm paridade intrínseca igual a (-1) , de modo que a paridade total de um méson, nesse caso o charmônio, será dada pela seguinte expressão

$$P_{c\bar{c}} = P_c P_{\bar{c}} (-1)^L = (-1)^{L+1}, \quad (3.11)$$

sendo L o momento angular orbital do par charm-anticharm [2].

A conjugação de carga, C , é uma simetria discreta que permite a conversão de partículas em suas antipartículas, alterando os sinais da carga elétrica e de outros números quânticos, enquanto conserva propriedades como momento e spin.

Utilizando a notação *bra-ket*, representa-se a ação do operador conjugação de carga $\hat{C}$ sobre uma partícula a com [1]

$$\hat{C} |a\rangle = C_a |a\rangle = |\bar{a}\rangle, \quad (3.12)$$

em que C_a é um fator de fase, semelhante ao da paridade. Assim como em P , a aplicação do operador $\hat{C}$ duas vezes sucessivas reestabelece a partícula original

$$\hat{C}\hat{C} |a\rangle = |a\rangle, \quad (3.13)$$

onde a partícula a é um autoestado da conjugação de carga C com autovalores $C_a = \pm 1$. As interações na QCD também conservam a conjugação de carga.

No caso dos quarks, C é composta por dois fatores: $(-1)^{S+1}$, derivado da mudança das funções de onda pós-troca partícula-antipartícula, e (-1) , derivado da troca entre férmions e antiférmions. Portanto, a conjugação de carga C associada ao charmônio [2] é

$$C_{c\bar{c}} = (-1)^{L+S}, \quad (3.14)$$

em que L é o momento angular orbital do par charm-anticharm e S é o spin do méson $c\bar{c}$, que assume valores inteiros.

Combinando as Eqs. (3.11) e (3.14), a partir da notação J^{PC} , podemos escrever, de forma geral

$$J^{PC} = J^{(-1)^{L+1}, (-1)^{L+S}}. \quad (3.15)$$

Por exemplo, para um estado em que $L = 0$, $S = 0$, e $J = 0$, expressamos a notação como

$$J^{PC} = 0^{(-1)^{0+1}(-1)^{0+0}} = 0^{-+}, \quad (3.16)$$

e para um estado em que $L = 1$, $S = 0$ e $J = 1$, como

$$J^{PC} = 1^{(-1)^{1+1}(-1)^{1+0}} = 1^{+-}. \quad (3.17)$$

Os estados em que $L = 0$ são chamados de estados-S e os em que $L = 1$, chamados de estados-P. Os estados representados pelas notações das Eqs. (3.16) e (3.17) são os estados S e P, respectivamente [2, 3, 19].

3.4.2 Notação espectroscópica

A notação espectroscópica foi originalmente desenvolvida para descrever estados eletrônicos em átomos, onde os momentos angulares orbital (L) e de spin (S) se acoplam primeiro para formar o momento total (J), especialmente em átomos leves:

$$n^{2S+1}L_J, \quad (3.18)$$

onde

- n : número quântico principal (1, 2, 3, ...),
- S : spin total do sistema (0 ou 1),
- L : momento angular orbital (representado por uma letra maiúscula: S, P, D, ...),
- J : momento angular total (resultante da combinação de L e S).

Na Tabela 3.1 são listados os principais estados do espectro do charmônio ($c\bar{c}$), mostrando a correspondência entre as notações espectroscópica $n^{2S+1}L_J$ e de números quânticos J^{PC} . Também está indicado na tabela o nome da partícula associada a cada estado.

Notação $n^{2S+1}L_J$	J^{PC}	Nome da partícula
1^1S_0	0^{-+}	$\eta_c(1S)$
1^3S_1	1^{--}	J/ψ
2^1S_0	0^{-+}	$\eta_c(2S)$
2^3S_1	1^{--}	$\psi(2S) \psi'$
1^3P_0	0^{++}	$\chi_{c0}(1P)$
1^3P_1	1^{++}	$\chi_{c1}(1P)$
1^3P_2	2^{++}	$\chi_{c2}(1P)$
1^1P_1	1^{+-}	$h_c(1P)$
1^3D_1	1^{--}	$\psi(3770)$

Tabela 3.1: Estados do espectro do charmônio ($c\bar{c}$), com notação espectroscópica, números quânticos J^{PC} e nome da partícula.

Neste capítulo, são apresentados os detalhes do tratamento numérico adotado para determinar o espectro de massas do charmônio utilizando a abordagem não relativística da equação de Schrödinger na presença de um potencial de Cornell suplementado por um termo de interação spin-spin.

Além de descrever o método numérico empregado, também são discutidos os parâmetros utilizados no potencial, exibindo uma tabela com os valores das massas obtidas e comparando-os com os dados experimentais disponíveis no Particle Data Group (PDG) [20].

Por fim, mostra-se os gráficos das funções de onda radiais $u_n(r)$ e de suas respectivas densidades de probabilidade $|u_n(r)|^2$ para os estados S e P do charmônio.

4.1 Solução numérica do problema de autovalor

O objetivo será resolver numericamente a Eq. (2.15), que, por conveniência, está reproduzida aqui

$$\left[-\frac{1}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{2\mu r^2} + V_T(r) \right] u_n(r) = E_{n,\ell} u_n(r), \quad (4.1)$$

com o potencial $V_T(r)$ dado por [veja as Eqs. (3.4) e (3.7)]

$$V_T(r) = -\frac{4}{3} \frac{\alpha_s}{r} + \sigma r + V_{ss}(r), \quad (4.2)$$

onde $V_{ss}(r)$ foi definido na Eq. (3.5) e os parâmetros utilizados no potencial foram fixados com base nos valores fornecidos em [18] e estão apresentados na Tabela 4.1.

A Eq. (4.1) é um problema de autovalor e autovetor do tipo

$$\hat{H}u_n(r) = E_{n,\ell} u_n(r), \quad (4.3)$$

onde $\hat{H}$ denota o operador Hamiltoniano, representado por um operador diferencial que expressa a soma dos termos de energia cinética e potencial do sistema. A

Parâmetros	Valores	Unidades
α_s	0.35	adimensional
σ	0.15	GeV ²
m_c	1.408	GeV
κ_1	4.0	GeV

Tabela 4.1: Parâmetros utilizados no potencial de Cornell com interação spin-spin dado pela Eq. (4.2) foram fixados com base nos valores fornecidos em [18].

função $u_n(r)$ corresponde à autofunção do operador $\hat{H}$, enquanto $E_{n,\ell}$ representa o respectivo autovalor — interpretado como a energia do estado quântico descrito por $u_n(r)$. A determinação dessas duas grandezas — $u_n(r)$ e $E_{n,\ell}$ — constitui o objetivo principal da análise.

Os valores numéricos de $u_n(r)$ e $E_{n,\ell}$ foram determinados utilizando a função NDEigensystem do software Mathematica, projetada para resolver problemas de autovalores e autovetores associados a operadores diferenciais parciais. A estratégia central desse algoritmo consiste em discretizar o problema contínuo, convertendo-o em um sistema algébrico que pode ser resolvido por métodos da álgebra linear.

O Mathematica emprega o método dos elementos finitos para realizar essa discretização. Nesse procedimento, o operador diferencial é aproximado por uma matriz que atua sobre um espaço vetorial finito, resultando em um problema discreto de autovalores e autovetores.

Na implementação, foram impostas condições de contorno do tipo Dirichlet, exigindo que $u_n(r) = 0$ para $r \leq 10^{-3}$ GeV⁻¹, o que assegura tanto a regularidade quanto a normalização das soluções. Essa escolha evita a imposição direta da condição em $r = 0$, onde a parte coulombiana do potencial pode apresentar singularidades. Além disso, do ponto de vista físico, essa condição reflete que a função de onda radial $u_n(r)$ deve ser regular na origem, ou seja, finita e sem divergências, como exige a normalizabilidade da solução.

Os autovalores obtidos por meio dos resultados computacionais correspondem às energias dos estados ligados do sistema $c\bar{c}$ na presença do potencial adotado. A partir desses valores, é possível estimar a massa do charmônio por meio da seguinte relação

$$M = 2m_c + E_{n,\ell}, \quad (4.4)$$

onde m_c representa a massa do quark charm e $E_{n,\ell}$ é o autovalor associado ao estado ligado considerado. Essa fórmula assume que a massa total do méson resulta da

contribuição das massas dos quarks constituintes somada à energia de interação entre eles.

4.2 Espectro de massa e densidades de probabilidade dos charmônios

A Fig. 4.1 apresenta o principal resultado deste estudo: os valores das massas obtidas numericamente por meio da solução da equação de Schrödinger para os estados S e P do charmônio. Na mesma figura, são incluídos, para fins de comparação, os valores experimentais reportados pelo PDG [20] para os estados em que há dados disponíveis.

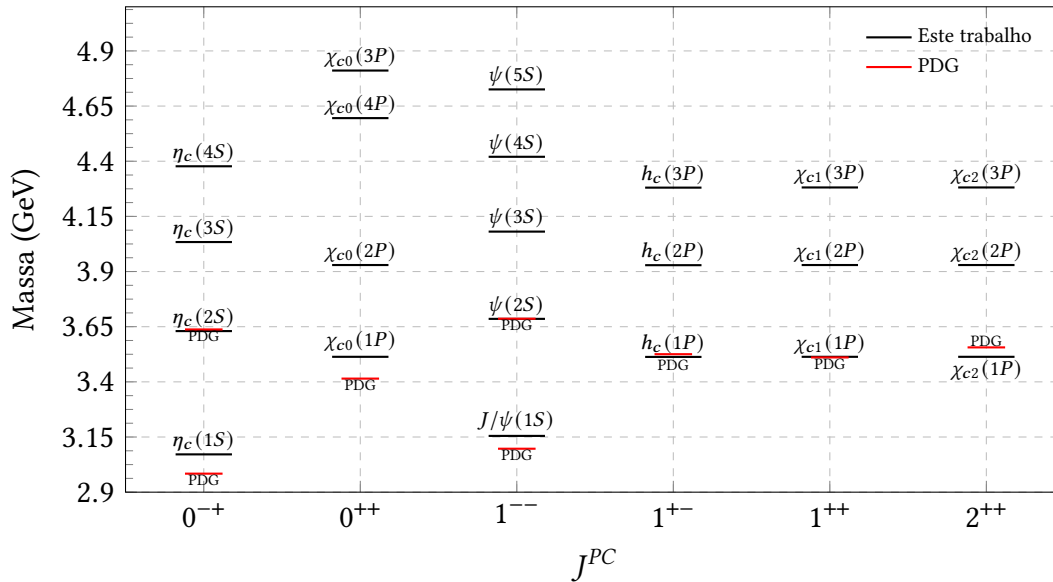


Figura 4.1: Espectro de massas do charmônio em GeV. No eixo horizontal estão indicados os números quânticos J^{PC} dos estados considerados. As previsões teóricas obtidas neste trabalho, com base no potencial de Cornell acrescido de um termo de interação spin-spin, estão representadas por linhas contínuas na cor preta. As massas experimentais, conforme reportadas pelo PDG [20], são indicadas pelas linhas vermelhas.

Com o objetivo de facilitar a comparação, a Tabela 4.2 apresenta os valores numéricos encontrados para o espectro de massa teórico para os estados S e P do charmônio, que foram obtidos neste trabalho, em comparação com os dados

Notação	J^{PC}	Méson	Massas do charmônio em GeV	
			Este trabalho	PDG [20]
1^1S_0	0^{-+}	$\eta_c(1S)$	3.0713	2.9839
2^1S_0	0^{-+}	$\eta_c(2S)$	3.6301	3.6375
3^1S_0	0^{-+}	$\eta_c(3S)$	4.0337	–
4^1S_0	0^{-+}	$\eta_c(4S)$	4.3771	–
1^3S_1	1^{--}	$J/\psi(1S)$	3.1550	3.0969
2^3S_1	1^{--}	$\psi(2S)$	3.6855	3.6861
3^3S_1	1^{--}	$\psi(3S)$	4.0810	–
4^3S_1	1^{--}	$\psi(4S)$	4.4201	–
5^3S_1	1^{--}	$\psi(5S)$	4.7255	–
1^1P_1	1^{+-}	$h_c(1P)$	3.5130	3.5254
2^1P_1	1^{+-}	$h_c(2P)$	3.9288	–
3^1P_1	1^{+-}	$h_c(3P)$	4.2803	–
1^3P_0	0^{++}	$\chi_{c0}(1P)$	3.5135	3.4147
2^3P_0	0^{++}	$\chi_{c0}(2P)$	3.9295	–
3^3P_0	0^{++}	$\chi_{c0}(3P)$	4.811	–
4^3P_0	0^{++}	$\chi_{c0}(4P)$	4.5954	–
1^3P_1	1^{++}	$\chi_{c1}(1P)$	3.5135	3.5107
2^3P_1	1^{++}	$\chi_{c1}(2P)$	3.9295	–
3^3P_1	1^{++}	$\chi_{c1}(3P)$	4.2811	–
1^3P_2	2^{++}	$\chi_{c2}(1P)$	3.5135	3.5562
2^3P_2	2^{++}	$\chi_{c2}(2P)$	3.9295	–
3^3P_2	2^{++}	$\chi_{c2}(3P)$	4.2811	–

Tabela 4.2: Espectro de massas (em GeV) para os estados S e P do charmônio, obtido através da solução da equação de Schrödinger com o potencial de Cornell acrescido de um termo de interação spin-spin (quarta coluna). A primeira coluna traz a notação espectroscópica $n^{2S+1}L_J$, a segunda, os números quânticos J^{PC} e a terceira, os nomes dos mésons correspondentes. Para fins de comparação, a quinta coluna exibe os valores experimentais para oito estados disponíveis no PDG [20].

experimentais disponíveis [20]. Também são mostrados nas outras colunas as notações $n^{2S+1}L_J$ (primeira), J^{PC} (segunda) e os nomes dos mésons correspondentes (terceira).

Comparando os valores teóricos, m_{teo} , com os dados experimentais, m_{exp} , disponíveis para os oito estados do charmônio reportados pelo PDG, observa-se que o maior erro relativo, ε_{rel} , - definido como

$$\varepsilon_{\text{rel}} = \frac{|m_{\text{exp}} - m_{\text{teo}}|}{m_{\text{exp}}}, \quad (4.5)$$

ocorre no estado 0^{++} , que é um méson escalar (spin nulo), denominado $\chi_{c0}(1P)$, sendo da ordem de $\varepsilon_{\text{rel}} = 2,893 \times 10^{-2}$. Dessa forma, pode-se concluir que os resultados obtidos neste trabalho mostram-se bastante próximos dos valores experimentais reportados pelo PDG [20].

Por fim, na Fig 4.2 estão dispostas as funções de onda radiais, $u_n(r)$ (painéis superiores) e as densidades de probabilidade, $|u_n(r)|^2$, (painéis inferiores) associadas aos estados 0^{-+} (partícula η_c) (esquerda) e 1^{+-} (partícula h_c) (direita) para valores de $n = 1, 2, 3, 4$.

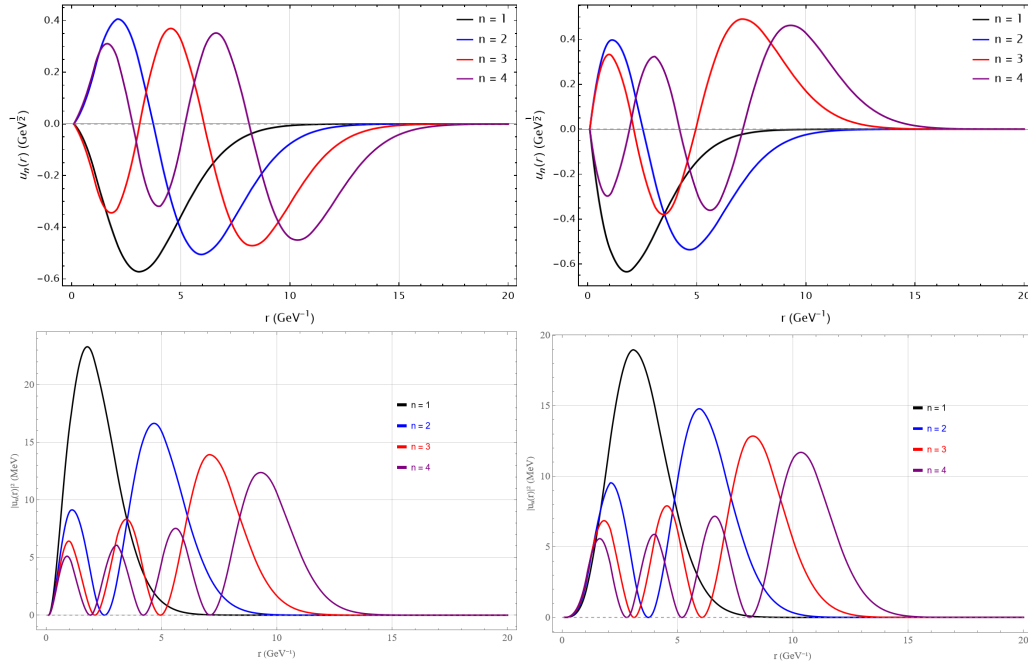


Figura 4.2: Funções de onda $u_n(r)$ (painéis superiores) e densidades de probabilidade $|u_n(r)|^2$ (painéis inferiores) associadas aos estados 0^{-+} (η_c) (esquerda) e 1^{+-} (h_c), (direita) para valores de $n = 1, 2, 3, 4$.

É observável que, para valores de $r \approx 15 \text{ GeV}^{-1}$, a densidade de probabilidade $|u_n(r)|^2$ torna-se praticamente nula. Isso indica que é altamente improvável que o

sistema de charmônio possua um raio superior a 3,5 fm, considerando a conversão $1 \text{ GeV}^{-1} \approx 0,197 \text{ fm}$. Esse comportamento reflete a natureza compacta do sistema $c\bar{c}$, cuja distribuição espacial é bem confinada [18].

Uma medida quantitativa dessa extensão é fornecida pelo raio médio, dado por

$$\langle r \rangle = \int_0^\infty r |u_n(r)|^2 dr. \quad (4.6)$$

No caso do méson J/ψ , o valor encontrado para o $\langle r \rangle = 0,456 \text{ fm}$ resultando em um valor que é abaixo de 1 fm, que é o tamanho típico de sistemas hadrônicos compostos por quarks pesados.

Com o objetivo de estabelecer a base conceitual necessária para o estudo da formação de estados ligados do sistema $c\bar{c}$, este trabalho iniciou com uma revisão preliminar de tópicos fundamentais em Mecânica Quântica, com ênfase nas aplicações da equação de Schrödinger. A abordagem começou pela análise de um sistema unidimensional, modelado pelo poço de potencial infinito, cuja solução analítica foi obtida. Nessa configuração, observou-se que o número quântico principal n surge naturalmente da imposição das condições de contorno nas extremidades do poço, onde a partícula encontra-se confinada. Como consequência, os níveis de energia e as funções de onda assumem formas quantizadas, sendo expressos por múltiplos de constantes que dependem do valor inteiro de n .

Na sequência, o problema foi generalizado para o contexto bidimensional. Essa extensão evidenciou o surgimento de dois números quânticos, n_x e n_y , demonstrando que a dimensionalidade do sistema determina o número de parâmetros quânticos necessários para descrever seus estados. Além da quantização da energia, esse modelo introduziu o conceito de degenerescência: diferentes combinações de n_x e n_y podem resultar no mesmo valor energético, indicando que distintos estados quânticos podem compartilhar o mesmo nível de energia. Um resumo das soluções para os casos unidimensional e bidimensional encontra-se no Apêndice A.

Posteriormente, foi analisado o oscilador harmônico quântico unidimensional, conforme resumido no Apêndice B. Para esta situação, a equação de Schrödinger foi formulada para uma partícula de massa m sujeita a um potencial harmônico do tipo $\frac{1}{2}m\omega^2x^2$, onde ω é a frequência angular do sistema. Por meio de uma mudança de variável adequada, a equação diferencial resultante pôde ser resolvida em termos dos polinômios de Hermite, que determinam as funções de onda normalizáveis do sistema.

Após isso, com o intuito de estudar a formação de um estado ligado com solução analítica, foi investigado o átomo de hidrogênio em três dimensões. Este sistema, composto por um próton e um elétron ligados pela interação eletromagnética, foi modelado assumindo o próton fixo na origem, que é possível pois sua massa é significativamente maior que a do elétron. A equação de Schrödinger tridimensional foi expressa em coordenadas esféricas, e o método de separação de variáveis permitiu convertê-la em um sistema de três equações diferenciais ordinárias para as coordenadas r , θ e ϕ . A equação radial levou aos polinômios de Laguerre, enquanto

as equações angulares geraram os harmônicos esféricos $Y_{\ell,m}(\theta, \phi)$, que descrevem a dependência angular do sistema. As propriedades relevantes desses harmônicos estão sumarizadas no Apêndice C.

De forma análoga ao átomo de hidrogênio, foi estudado o positrônio, um sistema ligado formado por um elétron (e^-) e um pósitron (e^+), unidos pela interação eletromagnética. A massa total do positrônio é aproximadamente a soma das massas dos dois constituintes ($m_e = 0,511$ MeV), acrescida da energia de ligação. Esta última é da ordem de $E_{\text{lig}} = \frac{1}{2} \times (-13,6 \text{ eV}) = -6,8 \text{ eV}$, valor inferior ao do hidrogênio pois sua massa reduzida é a metade da do átomo de hidrogênio. Assim, a massa total do positrônio é aproximadamente 1,0219 MeV [1].

Com essa base, o estudo voltou-se à investigação da formação do estado ligado $c\bar{c}$. Para isso, partiu-se da equação radial do átomo de hidrogênio, substituindo-se o potencial de Coulomb pelo potencial de Cornell, acrescido de um termo de interação spin-spin, conforme descrito no Capítulo 3. Essa modificação inviabiliza soluções analíticas, exigindo métodos numéricos para a determinação dos autovalores de energia E_{nl} e das funções de onda radiais $u_n(r)$.

A resolução numérica foi realizada com o auxílio do software Mathematica, por meio da função *NDEigensystem*, que implementa o Método dos Elementos Finitos. Os detalhes da metodologia e os resultados obtidos — incluindo o espectro de massa dos estados ligados do charmônio — encontram-se no Capítulo 4.

Ao se comparar as massas calculadas com os oito valores experimentais disponíveis no Particle Data Group (PDG), observou-se que o erro relativo máximo é $\varepsilon_{\text{rel}} \leq 2,893 \times 10^{-2}$. Esse resultado sugere que tanto o tratamento não relativístico baseado na equação de Schrödinger quanto a escolha do potencial de Cornell são apropriados para descrever a estrutura dos estados de charmônio.

É importante ressaltar que, nesta análise, não foram considerados outros efeitos de estrutura fina e hiperfina no potencial, tais como o acoplamento spin-órbita (LS) e o operador tensorial, conforme discutido em [19]. A inclusão desses termos permitiria um detalhamento adicional da estrutura fina do espectro, possibilitando uma descrição mais precisa das diferenças entre estados com mesmo número quântico principal, mas diferentes combinações de spin e momento angular. A consideração desses efeitos representa uma continuação natural e relevante para estudos futuros.

Embora a análise tenha se concentrado na formação dos estados $c\bar{c}$, o mesmo formalismo pode ser estendido para sistemas ligados formados por outros quarks pesados, como o bottomônio ($b\bar{b}$). Nesse caso, seria necessário ajustar os parâmetros livres do potencial para refletir adequadamente a dinâmica associada à maior massa do quark bottom. Além disso, como os efeitos relativísticos nesse sistema são ainda menos significativos do que no charmônio, o tratamento não relativístico torna-se ainda mais justificado.

Por fim, a Fig. 5.1 apresenta um gráfico comparativo das massas totais e das energias de ligação do positrônio, do hidrogênio, do charmônio (J/ψ) e do bottomônio (Υ). O gráfico evidencia, de forma clara, a diferença de escalas entre as interações eletromagnéticas e a interação forte, tanto em termos de massa quanto de energia de ligação. Enquanto positrônio e hidrogênio possuem energias de ligação da ordem de eV — refletindo-se em massas totais significativamente menores — os estados ligados de quarks pesados apresentam energias de ligação da ordem de centenas de MeV, demonstrando a intensidade da força forte (QCD) atuante nesses sistemas.

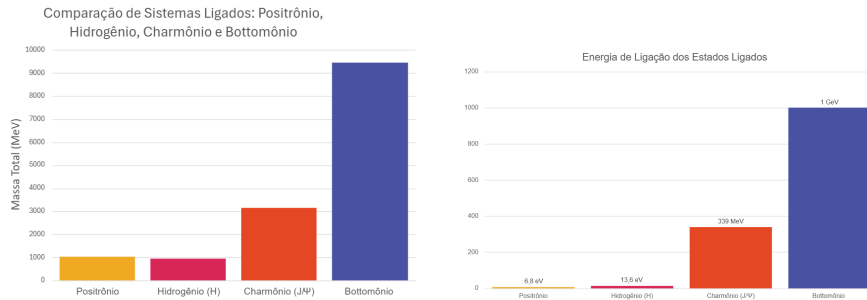


Figura 5.1: Comparação das massas totais (painel da esquerda) e energias de ligação (painel da direita) entre os sistemas ligados: positrônio, hidrogênio, charmônio (J/ψ) e bottomônio (Υ), destacando a diferença de escalas entre as interações eletromagnética e forte.

Em síntese, este trabalho proporcionou uma trajetória gradual e fundamentada, desde sistemas quânticos com soluções analíticas até a aplicação de métodos numéricos no estudo de hádrons pesados. A análise da formação do estado ligado $c\bar{c}$ demonstrou que a equação de Schrödinger, mesmo em sua formulação não relativística, combinada com o potencial de Cornell, fornece uma descrição consistente do espectro do charmônio. Os resultados reforçam a relevância dos modelos potenciais no contexto da QCD não perturbativa, destacando sua utilidade como ferramenta acessível e eficaz na compreensão qualitativa e quantitativa da estrutura dos hádrons. Extensões naturais deste estudo incluem a incorporação de efeitos finos e hiperfinos e a aplicação do mesmo formalismo a outros sistemas ligados, consolidando o papel dos métodos numéricos no avanço da física de partículas e de sistemas fortemente interagentes.

A

Poço de potencial infinito em uma e duas dimensões

O poço de potencial infinito é um modelo teórico em que uma partícula se move livremente — isto é, sem influência de energia potencial — dentro de uma região limitada, geralmente definida por $0 < x < L$ no caso unidimensional. Fora dessa região, a partícula é submetida a um potencial infinitamente alto, o que a impede de existir fora dos limites do poço [13].

Para que o termo $U(x)\psi(x)$ presente na equação de Schrödinger [veja Eq. (2.8)] não se torne infinito, o que impediria qualquer possibilidade de encontrar uma solução fisicamente aceitável, deve-se impor que $x \leq 0 \vee x \geq L \Rightarrow \psi(x) = 0$. Para preservar a continuidade da função de onda, deve-se assumir que seus valores externos e internos ao poço coincidam nas fronteiras, implicando as condições de contorno $x = 0 \vee x = L \Rightarrow \psi(x) = 0$.

Em uma dimensão quando $U(x) = 0$ a equação de Schrödinger, Eq. (2.8), pode ser facilmente resolvida, e sua solução é dada por

$$\psi(x) = A \sin kx + B \cos kx, \quad k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar}}, \quad (\text{A.1})$$

em que A e B são constantes de normalização.

Para satisfazer a condição de contorno, $\psi(0) = 0$, é necessário impor que $B = 0$. Já para $\psi(L) = 0$ é necessário que $kL = n\pi$, $n = 1, 2, 3, \dots$

Assim, a função de onda após o processo de normalização, que define o valor de A , é expressa da seguinte forma,

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right), \quad (\text{A.2})$$

onde cada estado quantizado n adquire um valor de energia dado por

$$E = \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2mL^2}. \quad (\text{A.3})$$

As funções de onda, $\psi_n(x)$ e suas respectivas densidades de probabilidades, $|\psi(x)|^2$ para $n = 1, 2, 3, 4$, para $L = 1$ u.a. são mostradas na Fig. A.1.

De forma análoga ao caso unidimensional, no poço de potencial infinito bidi-

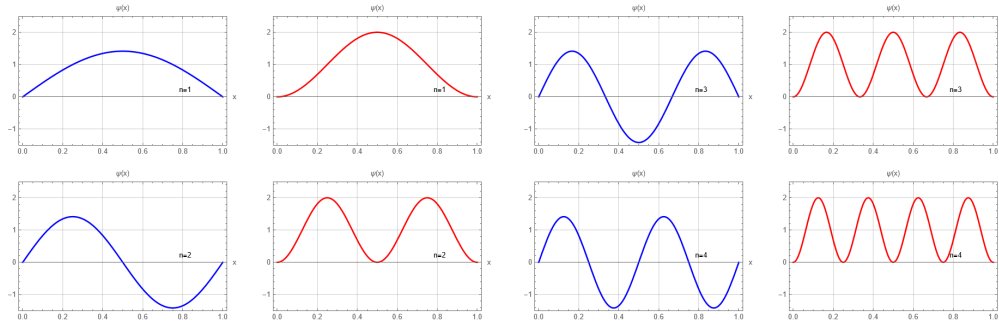


Figura A.1: As funções de onda, $\psi_n(x)$ (em azul) e as respectivas densidades de probabilidade, $|\psi_n(x)|^2$, (em vermelho) para o poço de potencial infinito unidimensional, para os estados com $n = 1, 2, 3$ e 4 .

mensional é necessário impor condições de contorno tanto na direção x quanto na direção y , restringindo a partícula à região $0 \leq x \leq L$ e $0 \leq y \leq L$. Considerando soluções separáveis da forma $\psi(x, y) = X(x)Y(y)$, a equação de Schrödinger pode ser resolvida em cada direção independentemente, resultando em uma função de onda normalizada para o sistema bidimensional [13].

$$\psi_{n_x, n_y}(x, y) = \frac{2}{L} \sin\left(\frac{n_x \pi x}{L}\right) \sin\left(\frac{n_y \pi y}{L}\right), \quad (\text{A.4})$$

onde a expressão da energia quantizada é dada por

$$E_{n_x, n_y} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} (n_x^2 + n_y^2). \quad (\text{A.5})$$

Observe, por exemplo, que os estados onde $n_x = 1; n_y = 2$ e $n_x = 2; n_y = 1$ possuem energias degeneradas.

As densidades de probabilidades, $|\psi_{n_x, n_y}(x, y)|^2$ para as seguintes combinações de estados $n_x = 1, n_y = 1$; $n_x = 2, n_y = 1$; $n_x = 1, n_y = 2$; $n_x = 2, n_y = 2$, são mostradas na Fig. A.2.

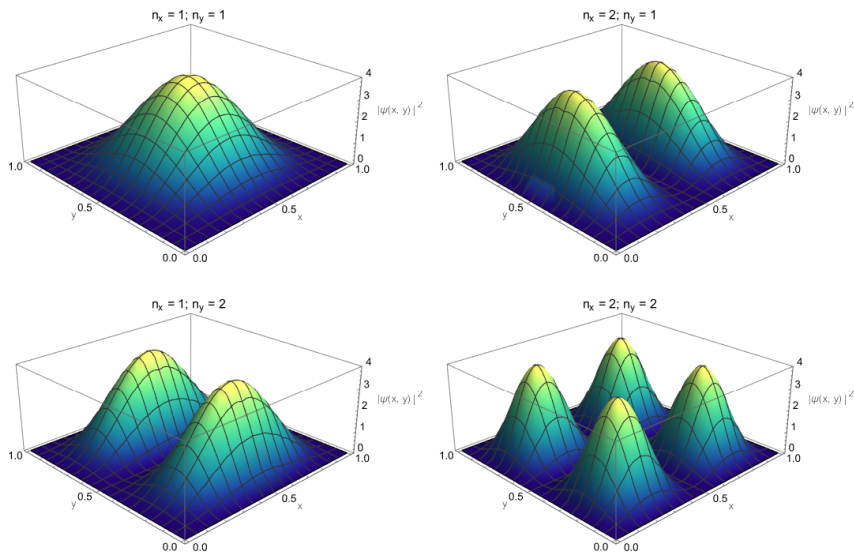


Figura A.2: Densidades de probabilidade $|\psi_{n_x, n_y}(x, y)|^2$ para o poço de potencial infinito bidimensional para os estados: $n_x = 1, n_y = 1$; $n_x = 2, n_y = 1$; $n_x = 1, n_y = 2$; $n_x = 2, n_y = 2$.

Oscilador harmônico unidimensional

B

Neste Apêndice apresenta-se um resumo dos principais conceitos envolvidos na solução do oscilador harmônico em uma dimensão.

O oscilador harmônico quântico constitui uma primeira aproximação para o estudo do movimento vibracional de moléculas diatômicas. Nesse modelo, considera-se que o sistema oscila em torno de um ponto de equilíbrio, e que, para pequenas oscilações, o potencial é aproximadamente quadrático — e, portanto, harmônico.

Como já mencionado no Capítulo 2, o potencial do oscilador harmônico, $(1/2)m\omega x^2$ torna a resolução da equação de Schrödinger um pouco complexa, pois envolve o uso dos polinômios de Hermite.

Após resolver a Equação de Schrödinger, é possível mostrar que a função de onda normalizada para o oscilador assume a forma [21, 22]

$$\psi_n(x) = \left(\frac{m\omega}{\hbar\pi}\right)^{1/4} \frac{1}{2^{n/2}\sqrt{n!}} e^{-m\omega x^2/2\hbar} H_n(\xi), \quad n = 0, 1, 2, 3 \dots \quad (\text{B.1})$$

onde $\xi = \sqrt{(m\omega/\hbar)}x$ e $H_n(\xi)$ são os polinômios de Hermite.

Em particular, o estado fundamental, $n = 0$, tem sua função de onda dada por [13]

$$\psi_0(x) = \left(\frac{m\omega}{\hbar\pi}\right)^{1/4} e^{-(\sqrt{km}/2\hbar)x^2}.$$

Cada estado quantizado n tem um valor de energia que é dado por

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega, \quad n = 0, 1, 2, 3 \dots \quad (\text{B.2})$$

Interessante notar que a menor energia (energia do estado fundamental) para o oscilador não é zero, mas sim $\hbar\omega/2$. Considerando, para o estado fundamental, a variação da posição como $\Delta x = \sqrt{\hbar/2m\omega}$ e a variação do momento como $\Delta p = \sqrt{\hbar m\omega/2}$, quando fazemos o produto $\Delta x \Delta p$, obtemos [22]

$$\Delta x \Delta p = \frac{\hbar}{2}, \quad (\text{B.3})$$

que é o valor mínimo permitido pelo princípio da incerteza de Heisenberg.

As funções de onda $\psi_n(x)$ e as respectivas densidades de probabilidade $|\psi_n(x)|^2$ para os estados com n variando de 0 – 5 estão mostradas na Fig. B.1.

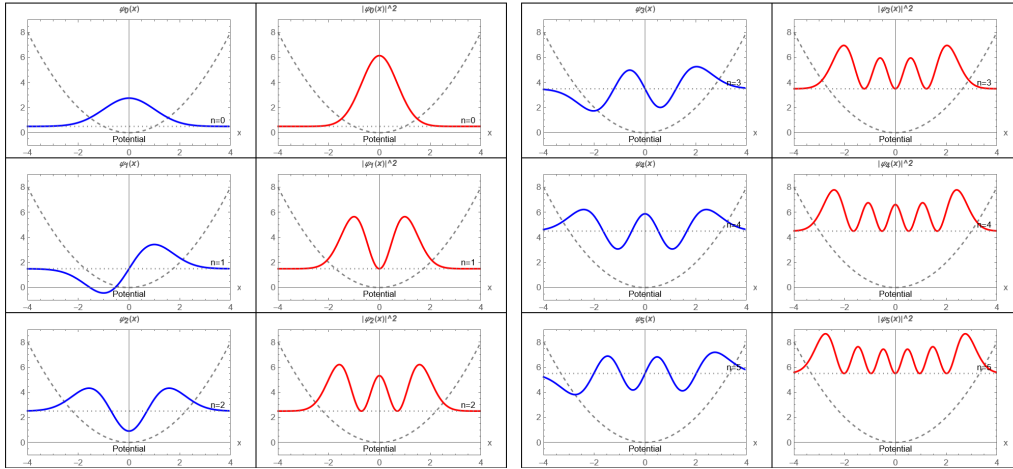


Figura B.1: Funções de onda $\psi_n(x)$ (em azul) e densidades de probabilidade $|\psi_n(x)|^2$ (em vermelho) para o oscilador com n variando de 0 – 5.

Os harmônicos esféricos determinam a estrutura angular da função de onda do átomo de hidrogênio, ou seja, definem a forma e a orientação espacial dos orbitais, como a forma esférica do orbital s e a lobular do orbital p . Já a parte radial se restringe a determinar o espectro de energias do átomo de hidrogênio.

Os harmônicos esféricos surgem como resultado da implementação da separação de variáveis [veja Eq.(2.16)] na equação de Schrödinger tridimensional em coordenadas esféricas expressa pela Eq. (2.8). Eles são funções de onda angulares normalizadas e definidos por [15]

$$Y_{\ell,m}(\theta, \phi) = \epsilon \sqrt{\frac{(2\ell+1)(\ell-|m|)!}{4\pi(\ell+|m|)!}} e^{im\phi} P_{\ell,m}(\cos \theta), \quad (\text{C.1})$$

em que $\epsilon = (-1)^m$ para $m \geq 0$ e $\epsilon = 1$ para $m \leq 0$, e $P_{\ell,m}$ são os polinômios associados de Legendre.

A Fig. C.1 mostra algumas densidades de probabilidade angulares $|Y_{\ell,m}(\theta, \phi)|^2$ derivadas da resolução das Eqs. (2.11) e (2.12) para certos valores de ℓ e m .

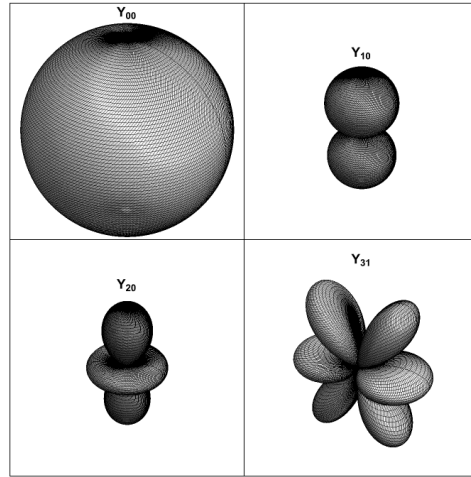


Figura C.1: Densidades de probabilidade angulares $|Y_{\ell,m}(\theta, \phi)|^2$ derivadas da resolução das Eqs. (2.11) e (2.12) para alguns valores de ℓ e m . Os harmônicos $Y_{0,0}$, $Y_{1,0}$, $Y_{2,0}$ e $Y_{3,1}$ determinam a forma dos orbitais S , P , D e F , respectivamente.

Bibliografia

- [1] D. J. Griffiths e D. F. Schroeter. **Introduction to elementary particles**. 2008. ISBN: 978-3-527-40601-2 (ver pp. 1–4, 23, 25, 35).
- [2] Brian Robert Martin e Graham Shaw. **Particle physics**. 2008. ISBN: 978-0-470-03294-7 (ver pp. 1, 3, 4, 16, 17, 22, 24–26).
- [3] Mark Thomson. **Modern particle physics**. New York: Cambridge University Press, out. de 2013. ISBN: 978-1-107-03426-6, 978-1-139-52536-7. DOI: 10.1017/CBO9781139525367 (ver pp. 1, 3, 22, 24, 26).
- [4] J. Cham e D. Whiteson. **We Have No Idea: A Guide to the Unknown Universe**. John Murray Press, 2017. ISBN: 9781473660182. URL: <https://books.google.com.br/books?id=KL72DQAAQBAJ> (ver pp. 1, 3).
- [5] J. J. Aubert et al. **Experimental Observation of a Heavy Particle** *J. Phys. Rev. Lett.* 33 (1974), 1404–1406 (ver p. 4).
- [6] J. E. Augustin et al. **Discovery of a Narrow Resonance in e^+e^- Annihilation**. *Phys. Rev. Lett.* 33 (1974), 1406–1408 (ver p. 4).
- [7] David J. Gross e Frank Wilczek. **Ultraviolet Behavior of Nonabelian Gauge Theories**. *Phys. Rev. Lett.* 30 (1973). Ed. por J. C. Taylor, 1343–1346. DOI: 10.1103/PhysRevLett.30.1343 (ver pp. 4, 20).
- [8] H. David Politzer. **Reliable Perturbative Results for Strong Interactions?** *Phys. Rev. Lett.* 30 (1973). Ed. por J. C. Taylor, 1346–1349. DOI: 10.1103/PhysRevLett.30.1346 (ver p. 4).
- [9] E. Eichten, K. Gottfried, T. Kinoshita, John B. Kogut, K. D. Lane e Tung-Mow Yan. **The Spectrum of Charmonium**. *Phys. Rev. Lett.* 34 (1975). [Erratum: *Phys. Rev. Lett.* 36, 1276 (1976)], 369–372. DOI: 10.1103/PhysRevLett.34.369 (ver pp. 4, 5, 21, 22).
- [10] E. Eichten, K. Gottfried, T. Kinoshita, K. D. Lane e Tung-Mow Yan. **Charmonium: The Model**. *Phys. Rev. D* 17 (1978). [Erratum: *Phys. Rev. D* 21, 313 (1980)], 3090. DOI: 10.1103/PhysRevD.17.3090 (ver pp. 4, 5, 21, 22).
- [11] C. Quigg e Jonathan L. Rosner. **Quantum Mechanics with Applications to Quarkonium**. *Phys. Rept.* 56 (1979), 167–235. DOI: 10.1016/0370-1573(79)90095-4 (ver p. 4).

- [12] Estia Eichten, Stephen Godfrey, Hanna Mahlke e Jonathan L. Rosner. **Quarkonia and their transitions**. *Rev. Mod. Phys.* 80 (2008), 1161–1193. DOI: [10.1103/RevModPhys.80.1161](https://doi.org/10.1103/RevModPhys.80.1161). arXiv: [hep-ph/0701208](https://arxiv.org/abs/hep-ph/0701208) (ver p. 4).
- [13] K.S. Krane. **Modern Physics, 3rd Edition**. Wiley, 2012. ISBN: 9781118210093. URL: <https://books.google.com.br/books?id=3tobAAAAQBAJ> (ver pp. 6, 8, 9, 12, 13, 37, 38, 40).
- [14] Rodrigo Barbosa Donangelo Raul José; Capaz. **Introdução à Mecânica Quântica**. Rio de Janeiro: Consórcio CEDERJ Fundação CECIERJ, jul. de 2010 (ver pp. 6, 7).
- [15] David Griffiths. **Introduction to Quantum Mechanics**. 3rd ed. Cambridge University Press, 2018. ISBN: 978-3-527-40601-2 (ver pp. 7–9, 42).
- [16] P.A. Tipler e R. Llewellyn. **Modern Physics**. W. H. Freeman, 2012. ISBN: 9781429250788. URL: <https://books.google.com.br/books?id=221tzWEACAAJ> (ver pp. 8, 9).
- [17] A R Dzierba. **The search for QCD exotica**. *Bulletin of the American Physical Society* 40:10 (out. de 1995). URL: <https://www.osti.gov/biblio/255416> (ver pp. 19, 20).
- [18] I. S. Alam e S. B. Maywenson. **Revisiting the charmonium spectra within the non-relativistic framework using the Matrix Numerov method**. *J. Phys. Conf. Ser.* 2498:1 (2023), 012013. DOI: [10.1088/1742-6596/2498/1/012013](https://doi.org/10.1088/1742-6596/2498/1/012013) (ver pp. 23, 28, 29, 33).
- [19] Tarek Abdelwahab Nahool, Yasser Mostafa, Muhammad Anwar e Gamal A. Yahya. **Charmonium Properties**. *East Eur. J. Phys.* 2020:3 (2020), 31–38. DOI: [10.26565/2312-4334-2020-3-04](https://doi.org/10.26565/2312-4334-2020-3-04) (ver pp. 26, 35).
- [20] R. L. Workman e others (Particle Data Group). **Review of Charmonium**. *Prog. Theor. Exp. Phys.* 2024:8 (2024), 083C01. DOI: [10.1093/ptep/ptae070](https://doi.org/10.1093/ptep/ptae070). URL: <https://pdg.lbl.gov/2025/reviews/rpp2024-rev-charmonium.pdf> (ver pp. 28, 30–32).
- [21] George B. Arfken e Hans J. Weber. **Física Matemática: Métodos Matemáticos para Engenharia e Física**. 7ª ed. Tradução da edição original em inglês: Mathematical Methods for Physicists. Elsevier, 2007. ISBN: 978-85-352-2050-6 (ver p. 40).
- [22] L. D. Landau e E. M. Lifshitz. **Quantum Mechanics: Non-relativistic Theory**. 2nd, revised and enlarged. Vol. 3. Course of Theoretical Physics. First published in English 1958; Institute of Physical Problems USSR, Academy of Sciences. Oxford: Pergamon Press, 1965 (ver p. 40).



TRABALHOS DE CONCLUSÃO DE CURSO

TURMA DNHÁDRONS

**ANÁLISE DA INCIDÊNCIA DE IMPOSTOS EM
MERCADOS COM CONCORRÊNCIA PERFEITA E
MONOPÓLIO**

José Pedro do Nascimento Cid
Prof. Dr. Samuel de Abreu Pessoa
Fundação Getúlio Vargas

2025

Escola de Talentos do Instituto Príncipeia

José Pedro do Nascimento Cid

**Análise da Incidência de Impostos em Mercados com
Concorrência Perfeita e Monopólio**

Orientador: Prof. Dr. Samuel de Abreu Pessoa

Fortaleza - CE

Julho de 2025

Agradecimentos

Agradeço profundamente ao Prof. Dr. Samuel de Abreu Pessoa pela orientação dedicada e constante disponibilidade ao longo deste Trabalho de Conclusão de Curso, durante mais de um ano.

Ao Prof. Dr. Marcelo Guzzo, por organizar e coordenar a Escola de Talentos, proporcionando esta oportunidade de iniciação acadêmica. Agradeço também pelo acompanhamento atento do meu desenvolvimento ao longo dos anos em que estive no projeto.

Aos Professores Dr. Ricardo Matheus, Leonardo Lima e Rickson Mesquita, sou grato pelo apoio e pelas aulas semanais durante o meu primeiro ano na Escola de Talentos.

Ao Wellington, agradeço por organizar os encontros da Escola de Talentos, que nos proporcionaram experiências enriquecedoras em centros de pesquisa, museus e outras instituições. Além disso, agradeço pela amizade e parceria.

E, por fim, agradeço ao Stark Bank pelo generoso patrocínio, que tornou possíveis os encontros e as bolsas oferecidas aos estudantes da Escola de Talentos.

Resumo

Este trabalho tem como objetivo analisar os efeitos teóricos da tributação em mercados sob concorrência perfeita e monopólio, discutindo as principais formulações econômicas relacionadas ao tema. Não será abordada a origem ou a formação dessas estruturas de mercado, mas sim suas consequências e implicações teóricas diante da incidência de impostos.

Inicialmente, será apresentada a concorrência perfeita, com destaque para conceitos fundamentais como os excedentes do consumidor e do produtor, elasticidades da oferta e da demanda, o equilíbrio de mercado, a fórmula do repasse do imposto, a perda de bem-estar (peso morto) associada à tributação, entre outros pontos relevantes.

Na segunda parte, o foco será o monopólio. Serão discutidos sua definição, a condição de maximização de lucro do monopolista, as noções de receita e custo marginal, a perda de bem-estar causada pela restrição da quantidade ofertada, os efeitos da tributação e a taxa de repasse do imposto nesse contexto.

Sumário

1. Introdução	4
2. Oferta e Demanda	4
3. Concorrência Perfeita	5
3.1 Excedente do Consumidor e Produtor	5
3.2 Peso Morto do Imposto	7
3.3 Elasticidade da Oferta e da Demanda e Taxa de Repasse	7
3.4 Incidência Neutra e Poder de Barganha	8
3.5 Taxa Média de Repasse e Incidência	8
4. Monopólio	9
4.1 Excedente do Consumidor e Produtor sob Monopólio	10
4.2 Entrada Exógena e Peso Morto do Monopólio	11
4.3 Taxa de Repasse	13
5. Conclusão	14
Referências	15

1 Introdução

A incidência de impostos em mercados é um tema de grande relevância na economia, pois afeta diretamente o bem-estar dos consumidores, os incentivos das empresas e a eficiência do mercado. A forma como a carga tributária é distribuída entre compradores e vendedores influencia não apenas os preços finais dos bens e serviços, mas também as decisões de produção, consumo e investimento.

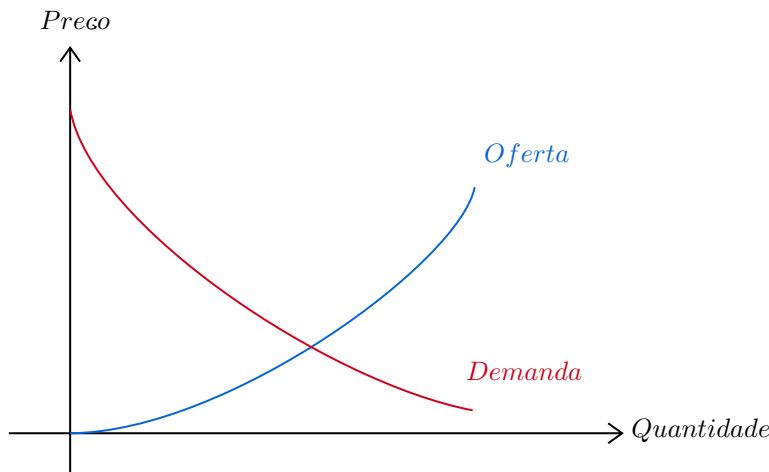
Nesse contexto, surgem perguntas fundamentais: se um imposto é introduzido em um mercado, o que acontece com o preço do bem? Quem, de fato, está arcando com o imposto? os consumidores ou os produtores? E, caso uma das partes esteja suportando uma parcela maior ou menor da carga tributária, o que explica essa assimetria na incidência?

Para entender melhor o impacto da tributação, é fundamental analisar primeiro a incidência de impostos em mercados de concorrência perfeita. Nesses mercados, a interação entre oferta e demanda determina de forma clara a distribuição da carga tributária entre consumidores e produtores.

Em seguida, será abordada a incidência de impostos em mercados com concorrência imperfeita, onde as empresas possuem poder de mercado e podem ajustar estrategicamente os preços em resposta à tributação. Monopólios e outras formas de concorrência imperfeita possuem mecanismos distintos de repasse e absorção do imposto, tornando sua análise mais complexa e com implicações significativas para políticas econômicas.

2 Oferta e Demanda

Vamos iniciar falando um pouco sobre oferta e demanda, especialmente para aqueles que ainda não estão familiarizados com o assunto. Esses dois conceitos são fundamentais para entender como funcionam os mercados competitivos, pois descrevem o comportamento de compradores e vendedores.



A **demanda de mercado** é a soma das demandas individuais dos consumidores. Segundo a hipótese de monotonicidade das preferências, o consumidor prefere mais a menos, desde que tudo o mais se mantenha constante. Isso implica que, quando o preço de um bem cai, a quantidade demandada tende a aumentar, tanto pelo maior poder de compra quanto pelo chamado efeito substituição. Esse padrão fundamenta a **lei da demanda**, que estabelece uma relação inversa entre o preço de um bem e a quantidade demandada, representada graficamente por uma curva de demanda com inclinação negativa.

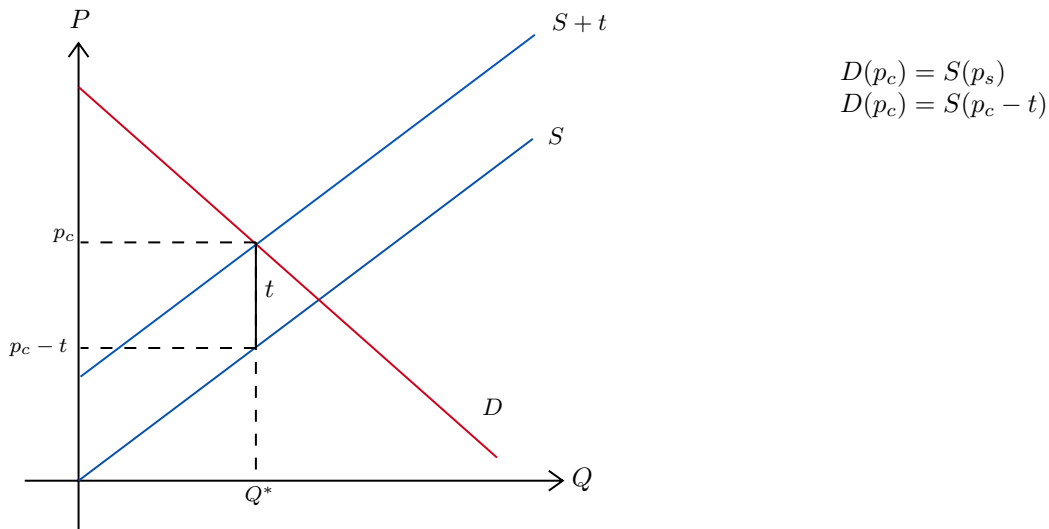
A **oferta de mercado**, por sua vez, é a soma das quantidades que os produtores estão dispostos a vender. Conforme o preço de mercado aumenta, o incentivo para ofertar o bem também cresce, levando os produtores a aumentarem a quantidade ofertada. O oposto ocorre quando os preços caem. Esse comportamento dá origem à **lei da oferta**, que afirma que, mantidas constantes todas as outras variáveis, um aumento no preço leva a um aumento na quantidade ofertada, enquanto uma queda no preço provoca uma redução na oferta. A curva de oferta, portanto, possui inclinação positiva.

3 Competição Perfeita

Os mercados perfeitamente competitivos são os mais simples de analisar do ponto de vista econômico. Em um mercado competitivo, há um grande número de compradores e vendedores, de modo que nenhum agente individual tem influência significativa sobre o preço de mercado. Cada firma possui controle muito limitado sobre o preço, pois existem diversas outras empresas oferecendo produtos similares ou idênticos.

Como resultado, uma firma não tem incentivos para vender abaixo do preço vigente, já que isso reduziria seus lucros desnecessariamente. Tampouco consegue cobrar um preço mais alto, pois os consumidores simplesmente buscarão alternativas mais baratas oferecidas por concorrentes. Da mesma forma, nenhum comprador individual tem poder suficiente para influenciar o preço do bem, pois sua demanda representa apenas uma fração muito pequena da quantidade total transacionada no mercado.

Assumimos que a demanda e a oferta são suaves e que o excesso de oferta reduz os preços, garantindo um equilíbrio único. Além disso, seguindo a literatura predominante, consideramos que os bens fora da indústria analisada são fornecidos de forma perfeitamente competitiva, permitindo ignorar o impacto do bem-estar dos produtores devido à substituição do consumidor.



Onde $p_s = p_c - t$. Apesar dessa equivalência, é convencional considerar que, se o imposto for baixo, os produtores podem absorver diretamente o custo adicional sem alterar significativamente o preço final. No entanto, em muitos casos, o imposto ou o aumento de custo é indiretamente "repassado" ou "transferido" aos consumidores.

Dessa forma, utilizamos $p_c = P$ para representar o preço pago pelos consumidores e $P - t$ para o preço recebido pelos fornecedores. Além disso, definimos a **taxa de repasse** como

$$\rho = \frac{dP}{dt}$$

que expressa a variação dos preços pagos pelos consumidores à medida que o imposto aumenta.

3.1 O Excedente do Consumidor e do Produtor

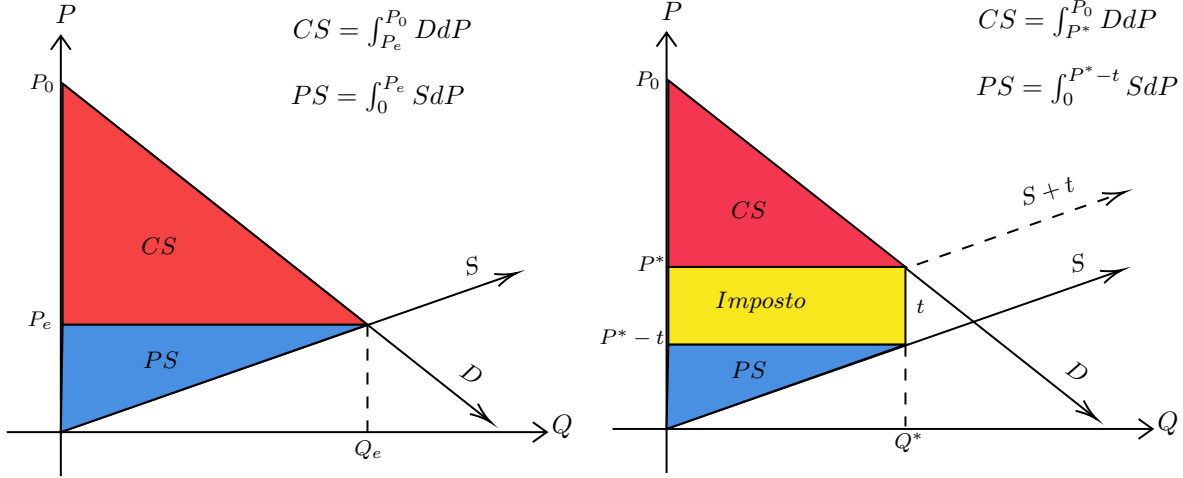
O excedente do consumidor é a diferença entre o valor máximo que os compradores estariam dispostos a pagar por um bem ou serviço e o valor que eles realmente pagam. Representa o ganho líquido que os consumidores obtêm por participar do mercado, ou seja, o "benefício extra" percebido pelos próprios compradores. Graficamente, é a área entre a curva de demanda e o preço de mercado, acima do preço de equilíbrio.

Já o excedente do produtor corresponde à diferença entre o preço que o vendedor efetivamente recebe pela venda de um bem ou serviço e o menor valor pelo qual ele estaria disposto a vendê-lo, que geralmente reflete o seu custo de produção. Esse excedente representa o benefício líquido para o produtor por participar do mercado, e graficamente fica abaixo do preço de equilíbrio e acima da curva de oferta.

Tanto o excedente do consumidor quanto o do produtor representam os benefícios econômicos obtidos, respectivamente, por consumidores e produtores em uma transação de mercado. Juntos, compõem o **excedente total**, que serve como uma medida do bem-estar econômico gerado pelo funcionamento do mercado.

Em um cenário de concorrência perfeita, consumidores e produtores tomam os preços como dados e ajustam suas quantidades ofertadas ou demandadas com o objetivo de maximizar seu bem-estar. Esse tipo de mercado tende a maximizar o excedente total, promovendo uma alocação eficiente de recursos, isto é, uma situação em que não é possível melhorar o bem-estar de um agente sem reduzir o de outro, caracterizando o chamado ótimo de Pareto.

Assim, os excedentes do consumidor (CS) e do produtor (PS) são representados, respectivamente, pelas integrais ao lado dos gráficos abaixo.



$$\frac{dCS}{dt} = \frac{dCS}{dp} \cdot \frac{dp}{dt} \Rightarrow \frac{dCS}{dp} = D(P_0) - D(P^*) = -Q^* \Rightarrow \frac{dCS}{dt} = Q^* \cdot \frac{dp}{dt} \Rightarrow \frac{dCS}{dt} = Q^* \cdot \frac{dp_c}{dt} = -\rho Q^*$$

$$\boxed{\frac{dCS}{dt} = -\rho Q^*}$$

$$\frac{dPS}{dt} = \frac{dPS}{dp} \cdot \frac{dp}{dt} \Rightarrow \frac{dPS}{dp} = S(P^*-t) - S(0) = Q^* \Rightarrow \frac{dPS}{dt} = Q^* \cdot \frac{dp}{dt} \Rightarrow \frac{dPS}{dt} = Q^* \cdot \frac{dp_c - dt}{dt} = -(1-\rho)Q^*$$

$$\boxed{\frac{dPS}{dt} = -(1-\rho)Q^*}$$

$$\boxed{\frac{dCS}{dt} + \frac{dPS}{dt} = -Q}$$

Assim, o peso total do imposto, correspondente à quantidade de equilíbrio, é repartido entre consumidores e produtores nas proporções ρ e $1 - \rho$, respectivamente. Com base nessa análise, Jenkin destacou dois pontos fundamentais, os quais ficaram conhecidos como o **segundo e o terceiro princípios da incidência em concorrência perfeita**:

O peso total de um imposto infinitesimal (isto é, partindo de um imposto igual a zero) é compartilhado entre consumidores e produtores.

A incidência econômica (ou simplesmente a incidência) de um imposto infinitesimal, ou seja, a razão entre a parcela suportada pelos consumidores e a parcela suportada pelos produtores, é dada por:

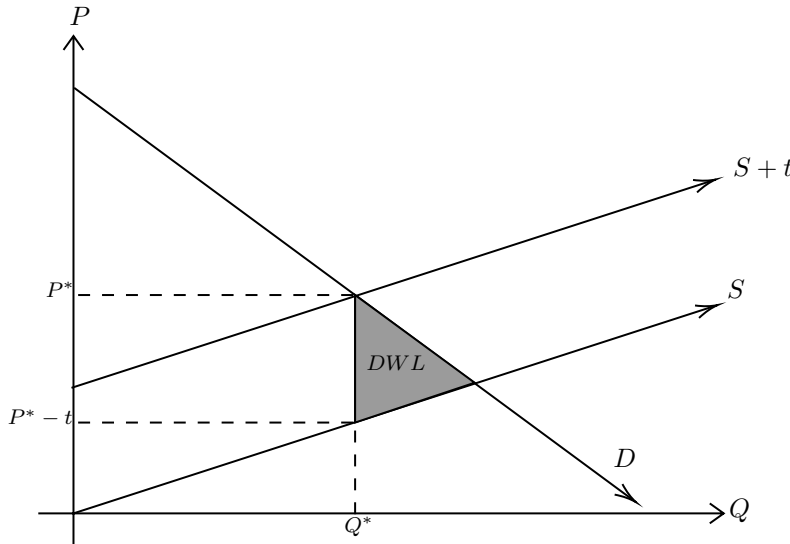
$$I = \frac{\rho}{1 - \rho}.$$

3.2 Peso Morto do Imposto

Agora analisamos o peso morto (do inglês, *Deadweight Loss* — DWL), que representa a redução do bem-estar total da sociedade decorrente de uma alocação ineficiente de recursos. Essa perda ocorre sempre que o mercado deixa de operar no ponto em que o excedente total, isto é, a soma dos excedentes do consumidor e do produtor, é maximizado.

Embora seja comum imaginar que, após a incidência de um imposto, o excedente total seja simplesmente redistribuído entre consumidores, produtores e o governo (via arrecadação), a realidade é diferente: **o excedente total diminui**. Ou seja, a soma dos benefícios econômicos dos três agentes passa a ser **menor do que antes da intervenção tributária**.

Quando um imposto é aplicado a um mercado, ele distorce os incentivos de compradores e vendedores, reduzindo a quantidade transacionada. Como aprendemos anteriormente, sempre que a quantidade de equilíbrio não é atingida o mercado torna-se ineficiente. Essa ineficiência se traduz em uma perda de bem-estar que **não é apropriada por nenhum agente**: não vai para o governo, nem para os produtores, nem para os consumidores. Trata-se de uma perda líquida para a sociedade como um todo.



Essa área perdida no gráfico de oferta e demanda, representada por um triângulo entre as curvas de demanda e oferta, entre as quantidades com e sem imposto, é o que chamamos de **peso morto**. Quanto maior for a elasticidade da oferta ou da demanda, maior tende a ser essa perda, já que os agentes respondem mais fortemente às variações de preço causadas pelo imposto, reduzindo ainda mais a quantidade transacionada.

3.3 Elasticidade da Oferta e da Demanda e Taxa de Repasse

A elasticidade-preço da demanda quantifica o grau de sensibilidade dos consumidores em relação a alterações no preço de um bem ou serviço. Em termos formais, ela indica a variação percentual na quantidade demandada resultante de uma variação percentual no preço. Por exemplo, se o preço de um produto aumenta 10% e, como resposta, a quantidade demandada diminui 20%, a elasticidade-preço da demanda é igual a 2, em valor absoluto.

De forma análoga, a elasticidade-preço da oferta mede a sensibilidade dos produtores a variações no preço do bem. Essas elasticidades são expressas pelas seguintes fórmulas:

$$e_d = - \left(\frac{dD}{dP} \cdot \frac{P}{D} \right) \quad (\text{elasticidade da demanda}),$$
$$e_s = \frac{dS}{dP} \cdot \frac{P}{S} \quad (\text{elasticidade da oferta}).$$

No ponto de equilíbrio de mercado, essas medidas são fundamentais para compreender como os efeitos de um imposto ou de uma variação de preço são distribuídos entre consumidores e produtores. Assim, para o equilíbrio $D(p_c) = S(p_c - t)$, temos que:

$$\begin{aligned}
\frac{dD(p_c)}{dp_c} \cdot dp_c &= d(p_c - t) \cdot \frac{dS(p_c - t)}{d(p_c - t)} \Rightarrow \mathcal{E}_D \cdot dp_c = d(p_c - t) \cdot \mathcal{E}_S \\
dp_c \cdot \mathcal{E}_D &= \mathcal{E}_S(dp_c - dt) \Rightarrow \mathcal{E}_S \cdot dt = dp_c(\mathcal{E}_S - \mathcal{E}_D) \\
\rho = \frac{dp_c}{dt} &= \frac{\mathcal{E}_S}{\mathcal{E}_S - \mathcal{E}_D} \Rightarrow \boxed{\rho = \frac{1}{1 + \frac{\mathcal{E}_D}{\mathcal{E}_S}}}
\end{aligned}$$

Portanto, a partir do resultado obtido, observa-se que a taxa de repasse ρ é determinada pelas elasticidades da oferta e da demanda.

3.4 Incidência Neutra e Poder de Barganha

A incidência física dos impostos é considerada neutra no sentido de que, independentemente de quem recolhe formalmente o tributo, seja o consumidor ou o produtor, o efeito econômico final sobre os preços, as quantidades transacionadas e a distribuição do ônus fiscal é o mesmo. Em outras palavras, a forma legal de cobrança não altera a incidência econômica real do imposto. Essa neutralidade decorre do fato de que os agentes econômicos ajustam seu comportamento com base nos preços relativos após o imposto, e não com base em quem é o responsável formal pelo recolhimento. Assim, um imposto cobrado diretamente do produtor ou do consumidor resulta, sob as mesmas condições de mercado, na mesma divisão do ônus tributário entre as partes.

Em mercados sujeitos à tributação, a forma como o ônus do imposto é efetivamente dividido entre compradores e vendedores, isto é, a sua incidência econômica, depende das elasticidades-preço da oferta e da demanda. Embora essas elasticidades sejam comumente tratadas como medidas de sensibilidade, elas também refletem o grau de poder de barganha entre as partes envolvidas na transação.

Um vendedor com oferta altamente elástica possui maior capacidade de redirecionar sua produção ou atender outros mercados, conferindo-lhe maior poder de negociação: caso os consumidores não aceitem pagar preços mais elevados devido ao imposto, o vendedor pode reduzir a quantidade ofertada ou mesmo sair do mercado.

De forma análoga, um comprador com demanda elástica consegue substituir facilmente o produto ou reduzir seu consumo, o que o torna mais resistente a aumentos de preço e, consequentemente, mais capaz de forçar o vendedor a absorver uma parcela maior do imposto.

3.5 Taxa Média de Repasse e Incidência

Suponha que um imposto seja aumentado de forma finita, variando entre t_0 e t_1 . Seja $Q(t)$ a quantidade de equilíbrio no mercado em função do imposto, e $\rho(t)$ a taxa de repasse também dependente do imposto. Nessas condições, a análise local implica que:

$$\begin{aligned}
\Delta CS_{t_0}^{t_1} &= - \int_{t_0}^{t_1} \rho(t) Q(t) dt \\
\Delta PS_{t_0}^{t_1} &= - \int_{t_0}^{t_1} [1 - \rho(t)] Q(t) dt.
\end{aligned}$$

Agora definimos a taxa média de repasse ponderada pela quantidade entre t_0 e t_1 como:

$$\bar{\rho}_{t_0}^{t_1} = \frac{\int_{t_0}^{t_1} \rho(t) Q(t) dt}{\int_{t_0}^{t_1} Q(t) dt}.$$

Então, definindo a incidência entre t_0 e t_1 como $\Gamma_{t_0}^{t_1} = \frac{\Delta CS_{t_0}^{t_1}}{\Delta PS_{t_0}^{t_1}}$, temos:

$$\Gamma_{t_0}^{t_1} = \frac{\Delta CS_{t_0}^{t_1}}{\Delta PS_{t_0}^{t_1}} = \frac{\int_{t_0}^{t_1} \rho(t) Q(t) dt}{\int_{t_0}^{t_1} [1 - \rho(t)] Q(t) dt} = \frac{\bar{\rho}_{t_0}^{t_1}}{1 - \bar{\rho}_{t_0}^{t_1}}.$$

Assim, a fórmula da incidência para uma mudança finita no imposto mantém a mesma estrutura da análise local (ou infinitesimal), desde que a taxa de repasse instantânea ρ seja substituída pela taxa média ponderada $\bar{\rho}$.

4 Monopólio

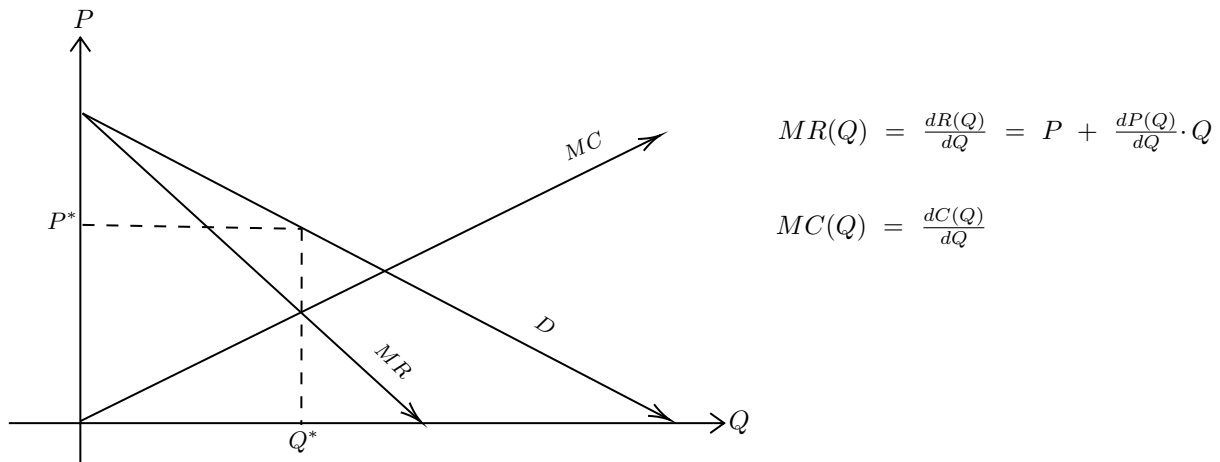
N. Gregory Mankiw, em seu livro *Principles of Economics*, define o monopólio como uma estrutura de mercado em que uma única firma é responsável pela oferta de um determinado bem ou serviço, sem enfrentar concorrência direta e sem a presença de substitutos próximos para esse produto. Escolhi a definição de Mankiw por ser clara e representar bem a ideia geral de monopólio. Apesar de existirem outras definições em diferentes abordagens, elas não se afastam muito dessa concepção.

Neste texto, não abordaremos as origens ou os processos de formação dos monopólios, mas focaremos exclusivamente em suas causas econômicas e nas consequências que impõem ao funcionamento dos mercados.

No caso do monopólio, não há uma curva de oferta bem definida como nos mercados competitivos. O monopolista escolhe uma quantidade Q a ser produzida e vendida a um preço P , de forma a maximizar seu lucro. Para analisar esse comportamento, é útil considerar duas curvas fundamentais: a curva de custo marginal, que expressa o custo adicional decorrente do aumento da produção de uma unidade do bem; e a curva de receita marginal, que representa o acréscimo na receita total obtido pela venda de uma unidade adicional do produto. A receita marginal e o custo marginal correspondem, respectivamente, às taxas de variação da receita total e do custo total em relação à quantidade produzida.

Assume-se que a função lucro do monopolista é côncava em relação à quantidade produzida, e que tanto a função de custo $C(Q)$ quanto a função de demanda (representada pela demanda inversa $P(Q)$) são suaves, ou seja, contínuas e diferenciáveis. A côncavidade da função lucro garante a existência de um ponto de máximo, isto é, uma quantidade que efetivamente maximiza o lucro. Já a suavidade dessas funções permite a aplicação de ferramentas do cálculo diferencial, o que evita descontinuidades e facilita a análise matemática do problema de otimização.

A receita total do monopolista é dada por $R(Q) = P \cdot Q$, e a receita marginal e o custo marginal é dado a seguir:



A função lucro do monopolista é dada por:

$$L(Q) = R(Q) - C(Q)$$

Maximizando essa função em relação à quantidade Q , temos:

$$\frac{dL(Q)}{dQ} = \frac{dR(Q)}{dQ} - \frac{dC(Q)}{dQ} = 0 \quad \Rightarrow \quad \boxed{MR(Q) = MC(Q)}$$

Portanto, o monopolista determina a quantidade Q a ser produzida de modo a maximizar seu lucro, o que ocorre quando a receita marginal é igual ao custo marginal, isto é, $MR(Q) = MC(Q)$.

Observações: Note que, no caso de concorrência perfeita, as funções de custo marginal e receita marginal assumem os papéis de curvas de oferta e demanda, respectivamente. Isso acontece porque qualquer aumento na receita total é causado exclusivamente por um aumento na quantidade demandada. Da mesma forma, o custo marginal representa o custo gerado pela oferta adicional de uma unidade do bem.

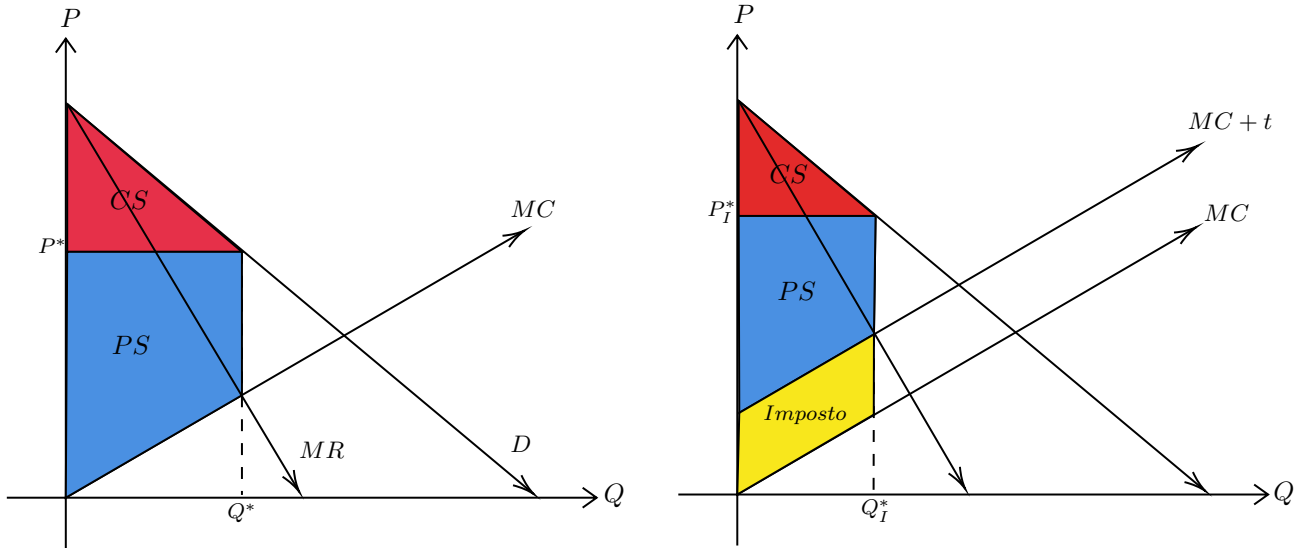
Além disso, no caso do monopólio, é importante perceber que a função lucro do monopolista precisa necessariamente apresentar um ponto de máximo. Caso contrário, isso indicaria que a firma poderia aumentar indefinidamente sua produção e, com isso, seu lucro — o que não é realista do ponto de vista econômico. A existência desse ponto de máximo está ligada a limitações naturais, como o aumento do custo marginal em grandes volumes de produção ou a redução do preço de mercado à medida que a quantidade ofertada cresce, fatores que impõem um limite à lucratividade em níveis muito altos de produção.

4.1 Excedente do consumidor e do produtor sob Monopólio

Ao se comparar a concorrência perfeita com o monopólio, observa-se que o excedente do produtor tende a aumentar sob o monopólio. Isso ocorre porque o monopolista reduz a quantidade ofertada no mercado e eleva o preço, o que lhe permite obter lucros maiores por unidade vendida. Por outro lado, o consumidor sai prejudicado, pois passa a pagar um preço mais alto por uma quantidade menor do bem, o que reduz seu excedente.

O monopólio representa, portanto, um desvio em relação à eficiência alocativa ideal, conhecida como ótimo de Pareto. Esse conceito, desenvolvido pelo economista Vilfredo Pareto, descreve uma situação em que os recursos estão alocados de forma tal que não é possível melhorar a situação de um agente econômico sem piorar a de outro.

Vamos agora analisar o excedente do consumidor e do produtor em um mercado monopolista, bem como suas variações após a aplicação de um imposto t :



Sob monopólio, o comportamento do consumidor ainda segue a mesma curva de demanda observada sob concorrência perfeita. Portanto, continua sendo válida a relação

$$\frac{dCS}{dt} = -\rho Q,$$

O excedente do produtor sob monopólio é igual ao seu lucro, pois é dado por:

$$L(Q) = [P(Q) - t]Q - C$$

onde $P(Q)$ é o preço como função da quantidade, t é o valor do imposto por unidade, e C é o custo total de produção. Portanto, a variação do excedente do produtor em relação ao imposto é:

$$\frac{dPS}{dt} = -Q$$

A soma das variações dos excedentes em relação ao imposto é:

$$\frac{dCS}{dt} + \frac{dPS}{dt} = -Q(1 + \rho),$$

Dessa análise, obtemos um resultado importante: o fardo do imposto não é mais inteiramente dividido entre consumidores e produtores da mesma forma que em um mercado de concorrência perfeita. No caso do monopólio, o peso do imposto é maior do que seria sob concorrência perfeita. Como consequência, as variações nos excedentes são mais intensas, refletindo uma maior perda de bem-estar econômico.

4.2 Entrada exógena e Peso Morto do Monopólio

Vamos agora analisar uma forma alternativa e útil de expressar a relação entre o repasse do imposto e a variação no bem-estar. Essa abordagem consiste em considerar o efeito da introdução, em um mercado monopolista, de uma quantidade de produto imposta de forma exógena, ou seja, uma quantidade que entra no mercado sem controle por parte do monopolista.

Para isso, analisamos o caso em que o monopolista enfrenta um custo marginal constante MC . Suponha-se, então, que uma quantidade $\bar{Q}$ do bem seja inserida no mercado de forma obrigatória, sendo produzida a custo MC .

Se continuarmos utilizando Q para denotar a quantidade total vendida no mercado, a função de lucro do monopolista passa a ser:

$$L = (P - MC)(Q - \bar{Q}).$$

Se, em vez de haver uma oferta externa de $\bar{q}$ unidades, houver uma alíquota de imposto, o lucro será:

$$L = (P - t - MC)Q.$$

As condições de primeira ordem serão:

$$\frac{dL}{dQ} = P'(Q - \bar{Q}) + P - MC = 0.$$

Para o segundo caso, temos analogamente:

$$\frac{dL}{dQ} = P'Q + P - t - MC = 0.$$

A primeira condição estabelece uma vinculação implícita entre Q e $\bar{Q}$, isto é, $Q(\bar{Q})$.

Diferenciando a condição de primeira ordem de máximo, segue:

$$P''(Q - \bar{Q})dQ + P'dQ - P'd\bar{Q} = 0,$$

ou:

$$\frac{dQ}{d\bar{Q}} = \frac{P'}{P''(Q - \bar{Q}) + P'}.$$

Para a segunda condição de primeira ordem, temos:

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{1}{P''(Q - \bar{Q}) + P'}.$$

Logo, dividindo as duas equações:

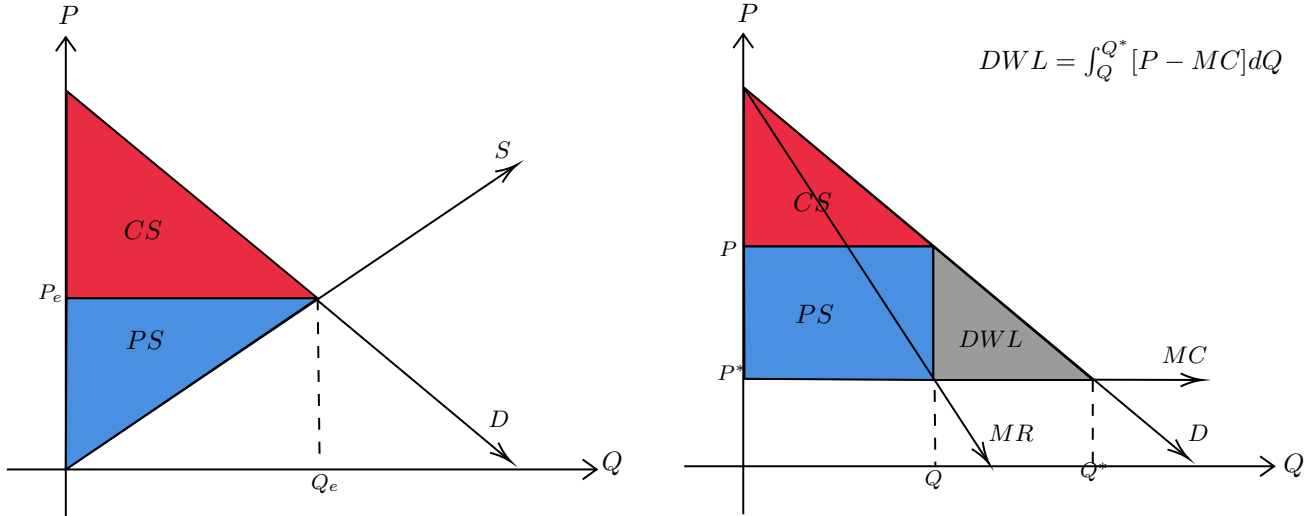
$$\frac{dQ}{d\bar{Q}} = P'(Q) \frac{dQ}{dt} = P'(Q) \frac{dQ}{dP} \frac{dP}{dt} = P'(Q) \frac{1}{P'(Q)} \rho = \rho.$$

Vamos manter esse resultado acima em mente.

Vamos, a seguir, analisar a perda de bem-estar gerada pela atuação de um monopólio. Essa perda ocorre porque o monopolista opta por restringir a quantidade ofertada no mercado a um nível inferior ao que seria socialmente eficiente. Ao adotar essa estratégia, ele impede uma alocação eficiente dos recursos, violando o critério de ótimo de Pareto.

O monopolista aumenta seu próprio bem-estar ao vender uma quantidade menor a um preço mais alto do que ocorreria em um mercado de concorrência perfeita. No entanto, embora isso eleve seu excedente, reduz o excedente do consumidor e gera uma ineficiência alocativa. Essa ineficiência é representada graficamente por uma área conhecida como peso morto, que corresponde à perda líquida de bem-estar para a sociedade. A perda de bem-estar (deadweight loss) do monopólio pode então ser descrita pela integral abaixo:

A perda de bem estar(DWL) pode ser então descrita pela integral a seguir:



Vamos agora definir a função markup $m(Q)$ como $m(Q) = P - MC$. A perda de bem-estar pode ser analisada com base na variação dessa função ao longo das quantidades produzidas. Consideramos Q como a quantidade produzida pelo monopolista, e Q^* é a quantidade socialmente ótima tal que $m(Q^*) = 0$. Assim, a variação da perda de bem-estar devido a uma alteração na quantidade Q é :

$$\frac{dDWL}{dQ} = m(Q^*) - m(Q) = -m(Q)$$

e a variação na perda de bem-estar que ocorre como resultado de um aumento em $\tilde{Q}$ é

$$\frac{dDWL}{d\tilde{Q}} = \frac{dDWL}{dQ} \cdot \frac{dQ}{d\tilde{Q}} = -\rho \cdot m(Q).$$

Por outro lado, a redução no excedente do produtor decorrente de um aumento exógeno em $\tilde{Q}$ também pode ser obtida por meio do teorema do envelope, mantendo-se a escolha de Q constante:

$$\frac{dPS}{d\tilde{Q}} = -m.$$

Assim, temos a seguinte relação de incidência social da competição:

$$SI = \frac{dDWL/d\tilde{Q}}{dPS/d\tilde{Q}} = \frac{dDWL}{dPS} = \rho.$$

A partir da relação acima, observa-se que um aumento na perda de bem-estar (*Deadweight Loss* — DWL) está associado a um aumento proporcional no excedente do produtor (PS), na razão dada por ρ . Em outras palavras, a ineficiência provocada pelo monopólio — que reduz o bem-estar da sociedade — se traduz diretamente em ganho de lucro para o produtor, proporcional à incidência do imposto sobre o preço.

A introdução de uma quantidade adicional exógena de produto no mercado, representada por $\tilde{Q}$, que se comporta como uma oferta competitiva, enfraquece o poder de mercado do monopolista. Essa entrada age, na prática, como uma forma de concorrência forçada: o produtor perde o controle absoluto sobre a quantidade total disponível no mercado e precisa ajustar sua própria produção Q para continuar maximizando seu lucro.

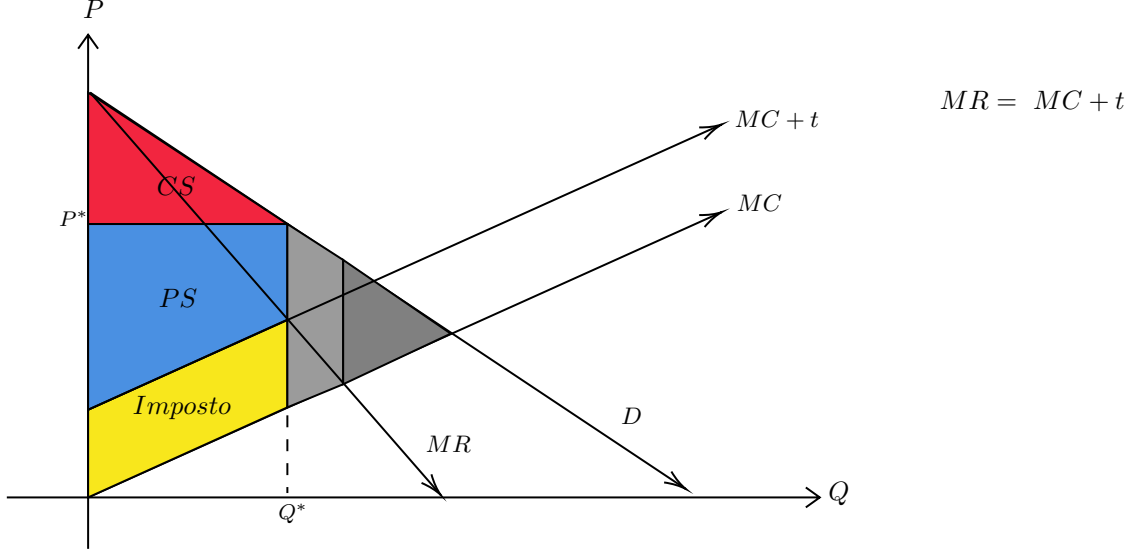
A entrada exógena exerce um efeito similar ao de um imposto sobre o monopolista, pois ambos reduzem seu poder de mercado. Esses dois mecanismos, a tributação e a concorrência adicional,

limitam a capacidade do produtor de influenciar preços e quantidades, forçando-o a operar em condições mais próximas às de um mercado competitivo.

O resultado matemático obtido, que mostra a incidência do imposto sobre o preço (ρ) sendo igual ao efeito da entrada exógena sobre a produção reforça essa equivalência econômica entre tributação e choques de oferta. Trata-se, portanto, de uma interpretação unificada: tanto medidas que aumentam a concorrência quanto políticas fiscais que impõem custos ao produtor geram efeitos semelhantes sobre sua decisão ótima e sobre o equilíbrio de mercado.

4.3 Taxa de Repasse

Vamos agora usar a condição de maximização de lucro com a presença de um imposto t para encontrar a fórmula do repasse do imposto. A otimização do lucro do monopolista é ajustada para:



$$\begin{aligned} \frac{dMR}{dt} &= \frac{dMC}{dt} + 1 \Rightarrow MR' \frac{dQ}{dt} = MC' \frac{dQ}{dt} + 1 \Rightarrow \frac{dQ}{dt} = \frac{1}{MR' - MC'} \\ \Rightarrow \rho &= \frac{dP}{dt} = \frac{dP}{dQ} \cdot \frac{dQ}{dt} = \frac{P'}{MR' - MC'}. \end{aligned}$$

A receita marginal é $MR = P + P' \cdot Q$, temos que $MR' = P' + l'$, em que $l = P'Q$. Substituindo, temos:

$$\begin{aligned} \rho &= \frac{1}{\frac{P'}{P'} + \frac{l'}{P'} - \frac{MC'}{P'}} = \frac{1}{1 + \frac{l'}{P'} - \frac{MC'}{P'}} = \frac{1}{1 + \frac{l'QPQl}{QlP'QP} - \frac{MC'QPQMC}{P'QMCQP}} \\ &= \frac{1}{1 - \frac{l'Q}{Ql} \cdot \varepsilon_D \cdot \frac{Ql}{P} + \frac{MC'Q}{Q} \cdot \varepsilon_D \cdot \frac{Q}{MC} \cdot \frac{MC}{P}} = \frac{1}{1 - l' \cdot \frac{Q}{l} \cdot \varepsilon_D \cdot \frac{l}{P} + \frac{Q \cdot MC'}{MC} \cdot \varepsilon_D \cdot \frac{MC}{P}} \end{aligned}$$

No quarto sinal de igualdade, empregamos que o inverso da elasticidade da demanda, $\frac{1}{\varepsilon_D}$, pode ser escrita como:

$$\frac{1}{\varepsilon_D} = -\frac{P'Q}{P}$$

Definimos ε_{ms} como a elasticidade da inversa da função l , isto é,

$$\frac{1}{\varepsilon_{ms}} \equiv -\frac{l'Q}{l}$$

e definimos ε_S como a elasticidade da inversa do custo marginal, isto é,

$$\frac{1}{\varepsilon_S} \equiv \frac{MC'Q}{MC}$$

Segue que:

$$\rho = \frac{1}{1 - \frac{\varepsilon_D}{\varepsilon_{ms}} \cdot \frac{l}{P} + \frac{\varepsilon_D}{\varepsilon_S} \cdot \frac{MC}{P}}$$

Lembrando que $\frac{l}{P} = \frac{P'Q}{P} = -\frac{1}{\varepsilon_D}$, temos que:

$$\rho = \frac{1}{1 + \frac{1}{\varepsilon_{ms}} + \frac{\varepsilon_D}{\varepsilon_S} \cdot \frac{MC}{P}}$$

Sabemos da teoria de monopólio que o índice de lerner, isto é, a diferença entre o preço e o custo marginal em proporção ao preço, é dado pelo inverso da elasticidade da demanda. Isto é:

$$\frac{P - MC}{P} = \frac{1}{\varepsilon_D}.$$

Nos resultando em:

$$\rho = \frac{1}{1 + \frac{\varepsilon_D - 1}{\varepsilon_S} + \frac{1}{\varepsilon_{ms}}}.$$

A partir do resultado obtido, observa-se que a taxa de repasse do imposto em um mercado monopolista depende da elasticidade da demanda e das características da estrutura de custo e receita do monopolista. Estas, por sua vez, foram representadas pela elasticidade inversa do custo marginal e pela elasticidade inversa de l .

Adicionalmente, vale destacar um ponto importante: em um monopólio, quanto maior for a elasticidade da demanda, menor será a diferença entre o preço praticado e o custo marginal. Em outras palavras, um monopolista que enfrenta uma demanda altamente elástica tende a se comportar de forma semelhante a um agente em concorrência perfeita. Assim, o poder de monopólio está inversamente relacionado à elasticidade-preço da demanda: quanto menor a elasticidade, maior o poder de mercado.

5 Conclusão

A partir da análise desenvolvida ao longo deste trabalho, é possível concluir que, tanto em mercados de concorrência perfeita quanto em estruturas monopolistas, um elemento aparece de forma recorrente e possui papel central para responder à pergunta proposta na introdução: Quem, de fato, arca com o imposto os consumidores ou os produtores? A resposta está, em boa parte, na elasticidade da demanda.

Quando os consumidores apresentam alta elasticidade, ou seja, quando são muito sensíveis a variações de preço, o impacto de um imposto tende a ser reduzido para eles, independentemente de o mercado ser competitivo ou monopolista. Por outro lado, consumidores com demanda inelástica pouco sensíveis a mudanças de preço acabam absorvendo uma parcela maior da carga tributária, sendo mais prejudicados, independentemente da estrutura de mercado.

Além disso, verificamos que a introdução de um imposto em qualquer mercado tende a gerar ineficiências, associadas à redução do excedente total. No caso do monopólio, essas ineficiências são ainda mais intensas, pois já existe, por natureza, uma distorção na alocação eficiente dos recursos.

É importante destacar também que as fórmulas que descrevem a incidência do imposto diferem entre os dois contextos. Em mercados perfeitamente competitivos, a incidência depende exclusivamente das elasticidades da oferta e da demanda. Já sob monopólio, além da elasticidade da demanda, outros fatores como a estrutura de custos e a receita marginal do monopolista também influenciam no repasse do imposto.

Por fim, vale ressaltar um ponto fundamental: em nenhuma das expressões formais da incidência do imposto aparece quem, nominalmente, paga o tributo. A carga tributária é determinada pelas regras próprias de funcionamento do mercado, isto é, por suas condições estruturais, como elasticidades, custos e comportamento das firmas e independe de quem sofre a cobrança direta do governo. Isso reforça o princípio da neutralidade da incidência: **não importa sobre quem o imposto é legalmente aplicado, pois sua repartição efetiva decorre das forças de mercado e não da legislação formal.**

Referências

- [1] WEYL, E. Glen; FABINGER, Michal. *Pass-Through as an Economic Tool: Principles of Incidence under Imperfect Competition*. Journal of Political Economy, v. 121, n. 3, p. 528–583, 2013.
- [2] JENKIN, Henry Charles Fleeming. *On the Principles Which Regulate the Incidence of Taxes*. Proceedings of the Royal Society of Edinburgh, v. 7, p. 618–631, 1871–1872.
- [3] PINDYCK, Robert S.; RUBINFELD, Daniel L. *Microeconomics*. 8th ed. Boston: Pearson, 2013.
- [4] OLIVEIRA, Roberto Guena de. *Parte III – Mercados*. Universidade de São Paulo (USP), 2023. Material didático.
- [5] MANKIW, N. Gregory. *Principles of Economics*. 8th ed. Boston: Cengage Learning, 2017.
- [6] SPÍNOLA, Marcos; LUIZ, Nazareth; ABRANTES, Antônio; SIQUEIRA, Marcelo Rodrigues de. *Estrutura de mercado e transferência tributária: Um estudo hipotético no segmento produtor de grãos e processador de café solúvel*. Revista de Economia Contemporânea, v. 9, n. 2, p. 301–328, 2005.
- [7] SANDRONI, Paulo. *Axiomas da Preferência*. Publicado em 12 de julho de 2009 no blog pessoal *sandroni.com.br*.