

**Universidade Federal de Uberlândia - Instituto de Física  
Graduação em Física de Materiais**

**Trabalho de Conclusão de Curso**

**Estudo e Caracterização da Dinâmica de Plasma  
Gerado por Espectroscopia LIBS**

**Coordenador:** Prof. Jader de Souza Cabral

**Discente:** Tawan Hathenher Toledo Rosa

2020

## Agradecimentos

Primeiramente à minha família por todo o apoio proporcionado durante o tempo da graduação, principalmente à minha mãe, Mara, e ao meu irmão, Tallis, que sempre estiveram comigo nos momentos mais difíceis da vida.

Ao meu orientador, Prof. Jader, por todo o tempo disponibilizado em prol do meu aprendizado e por todas as conversas que influenciaram diretamente no meu crescimento pessoal.

Aos meus amigos, Othon, Bryan, Eduardo e João que sempre estiveram comigo durante a graduação dividindo conhecimento, dificuldades e sorrisos.

Por fim, agradeço à UFU e ao INFIS pelas experiências proporcionadas no intuito de promover conhecimento científico durante esses anos que estive presente.

## Resumo

Neste trabalho foi feita a caracterização dos plasmas obtidos para 45 diferentes amostras de arroz utilizando a espectroscopia LIBS, onde foram desenvolvidas rotinas computacionais que automatizaram o processo de análise. Inicialmente, foi feita uma rotina que identifica e remove *outliers* das intensidades obtidas para linhas de Fe, em seguida foram feitas novas rotinas para o cálculo da temperatura média de cada amostra utilizando o método gráfico de Boltzmann, de onde foram obtidas temperaturas na faixa de 10.000 a 15.000 K, e para o cálculo das densidades eletrônicas médias através do alargamento Stark na linha do Hidrogênio 656,28 nm, cujo resultado foi da ordem de  $10^{16}\text{cm}^{-3}$ . Por fim, foi implementada uma rotina responsável pela verificação da condição de equilíbrio termodinâmico local (ETL) utilizando o critério de McWhirter.

**Palavras chave:** LIBS, temperatura, densidade de elétrons, critério de McWhirter.

## Abstract

In this work, the plasmas obtained by LIBS spectroscopy were characterized for 45 different rice samples. For this purpose, computational routines were developed that automated the analysis process. Initially, a routine that identifies and removes outliers of the intensities obtained for Fe lines was performed, then new routines were made to calculate the average temperature of each sample using the Boltzmann plot method, which are in the range of 10,000 to 15,000 K. For the calculation of the average electronic densities, the Stark broadening effect in the Hydrogen line 656.28 nm, was used and their values are in the order of  $10^{16}\text{cm}^{-3}$ . Finally, other routine was also developed for the verification of the local thermodynamic equilibrium condition (LTE) using the McWhirter criteria.

**Keywords:** LIBS, temperature, electronic densities, McWhirter criteria.

# Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>1</b>
1.1	Objetivos	4
<b>2</b>	<b>Fundamentação Teórica</b>	<b>6</b>
2.1	Física do Plasma	6
2.2	Oscilações do Plasma	10
2.3	Interação laser-matéria	12
2.4	Técnica LIBS	14
2.5	Equilíbrio termodinâmico e equilíbrio termodinâmico local	15
<b>3</b>	<b>Metodologia</b>	<b>17</b>
3.1	Amostra e setup experimental	17
3.2	Identificação das linhas de emissão	18
3.3	Remoção de Outliers	20
3.4	Cálculo da temperatura	21
3.5	Cálculo da densidade de elétrons	22
3.6	Comprimento de Debye	24
3.7	Critério de McWhirter	25
<b>4</b>	<b>Resultados</b>	<b>26</b>
4.1	Cálculo da temperatura	26
4.2	Cálculo da densidade eletrônica	29
4.3	Comprimento de Debye	31
<b>5</b>	<b>Conclusão</b>	<b>33</b>
	<b>Referências bibliográficas</b>	<b>34</b>
	<b>Apêndice A - Rotina para remoção de outliers</b>	<b>37</b>
	<b>Apêndice B - Rotina para o cálculo da temperatura</b>	<b>39</b>
	<b>Apêndice C - Rotina para o cálculo da densidade eletrônica</b>	<b>41</b>
	<b>Apêndice D - Rotina para validar critério de McWhirter</b>	<b>43</b>

## Lista de Tabelas

1	Tabela que indica as amostras de arroz utilizadas e associa o número da amostra com sua duplicata e seu grupo. . . . .	18
2	Parâmetros utilizados para a geração dos gráficos de Boltzmann. . . . .	26
3	Tabela que indica as temperaturas, com seus erros associados, obtidas para as amostras. . . . .	28
4	Tabela que indica as densidades de elétrons, com seus erros associados, obtidas para as amostras. . . . .	30

## Lista de Figuras

1	Temperatura de excitação do plasma obtida no regime de pulso único (SP) e pulso duplo (DP) para amostras de fertilizantes orgânicos e inorgânicos. Adaptado de (20). . . . .	4
2	Ilustração do potencial $\varphi$ , com as superfícies equipotenciais possuindo simetria esférica, gerado por uma carga pontual $+Q$ . . . . .	7
3	Gráfico do potencial elétrico $\varphi(r)$ versus a distância $r$ a partir da carga. . .	10
4	Ruptura induzida por laser na superfície do material através da interação do campo elétrico do feixe e a amostra. . . . .	12
5	(a) Processo de ionização induzida por colisão, onde um elétron livre (1) é acelerado pela radiação incidente e colide com um elétron (2) de um átomo, ionizando-o. (b) Processo de absorção multifotônica, onde é ilustrada as diferentes absorções que podem ocorrer entre os níveis de energia de um átomo. . . . .	13
6	Esquema de uma montagem experimental LIBS típica. . . . .	15
7	Espectro LIBS médio obtido para a amostra 1. . . . .	19
8	Identificação das linhas de emissão de Fe I na amostra 1 utilizando o banco de dados do NIST. . . . .	20
9	Exemplo de gráfico de Boltzmann para linhas de Ca I com ou sem a aplicação de campo elétrico. Adaptado de (21). . . . .	22
10	Representação qualitativa da largura a meia altura, $\Delta\lambda$ , da linha de Hidrogênio 656,28 nm. . . . .	24
11	Gráficos de Boltzmann obtidos para as amostras 1, 13, 17 e 37. . . . .	27
12	Gráfico da temperatura do plasma versus o número da amostra. . . . .	28
13	Fit lorentziano feito na linha do hidrogênio 656,288 nm para obter a largura a meia altura do pico. . . . .	29
14	Gráfico da densidade de elétrons versus o número da amostra. . . . .	31
15	Gráfico do raio de Debye versus o número da amostra. . . . .	32

# 1 Introdução

A espectroscopia LIBS (Laser-Induced Breakdown Spectroscopy) é uma técnica de análise atômica bastante utilizada nas últimas décadas e que tem como fonte de excitação pulsos laser de alta fluência e que independe do estado da matéria da amostra, sendo assim possível utilizá-la em uma gama imensa de materiais, como, por exemplo semicondutores, fertilizantes, solos, alimentos, ligas metálicas, gases atômicos e moleculares, líquidos, entre outros (1–8). A técnica consiste na focalização de um pulso laser de alta fluência ( $GW/cm^2$ ) e curta duração (geralmente  $ns$  ou  $fs$ ) sobre a amostra. Ao absorver radiação suficiente para superar um certo limite de ruptura (ablação), a amostra se dissocia em átomos, moléculas e íons em diferentes estados de energia dando início a geração de um plasma a temperaturas da ordem de  $10^5$  K que emite, nessa etapa inicial, um contínuo de radiação. Após um curto período, entre 0.5 a 2  $\mu s$ , pós ablação, o plasma começa a resfriar devido à sua expansão supersônica e adiabática causada pela alta velocidades dos elementos que o constituem. Quando sua temperatura atinge a ordem de 10.000 K é possível resolver espectralmente as linhas de emissão atômica e assim realizar a identificação química e caracterização da amostra.

No contexto de espectroscopia, a LIBS apresenta certas vantagens em comparação a outras técnicas convencionais, uma delas é que o aparato experimental é de baixo custo já que geralmente é formado por um laser pulsado e por um sistema óptico de focalização e detecção (1, 2, 9, 10). Devido ao fato de a excitação da amostra ser feita apenas por energia óptica, a técnica é bastante usada na indústria alimentícia pois qualquer tipo de preparo sobre a amostra é mínimo ou nenhum, eliminando assim uma possível contaminação durante complexas etapas de preparo, e portanto, a produção de resíduos químicos (11, 12). Além disso, temos que a técnica é não-destrutiva já que na focalização do pulso sobre a amostra é provocada apenas uma pequena ablação na superfície da faixa de nanogramas, a qual gera a pluma de plasma.

Por possuir uma montagem ou aparato experimental simples e de fácil portabilidade, a técnica LIBS não se restringe ao uso somente em laboratórios de pesquisa, mas



também para análise de campo já que o preparo das amostras é mínimo. Devido a essa característica a técnica é bastante utilizada na agricultura, principalmente para análise de solos, investigação de contaminantes, entre outros. Ademais, como a LIBS tem uma alta velocidade de aquisição dos dados traz a possibilidade de uma análise de várias amostras com uma alta eficiência e proporciona a investigação de inomogeneidades nas amostras ao atingir diferentes porções da superfície da mesma ou porções mais internas (13, 14).

Devido ao grande número de possibilidades de análise fornecidas com a espectroscopia LIBS, a NASA (National Aeronautics and Space Administration) implementou um aparato LIBS no robô Rover Curiosity em 2012, que foi projetado para explorar a cratera Gale em Marte, principalmente o clima, geologia e a habitabilidade planetária, em preparação para exploração humana (15).

Nos últimos anos, com o aprimoramento dos algoritmos de aprendizado de máquina (Machine learning) utilizados para reconhecimento de padrões ou previsão de dados, muitos trabalhos foram desenvolvidos combinando a LIBS com tais algoritmos de Inteligência artificial. Nesse contexto a LIBS passou a ser bastante utilizada graças ao seu alto poder de aquisição de dados, que é necessário para, esse tipo de análise, em conjunto com algoritmos de *Machine Learning* para, por exemplo, identificação de polímeros e determinação de metais menores no aço (16, 17).

Buscando uma melhor sensibilidade de detecção da técnica LIBS, o regime de pulso duplo é bem recorrente na literatura. Neste regime, o setup experimental é montado de forma que o primeiro pulso de laser gere o plasma e em seguida o segundo pulso interaja com a pluma de plasma aumentando sua temperatura e excitando as espécies (átomos, íons e moléculas) presentes. Como maiores temperaturas, e conseqüentemente maiores densidades de elétrons, estão associadas a um aumento das intensidades das linhas de emissão, é possível identificar e quantificar elementos em baixas concentrações, aumentando significativamente seu limite de detecção (LOD) (4, 18).

A caracterização do plasma gerado a partir do cálculo de sua temperatura e densidade de elétrons é fundamental para garantirmos o equilíbrio termodinâmico local (ETL) e assim tomarmos a composição do plasma como representativa para determinarmos a composição

da amostra. No ETL, onde plasma é definido por uma única temperatura, a temperatura de excitação determina a distribuição dos átomos de um mesmo elemento nos seus diferentes estágios de ionização. Além disso, a partir da temperatura é possível determinar a densidade de elétrons e verificar a condição de ETL utilizando o critério de McWhirter (19). Com a verificação do ETL para determinadas espécies, surge a possibilidade de empregar métodos de calibração livre com a confiabilidade associada ao critério para quantificar os elementos buscados nas amostras.

No trabalho de doutorado de Ranulfi (20), na Embrapa Instrumentação (CNPDIA), é possível observar o uso dos parâmetros temperatura e densidade eletrônica do plasma para identificação de amostras de sojas sadias ou que possuem a doença HVRF (Haste verde e retenção foliar), onde foi possível quantificar que os níveis de Ca e Mg diminuíram e os níveis de K tinham um pequeno aumento para amostras doentes.

Nicolodelli e colaboradores (21), no regime de pulso duplo, conseguiram extrair melhores valores de LOD da técnica LIBS na análise de fertilizantes orgânicos que provém de resíduo animal e vegetal. O cálculo de temperatura e densidade eletrônica em conjunto com o método de calibração livre, figura 1, possibilitou a detecção e quantificação de contaminantes (Cr), macronutrientes (Ca, K, P, Mg) e micronutrientes (Cu, Fe, Na, Mn, Zn) nas amostras de fertilizantes mantendo a rapidez e praticidade da técnica sem causar impactos ambientais.

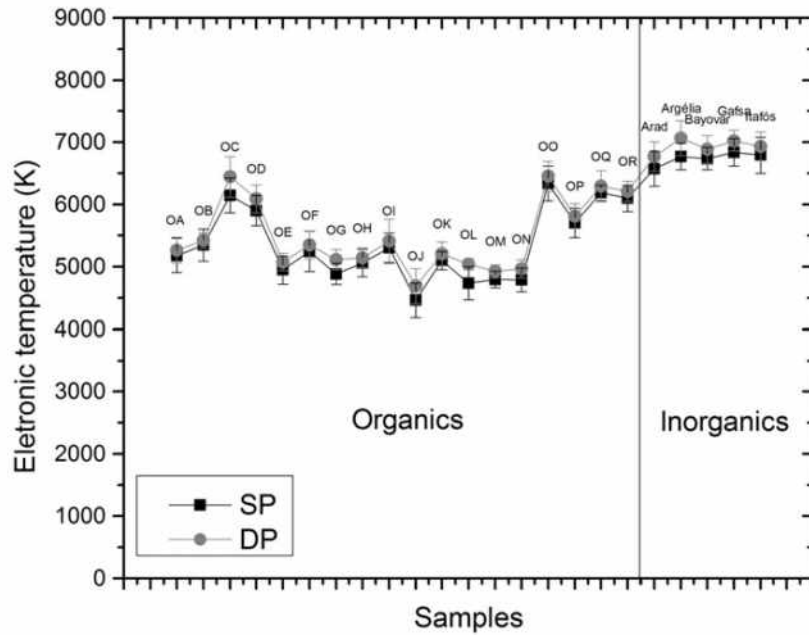


Figura 1: Temperatura de excitação do plasma obtida no regime de pulso único (SP) e pulso duplo (DP) para amostras de fertilizantes orgânicos e inorgânicos. Adaptado de (20).

Jabbar e colaboradores (22) realizaram um estudo em folhas de *Allium Cepa* L. utilizando como fonte de excitação um campo elétrico externo em conjunto com a LIBS. A determinação da temperatura e densidade eletrônica do plasma propiciou a geração de uma curva de calibração para identificar nas folhas a capacidade de captação de cobre de plantas germinadas em solo com concentração de cobre controlada e também quantificar o aumento no LOD do cobre com a aplicação da fonte externa de excitação.

## 1.1 Objetivos

Este trabalho de conclusão de curso teve como objetivo automatizar todo o processo estatístico necessário para a caracterização do plasma através de (i) sua temperatura, obtida pelo método gráfico de Boltzmann, (ii) densidade eletrônica, obtida através do alargamento devido ao efeito Stark na linha do hidrogênio 656,28 nm e (iii) comprimento de Debye, à partir dos espectros LIBS obtidos em amostras de diversas variedades de arroz. Para isso, foram criadas rotinas computacionais feitas em Python, com interface amigável, possibilitando análises futuras.

Para tal finalidade, foram necessárias etapas secundárias, sendo elas:

- Investigação e identificação de linhas atômicas em um espectro LIBS consultando o banco de dados de linhas atômicas do NIST.
- Estudo sobre a caracterização do plasma, através de sua temperatura, densidade de elétrons, comprimento de Debye.
- Estudo sobre métodos estatísticos e computacionais para a criação das rotinas.

## 2 Fundamentação Teórica

Neste capítulo será abordada toda a parte teórica associada ao plasma e a técnica LIBS, que serão fundamentais para efetuar o cálculo dos parâmetros físicos que caracterizam o plasma, como temperatura, densidade eletrônica e raio de Debye. Sendo assim, serão tratados temas como as propriedades do plasma, potencial elétrico local, interação laser-matéria, princípios da técnica LIBS, equilíbrio termodinâmico local e a evolução dos espectros LIBS.

### 2.1 Física do Plasma

Um plasma é um conjunto local de átomos, íons, moléculas e elétrons livres, onde as espécies carregadas interagem entre si. Uma das suas propriedades mais importantes é a sua tendência de permanecer eletricamente neutro, ou seja, sua capacidade de manter o equilíbrio das cargas espaciais positivas e negativas (23). Quando existe algum desequilíbrio nas densidades de carga que constituem o plasma, são geradas intensas forças eletrostáticas de forma a restaurar a sua neutralidade.

O plasma pode ser caracterizado por diversos parâmetros, como temperatura, densidade eletrônica e grau de ionização. Plasmas fracamente ionizados são aqueles onde a proporção de elétrons para outras espécies (átomos, íons e moléculas) é inferior a 10%. No caso dos plasmas altamente ionizados, há uma população muito grande de espécies em diferentes graus de ionização, resultando em proporções bastante altas entre átomos, íons e elétrons. Geralmente, os plasmas obtidos pela técnica LIBS se enquadram na categoria dos plasmas fracamente ionizados.

Supondo que o plasma seja submetido a um campo elétrico, por exemplo, introduzindo uma carga  $+Q$ , em condições de equilíbrio termodinâmico, a probabilidade de encontrar uma partícula carregada em uma certa região de potencial  $U$  é proporcional ao fator de Boltzmann,  $e^{-\frac{U}{k_B T}}$ , de modo que a densidade de elétrons,  $n_e$ , segue a seguinte expressão:

$$n_e = n_0 e^{\frac{e(\varphi - \varphi_0)}{k_B T}} \quad (1)$$

onde  $\varphi$  é o potencial local,  $\varphi_0$  é o potencial do plasma,  $n_0$  é a densidade eletrônica nas regiões onde  $\varphi = \varphi_0$ ,  $T$  é a temperatura absoluta,  $e$  é carga elementar do elétron e  $k_B$  a constante de Boltzmann.

Devido à neutralidade do plasma, temos que  $n_0$  também é a densidade de íons positivos nas regiões de potencial  $\varphi_0$ . Portanto, temos que a densidade de íons positivos,  $n_i$ , também é dada por:

$$n_i = n_0 e^{-\frac{e(\varphi - \varphi_0)}{k_B T}} \quad (2)$$

O potencial local  $\varphi$  é determinado através da equação de Poisson com simetria esférica, onde só há variação com a distância  $r$  a partir da carga  $+Q$ :

$$\nabla^2 \varphi = -\frac{\rho}{\epsilon_0} \quad (3)$$

Ou

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{d\varphi}{dr} \right) = -\frac{1}{\epsilon_0} e (n_i - n_e) \quad (4)$$

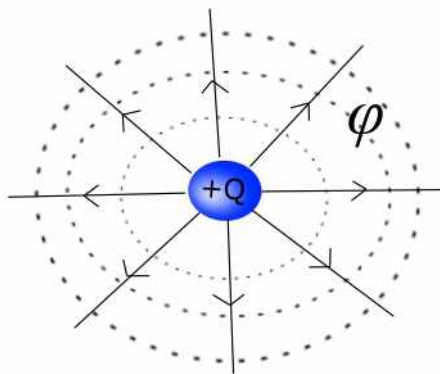


Figura 2: Ilustração do potencial  $\varphi$ , com as superfícies equipotenciais possuindo simetria esférica, gerado por uma carga pontual  $+Q$ .

Substituindo as Eq. (1) e (2), obtemos a seguinte equação diferencial que possui solução

numérica:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{d\varphi}{dr} \right) = \frac{2n_0 e}{\epsilon_0} \sinh \left( e \frac{(\varphi - \varphi_0)}{k_B T} \right) \quad (5)$$

Se considerarmos  $k_B T \gg e\varphi$  (caso LIBS), temos que  $\sinh \left( e \frac{(\varphi - \varphi_0)}{k_B T} \right) \approx e \frac{(\varphi - \varphi_0)}{k_B T}$ , e nesse caso podemos resolvê-la analiticamente:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{d\varphi}{dr} \right) = \frac{2n_0 e^2}{\epsilon_0 k_B T} (\varphi - \varphi_0) \quad (6)$$

Fazendo as substituições  $\phi = (\varphi - \varphi_0)$  e  $K = \frac{2n_0 e^2}{\epsilon_0 k_B T}$  para facilitar a manipulação das equações, obtemos a seguinte relação:

$$\begin{aligned} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{d\phi}{dr} \right) &= \frac{d^2 \phi}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\phi}{dr} \\ &= K \phi \end{aligned}$$

$$\implies \frac{d^2 \phi}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\phi}{dr} - K \phi = 0 \quad (7)$$

Uma maneira de se resolver essa equação diferencial de segunda ordem, é utilizando uma solução tentativa da forma  $\phi = e^{-pr}$ , que nos gera a seguinte equação do segundo grau:

$$p^2 - \frac{2p}{r} - K = 0 \quad (8)$$

Aplicando o método de Bhaskara, podemos obter as raízes do polinômio, que serão os possíveis valores de  $p$  da solução, sendo assim:

$$p = \frac{1}{r} (1 \pm \sqrt{1 + Kr^2}) \quad (9)$$

Voltando na solução tentativa e substituindo as raízes obtidas, chegamos na seguinte

solução geral de  $\phi(r)$ , que é uma combinação linear dada por:

$$\begin{aligned}\phi(r) &= Ae^{(1-\sqrt{1+Kr^2})} + Be^{(1+\sqrt{1+Kr^2})} \\ &= e(Ae^{-\sqrt{1+Kr^2}} + Be^{\sqrt{1+Kr^2}})\end{aligned}$$

$$\implies \phi(r) = Ce^{(-\sqrt{1+Kr^2})} + De^{(\sqrt{1+Kr^2})} \quad (10)$$

onde A,B,C e D são constantes arbitrárias.

Podemos determinar as constantes impondo as condições do potencial  $\phi(r)$ , onde temos que:

- o termo  $\sqrt{1+Kr^2} \approx r\sqrt{K}$ . Onde  $K = \frac{2n_0e^2}{\epsilon_0k_B T} \gg 1$ .
- o potencial é finito para  $r \rightarrow \infty$ , portanto,  $D = 0$ .
- o potencial deve tender ao potencial de uma carga pontual,  $V = \frac{Q}{4\pi\epsilon_0 r}$ , para  $r \rightarrow 0$ .  
Sendo assim,  $C = \frac{Q}{4\pi\epsilon_0 r}$ .

Temos que o potencial local  $\varphi$  é dado por:

$$\varphi(r) = \varphi_0 + \frac{Q}{4\pi\epsilon_0 r} e^{-\frac{r}{\lambda_D}} \quad (11)$$

onde  $\lambda_D$  é chamado de comprimento de Debye, que é um parâmetro que fornece a distância na qual um campo elétrico perturbativo é percebido no interior do plasma e é dado por  $\lambda_D = \left(\frac{\epsilon_0 k_B T}{2n_e e^2}\right)^{\frac{1}{2}}$ . A figura 3 ilustra o comportamento de  $\varphi(r)$ .



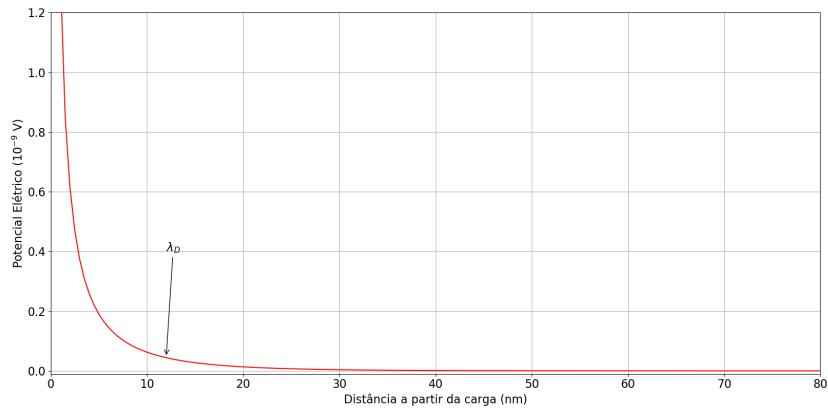


Figura 3: Gráfico do potencial elétrico  $\varphi(r)$  versus a distância  $r$  a partir da carga.

Sendo o valor do comprimento de Debye  $\lambda_D$  da ordem 10 nm, podemos observar pela figura 3 que, para valores acima de  $\lambda_D$ , o potencial gerado pela carga  $+Q$  tende a zero graças a ação das forças eletrostáticas que agem no plasma de forma a equilibrar as densidades de carga que o constituem, confirmando a neutralidade do plasma a distâncias maiores que o comprimento de Debye.

## 2.2 Oscilações do Plasma

Outra propriedade importante de um plasma é a sua capacidade de manter oscilações e de propagar ondas eletrostáticas. São possíveis vários tipos de oscilações, porém, neste trabalho, nos concentraremos nas oscilações eletrostáticas do plasma-elétron, que é a forma de oscilação associada a técnica LIBS, e que tem um tratamento menos complexo do que para a formulação hidromagnética do movimento de um plasma.

Tratando das chamadas oscilações eletrônicas, para uma certa região do plasma que contém uma densidade uniforme de íons positivos,  $n_i$ , temos que, pela propriedade de neutralidade do plasma,  $n_i$  é igual a densidade de elétrons,  $n_e$ . Suponhamos que haja um deslocamento de  $\xi$  de cada elétron na direção  $x$ , expandido em primeira ordem em série de Taylor, que não dependa das outras coordenadas e que também seja nulo nos contornos do plasma. Com esse deslocamento, a neutralidade do plasma é perturbada e então é produzida uma carga em cada elemento de volume  $\Delta_x \Delta_y \Delta_z$  dada por:

$$\begin{aligned}\rho\Delta_x\Delta_y\Delta_z &= en_e\Delta_y\Delta_z\left(\left(\xi + \frac{\partial\xi}{\partial x}\Delta_x\right) - \xi\right) \\ &= en_e\frac{\partial\xi}{\partial x}\Delta_x\Delta_y\Delta_z\end{aligned}\quad (12)$$

Considerando a simetria uniaxial do problema, temos que o deslocamento dos elétrons produz um campo elétrico  $\vec{E}(x, t)$ , que também está na direção x. Nesse caso temos que:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = \frac{1}{\epsilon_0}\rho \quad (13)$$

Ou

$$\frac{\partial\vec{E}}{\partial x} = \frac{1}{\epsilon_0}en_e\frac{\partial\xi}{\partial x} \quad (14)$$

integrando, e fazendo a constante de integração igual a zero, devido à blindagem do plasma de um campo elétrico uniforme, obtemos a expressão para o campo  $\vec{E}$  gerado pelo deslocamento feito pelos elétrons e ,consequentemente, a força elétrica sobre cada elétron:

$$\vec{E} = \frac{1}{\epsilon_0}en_e\xi \quad (15)$$

$$\implies \vec{F}_e = -\frac{1}{\epsilon_0}e^2n_e\xi \quad (16)$$

Sendo  $\vec{F}_e$  uma força restauradora temos que a equação de movimento para cada elétron é semelhante à equação do movimento harmônico simples (MHS), eq (17):

$$m_e\frac{\partial^2\xi}{\partial t^2} + \frac{1}{\epsilon_0}e^2n_e\xi = 0 \quad (17)$$

Assim como no MHS, temos que o sistema oscila com frequência definida  $\omega_p$ , chamada de frequência de plasma, eq (18).

$$\omega_p = \left( \frac{n_e e^2}{m_e \epsilon_0} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (18)$$

onde  $m_e$  é a massa do elétron.

### 2.3 Interação laser-matéria

O processo conhecido como ruptura induzida a laser, figura 4 , consiste na ablação de uma pequena parte da matéria, que gera a pluma de plasma, através da focalização de um feixe laser com alta fluência na superfície da amostra, esta absorve radiação suficiente para alcançar temperaturas na ordem de 50.000K, que levam a produção de íons através da absorção de fótons pelo material.

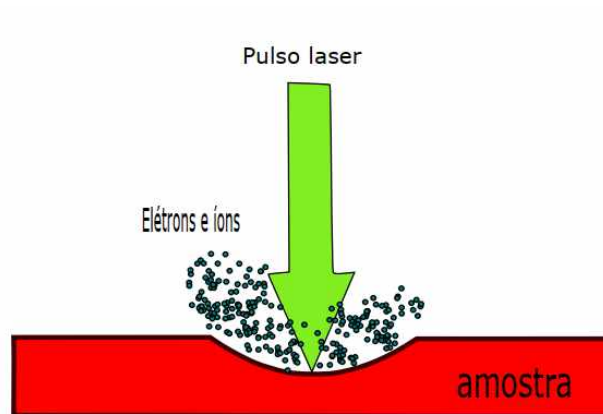


Figura 4: Ruptura induzida por laser na superfície do material através da interação do campo elétrico do feixe e a amostra.

O comprimento de onda do laser, que está associado a energia do feixe, afeta primariamente o processo de formação do plasma. De fato, existem dois mecanismos responsáveis pelo aumento da densidade de elétrons no plasma: (i) ionização induzida por colisão e (ii) absorção multifotônica, que dependem fortemente do comprimento de onda  $\lambda$  da radiação incidente (24). A ionização induzida por colisão, figura 5(a), é um processo onde elétrons livres no material são acelerados pelo campo elétrico da radiação incidente e ganham energia através da interação com átomos neutros. Uma vez que os elétrons adquirem energia suficiente, o processo de colisão causa a ionização dos átomos e assim aumenta a densi-

dade eletrônica, esse fenômeno é conhecido como efeito *Bremsstrahlung* inverso. No caso do processo de absorção multifotônica, figura 5(b), ocorre a absorção simultânea de um certo número de fótons pelo átomo ou molécula, dando origem a sua ionização.

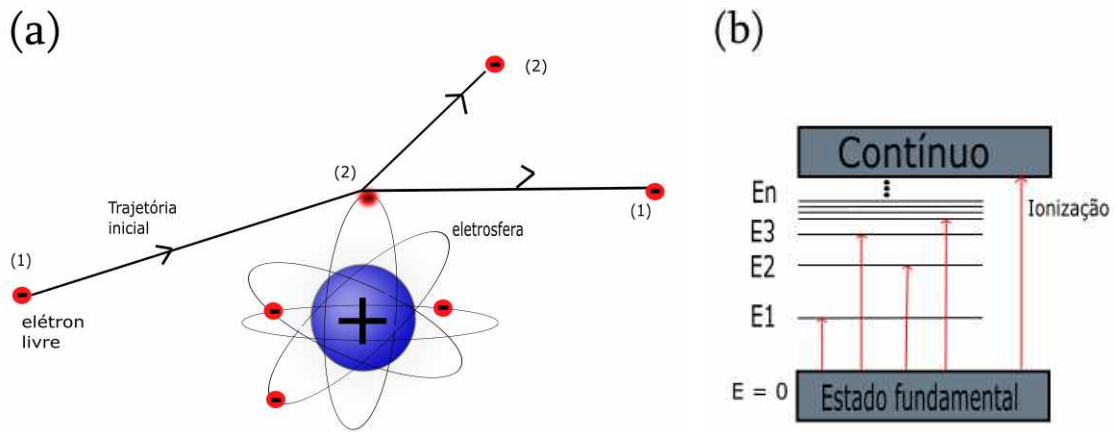


Figura 5: (a) Processo de ionização induzida por colisão, onde um elétron livre (1) é acelerado pela radiação incidente e colide com um elétron (2) de um átomo, ionizando-o. (b) Processo de absorção multifotônica, onde é ilustrada as diferentes absorções que podem ocorrer entre os níveis de energia de um átomo.

A duração do pulso, que é definida como a largura total a meia altura do perfil temporal do pulso, também afeta o processo de formação do plasma, desempenhando papel importante na determinação das quantidades espectroscópicas observadas. A ablação do material começa a ocorrer logo após o impacto entre o início do pulso e a superfície da amostra, portanto, existem processos de aquecimento e ionização devido à interação da porção restante do pulso laser com o material ablação e que modificam a forma final do plasma. Para pulsos de picosegundos ( $10^{-12}s$ ) e de femtosegundos ( $10^{-15}s$ ), a fração de energia perdida pelo processo de difusão térmica no material é menor do que no caso dos feixes de nanosegundos ( $10^{-9}s$ ), pois o tempo de interação laser-matéria é menor. Do ponto de vista experimental, fontes com durações menores implicam maior eficiência de ablação, remoção mais precisa do material (menos danos na superfície da amostra) e plasmas com temperaturas mais baixas.

De acordo com Ciucci e colaboradores (25), o espectro LIBS contém todas as informações necessárias para estudarmos a matriz da amostra. Entretanto, o plasma induzido

por laser é um objeto complexo e a descrição de sua dinâmica não é alcançada com modelos matemáticos simples. Sendo assim, algumas aproximações são necessárias para obtermos informações de suas propriedades macroscópicas:

- A composição do plasma é representativa, no sentido que revela a composição da amostra neutra;
- o plasma está em equilíbrio termodinâmico local (ETL) na janela temporal e espacial de observação, ou seja, todas as distribuições de energia são descritas pelo mesmo parâmetro de temperatura;
- o plasma pode ser modelado como uma fonte espacialmente homogênea;
- as linhas espectrais incluídas nos cálculos são opticamente finas, ou seja, os átomos e íons que constituem o plasma não possuem perda significativa da radiação emitida para absorções e espalhamentos;
- o domínio espectral de medida inclui linhas mensuráveis de todos os elementos presentes na amostra.

## 2.4 Técnica LIBS

A geração dos espectros LIBS é obtida por um pulso laser focalizado na superfície da amostra a ser analisada, e a interação da energia de radiação com o material faz o mesmo começar a evaporar, dando início a geração do plasma. O volume vaporizado, ao absorver energia da radiação incidente, será em parte ionizado pelos processos multifotônicos, de forma que os elétrons livres serão responsáveis pela ionização em cascata através do *Bremsstrahlung* inverso. Com o aumento da quantidade de elétrons e íons na região do material vaporizado, ocorre a ignição do plasma, o qual é formado por átomos, íons, moléculas e elétrons que provém tanto da massa ablada da amostra quanto da atmosfera ambiente. O aparato experimental típico da técnica LIBS, figura 6, consiste em um feixe laser com alta fluência (geralmente de nanossegundos), lentes focalizadoras, cabo óptico e um espectrômetro ligado a um computador como sistema de detecção.

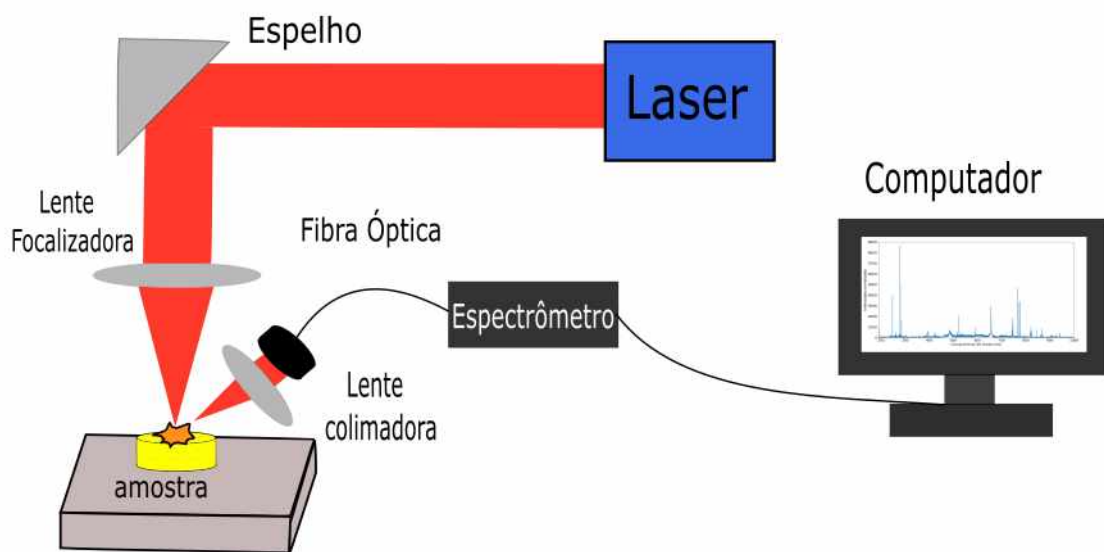


Figura 6: Esquema de uma montagem experimental LIBS típica.

Com relação às emissões do plasma, após a geração do mesmo, ou seja, quando o material se dissocia a temperaturas na ordem de  $50.000K$ , é emitido um contínuo de radiação durante um curto intervalo de tempo (aprox. 100-300 ns) proveniente das radiações de *Bremsstrahlung* e de recombinação, e que não é útil para a caracterização de materiais e identificação química. Devido à alta velocidade dos elementos no plasma, ocorre uma expansão supersônica e adiabática, resfriando o plasma para temperaturas da ordem de  $10.000K$  em aproximadamente 0.5 a  $2\mu s$  quando é possível resolver as emissões através de um espectrômetro e então identificar os elementos presentes no material. As linhas de emissão atômicas e iônicas são provenientes das transições eletrônicas entre dois níveis de energia de um determinado átomo ou íon, o que permite sua identificação.

## 2.5 Equilíbrio termodinâmico e equilíbrio termodinâmico local

O equilíbrio termodinâmico pode ser caracterizado por funções termodinâmicas de estado que independem do caminho seguido pelo sistema para atingir a sua configuração final. Sistemas em equilíbrio termodinâmico não trocam calor entre si e, portanto, todas as espécies de partículas (átomos neutros, moléculas, íons, elétrons) do volume possuem a mesma temperatura, além de possuírem a entropia em seu valor máximo e a energia livre

de Gibbs em seu valor mínimo.

O modelo de equilíbrio termodinâmico local (ETL) pressupõe que é possível definir uma temperatura local  $T$  em cada ponto espacial, de modo que todo o sistema possa ser completamente descrito através da Mecânica Estatística, ou seja, pelas leis que regem o equilíbrio termodinâmico, definindo poucos parâmetros, como a temperatura e densidade eletrônica. Plasmas típicos da técnica LIBS, caracterizados pela dominância dos processos de colisões de elétrons sobre as perdas radiativas na cinética do plasma, são bem descritos pelo modelo de equilíbrio termodinâmico local (ETL).

No equilíbrio termodinâmico, temos que os níveis excitados são populados de acordo com a Distribuição de Boltzmann, eq. (19), e os estados de ionização são populados de acordo com a equação de ionização de Saha, eq. (20):

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{g_2}{Z(T)} e^{-\frac{E_2 - E_1}{k_B T}} \quad (19)$$

onde  $N_1$  e  $N_2$  são as populações dos níveis de energia  $E_1$  e  $E_2$  ( $E_2 > E_1$ ), respectivamente;  $k_B$  é a constante de Boltzmann,  $T$  é a temperatura,  $g_2$  é a degenerescência do estado excitado e  $Z(T)$  é a função de partição, dada por  $Z(T) = \sum g_2 e^{\frac{E_2 - E_1}{k_B T}}$ .

$$\frac{n_e n_{Z+1}^\alpha}{n_Z^\alpha} = \frac{2}{\lambda_{th}^3} \frac{U_{Z+1}^\alpha}{U_Z^\alpha} e^{-\frac{\chi_Z^\alpha}{T}} \quad (20)$$

onde  $\lambda_{th} = \sqrt{\frac{2\pi m_e k_B T}{h^2}}$  é comprimento térmico de De Broglie e  $\chi_Z^\alpha$  é a energia de ionização do átomo (eV).

Um critério bastante utilizado para definir o equilíbrio termodinâmico local, e que está associado com a densidade eletrônica ser alta o suficiente para que as colisões dominem a população dos níveis, é chamado de Critério de McWhirter (19), e é dado por:

$$n_e (cm^{-3}) > 1.6 \cdot 10^{12} T^{\frac{1}{2}} (\Delta E_{nm})^3 \quad (21)$$

onde  $T$  é a temperatura do plasma, em kelvins, e  $\Delta E_{nm}$ , em eV, é a maior diferença de energia possível entre o estado excitado e o estado fundamental.

## 3 Metodologia

Neste capítulo é descrita a metodologia empregada para a caracterização do plasma, onde foram utilizadas 45 amostras de arroz de 23 variedades diferentes e gerados 115 espectros LIBS para cada uma delas, além disso, toda a parte computacional foi desenvolvida em linguagem Python devido à sua praticidade e suas bibliotecas, úteis para o desenvolvimento das rotinas computacionais. Sendo assim, serão abordados temas como a amostra e setup experimental, identificação das linhas espectrais, remoção de *outliers*, obtenção da temperatura a partir do gráfico de Boltzmann, obtenção da densidade eletrônica a partir do alargamento Stark, cálculo do comprimento de onda de Debye e a validação do equilíbrio termodinâmico local (ETL) utilizando o critério de McWhirter.

### 3.1 Amostra e setup experimental

Para este trabalho foram utilizadas 45 amostras de arroz, sendo algumas duplicatas, totalizando 23 variedades diferentes. As amostras de arroz estão divididas em cinco grupos, sendo eles: (i) 4 tipos de arroz branco, (ii) 15 tipos de arroz integral, (iii) 1 tipo de arroz preto, (iv) 1 tipo de arroz vermelho e (v) 2 tipos de quirera, de acordo com a tabela 1. Para cada tipo de arroz foram separados cerca de 10 gramas de grãos, em seguida os grãos foram moídos utilizando um moedor e o tamanho do grão do pó foi controlado através de uma peneira analítica para ter no máximo 100  $\mu\text{m}$ .



Amostra	Duplicata	Grupo	Amostra	Duplicata	Grupo
1	24	Branco	13	36	Integral
2	25	Branco	14	37	Integral
3	26	Branco	15	38	Integral
4	27	Branco	16	39	Integral
5	28	Integral	17	40	Integral
6	29	Vermelho	18	-	Integral
7	30	Preto	19	41	Integral
8	31	Integral	20	42	Integral
9	32	Quirera	21	43	Integral
10	33	Quirera	22	44	Integral
11	34	Integral	23	45	Integral
12	35	Integral			

Tabela 1: Tabela que indica as amostras de arroz utilizadas e associa o número da amostra com sua duplicata e seu grupo.

Para a geração dos espectros LIBS foi utilizado um equipamento J200 LIBS da fabricante Applied Spectra que contém um laser pulsado de nanosegundos Nd:YAG Q-Switched 1064 nm com 50 mJ de energia, velocidade de varredura de 1 mm/s, taxa de frequência 2 Hz e spot de 100  $\mu\text{m}$ . Para o sistema de detecção foi utilizado um espectrômetro CCD com delay de 0,5  $\mu\text{s}$  que abrange a janela espectral de 186 - 1064 nm. Foram obtidos 115 espectros para cada amostra, com excessão da amostra 1, onde foram gerados 300 espectros.

### 3.2 Identificação das linhas de emissão

Devido à não linearidade do processo de formação e evolução do plasma, a cada interação do laser com a amostra é obtido um espectro LIBS com intensidades ligeiramente diferentes. Sendo assim, normalmente são feitas várias medidas, e como o tempo de aquisição dos dados é bem curto é possível atingir diferentes porções da amostra e assim diminuir

os possíveis erros obtidos, que podem surgir devido a erros instrumentais, inhomogeneidade do material e efeitos da atmosfera ambiente.

Após a aquisição dos espectros LIBS, figura 7, foi feita a identificação química dos principais elementos que constituem a amostra a partir do comprimento de onda  $\lambda$  associado às linhas de emissão, figura 8. Em seguida, foram calculadas as intensidade associadas à alguns pico de interesse a partir de suas áreas.

Na literatura, existem bancos de dados de linhas atômicas em que é possível identificar com alta precisão em qual elemento químico a emissão ocorreu, além de outras propriedades físicas, como níveis de energia envolvidos na transição, degenerescência e coeficiente de Einstein. Neste trabalho foi utilizado o banco de dados de linhas atômicas do NIST (National Institute of Standards and Technology), que é bastante utilizado em espectroscopia atômica por sua confiabilidade.

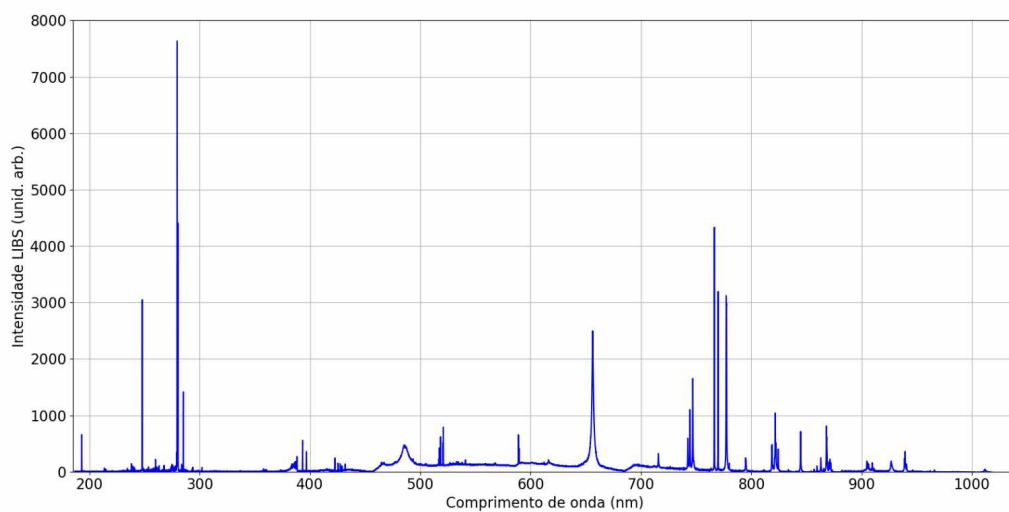


Figura 7: Espectro LIBS médio obtido para a amostra 1.

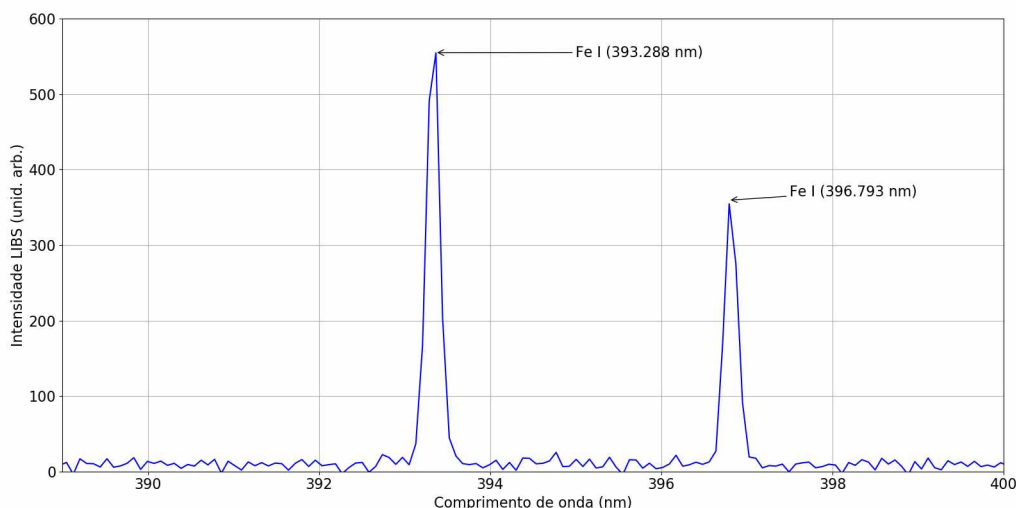


Figura 8: Identificação das linhas de emissão de Fe I na amostra 1 utilizando o banco de dados do NIST.

### 3.3 Remoção de Outliers

*Outliers*, em estatística, são valores atípicos ou que se diferem bastante dos demais dados. Estes aparecem devido a algum problema de detecção ou simplesmente apresentam grande distanciamento dos demais dados obtidos e podem prejudicar a análise dos resultados.

Existem diferentes métodos para identificação de *outliers*, um deles é o Critério de Tukey, que está associado ao método estatístico *Interquartile Range* (IQR) que mede a dispersão estatística e consiste na divisão dos valores obtidos em quatro quartis e seu valor é obtido através da eq. (22):

$$IQR = Q3 - Q1 \quad (22)$$

onde Q1 e Q3 estão associados ao primeiro e terceiro quartil respectivamente.

O Critério de Tukey está amplamente relacionado com o método IQR, e é utilizado para selecionar os valores a partir de um limite inferior,  $lim_{inf}$ , e superior,  $lim_{sup}$ , removendo assim os *outliers* dos dados. Os limites do Critério de Tukey seguem as eq. (23) e (24).

$$lim_{inf} = Q1 - 1,5 \cdot IQR \quad (23)$$

$$lim_{sup} = Q3 + 1,5 \cdot IQR \quad (24)$$

Sendo assim, os valores que estejam dentro dos limites seguem para a continuação da análise, e os valores fora dos limite são considerados *outliers*. Neste trabalho, antes de ser feito todo o cálculo utilizando as intensidades dos picos de emissão, foi então implementado uma rotina em Python (Apêndice A) que identifica e remove os *outliers* dos dados obtidos para as áreas calculadas a partir dos picos de interesse.

### 3.4 Cálculo da temperatura

Um dos métodos mais utilizados para a determinação da temperatura é o chamado método gráfico de Boltzmann, figura 9, que consiste em uma representação gráfica associada a expressão da distribuição de Boltzmann, eq. (19).

Sendo a intensidade da linha de emissão ou o número de transições por unidade de tempo e ângulo sólido dada pela eq. (25).

$$I_{ij} = \frac{1}{4\pi} \frac{A_{ij}hc}{\lambda_{ij}} N_2 F \quad (25)$$

onde  $A_{ij}$  é a probabilidade de transição,  $F$  é o fator de eficiência do sistema de detecção espectral e  $\frac{hc}{\lambda_{ij}}$  é a energia da transição. Substituindo a eq. (19) na eq. (25), obtemos a eq. (26).

$$I_{ij} = \frac{hc}{4\pi} \frac{A_{ij}g_2}{\lambda_{ij}Z(T)} N_1 F e^{-\frac{E_2-E_1}{k_B T}} \quad (26)$$

Aplicando o logaritmo natural na eq. (26) obtemos eq. (27), que possibilita a criação do gráfico de Boltzmann.

$$\ln\left(\frac{I_{ij}\lambda_{ij}}{A_{ij}g_2}\right) = -\frac{(E_2 - E_1)}{k_B T} + \ln\left(\frac{g_2}{Z(T)} \frac{hcN_1 F}{4\pi}\right) \quad (27)$$

A temperatura  $T$  pode ser obtida pelo coeficiente angular de uma regressão linear dos pontos em um gráfico formado por linhas de uma mesma espécie (elemento químico), onde a coordenada  $x$  é a energia da transição ( $E_2 - E_1$ ) e a coordenada  $y$  é o logaritmo natural da intensidade da linha,  $I_{ij}$ , multiplicada pelo comprimento de onda associada a linha de emissão,  $\lambda_{ij}$ , dividido pela probabilidade de transição  $A_{ij}$  e pela degenerescência,  $g_2$ .

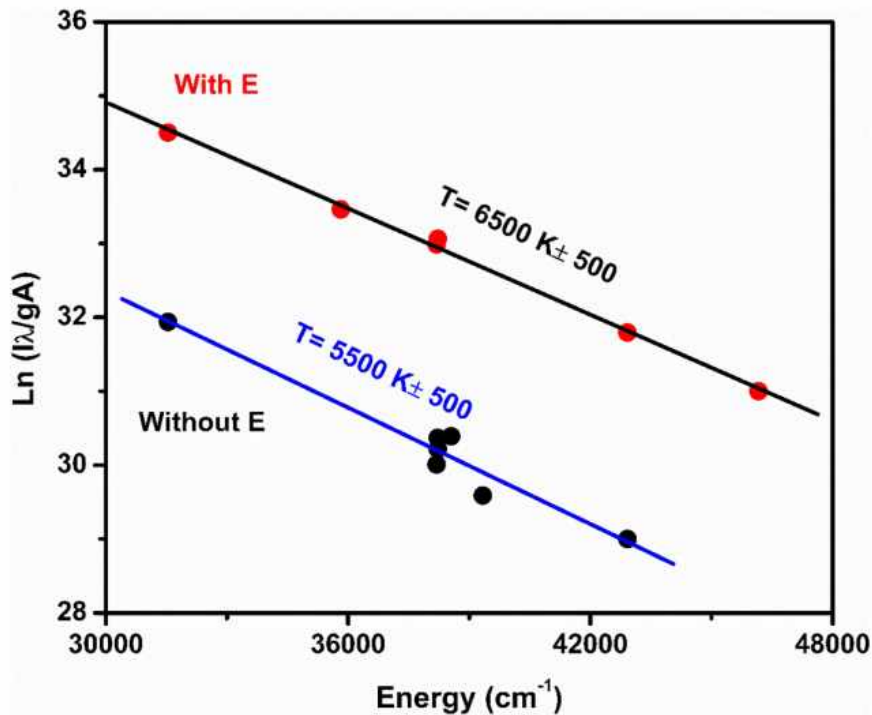


Figura 9: Exemplo de gráfico de Boltzmann para linhas de Ca I com ou sem a aplicação de campo elétrico. Adaptado de (21).

### 3.5 Cálculo da densidade de elétrons

Uma das formas de se calcular a densidade de elétrons é a partir do alargamento nas linhas de emissão devido ao efeito Stark, figura 10. O efeito Stark se origina da interação de um campo elétrico externo com uma distribuição de carga e causa um deslocamento e desdobramento dos níveis de energia (quebra de degenerescência) de um determinado

átomo em subníveis, quando o mesmo está sujeito a essas perturbações de campo elétrico, no caso do plasma, provinda do movimento dos elétrons e íons que o constituem. A divisão dos níveis ocorre quando um campo elétrico  $\vec{E}$  interage com o momento de dipolo elétrico  $\vec{\mu}$  de um átomo, onde o potencial perturbativo é da forma  $U_E = -\vec{\mu} \cdot \vec{E}$ , sendo o momento de dipolo elétrico associado ao valor do número quântico relacionado a projeção em  $z$  do momento angular total (26).

Para o caso da linha de emissão do hidrogênio em 656,28 nm, o efeito Stark é linear em primeira ordem sendo, para esse caso, a expressão que relaciona a largura a meia altura,  $\Delta\lambda$ , de uma linha de emissão com a densidade eletrônica,  $n_e$ , dada pela eq. (28):

$$n_e = C(n_e, T)\Delta\lambda^{\frac{3}{2}} \quad (28)$$

onde  $C(n_e, T)$  é um parâmetro associado às colisões dos elétrons com os campos eletrostáticos e que tem fraca dependência da densidade de elétrons e da temperatura. Temos também que o valor real associado à largura a meia altura,  $\Delta\lambda$ , deve levar em conta o termo associado ao instrumento usado,  $\Delta\lambda_{instrumento}$  (22). Como foi utilizado um perfil Lorentziano para determinar  $\Delta\lambda$ , a expressão que corrige o valor da largura a meia altura é dado pela eq. (29):

$$\Delta\lambda_{real} = \left(\frac{\Delta\lambda}{2}\right) + \sqrt{\left(\frac{\Delta\lambda}{2}\right)^2 + \Delta\lambda_{instrumento}^2} \quad (29)$$

A expressão que relaciona a largura a meia altura com a densidade eletrônica para essa emissão segue a eq. (30):

$$n_e = 8,02 \cdot 10^{12} \left[\frac{\Delta\lambda}{\alpha}\right] \quad (30)$$

onde  $\alpha$  é o comprimento de onda reduzido.

O valor de  $\alpha$  pode ser calculado empiricamente através do método desenvolvido por Pardini et al. (27), através da equação eq. (31).

$$\alpha = \frac{1}{a + \frac{b}{\sqrt{n_e}}} \quad (31)$$

sendo  $a = \sqrt{4033,8 - 24,45(\ln(T))^2}$  e  $b = 1,028 \cdot 10^9 + 174576,3T$ , onde ambos estão relacionados com a temperatura do plasma.

Substituindo a eq. (31) na equação eq. (30), obtemos uma equação do terceiro grau, eq. (32), que relaciona a densidade eletrônica com a temperatura e a largura a meia altura da linha do hidrogênio, sendo o valor da densidade de elétrons,  $n_e$ , dado pela raiz positiva do polinômio obtido.

$$(\sqrt{n_e})^3 - Pa\Delta\lambda\sqrt{n_e} - Pb\Delta\lambda = 0 \quad (32)$$

onde  $P = 8,02 \cdot 10^{12}$ .

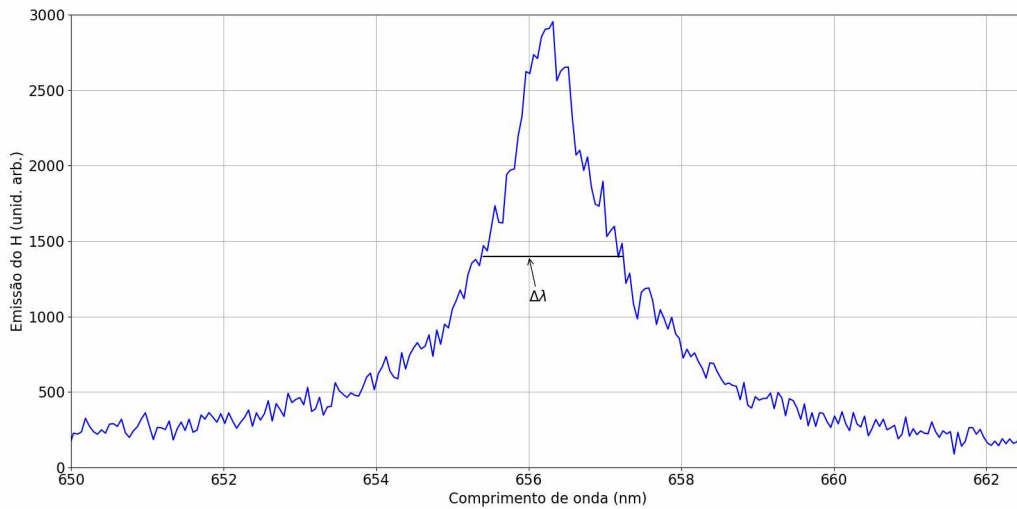


Figura 10: Representação qualitativa da largura a meia altura,  $\Delta\lambda$ , da linha de Hidrogênio 656,28 nm.

### 3.6 Comprimento de Debye

Como foi mostrado no capítulo 2, um plasma pode ser caracterizado pela temperatura,  $T$ , densidade de elétrons,  $n_e$ , e por seu comprimento de Debye,  $\lambda_D$ . Onde o comprimento de Debye, é um parâmetro associado a distância máxima na qual um campo elétrico perturbativo é percebido dentro do plasma e pode ser calculado pela, eq. (33).

$$\lambda_D = \left( \frac{\epsilon_0 k_B T}{2n_e e^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (33)$$

Sendo assim, obtidos os valores da temperatura do plasma a partir do gráfico de Boltzmann, e a densidade eletrônica a partir do alargamento Stark, é possível obter o comprimento de Debye de maneira direta, caracterizando o plasma através destes parâmetros.

### 3.7 Critério de McWhirter

Todo o cálculo associado à caracterização do plasma está relacionado com o plasma estar em equilíbrio termodinâmico local (ETL), onde a equação de Boltzmann, eq. (19), é válida. Sendo assim, é necessário utilizar o critério de McWhirter, eq. (21), e validar o ETL (19).

No caso deste trabalho, a validação foi feita computacionalmente (Apêndice D), onde o algoritmo primeiramente seleciona as temperaturas e densidades eletrônicas correspondentes e realiza a comparação feita pelo critério de McWhirter, retornando a validação ou a rejeição pelo critério.



## 4 Resultados

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos com aplicação das rotinas computacionais para os espectros LIBS obtidos das amostras de arroz.

### 4.1 Cálculo da temperatura

Como mencionado no Capítulo 3, a abundância de linhas de Fe I e Fe II presentes nos espectros obtidos permitiu que fossem gerados gráficos de Boltzmann para este elemento. As linhas de Fe e os parâmetros utilizados estão dispostos na tabela 2, onde os valores para o coeficiente de Einstein e degenerescência foram retirados do banco de dados de linhas atômicas da página online oficial do NIST.

<i>Elemento</i>	<i>Comprimento de onda (nm)</i>	$A_{ij}g_i(s^{-1})$
Fe II	238,900	$1,00 \cdot 10^8$
Fe II	258,000	$1,30 \cdot 10^7$
Fe II	259,000	$5,00 \cdot 10^7$
Fe I	393,288	$2,97 \cdot 10^7$
Fe I	396,793	$5,48 \cdot 10^7$

Tabela 2: Parâmetros utilizados para a geração dos gráficos de Boltzmann.

Todo o processo em torno do cálculo das temperaturas foi automatizado por uma rotina computacional (Apêndice B), que seleciona as linhas espectrais escolhidas e gera os gráficos de Boltzmann para a obtenção das temperaturas médias a partir do coeficiente angular dos mesmos. Por exemplo, na figura 11 temos alguns dos gráficos de Boltzmann gerados de onde foram obtidas as temperaturas  $9.000 \pm 3.000$  K,  $10.000 \pm 3.000$  K,  $9.000 \pm 3.000$  K e  $10.000 \pm 3.000$  K com coeficientes de correlação linear (R) 0.90, 0.91, 0.91 e 0.94 para as amostras 1, 13, 17 e 37 respectivamente. Após o cálculo das temperaturas médias, foi utilizada a rotina criada para a identificação e remoção dos possíveis *outliers* (Apêndice A) que poderiam ocorrer nos valores obtidos.

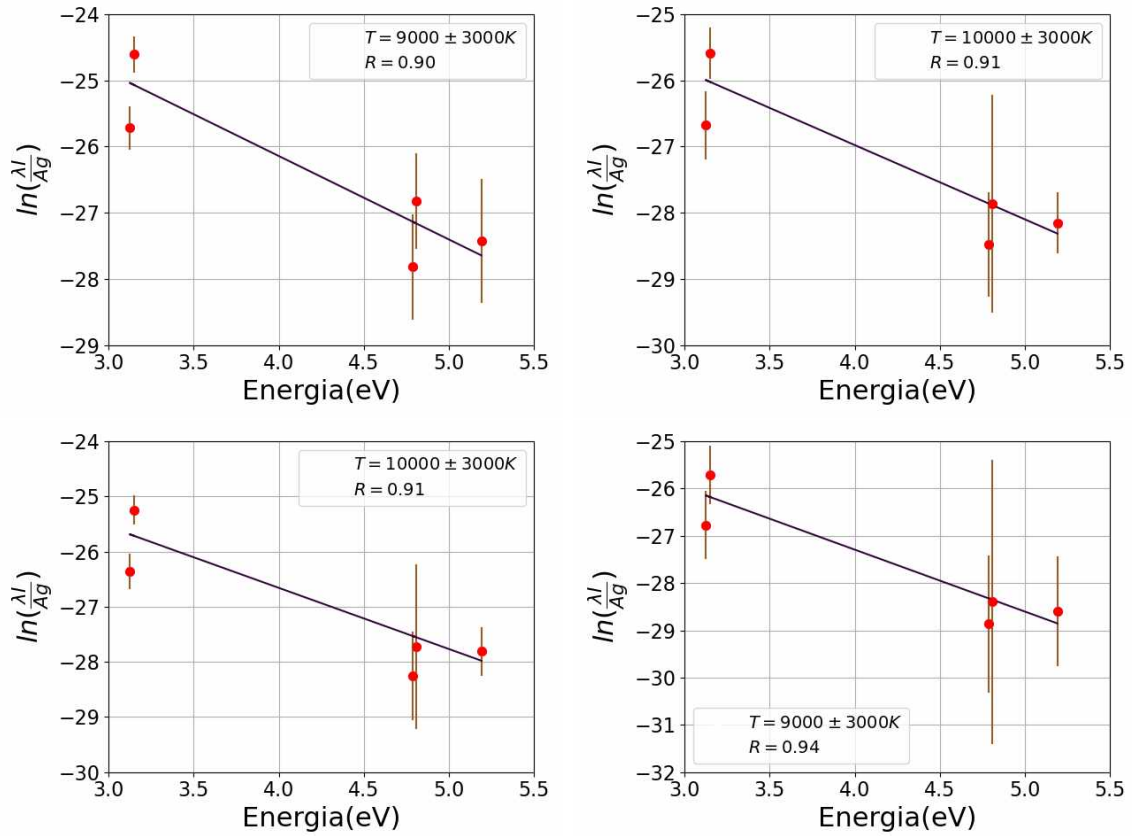


Figura 11: Gráficos de Boltzmann obtidos para as amostras 1, 13, 17 e 37.

Os gráficos apresentam barras de erros consideráveis, que provém da variabilidade dos espectros LIBS a cada medida, onde as intensidades obtidas para os elementos utilizados variaram bastante, impactando assim no aumento de incerteza do coeficiente angular e, portanto, nas temperaturas.

Utilizando das rotinas criadas, foi feito o cálculo da temperatura média para todas as amostras, tabela 3 e figura 12, sendo excluída a amostra 44 pois a mesma apresentou valores discrepantes de temperatura das demais e foi identificada como *outlier* pela rotina de remoção de *outliers*.

Amostra	$T \pm \Delta T(K)$	Amostra	$T \pm \Delta T(K)$	Amostra	$T \pm \Delta T(K)$
1	$9.000 \pm 3.000$	16	$19.000 \pm 9.000$	31	$11.000 \pm 3.000$
2	$11.000 \pm 4.000$	17	$10.000 \pm 3.000$	32	$24.000 \pm 14.000$
3	$11.000 \pm 3.000$	18	$16.000 \pm 6.000$	33	$17.000 \pm 8.000$
4	$11.000 \pm 3.000$	19	$11.000 \pm 4.000$	34	$14.000 \pm 4.000$
5	$15.000 \pm 5.000$	20	$12.000 \pm 3.000$	35	$11.000 \pm 3.000$
6	$21.000 \pm 11.000$	21	$15.000 \pm 6.000$	36	$10.000 \pm 3.000$
7	$14.000 \pm 5.000$	22	$16.000 \pm 6.000$	37	$9.000 \pm 2.000$
8	$13.000 \pm 5.000$	23	$13.000 \pm 4.000$	38	$10.000 \pm 3.000$
9	$12.000 \pm 5.000$	24	$17.000 \pm 7.000$	39	$24.000 \pm 13.000$
10	$20.000 \pm 9.000$	25	$10.000 \pm 3.000$	40	$11.000 \pm 3.000$
11	$15.000 \pm 6.000$	26	$25.000 \pm 15.000$	41	$12.000 \pm 4.000$
12	$11.000 \pm 4.000$	27	$9.000 \pm 3.000$	42	$13.000 \pm 5.000$
13	$10.000 \pm 3.000$	28	$17.000 \pm 8.000$	43	$13.000 \pm 4.000$
14	$12.000 \pm 3.000$	29	$19.000 \pm 9.000$	44	-
15	$15.000 \pm 6.000$	30	$20.000 \pm 9.000$	45	$11.000 \pm 4.000$

Tabela 3: Tabela que indica as temperaturas, com seus erros associados, obtidas para as amostras.

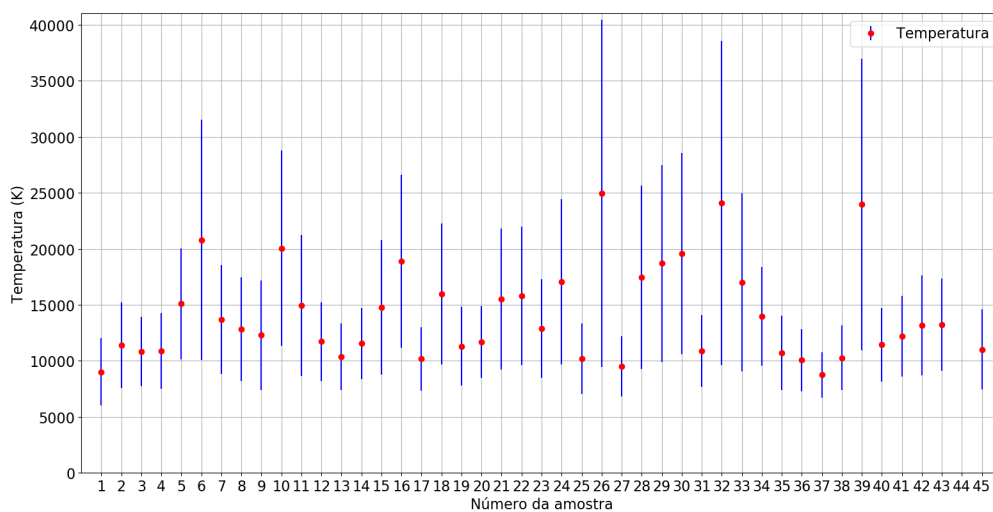


Figura 12: Gráfico da temperatura do plasma versus o número da amostra.

As temperaturas obtidas em maioria estão na faixa de 10.000 a 20.000 K, levando em conta os erros associados. Temos que os erros das temperaturas provém exclusivamente do fitting, ou seja, estão associados as flutuações nas intensidades das linhas de Fe selecionadas. Notamos que os erros associados às amostras 6, 10, 26, 32, 39 e 44 se mostraram maiores do que os das demais amostras, fato associado a diversos fatores como a não linearidade da formação do plasma, problemas de detecção, inhomogeneidade das amostras e possíveis variações de potência do laser que podem ocorrer durante as diferentes medidas.

Para minimizar as imprecisões podem ser feitas maiores quantidades de medidas tentando manter ao máximo as mesmas condições, ou aplicar algum tipo de ajuste que reduza os erros associados a formação do plasma e conseqüentemente obter intensidades com um menor desvio padrão.

## 4.2 Cálculo da densidade eletrônica

Foi desenvolvida uma rotina computacional (Apêndice C) que seleciona a linha 656,28 nm do hidrogênio nos diversos espectros LIBS e realiza um ajuste (*fitting*) Lorentziano, figura 13, que retorna os valores das larguras a meia altura,  $\Delta\lambda$ , e as utiliza, juntamente com as temperaturas obtidas das amostras, para determinar a densidade eletrônica média de cada amostra.

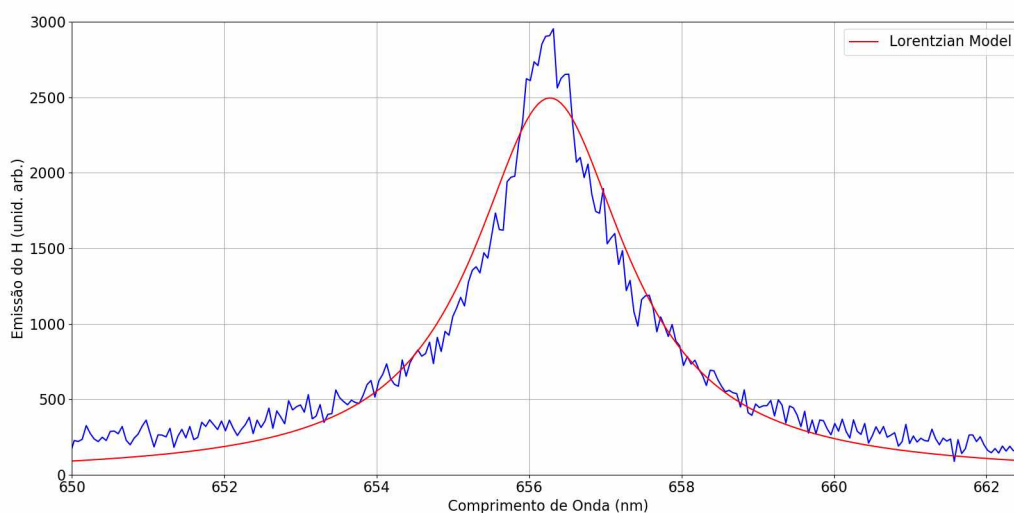


Figura 13: Fit lorentziano feito na linha do hidrogênio 656,288 nm para obter a largura a meia altura do pico.

Assim como a rotina para o cálculo da temperatura, foram obtidos os valores para as densidades eletrônicas médias com seu erro associado, tabela 4, para todas as amostras.

Amostra	$n_e \pm \Delta n_e (cm^{-3})$	Amostra	$n_e \pm \Delta n_e (cm^{-3})$	Amostra	$n_e \pm \Delta n_e (cm^{-3})$
1	$(1,2 \pm 0,1) \cdot 10^{16}$	16	$(1,3 \pm 0,2) \cdot 10^{16}$	31	$(1,3 \pm 0,1) \cdot 10^{16}$
2	$(1,2 \pm 0,1) \cdot 10^{16}$	17	$(1,2 \pm 0,1) \cdot 10^{16}$	32	$(1,4 \pm 0,3) \cdot 10^{16}$
3	$(1,2 \pm 0,1) \cdot 10^{16}$	18	$(1,2 \pm 0,2) \cdot 10^{16}$	33	$(1,4 \pm 0,2) \cdot 10^{16}$
4	$(1,2 \pm 0,1) \cdot 10^{16}$	19	$(1,3 \pm 0,1) \cdot 10^{16}$	34	$(1,3 \pm 0,1) \cdot 10^{16}$
5	$(1,2 \pm 0,1) \cdot 10^{16}$	20	$(1,1 \pm 0,1) \cdot 10^{16}$	35	$(1,3 \pm 0,1) \cdot 10^{16}$
6	$(1,4 \pm 0,2) \cdot 10^{16}$	21	$(1,3 \pm 0,2) \cdot 10^{16}$	36	$(1,1 \pm 0,1) \cdot 10^{16}$
7	$(1,3 \pm 0,1) \cdot 10^{16}$	22	$(1,3 \pm 0,2) \cdot 10^{16}$	37	$(1,2 \pm 0,1) \cdot 10^{16}$
8	$(1,1 \pm 0,1) \cdot 10^{16}$	23	$(1,3 \pm 0,1) \cdot 10^{16}$	38	$(1,2 \pm 0,1) \cdot 10^{16}$
9	$(1,3 \pm 0,1) \cdot 10^{16}$	24	$(1,2 \pm 0,2) \cdot 10^{16}$	39	$(1,5 \pm 0,3) \cdot 10^{16}$
10	$(1,3 \pm 0,2) \cdot 10^{16}$	25	$(1,3 \pm 0,1) \cdot 10^{16}$	40	$(1,2 \pm 0,1) \cdot 10^{16}$
11	$(1,3 \pm 0,2) \cdot 10^{16}$	26	$(1,4 \pm 0,3) \cdot 10^{16}$	41	$(1,2 \pm 0,1) \cdot 10^{16}$
12	$(1,2 \pm 0,1) \cdot 10^{16}$	27	$(1,1 \pm 0,1) \cdot 10^{16}$	42	$(1,2 \pm 0,1) \cdot 10^{16}$
13	$(1,2 \pm 0,1) \cdot 10^{16}$	28	$(1,4 \pm 0,2) \cdot 10^{16}$	43	$(1,2 \pm 0,1) \cdot 10^{16}$
14	$(1,1 \pm 0,1) \cdot 10^{16}$	29	$(1,3 \pm 0,2) \cdot 10^{16}$	44	-
15	$(1,3 \pm 0,1) \cdot 10^{16}$	30	$(1,3 \pm 0,2) \cdot 10^{16}$	45	$(1,2 \pm 0,1) \cdot 10^{16}$

Tabela 4: Tabela que indica as densidades de elétrons, com seus erros associados, obtidas para as amostras.

Como o cálculo da densidade eletrônica está diretamente associado as temperaturas obtidas anteriormente, os erros das mesmas tem origem no fitting das temperaturas e também no erro das larguras obtidas com o fitting na linha do hidrogênio. Sendo assim, reduzindo as imprecisões das temperaturas obtidas, conseqüentemente serão obtidas menores imprecisões das densidades eletrônicas.

No capítulo 2 foi mencionada a necessidade da confirmação do equilíbrio termodinâmico local através do critério de McWhirter, eq. (21). Sendo assim, utilizando para as linhas de Fe I 393.288 nm e 396.793 nm os valores da energia da transição  $\Delta E$ , retirados

dos banco de dados do NIST, 3.15 eV e 3.12 eV respectivamente, foi possível validar o critério para as linhas de Fe I onde os valores médios dos limites das densidades associada ao critério foram respectivamente  $5,889 \cdot 10^{15} \text{cm}^{-3}$  e  $5,733 \cdot 10^{15} \text{cm}^{-3}$ , que são uma ordem de grandeza menor das densidade eletrônicas obtidas.

Na figura 14, temos que os valores das densidades eletrônicas plotadas para cada amostra estão acima das retas que traçam os limites do critério de McWhirter, sendo assim o critério foi validado e podemos considerar que os plasmas obtidos estavam em ETL, portanto, podem ser caracterizados por uma única temperatura e com a confiança do método é possível prosseguir para outros tipos de análise. Por fim, gostaríamos de mencionar que os valores obtidos de  $n_e$  estão condizentes aos apresentados na literatura para a técnica LIBS, o que mostra que o código utilizado para o cálculo é confiável e bastante eficiente.

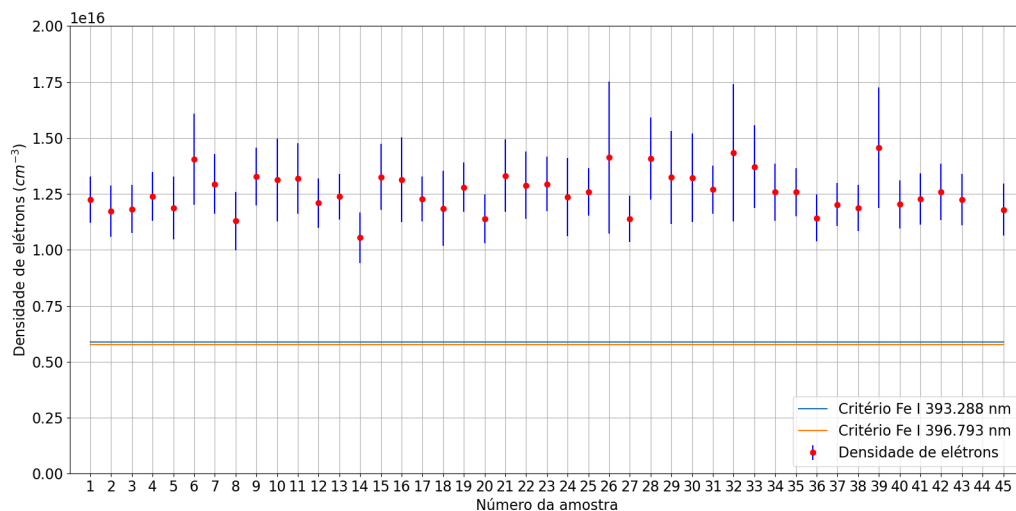


Figura 14: Gráfico da densidade de elétrons versus o número da amostra.

### 4.3 Comprimento de Debye

Obtidas as temperaturas e densidades para todas as amostras, foi feito o cálculo dos comprimentos de Debye, figura 15, utilizando a eq. (33).

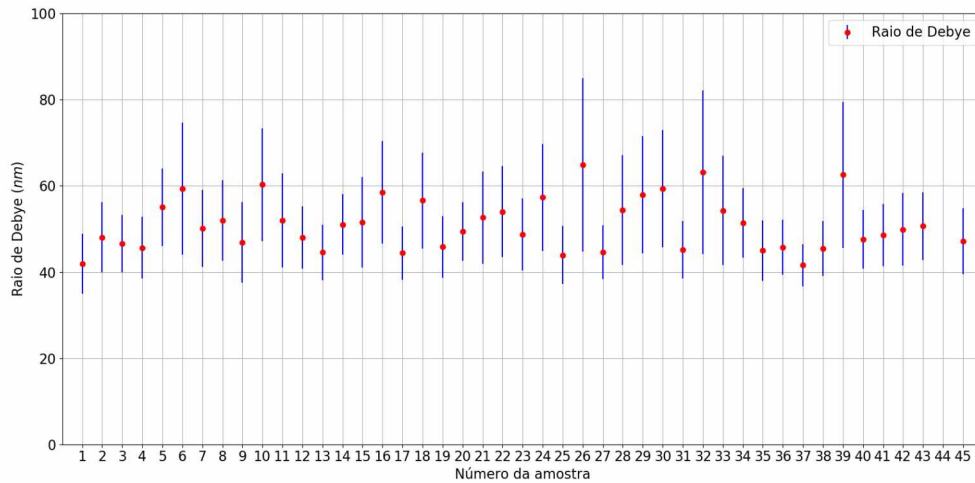


Figura 15: Gráfico do raio de Debye versus o número da amostra.

E assim, foi possível obter a ordem de grandeza do Raio de Debye, aproximadamente 50 nm, e caracterizar o plasma também através deste parâmetro. Os erros provêm da temperatura e densidade de elétron, ou seja, também estão associados ao fitting do gráfico de Boltzmann. Levando em conta a ordem das densidades eletrônicas, temos que os valores para o raio de Debye estão condizentes com a literatura (28).

## 5 Conclusão

Este trabalho possibilitou mostrar o potencial de análise e a grande quantidade de aplicações da técnica LIBS. Além disso, permitiu identificar os processos por trás da caracterização do plasma e como são contornadas algumas das dificuldades que a técnica apresenta.

Temos que os objetivos foram cumpridos, pois a automatização do processo de análise a partir das rotinas computacionais agregou ao laboratório de pesquisa, permitindo que sejam feitas análises futuras para diferentes amostras. Além disso, também possibilitou que o processo de análise possa ser aprimorado para, por exemplo, quantificação elementar a partir dos parâmetros que caracterizam o plasma.

Como perspectivas para trabalhos futuros, esperamos que as rotinas computacionais criadas possam ser utilizadas na análise e quantificação de contaminantes em diferentes amostras de maneira eficiente, por exemplo, em amostras enriquecidas com nanopartículas de ouro. Além disso, que as rotinas sejam aprimoradas durante os próximos trabalhos feitos no laboratório de pesquisa, buscando melhorar a eficiência nos processos em torno da caracterização do plasma.



## Referências bibliográficas

- 1 HAHN, D. W.; OMENETTO, N. Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), part II: review of instrumental and methodological approaches to material analysis and applications to different fields. *Applied spectroscopy*, v. 66, n. 4, p. 347–419, apr 2012. ISSN 1943-3530.
- 2 El Haddad, J.; CANIONI, L.; BOUSQUET, B. Good practices in LIBS analysis: Review and advices. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, Elsevier B.V., v. 101, p. 171–182, 2014. ISSN 05848547.
- 3 NICOLODELLI, G. et al. Laser-induced breakdown spectroscopy of environmental and synthetic samples using non-intensified CCD: optimization of the excitation wavelength. *Applied Physics B: Lasers and Optics*, v. 123, n. 4, 2017. ISSN 09462171.
- 4 NICOLODELLI, G. et al. Double-pulse laser induced breakdown spectroscopy in orthogonal beam geometry to enhance line emission intensity from agricultural samples. *Microchemical Journal*, v. 133, n. Supplement C, p. 272–278, 2017. ISSN 0026-265X.
- 5 CABRAL, J. et al. Photonic Techniques for Transgenic Grains Identification and Determination of Macro and Micronutrients in Corn Samples. In: *Latin America Optics and Photonics Conference*. Optical Society of America, 2016. p. LTu3A.4. Disponível em: <<http://www.osapublishing.org/abstract.cfm?URI=LAOP-2016-LTu3A.4>>.
- 6 NICOLODELLI, G. et al. Development of a Double-Pulse (DP) Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) Setup in the Orthogonal Configuration for Environmental Applications. In: *Latin America Optics and Photonics Conference*. Optical Society of America, 2016. p. LW3B.3. Disponível em: <<http://www.osapublishing.org/abstract.cfm?URI=LAOP-2016-LW3B.3>>.
- 7 MARANGONI, B. S. et al. Phosphorus quantification in fertilizers using laser induced breakdown spectroscopy (LIBS): a methodology of analysis to correct physical matrix effects. *Anal. Methods*, v. 8, p. 78–82, 2016. ISSN 1759-9660. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=C5AY01615K>>.
- 8 NICOLODELLI, G. et al. Quantification of total carbon in soil using laser-induced breakdown spectroscopy: A method to correct interference lines. *Applied Optics*, n. 10, 2014. ISSN 21553165 1559128X.
- 9 HAHN, D.; OMENETTO, N. breakdown spectroscopy (LIBS), part I: review of basic diagnostics and plasma-particle interactions: still-challenging issues within the analytical plasma community. *Applied spectroscopy*, v. 64, n. 12, p. 335–66, dec 2010. ISSN 1943-3530.
- 10 MIZIOLEK, A. W.; PALLESCHI, V.; SCHECHTER, I. *Laser Induced Breakdown Spectroscopy*. Illustrate. Cambridge: Cambridge University Press, 2006. 620 p. ISBN 9781139458313. Disponível em: <<http://books.google.com.br/books?id=PKJWgvQ6wAYC>>.
- 11 ASSION, A. et al. Femtosecond laser-induced-breakdown spectrometry for Ca<sup>2+</sup> analysis of biological samples with high spatial resolution. *Applied Physics*

- B*, v. 77, n. 4, p. 391–397, 2003. ISSN 1432-0649. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s00340-003-1262-z>>.
- 12 COSTA, T. E. M. M. *Detecção de transgênicos em alimentos utilizando a técnica multiplex-PCR*. 113 p. Tese (Dissertação (Mestrado)) — Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde, 2008.
- 13 ERLER, A. et al. Soil nutrient detection for precision agriculture using handheld laser-induced breakdown spectroscopy (libs) and multivariate regression methods (plsr, lasso and gpr). *Sensors*, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 20, n. 2, p. 418, 2020.
- 14 BOUSQUET, B. et al. Evaluation of portable libs and portable xrf in the frame of multi-elemental analysis of agricultural soils and plants. In: *46. Annual North American Meeting of the Federation of Analytical Chemistry and Spectroscopy Societies/SciX 2019 Conference (formerly FACSS): Annual National Meeting of Society for Applied Spectroscopy (SAS)*. [S.l.: s.n.], 2019.
- 15 MAURICE, S. et al. The ChemCam Instrument Suite on the Mars Science Laboratory (MSL) Rover: Science Objectives and Mast Unit Description. *Space Science Reviews*, v. 170, n. 1-4, p. 95–166, jul 2012. ISSN 0038-6308. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s11214-012-9912-2>>.
- 16 STEFAS, D. et al. Laser-induced breakdown spectroscopy assisted by machine learning for plastics/polymers identification. *Atoms*, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 7, n. 3, p. 79, 2019.
- 17 ZHANG, Y. et al. Determination of minor metal elements in steel using laser-induced breakdown spectroscopy combined with machine learning algorithms. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, Elsevier, v. 166, p. 105802, 2020.
- 18 RIFAI, K. et al. Quantitative analysis of metallic traces in water-based liquids by uv-ir double-pulse laser-induced breakdown spectroscopy. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, Royal Society of Chemistry, v. 27, n. 2, p. 276–283, 2012.
- 19 FUJIMOTO, T.; MCWHIRTER, R. Validity criteria for local thermodynamic equilibrium in plasma spectroscopy. *Physical Review A*, APS, v. 42, n. 11, p. 6588, 1990.
- 20 RANULFI, A. C. Libs como ferramenta diagnóstica em plantas: um estudo nutricional de folhas de soja na busca pelos efeitos da infestação por *aphelenchoides besseyi*. *Embrapa Instrumentação-Tese/dissertação (ALICE)*, 2019. Tese (Doutorado)-Instituto de Física de São Carlos, Universidade de . . . , 2019.
- 21 NICOLODELLI, G. et al. Double pulse laser induced breakdown spectroscopy: A potential tool for the analysis of contaminants and macro/micronutrients in organic mineral fertilizers. *Science of The Total Environment*, Elsevier, v. 565, p. 1116–1123, 2016.
- 22 JABBAR, A. et al. Quantification of copper remediation in the allium cepa l. leaves using electric field assisted laser induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, Elsevier, v. 162, p. 105719, 2019.

- 23 REITZ, J. R.; MILFORD, F. J. *Fundamentos da Teoria Eletromagnética*. [S.l.], 1982.
- 24 THAKUR, S.; SINGH, J. Fundamentals of laser induced breakdown spectroscopy. In: *Laser-induced breakdown spectroscopy*. [S.l.]: Elsevier, 2007. p. 3–21.
- 25 CIUCCI, A. et al. New Procedure for Quantitative Elemental Analysis by Laser-Induced Plasma Spectroscopy. *Appl. Spectrosc.*, OSA, v. 53, n. 8, p. 960–964, 1999.
- 26 FRANCO, M. A. d. M. *Efeitos de matriz nas propriedades do plasma LIBS para quantificação de carbono*. Tese (Dissertação (Mestrado)) — Universidade de São Paulo, 2017.
- 27 PARDINI, L. et al. On the determination of plasma electron number density from stark broadened hydrogen balmer series lines in laser-induced breakdown spectroscopy experiments. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, Elsevier, v. 88, p. 98–103, 2013.
- 28 HUSSEIN, W. S. et al. Study of parameters of cadmium sulfide plasma produced by libs technique by using optical emission spectroscopy. *Iraqi Journal of Physics*, Baghdad University, v. 17, n. 42, p. 103–107, 2019.

## Apêndice A - Rotina para remoção de outliers

```
1 import numpy as np
import pandas as pd
3 import os

5 y = 45 #Numero de amostras ou n mero de colunas em cada arquivo .xlsx
path = os.listdir() #Listagem dos arquivos contidos na pasta.
7 path.remove('RemoverOutliers.py')#Remocao do arquivo py.

9 for k in range(len(path)): #Loop para varrer todos os arquivos da pasta.
    #Listas para receberem os dados.
11    outliers , ident , new_area , q1 , q3 , iqr , limite_inf , limite_sup =
        [] , [] , [] , [] , [] , [] , [] , []
    df = pd.read_excel('{ }'.format(path[k]) , header=None) #Leitura de cada
        arquivo contido.

13
    #Loop que recebe o numero de amostras e adiciona os valores final nas
        listas vazias criadas.
15    for i in range(y):

17        #Remocao de valores negativos nos dados experimentais.
        normal , out1 , area1 , ident2 = [] , [] , [] , []
19        for u in df.iloc[:, i]:
            if u >= 0:
21                normal.append(u)
            elif u < 0:
23                out1.append(u)
                ident2.append(i+1)

25
        #IQR e o Criterio de Tukey para remocao de outliers.
27        Q1 , Q3 = np.nanpercentile(normal , [25 , 75]) #Primeiro e Terceiro
            Quartil
        IQR = round(Q3 - Q1 , 4) #Metodo Interquartile Range
29        q1.append(Q1) , q3.append(Q3) , iqr.append(IQR)
```

```

31     limiteinf = q1[i] - (1.5*iqr[i]) #Limites inferiores
    limitesup = q3[i] + (1.5*iqr[i]) #Limites superiores
33     limite_inf.append(limiteinf), limite_sup.append(limitesup)

35     #Loop que varre as colunas do arquivo para verificar os limites.
    for j in df.iloc[:,i]:
37         if j < limite_inf[i] or j > limite_sup[i]:
            out1.append(j)
39             ident2.append(i+1)
            elif limite_inf[i] <= j <= limite_sup[i]:
41                 area1.append(j)
        outliers.append(out1), new_area.append(area1), ident.append(
            ident2)
43     out1, area1, ident2 = [], [], []

45     #Escrevendo os novos arquivos.
    df2 = pd.DataFrame(new_area).T
47     df2.to_excel(excel_writer = r"C:\Users\tawan\Documents\Pasta do IC\
        NovasAreas1\POR_{}".format(path[k]), engine='openpyxl', header=None,
            index=None)
    df3 = pd.DataFrame({'Outliers Removidos': outliers,
49         'Amostra/Quantidades removidas da mesma': ident})
    df3.to_excel(excel_writer = r"C:\Users\tawan\Documents\Pasta do IC\
        Outliers1\Outliers_{}".format(path[k]), engine='openpyxl', index=
        None)

```

## Apêndice B - Rotina para o cálculo da temperatura

```
import numpy as np
2 import scipy.constants as scc
import scipy.optimize as sco
4 import os
import pandas as pd
6
b = 45 #Numero de amostras ou quantidade de colunas nos arquivos .xlsx
8 Temperaturas, errorT = [], [] #listas das temperaturas e erros calculados
ev = 6.242e18 # conversao de Joule para eV.
10 path = os.listdir() #listando arquivos contidos na pasta.
path.remove('BoltzmannPlot.py')
12 lambdas = [393.288e-9,396.793e-9,258e-9,259e-9,238.9e-9] #Comprimentos de
onda de um mesmo elemento.
Ag = [2.97e7,5.48e7,1.3e7,5e7,1e8] #Ag dos elementos em questao.
14
#Funcao linear utilizada no fitting.
16 def func(x,a,b):
y = a*x + b
18 return y
20 for a in range(b):
error0, medias = [], []
22 #loop que le a uma coluna do arquivo, tira a media e calcula o erro
estatistico em cada uma
for i in range(len(path)):
24 df = pd.read_excel('{}'.format(path[i]),header=None) #Leitura dos
arquivos contidos na pasta.
m = np.sum(df.iloc[:,(a)]) / len(df.iloc[:,(a)]) #Media de cada
amostra/coluna
26 e = df.iloc[:,(a)].std() / m #Erro associado ja levando em conta a
propaga o do log
error0.append(e), medias.append(m)
28
```

```

x0,y0= [],[]

30
for j in range(len(Ag)):
32     p = np.log(medias[j] * lambdas[j]/ Ag[j])
        E = scc.h*scc.c*ev/lambdas[j]
34     x0.append(E),y0.append(p)
#Tornando as listas arrays
36 y = np.array(y0)
x = np.array(x0)
38 error = np.array(error0)
ans,cov = sco.curve_fit(func,x,y,sigma=error) #Gerando o fitting dos
        dados
40 fit_a,fit_b = ans #Coeficientes do fitting
error_a,error_b = np.sqrt(np.diag(cov)) #Erros dos coeficientes do
        fitting.
42
T = (-1/fit_a*scc.k)/ev #Calculo da temperatura do plasma.
44 error_T = error_a/(ev*scc.k*(fit_a)**2) #Calculo do erro da
        temperatura do plasma.
Temperaturas.append(T), errorT.append(error_T)
46
add = [Temperaturas,errorT]
48 df = pd.DataFrame(add).T
df.to_excel(excel_writer = r"C:\Users\tawan\Documents\Pasta do IC\
        Temperaturas\Temperaturas.xlsx",engine='openpyxl',header=None,
        index=None)

```

## Apêndice C - Rotina para o cálculo da densidade eletrônica

```
import numpy as np
2 import pandas as pd
import os
4 from Imfit.models import LorentzianModel

6 amostras = 45 #Numero de amostras ou colunas no arquivo .xlsx
instrumento = 0.05 #nm
8 wave = pd.read_excel('wave.xlsx', header=None) #Comprimentos de onda dos
    espectros gerados.
path = os.listdir() #Listando os arquivos contidos na pasta.
10 path.remove('FitLarguras.py')
path.remove('wave.xlsx')
12
#loop para leitura de cada arquivo presente na pasta.
14 for k in range(len(path)):
    larguras, erro, X2, ydata, xdata = [], [], [], [], []
16    df = pd.read_excel('{}'.format(path[k]), header=None)

18    #Loop para varrer cada coluna/amostra dos arquivos
    for i in range(amostras):

20
        #Loop para obter o H alpha dos espectros que foram gerados
22        for j in range(7100, 7501): #posicao do pico nos espectros
            xdata.append(wave.iloc[j, 0])
24            ydata.append(df.iloc[j, i])

26            x = np.array(xdata)
            y = np.array(ydata)

28
        #transformando as listas em arrays
30
```



```

32     mod = LorentzianModel() #Gerando o fit lorentziano
    pars = mod.guess(y, x=x)
    out = mod.fit(y, pars, x=x)
34
    valores, erros = [], []
36     #loop para obter os parametros do fitting.
    for nome, parametro in out.params.items():
38         valores.append(parametro.value)
        erros.append(parametro.stderr)
40
    X2.append(out.chisqr)
42     larguras.append((valores[3])/2 + np.sqrt((valores[3])**2 + (
        instrumento)**2))
    erro.append(erros[3])
44     #Escrevendo os novos arquivos.
    newdata = [larguras, erro]
46     df2 = pd.DataFrame(newdata).T
    df2.to_excel(excel_writer = r"C:\Users\tawan\Documents\IC\Larguras
        (7000 at 7700) Lorentziana\{}".format(path[k]), engine='openpyxl'
        , header=None, index=None)

```

## Apêndice D - Rotina para validar critério de McWhirter

```
1 import numpy as np
import pandas as pd
3 import matplotlib.pyplot as plt
import os
5
plt.rcParams.update({"font.size":16})
7 #Arquivo contendo temperatura e densidade de eletrons
DT = pd.read_excel('Densidades_Temperaturas.xlsx', header=None)
9 path = os.listdir()
path.remove('McWhirter.py')
11 path.remove('Densidades_Temperaturas.xlsx')
13 ticks = np.arange(1,46)
dens = DT.iloc[:,0] #Densidades
15 erroDens = DT.iloc[:,1] #Erros das densidades
temp = DT.iloc[:,2] #temperaturas
17 erroTemp = DT.iloc[:,3] #Erros das temperaturas
h= DT.iloc[:,4] #index
19
#listas para armazenar os dados do critério
21 MW1 = []
MW2 = []
23
deltaE1 = 3.1518 #Fe I 393.299 nm
25 deltaE2 = 3.1238 #Fe I 396.793 nm
27 for i in range(len(dens)):
    MW1.append(1.6e12 * np.sqrt(temp[i]) * (deltaE1)**3)
29    MW2.append(1.6e12 * np.sqrt(temp[i]) * (deltaE2)**3)
31 df4 = pd.DataFrame([MW1,MW2]).T
```

```

df4.to_excel(excel_writer = r"C:\Users\tawan\Documents\TCC\T-Ne\McWhirter
    \McWhirter.xlsx", engine='openpyxl', header=None, index=None)
33
plt.errorbar(h, dens, yerr=erroDens, label="Densidade de el trons", ecolor="
    b", fmt='ro')
35 plt.scatter(h, MW1, marker='D', label='Fe I')
plt.scatter(h, MW2, marker='+', label='Fe I')
37 plt.ylabel(R"Densidade de el trons $(cm^{-3})$")
plt.xticks(ticks)
39 plt.xlabel("N mero da amostra")
plt.legend()
41 plt.grid()
plt.tight_layout()
43 plt.show()

```