



**Frederico José Morgado Candeias de Sousa Cardoso**

Licenciado em Engenharia Geológica

**Proposta de calibração da técnica LIBS para  
minérios de sulfuretos metálicos: um exemplo  
para a Mina de Aljustrel**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em  
**Engenharia Geológica**

Orientador: Doutor José António de Almeida, Prof.  
Associado, Faculdade de Ciências e Tecnologia  
da UNL

Co-orientador: Dr. João Francisco Correia Gonçalves,  
Departamento de Geologia da ALMINA, Minas  
do Alentejo S.A.

Júri:

Presidente: Doutora Maria da Graça Azevedo de Brito,  
Professora Auxiliar (DCT-FCT/UNL)

Arguentes: Doutora Sofia Verónica Trindade Barbosa, Professora  
Auxiliar (DCT-FCT/UNL)  
Dr. João Francisco Correia Gonçalves, Departamento  
de Geologia da ALMINA, Minas do Alentejo S.A., -  
co-orientador



FACULDADE DE  
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

**Novembro, 2020**



**Proposta de calibração da técnica LIBS para minérios de sulfuretos metálicos:  
um exemplo para a Mina de Aljustrel**

Copyright © Frederico José Morgado Candeias de Sousa Cardoso, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.







## **Agradecimentos**

À Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, instituição onde em 2014 iniciei e hoje finalizo a minha formação académica, em particular ao Departamento de Ciências da Terra por ter sido o local, que efetivamente contribuiu para o meu ganho de conhecimentos, enriquecendo-me a todos os níveis.

À ALMINA, na pessoa do Dr. João Gonçalves, meu co-orientador, pela disponibilização das amostras físicas de minérios e respetivas análises químicas, que possibilitaram a realização deste trabalho e pela confiança no rigor do trabalho por mim desenvolvido.

Ao meu orientador, Professor Doutor José António de Almeida, por ter pensado e confiado em mim o desenvolvimento deste tema. Desde o início que acreditou neste trabalho, passando-me sempre uma mensagem de incentivo e um estímulo extra para continuar. Por toda a ajuda anterior a este trabalho, e por tudo aquilo que continua a ensinar a quem procura esse conhecimento. Um agradecimento ao European Union's Horizon 2020 research and innovation programme under the Marie Skłodowska-Curie grant agreement n° 778045 (project e.THROUGH).

Ao Professor Joaquim Simão, o reconhecimento pelo trabalho realizado à frente da Comissão Pedagógica da LEG, que me orgulho muito de ter feito parte, e de ter marcado a diferença. Pela disponibilidade constante em resolver problemas e ajudar alunos, sejam eles do curso ou não.

À Professora Ana Paula Silva, pelo seu impecável profissionalismo, disponibilidade, e capacidade de ensinar aos seus alunos temas da mais extrema relevância para a nossa vida futura, enquanto Engenheiros.

A todos os Professores do Departamento de Ciências da Terra, que contribuíram para a minha aprendizagem e me ajudaram a preparar o futuro.

Aos meus amigos e colegas de curso, pela amizade e apoio. Em especial ao Fábio, Palma, e Miguel, sei que poderei sempre contar com vocês.

À Beatriz, Daniela, Sara e Samuel, pela amizade e pelos momentos inesquecíveis, que temos e guardamos juntos.

Ao Gonçalo, Pedro, Ana, Maria e Vanessa por serem os meus amigos de longa data, tenho em vocês amigos para a vida toda.

À Catarina, que veio recentemente marcar os meus dias, pela excecional ajuda, apoio, e motivação que me deu, fazendo-me ultrapassar dificuldades com vista ao sucesso. Contigo, escrever esta tese tornou-se mais fácil.

Aos meus pais e irmã, pelo vosso apoio incondicional, compreensão, e motivação diária para que fosse capaz de escrever este trabalho. O vosso contributo é infinito, e vai muito além desta tese, segue comigo todos os dias. A vocês devo tudo, um obrigado eterno.

# Resumo

---

Neste trabalho estuda-se a capacidade da técnica *laser induced-breakdown spectroscopy* (LIBS), para a quantificação expedita das concentrações de alguns elementos químicos de interesse mineiro, em minérios de sulfuretos metálicos.

O LIBS é uma técnica de espectroscopia de emissão atômica, onde a incidência de um laser intenso na amostra gera uma nuvem de plasma. Os átomos e iões desprendidos da amostra e vaporizados produzem um espectro e assim, a análise dos picos de radiação emitida permite a identificação da presença dos elementos químicos e a sua quantidade na amostra. Os espectros resultantes são muito sensíveis à matriz, assim cada matriz deve ser calibrada separadamente para que os resultados possam ser utilizados com confiança. Esta técnica é uma alternativa à tradicional fluorescência de raios X (XRF), que embora quantifique os elementos químicos de interesse por assinatura é mais morosa e expõe o utilizador a pequenas doses de radiação.

Neste trabalho foram utilizados dois conjuntos de amostras de sulfuretos metálicos de cobre e zinco da Mina de Aljustrel, o primeiro foi utilizado para treino e calibração e o segundo foi utilizado para validação. As amostras referem-se a minérios maciços e de stockwork, com teores de cobre e zinco representativos do intervalo de valores que ocorrem na mina. Para a calibração, os valores dos picos de intensidade dos espectros do LIBS foram comparados com os teores fornecidos pelo laboratório da Mina de Aljustrel das mesmas amostras. A calibração foi feita para cada elemento em separado, tendo sido selecionados os comprimentos de onda da Base de Dados NIST e LIBS-info, assim como mais alguns comprimentos de onda onde se verificaram as melhores correlações.

Depois de se conseguir a melhor calibração para cada elemento com as amostras de treino, numa segunda fase aplicaram-se as calibrações ao segundo conjunto de amostras, tendo-se quantificado dos erros de previsão. Os resultados de  $R^2$  ficaram sempre acima de 0,85 o que demonstra que a calibração é eficaz para as matrizes testadas.

Fica assim demonstrado, que os equipamentos portáteis de tipo LIBS, como o que foi utilizado neste estudo, constituem uma mais valia para a indústria extrativa, podendo ser utilizados nas várias fases do processo produtivo, desde a prospeção nas frentes, análise de sondagens e até ao processamento dos minérios.

**Palavras-chave:** LIBS; XRF; comprimento de onda; intensidade; curva de calibração; assinatura elementar; sulfuretos metálicos; cobre; zinco.

# Abstract

---

In this work, the ability of the laser induced-breakdown spectroscopy (LIBS) technique to quantify the concentrations of some chemical elements of mining interest in metal sulphide ores is studied.

LIBS is an atomic emission spectroscopic technique, where the incidence of an intense laser in the sample generates a plasma. The laser makes the atoms and ions vaporized from the sample produce a spectrum, so the analysis of the emitted radiation peaks allows the identification of the presence of the chemical elements and their quantity in the sample. The results of the spectra are very sensitive to the matrix, so each matrix must be calibrated separately so that the results can be used with confidence. This technique is an alternative to the traditional X-ray fluorescence (XRF), which although it quantifies the chemical elements of interest by fingerprints it is more time consuming and exposes the user to small doses of radiation.

In this work, two sets of samples of copper and zinc sulphides ores from the Aljustrel Mine were used, the first was used for training and calibration and the second was used for validation. The samples refer to massive and stockwork ores, with copper and zinc contents representative of the range of values that occur in the mine. For calibration, the peaks values spectra of intensity registered by the LIBS were compared with the levels provided by the Aljustrel Mine laboratory for the same samples. The calibration was done for each element separately, having been selected the wavelengths of the NIST Database as well as some more peak wavelengths where the best correlations were found.

After achieving the best calibration for each element with the training samples, in a second phase the calibrations were applied to the second set of samples, and the forecasting errors were

quantified. The  $R^2$  values were always above 0,85, which shows that the calibration is very effective for the tested matrices.

It is thus demonstrated that portable LIBS-type equipment, such as the one used in this study, constitutes an added-value for the mining industry towards digitalization, and can be used in the various stages of the production process, from development tunnels and shafts, cores drilling and mineral processing facilities.

**Key-words:** LIBS; XRF; wave-length; intensity; calibration curve; fingerprint; metal sulphides; copper; zinc.

# Índice Geral

ÍNDICE DE FIGURAS.....	V
ÍNDICE DE TABELAS.....	IX
<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
1.1 ESTRUTURA DO TRABALHO.....	1
1.2 MOTIVAÇÃO E OBJETIVOS.....	2
1.3 A ALMINA, MINAS DO ALENTEJO SA.....	2
<b>REVISÃO DA LITERATURA.....</b>	<b>4</b>
2.1 GENERALIDADES.....	4
2.2 LIBS – O INÍCIO.....	4
2.3 LIBS – FUNDAMENTOS E PRINCÍPIOS BÁSICOS.....	6
2.3.1 Componentes de um LIBS.....	7
2.3.2 Laser.....	7
2.3.3 Ablação.....	11
2.3.4 Plasma.....	11
2.3.5 Calibração LIBS.....	12
2.4 <i>HANDHELD (HH) LIBS</i> .....	15
2.4.1 <i>O Handheld LIBS Z-300 da Sci Aps</i> .....	16
2.4.2 <i>Z-300 LIBS</i> .....	19
2.4.3 <i>HH LIBS estudos e aplicações gerais</i> .....	23
2.4.4 <i>HH LIBS aplicado à geoquímica e exploração mineira</i> .....	25
2.4.4.1 <i>Impressão digital geoquímica</i> .....	25
2.4.4.2 <i>Técnicas de análise elementar para fingerprint geoquímico</i> .....	26
2.4.4.3 <i>HH LIBS e “impressão digital geoquímica”</i> .....	27
2.4.4.4 <i>HH LIBS e Exploração mineira</i> .....	39

<b>ENQUADRAMENTO GEOGRÁFICO E GEOLÓGICO DA MINA DE ALJUSTREL.....</b>	<b>43</b>
3.1 ENQUADRAMENTO GEOGRÁFICO.....	43
3.2 ENQUADRAMENTO GEOLÓGICO.....	44
3.2.1 <i>Geologia Regional</i> .....	44
3.2.2 <i>Geologia Local</i> .....	48
3.2.3 <i>Reconstituição e Evolução Paleogeográfica</i> .....	48
3.2.4 <i>Mineralização e Alteração Hidrotermal</i> .....	49
<b>CASO DE ESTUDO.....</b>	<b>51</b>
4.1 FLUXOGRAMA DO CASO DE ESTUDO.....	51
4.2 DADOS DE PARTIDA.....	53
4.3 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	53
4.4 ANÁLISE XRF.....	54
4.5 ANÁLISE E CALIBRAÇÃO LIBS.....	57
4.5.1 <i>Abordagem 1 (A1) – Referências padrão</i> .....	58
4.5.2 <i>Abordagem 2 (A2) – Melhores coeficientes de correlação</i> .....	62
4.5.3 <i>Melhor calibração para A1 e A2</i> .....	64
4.6 VALIDAÇÃO DE RESULTADOS.....	66
4.7 ANÁLISE E DISCUSSÃO DE RESULTADOS.....	69
<b>SÍNTESE E CONSIDERAÇÕES FINAIS.....</b>	<b>73</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>78</b>
<b>ANEXOS.....</b>	<b>83</b>

## Índice de figuras

Figura 2.1 - Número de publicações científicas envolvendo a tecnologia LIBS nos últimos 25 anos. (Fonte: Costa et al., 2019) .....	6
Figura 2.2 - Configuração geral de um sistema LIBS .....	7
Figura 2.3 - Exemplo de duas crateras de ablação. (Fonte: Buckley, 2014) .....	8
Figura 2.4 - Exemplo de um espectro LIBS (180-700 nm) para uma liga metálica. (Fonte: Piorek, 2017) .....	12
Figura 2.5 - Espectro de emissão de um LIBS com as principais linhas do zinco. (Fonte: Nist-LIBS, 2020) .....	13
Figura 2.6 - Exemplo de uma padronização para o pico S 921 nm. (Fonte: Sci-Aps, 2020) .....	14
Figura 2.7 - Primeiro equipamento LIBS portátil em 1993. (Fonte: Fundamentals and Applications of LIBS, Miziolek et al., 2006) .....	16
Figura 2.8 - Processo LIBS simplificado. (Fonte: Sci-Aps, 2020) .....	17
Figura 2.9 - Representação dos arcos de energia, estados fundamentais, excitados de átomos e emissão de energia. (Fonte: MetalPower, 2020) .....	18
Figura 2.10 - Representação simplificada do método OES. (Fonte: MetalPower, 2020) .....	19
Figura 2.11 - Espectro de uma liga de aço, sem filtro, com todos os picos e linhas de emissão presentes. (Fonte: Muhammad Afgan et al., 2017) .....	20
Figura 2.12 - Procedimento LIBS para a análise quantitativa. (Fonte: Sci-Aps, 2020) .....	21
Figura 2.13 - Espectros LIBS para vários metais puros. (Fonte: Harmon et al, 2009) .....	29
Figura 2.14 - Procedimento de aplicação da técnica LIBS: disparo na amostra, espectro, quantificação e curva de calibração. (Fonte: Pochon et al., 2020) .....	31
Figura 2.15 - Pormenor da área mapeada em torno de um grão de ouro. (Fonte: Sci-Aps Ap notes, 2020) .....	33
Figura 2.16 - Pormenor de uma pirite com inclusões de ouro. (Fonte: Sci-Aps, 2020) .....	34
Figura 2.17 - Curva de calibração, estimativa LIBS vs concentração real de Li. (Fonte: Sci-Aps Ap notes, 2020) .....	35
Figura 2.18 - Pormenor do mapa geoquímico medido com o Z-300. (Fonte: Sci-Aps Ap notes, 2020) .....	36

Figura 2.19 - Pormenor dos logs de sondagem com as camadas ricas em metais Pb-Zn-Cu e Co-Ni. (Fonte: Kuhnetal et al., 2016) .....	37
Figura 2.20 - Pormenor do espectro de emissão de uma hematite e calcopirite. (Fonte: Khajehzadeh et al., 2015) .....	37
Figura 2.21 - Espectro de referência de uma calcopirite com o background geoquímico. (Fonte: Khajehzadeh et al., 2015) .....	38
Figura 2.22 - Exemplo de 3 espectros LIBS para os minerais esfarelite, galena e calcopirite, com identificação das principais linhas de emissão, correspondentes aos elementos químicos distribuídos. (Fonte: Russell et al., 2017) .....	40
Figura 2.23 - Linhas de emissão de referência de uma amostra de bornite e calcopirite. (Fonte: Harmon et al., 2014) .....	42
Figura 3.1 - Enquadramento e localização da Mina de Aljustrel (ALMINA) (Fonte: NASA e Bing Maps, 2020) .....	43
Figura 3.2 - Mapa da Zona Sul Portuguesa. (Fonte: Oliveira, 1996) .....	44
Figura 3.3 - Mapa da Faixa Piritosa Ibérica (FPI), com a localização dos principais VMS. (Fonte: Sáez et al., 1997) .....	45
Figura 3.4 - Perfil típico de um depósito sulfuretos maciços vulcanogénico (VMS) da FPI. (Fonte: Barriga, 1990) .....	46
Figura 3.5 - Modelo de um depósito VMS para a FPI. (Fonte: Sáez, 1999) .....	47
Figura 3.6 - Fases do processo de circulação de fluídos e enriquecimento em metais. (Fonte: Ridley, 2010) .....	47
Figura 3.7 - Situação da FPI no Devónico superior. (Fonte: Oliveira, 1996) .....	48
Figura 3.8 - Situação da FPI no Viséano superior. (Fonte: Oliveira, 1996) .....	49
Figura 3.9 - Secção de uma chaminé por onde foram emitidos os fluídos enriquecidos em metais. (Fonte: Ridley, 2010) .....	49
Figura 4.1 - Fluxograma das 2 partes principais em que se pode dividir o caso de estudo .....	52
Figura 4.2 A - Saquetas com pós fornecidos pela Almina; B - Prensa mecânica de laboratório DCT; C - Caixa arquivadora .....	53
Figura 4.3 - Equipamento XRF do DCT .....	54

Figura 4.4 - Correlação entre as leituras XRF do DCT e da Almina para o elemento cobre .....	56
Figura 4.5 - Correlação entre as leituras XRF do DCT e da Almina para o elemento arsénio .....	56
Figura 4.6 - Correlação entre as leituras XRF do DCT e da Almina para o elemento chumbo .....	56
Figura 4.7 - Correlação entre as leituras XRF do DCT e da Almina para o elemento enxofre .....	56
Figura 4.8 - Correlação entre as leituras XRF do DCT e da Almina para o elemento zinco .....	57
Figura 4.9 - Correlação entre as leituras XRF do DCT e da Almina para o elemento ferro .....	57
Figura 4.10 - HH LIBS da Sci-Aps e pós de rocha para prensagem. (Fonte: Sci-Aps, 2020) ...	58
Figura 4.11 - Principais linhas de emissão por comprimento de onda do cobre. (Fonte: Libs-info, 2020) .....	59
Figura 4.12 - Principais linhas de emissão por comprimentos de onda para o cobre. (Fonte: NIST, 2020) .....	59
Figura 4.13 - Etapas principais da abordagem 1 .....	60
Figura 4.14 - Etapas principais da abordagem 2 .....	62
Figura 7.1 - Datasheet XRF - Thermo Scientific Niton-XL3t .....	82
Figura 7.2 - Datasheet LIBS - Sci-Aps Z series .....	83
Figura 7.3 - Comparação, previsão e análise para o elemento químico cobre, unidades em (%)	84
Figura 7.4 - Comparação, previsão e análise para o elemento químico arsénio, unidades em (%)	84
Figura 7.5 - Comparação, previsão e análise para o elemento químico chumbo, unidades em (%)	85
Figura 7.6 - Comparação, previsão e análise para o elemento químico enxofre, unidades em (%)	85
Figura 7.7 - Comparação, previsão e análise para o elemento químico ferro, unidades em (%)	86

Figura 7.8 - Comparação, previsão e análise para o elemento químico prata, unidades em (%)

86

## Índice de Tabelas

Tabela 2.1 - Principais vantagens do HH LIBS Z-300 da Sci-Aps .....	22
Tabela 2.2 – Campos de atuação e aplicações. (Adaptado de: Costa et al., 2019) .....	24
Tabela 2.3 - Comparação técnica com fatores. (Fonte: Hark. et al., 2012) .....	27
Tabela 2.4 - Principais vantagens do LIBS face a outras técnicas .....	28
Tabela 2.5 - Principais comprimentos de onda das linhas de emissão para vários elementos químicos. (Fonte: Russell et al., 2017) .....	40
Tabela 4.1 - Resultados da leitura XRF Almina e DCT .....	55
Tabela 4.2 - Abordagem 1: Resultados da regressão linear e não linear entre as intensidades LIBS e o XRF .....	61
Tabela 4.3 - Abordagem 2: Resultados da regressão linear e não linear entre as intensidades LIBS e o XRF .....	63
Tabela 4.4 - Comprimentos de onda ótimos das abordagens (1) e (2), para o elemento químico cobre .....	64
Tabela 4.5 - Comprimentos de onda ótimos das abordagens (1) e (2), para o elemento químico arsénio .....	64
Tabela 4.6 - Comprimentos de onda ótimos das abordagens (1) e (2), para o elemento químico chumbo .....	65
Tabela 4.7 - Comprimentos de onda ótimos das abordagens (1) e (2), para o elemento químico enxofre .....	65
Tabela 4.8 - Comprimentos de onda ótimos das abordagens (1) e (2), para o elemento químico zinco .....	65
Tabela 4.9 - Comprimentos de onda ótimos das abordagens (1) e (2), para o elemento químico ferro .....	66
Tabela 4.10 - Comprimentos de onda ótimos das abordagens (1) e (2), para o elemento químico prata .....	66
Tabela 4.11 - Previsão teores amostra nº3/20 .....	68
Tabela 4.12 - Comparação, previsão e análise para o elemento químico zinco, unidades em (%) .....	68
Tabela 4.13 - Médias das leituras XRF e LIBS, erros médios e erros quadráticos médios para todos os elementos químicos estudados .....	68

Tabela 4.14 - Comparação entre A1 e A2 para previsão de teores ..... 71



# Introdução

## 1.1 Estrutura do trabalho

O trabalho aqui apresentado encontra-se organizado em sete capítulos.

No primeiro capítulo é dado a conhecer o enquadramento geral, objetivos e âmbito de estudo. Apresenta-se brevemente a Empresa ALMINA, que contribuiu para que este trabalho fosse possível, onde será feita uma breve descrição da História e Atividade Mineira das Minas de Aljustrel.

No segundo capítulo abordam-se os princípios e fundamentos básicos da técnica LIBS, é revelada a revisão da literatura, descrevendo e narrando o estado da arte atual do LIBS, com aplicações específicas para a área da Geoquímica e Exploração Mineira. Com esta forte base teórica, específica e geral de aplicações, é depois facilitada e suportada a explicação para o caso de estudo.

De seguida, no terceiro capítulo é apresentado um enquadramento geográfico e geológico da região das Minas de Aljustrel, com especial incidência na geologia regional, local, e mineralizações presentes.

No quarto capítulo é apresentado o caso de estudo, que representa a parte prática desta dissertação, com as especificações das abordagens utilizadas, a apresentação dos resultados, sujeita depois a análise e discussão.

No quinto capítulo são conhecidas as considerações finais, no sexto capítulo é apresentada a listagem de referências bibliográficas que sustentam este estudo e, por último, no sétimo capítulo em anexos encontram-se alguns conteúdos que complementam este estudo.

## 1.2 Motivação e Objetivos

Desde há milénios que o Homem procura satisfazer e dar resposta às suas necessidades mais básicas. Foi com esta intenção que evoluiu, com engenho e arte, adaptando-se, inovando, e muitas vezes superando-se, para tornar possível a sua mera sobrevivência, ou, unicamente servindo os seus próprios interesses, na procura de novos conhecimentos e/ou divulgação de novas ideias ou doutrinas. Foi assim no passado e será assim no futuro.

Durante esse tempo, a procura por recursos de condição natural, foi, naturalmente, simultânea e análoga ao desenvolvimento de qualquer forma ou conhecimento, seja ele de cariz científico ou não.

Num mundo onde atualmente é necessário dar uma resposta rápida e apropriada a qualquer tipo de problema ou circunstância, a transição digital procura dar uma resposta rápida, pronta, precisa e eficaz. O uso de uma tecnologia como o LIBS é cada vez mais utilizada para suportar uma série de ferramentas, ou até mesmo aparelhos eletrónicos, com potencial de aplicação em várias áreas. Assim, alguém que procure um aparelho capaz, por exemplo, de identificar e quantificar praticamente todos os elementos químicos, independentemente do seu uso, o LIBS vem oferecer ao operador o poder de ter essa informação num curto espaço de tempo, de forma rápida, prática, fácil e expedita.

É assente nestas características únicas, que este estudo com o uso de um *HandHeld LIBS Z-300* da Sci-Aps vai estudar e fazer uma proposta de calibração para LIBS para aplicação em sulfuretos metálicos, bem como, discriminar todo o processo anterior de procura, aquisição e tratamento dos dados, com a idealização de duas diferentes estratégias de calibração. Com base no comportamento da cada uma delas serão selecionados diversos fatores, entre eles o comprimento de onda e intensidades LIBS, com que cada elemento emite, identificando uma assinatura geoquímica única no minério estudado.

## 1.3 A Almina, Minas do Alentejo SA.

A exploração mineira de minérios metálicos há muito que ocorre em Aljustrel. Os inícios dessa atividade remontam aos finais do terceiro milénio a.C. durante a Idade do Bronze. Os primeiros trabalhos terão ocorrido na zona dos chapéus de ferro de Algares e S. João do Deserto.

Mais tarde, no final do século I a.C., o território tendo sido ocupado pelos Romanos, foi alvo de exploração mineira e desenvolvimento industrial até ao século IV d.C.

A atividade mineira em Aljustrel foi sendo reaberta e fechada por várias vezes ao longo do tempo e por várias empresas. Em 1973, a concessão transitou para a empresa Pirites Alentejanas, SARL, onde o Estado Português detinha 50%, o grupo privado CUF 40%, e os restantes 10% pertenciam à Société Anonyme Belge des Mines d'Aljustrel. Pouco tempo depois, com o romper do regime, procedeu-se em 1975 a uma série de nacionalizações, passando o Estado a deter 90%, e a companhia Belga os restantes 10% do capital da empresa.

Em 2001, o complexo mineiro de Aljustrel foi adquirido pelos Canadianos da EuroZinc Mining Corporation, e em 2009 vendeu a mina a um grupo Português que renomeou o nome da empresa para ALMINA – Minas do Alentejo S.A. (site do município de Aljustrel).



## Revisão da Literatura

### 2.1 Generalidades

Neste capítulo revelam-se os principais aspetos relacionados com o LIBS, nomeadamente, os seus fundamentos e princípios básicos de funcionamento. Para além dessa introdução teórica, abordam-se também aspetos relativos ao seu manuseamento, e a sua calibração.

Apresenta-se o aparelho portátil utilizado neste estudo o LIBS Z-300 da Sci-Aps e apresentam-se ainda alguns casos de estudo relacionados com a geoquímica e exploração mineira.

### 2.2 LIBS – O início

A origem da técnica LIBS remonta ao início do século XX, quando em 1917 Albert Einstein publicou os fundamentos teóricos sobre a emissão estimulada. Mais tarde, em meados dos anos 50 e 60 do século passado, foram lançados os primeiros artigos que discutiam a física dos lasers, e onde eram assim lançados os alicerces para o desenvolvimento do primeiro laser, que viria a acontecer em 1960 por Theodore Maiman. Quase ao mesmo tempo, outros cientistas foram desenvolvendo dispositivos laser a gás e dispositivos lasers de estado sólido. Uma configuração resultaram melhores do que outras, no entanto aquela que se apresentou mais estável, resistente e ópticamente isotrópica foi o laser de Nd:YAG. Este laser evoluiu nos anos seguintes e tem sido muito utilizado para iniciar o processo de ablação no plasma, ou seja, o princípio de funcionamento do LIBS (Costa *et al.*, 2019).

No final da década de 60, foram produzidos na Alemanha e nos Estados Unidos da América os primeiros instrumentos comerciais de tipo LIBS, respetivamente pela Carl Zeiss e pela Jarrell-Ash. Em ambas, o mecanismo de funcionamento era o mesmo. No entanto, estes equipamentos

tiveram pouca utilização, uma vez que os resultados apresentavam baixa precisão e pouca exatidão.

Assim, depois de uma fase inicial de algum êxito, o interesse por esta técnica entrou em declínio, principalmente devido ao baixo desempenho analítico e alto custo, situação esta manteve-se até início dos anos 80 do século passado.

Com o avanço tecnológico nos componentes óticos, eletrônicos e detetores mais sensíveis, e a utilização de lasers mais compactos, robustos e de menor custo, foi possível melhorar a resolução espectral aumentando assim o benefício da sua utilização (Costa *et al.*, 2019).

Assim, os anos seguintes foram marcados por marcos importantes no desenvolvimento desta técnica, tais como, a demonstração da análise de amostras líquidas em 1984, o desenvolvimento da primeira unidade *HandHeld (HH)* LIBS em 1992 para monitorização de contaminantes no solo, análise do subsolo com penetrómetros em 1998, e a utilização do LIBS no veículo não tripulado “Mars Rover” da NASA destinado a Marte (Cremers and Radziemski, 2006) em 2000.

O interesse pelos equipamentos de tipo LIBS tem aumentado paulatinamente, fazendo-se grandes avanços ao nível da técnica com unidades *Handheld* mais compactas e robustas que potenciaram a análise de amostras sólidas para um conjunto grande de áreas, desde a biomedicina, geoquímica (Anabitarte *et al.*, 2012) e ligas metálicas.

A espectroscopia de rutura induzida por laser (LIBS) é um método analítico emergente que tem sido o foco de pesquisas substanciais nos últimos 25 anos, como é possível observar na figura 2.1 (Costa *et al.*, 2019). Nos últimos anos houve grandes progressos na ciência e aplicação do LIBS, vendo-se hoje em dia cada vez mais unidades LIBS. Estas unidades são utilizadas para tirar proveito de vários atributos, que incluem desde logo a preparação mínima da amostra, particularmente em comparação com métodos que exigem outra preparação, velocidade de análise e sensibilidade, como é o XRF. Devido a essas vantagens houve uma explosão de interesse nesta técnica para uma variada gama de aplicações.

Pese embora os aspetos positivos que podem ser apontados à tecnologia LIBS, os resultados quantitativos são muito dependentes da matriz da amostra que influencia o processo de ablação e o plasma formado. Compreender as vantagens e limitações de um sistema LIBS, bem como os seus arranjos básicos, é assim essencial para uma implementação bem sucedida (Buckley, 2014b).

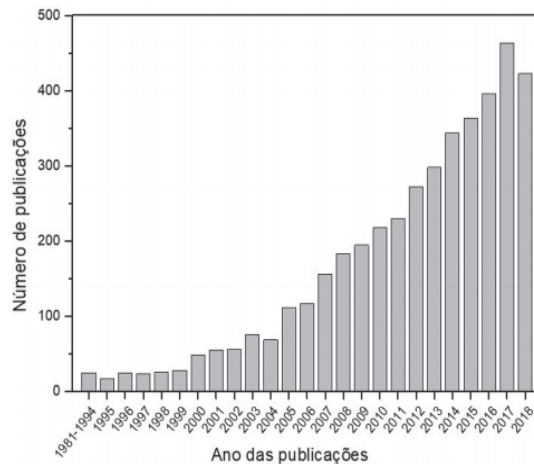


Figura 2.1 - Número de publicações científicas envolvendo a tecnologia LIBS nos últimos 25 anos. (Fonte: Costa et al., 2019)

## 2.3 LIBS – fundamentos e princípios básicos

O LIBS – *Laser-induced breakdown spectroscopy*, enquanto espectroscopia de rutura induzida por laser, é um método de espectroscopia de emissão atômica (AES), que utiliza um plasma gerado por laser no momento da rutura localizada.

O LIBS tem como objetivo determinar a composição elementar de uma amostra, e pode variar desde uma simples identificação dos constituintes atômicos, a uma determinação mais detalhada de concentrações.

As etapas básicas da espectroscopia de emissão atômica (AES) são as seguintes (Cremers and Radziemski, 2006) :

- atomização/vaporização da amostra para produzir espécies atômicas livres (neutrões e iões);
- excitação dos átomos;
- deteção da luz emitida;
- calibração da intensidade para concentração;
- determinação de concentrações, massas ou outras informações.

O exame da luz emitida fornece a informação determinante, porque cada elemento químico tem um espectro único de emissão (*fingerprint*), e existem várias compilações conhecidas para estas

linhas de emissão. As principais bases de dados existentes, e que mais adiante serão também alvo de consideração neste trabalho, são os sites *Libs-info* e *Nist Libs*. A posição da(s) linha(s) de emissão identifica o(s) elemento(s) e, quando devidamente calibrado a intensidade da(s) linha(s) permite a sua quantificação.

### 2.3.1 Componentes de um LIBS

Um LIBS é constituído por um laser, uma câmara de vídeo (opcional), feixe de conformação e de direção ótica, a amostra, e um detetor sensível ao comprimento de onda, como mostra a figura 2.2.

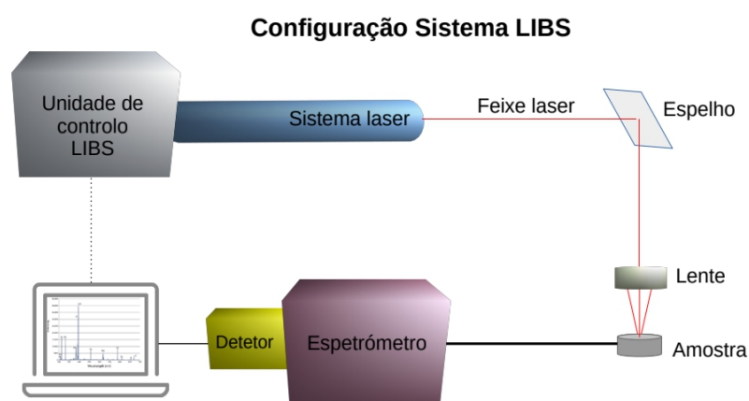


Figura 2.2 - Configuração geral de um sistema LIBS

### 2.3.2 Laser

O pulso laser incidente numa amostra a analisar pode ter várias durações (nano, pico ou femto segundos). Durante esse curto espaço de tempo acontecem os processos de aquecimento, derretimento e vaporização na amostra. A energia do disparo produz um plasma a altas temperaturas, na ordem dos 10.000 – 20.000K, onde o material vaporizado, uma vez excitado, passa para um nível superior de energia. Quando este regressa ao de menor energia, o chamado estado fundamental, por emissão espontânea, emite radiação num comprimento de onda específico para cada elemento químico (Noll, 2000).

A radiação laser é gerada por decaimento energético e apresenta características únicas como: alta intensidade; direccionalidade; monocromatissidade e coerência. Estes sistemas são constituídos de um modo muito geral por dois componentes principais: o meio ativo, onde é recebida a energia e decorre todo o processo de geração do feixe laser; E o sistema de

bombeamento de energia, onde se faz a descarga do laser, sendo responsável pelo fornecimento de energia ao meio ativo (Cremers and Radziemski, 2013; Costa *et al.*, 2019).

Para os três regimes de duração laser (nano, pico e femto segundos), ocorre o mesmo processo de excitação a partir de um meio ativo, a grande diferença, que torna cada um deles específico acontece ao nível do processo de ablação na forma como esse interfere com a duração do pulso e o objeto analisado.

Resumidamente, o processo físico desenrola-se durante a interação laser – amostra, onde ocorre a absorção da energia incidente, envolvente à dinâmica térmica e transferências/perdas de energia, através de mecanismos físicos, que incluem as nano partículas que são emitidas nas colisões de elétrons (Cremers and Radziemski, 2013; Buckley, 2014b; Costa *et al.*, 2019).

### ***Laser: Nanossegundo, Picossegundo e Femtossegundo***

Os pulsos de laser na ordem de duração de nanossegundo ( $10^{-9}$  segundos) são os mais longos, e existe uma transferência significativa de calor no sólido durante o pulso laser. Os lasers de picossegundo, com pulsos na ordem  $10^{-10}$  segundos normalmente são semelhantes ao laser de classe inferior. São os lasers de classe mais alta, de femtossegundo, na ordem de  $10^{-13}$  segundos, que podem interagir com materiais sólidos sem transferência significativa de calor.

As implicações visíveis na escolha do laser podem ser observadas na figura 2.3, que mostra uma cratera de ablação para duas destas classes. Na figura da esquerda, a cratera mostra evidências de derretimento significativo, nucleação e condensação de pequenas partículas do vapor derretido. A cratera da direita, por outro lado, parece muito mais suave não evidenciando derretimento. A ablação neste caso é considerada um processo mais mecânico, ao contrário da primeira, onde existe uma zona minimamente afetada pelo calor, porque o processo não é conduzido termicamente. Como resultado, a ablação por femtossegundo produz uma mistura mais estequiométrica e representativa sem efeitos térmicos (Buckley, 2014b; Costa *et al.*, 2019).

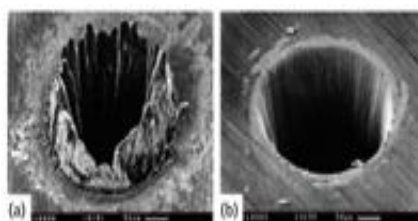


Figura 2.3 - Exemplo de duas crateras de ablação.  
(Fonte: Buckley, 2014)

Assumindo que não existem efeitos térmicos, o tempo de duração do pulso é menor do que o tempo de arrefecimento de elétrons, por isso o processo de ablação pode ser considerado como de transição direta do sólido para o plasma com elevada precisão. Para as outras duas classes ocorre a condução de calor por elétrons e a formação de uma zona “derretida” em redor do ponto de ablação, fazendo com que a precisão seja menor (Buckley, 2014b).

### ***Laser: O comprimento de onda***

O comprimento de onda do laser depende do meio ativo e das suas transições de energia. Dos tipos de laser citados anteriormente, o mais utilizado em LIBS é o Nd:YAG para o comprimento de onda fundamental de 1064 nm, uma vez que apresenta uma fonte de pulsos laser de alta densidade e potência focalizada, confiável e compacta (Noll, 2000; Buckley, 2014b).

O comprimento de onda do laser também tem uma grande influência na interação laser-material. Essa influência é mais pronunciada nos lasers de classe inferior, porque o comprimento do pulso é longo o suficiente para excitar o material e interagir com o plasma à medida que este se forma.

Um efeito primário na interação laser-material é a profundidade de absorção do laser, que varia em função do comprimento de onda. Como apontado em vários estudos por Buckley, para materiais como o silício e o germânio a profundidade de absorção óptica em comprimentos de onda mais longo é medida em dezenas ou centenas de micrómetros (Musazzi and Perini, no date)(Buckley, 2014b; Noll, 2000).

Tais características, significam que grande parte do pulso laser é absorvido em profundidade. A sua absorção ou causa grande, ou imprevisível ablação, ou ainda acontece que a energia é depositada e perde-se, incapaz desta forma de participar no processo de ablação e formação do plasma.

Em geral, comprimentos de onda mais curtos são melhores para a ablação usando os lasers de classe inferior, pois têm menores profundidades de absorção, o que concentra energia e promove a ablação de forma eficiente.

Quando se trata de formação do plasma há, no entanto, algumas desvantagens para comprimentos de onda mais curtos. À medida que a densidade de elétrons aumenta no plasma, há um aumento da absorção. A força de absorção global pode ser descrita pela interação da luz laser de entrada e as rápidas oscilações da densidade eletrónica no plasma conhecidas como *ondas langmuir*. Se a frequência do laser é menor do que a frequência das *ondas langmuir* conhecida como “frequência plasmática”, então há um aumento acentuado na absorção no plasma. Fundamentalmente falando, se os elétrons estão a oscilar mais rápido do que a luz laser, eles podem acompanhar a onda eletromagnética e absorvê-la (Buckley, 2014b; Noll, 2000).

Quando o plasma LIBS se está a formar, a densidade eletrônica aumenta rapidamente para um número na ordem de  $10^{17}$  elétrons/cm<sup>3</sup>. A parte inicial do pulso inicia o processo de ablação, ejetando o material numa pluma. Na última parte, há oportunidade de interagir com a pluma em expansão da ablação. Dependendo do comprimento de onda do laser, a porção arrastada do pulso pode ser mais ou menos absorvida. Para um laser de comprimento de onda mais longo, de menor frequência, será absorvido pelo plasma num estágio anterior da vida do mesmo, correspondendo com densidades eletrônicas mais baixas. Este melhor acoplamento com lasers de comprimento de onda mais longo resulta num plasma mais robusto, tipicamente com um volume maior e densidades de elétrons mais altas. Assim, enquanto os lasers de comprimento de onda mais curto têm uma vantagem na eficiência da ablação, os lasers de comprimento de onda mais longo têm uma vantagem na formação do plasma (Buckley, 2014b).

Para qualquer sistema LIBS, o tipo de laser e o respetivo comprimento de onda é muito importante. Num artigo de introdução à técnica, dedicado quase exclusivamente à física das medições e à sua implementação, Buckley, afirmou que normalmente a escolha recai sobre o laser Nd:YAG, operando no comprimento de onda fundamental de 1064 nm. Segundo este autor, trata-se de uma escolha sensata e prudente, pois é sobre ele que se conhece melhor o funcionamento do sistema laser. Mais do que tudo, essa opção é orientada pelo custo, pois o Nd:YAG é capaz de oferecer o menor custo por joule de energia (Buckley, 2014b).

### ***Influência da energia laser na amostragem***

A energia total do laser tem influência tanto na ablação como no plasma. A quantidade de energia por unidade, designada de fluência laser, é o parâmetro que mais influencia o volume de ablação. Para algumas amostras, o aumento da fluência pode ser positivo, para outras não é bem assim; Por exemplo, alta fluência na análise de pedras preciosas pode causar fendas ou marcas invisíveis a olho nu. Da mesma forma, pastilhas comprimidas e prensadas podem fendilhar ou desfazer-se se a fluência for muito alta. Portanto, nem sempre é importante ter uma alta energia, e, normalmente, os sistemas têm energia ajustável para que a fluência possa ser adaptada ao material que está a ser medido (Cremers and Radziemski, 2006; Buckley, 2014b).

Em resumo, comprimentos de onda mais curtos são mais eficazes na ablação, porque os fótons mais energéticos excedem o intervalo de banda do material e podem causar quebras de ligações moleculares, e podem também produzir pontos de ablação menores no material, resultando numa fluência maior, que o pulso de energia equivalente de um laser de comprimento de onda mais longo. No entanto, o *trade-off* vem do fato de que os fótons de comprimento de onda mais longo são melhor absorvidos no plasma em evolução, de modo que um plasma mais robusto é criado com lasers de comprimento de onda maiores. De fato, esse aumento da absorção no

plasma também protege a amostra de uma parte do feixe de laser, chamada de “blindagem do plasma” (Cremers and Radziemski, 2006; Buckley, 2014b).

### **2.3.3 Ablação**

O fenômeno de ablação por laser é, simplificada, o processo de remoção de material a partir de uma amostra sólida por irradiação energética de um feixe laser. Este processo combina o aquecimento e conversão do material num plasma, que formará o mecanismo analítico do LIBS (Phipps, 2007).

Neste processo, à medida que o pulso laser é aplicado na amostra, o campo elétrico na região focal começa a acelerar os íons naturalmente presentes, mais os íons formados por meio de interações multifotônicas na atmosfera da amostra, e a partir da própria amostra. Esses elétrons livres aumentam a absorção do laser na atmosfera da amostra, levando a uma maior ionização multifotônica e a uma maior absorção. A ionização e dissociação por impacto de elétrons também pode ser importante. Os comprimentos de onda mais longos são absorvidos mais prontamente no plasma em formação, com a implicação de que os comprimentos de onda infravermelho (IR) formam um plasma mais robusto do que o comprimento de onda do laser ultravioleta (UV). Simultaneamente, a nuvem densa de material ejetado e vaporizado na pluma de ablação acima da amostra, também pode estar a absorver fótons na região próxima da superfície.

Uma especificidade dos lasers de classe superior, e de curta duração, faz com que a transferência de calor na amostra não seja importante e a fusão seja minimizada (Cremers and Radziemski, 2013; Buckley, 2014b; Costa *et al.*, 2019). A ablação resulta no processo que leva a uma quantidade substancial de aquecimento e derretimento da amostra, formando-se o plasma.

### **2.3.4 Plasma**

O plasma resultante do pulso laser de ablação constitui o mecanismo analítico do LIBS.

O plasma formado ao longo de uma ampla gama de energias segue uma história de temperatura-tempo quase auto semelhante à medida que vai arrefecendo, parametrizado pela energia depositada no plasma. Inicialmente, num estado de desequilíbrio, com “temperaturas” superiores a 50.000K, as partículas são vaporizadas e dissociadas com os átomos e íons resultantes. Nessa condição, a temperatura dos elétrons, as temperaturas de ionização e as temperaturas de excitação eletrônica, podem ser significativamente diferentes conforme a energia que entra no plasma. O plasma arrefece rapidamente após a remoção da fonte de energia. Os elétrons livres altamente excitados no plasma diminuem a velocidade, e, devido à conservação de energia, emitem um continuum de luz em banda larga conhecida como “emissão de Bremsstrahlung”. Durante esta fase, a temperatura continua alta o suficiente para que apenas

estados eletrônicos de certos átomos relaxem em número suficiente para serem emitidos (Cremers and Radziemski, 2006).

A janela ótima de emissão para cada elemento é função dos níveis de energia superior e inferior da linha de emissão que está a ser monitorizada. Normalmente, a temperatura média do plasma durante o tempo da medição está na faixa de 7.500 a 10.000K (Cremers and Radziemski, 2006; Costa *et al.*, 2019) .

Na figura 2.4 mostra-se um exemplo do espectro LIBS para uma liga de aço. Assim como na espectrometria de emissão ótica de plasma acoplada indutivamente, conhecido como ICP-OES, as várias linhas de emissão individuais podem ser usadas para a quantificação em faixas fixas de concentração, ou linhas individuais podem ser combinadas, para criar uma calibração potencialmente mais robusta numa faixa mais ampla de concentrações. Devido ao acoplamento do laser na ablação e na formação do plasma, a emissão resultante e calibração depende dos parâmetros experimentais, tais como o comprimento de onda do laser, energia, o tamanho do ponto de amostragem, e o tipo de material (Buckley, 2014b; Piorek, 2019; Cremers and Radziemski, 2006; Costa *et al.*, 2019).

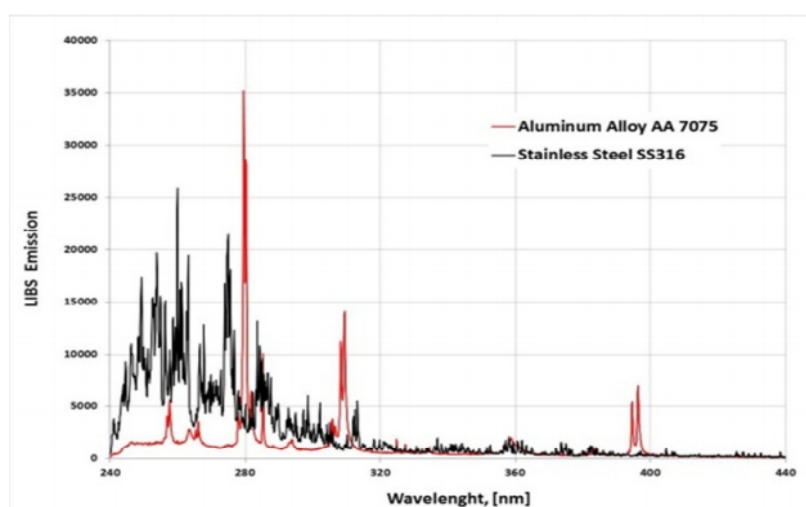


Figura 2.4 - Exemplo de um espectro LIBS (180-440 nm) para uma liga metálica. (Fonte: Piorek, 2017)

### 2.3.5 Calibração LIBS

A técnica LIBS é bastante flexível, porque a fonte de atomização e de excitação são combinadas no pulso laser, e porque o processo de ablação e formação de plasma impacta profundamente o plasma que se forma. Como resultado, devem-se desenvolver e assegurar métodos de classificação e calibração para LIBS, em particular usando materiais “semelhantes”, para

calibrações e métodos de escolha consistentes com o tipo e gama de dados esperados, embora sabendo que seja impossível cobrir uma gama inteira de materiais.

A calibração deve iniciar-se com a análise univariada dos picos espectrais. O LIBS é um evento dependente do tempo. O período de aquisição do espectro em relação à iniciação plasmática torna-se um parâmetro importante na sua quantificação. Esse período de coleta de informação também é uma função da densidade de energia laser no plasma por este ter um período de vida útil baixo. Assim, qualquer sistema LIBS calibrado deve ter de garantir uma fluência laser consistente, de energia por unidade de área na amostra, para um desempenho limpo do equipamento (Fisher *et al.*, 2001).

Depois de fixada a energia, tamanho, local e tempo, os dados obtidos podem ser comparados com amostras conhecidas para formar uma curva de calibração. Normalmente, um pico específico é relacionado para análise de um elemento de interesse (por exemplo, a figura 2.5 mostra um espectro com as principais linhas de emissão do zinco).

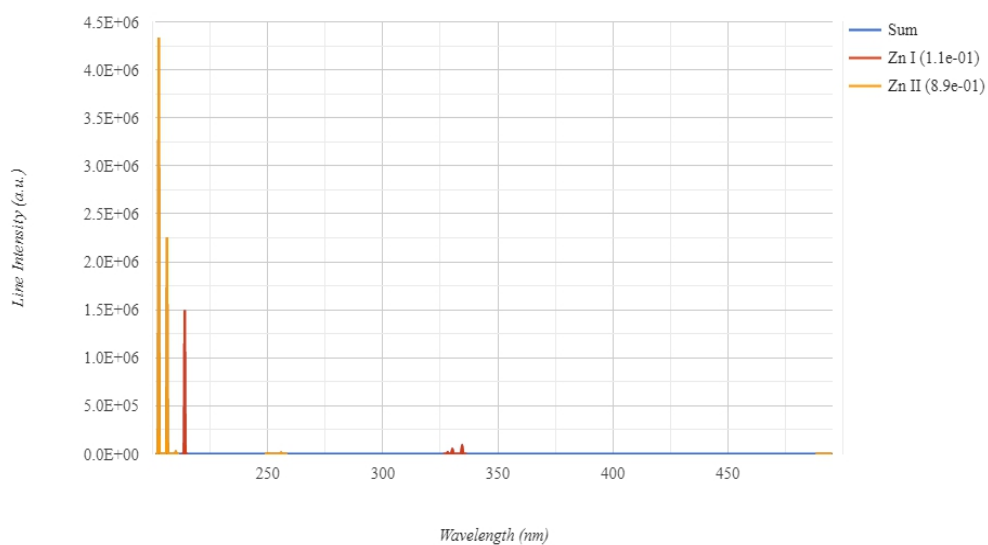


Figura 2.5 - Espectro de emissão de um LIBS com as principais linhas do zinco. (Fonte: Nist-LIBS, 2020)

Numa figura representativa, como a 2.6, o pico a azul para o elemento enxofre, de preenchimento sólido é definido e integrado, com a subtração de fundo, que pode ser definida pela área sob o pico, definida pelas suas bordas, ou por áreas próximas sem interferências espectrais. Por vezes, pode ser unicamente usada para calibração a área de pico, mas noutros casos o pico é dividido pelo fundo, chamado de “linha de base”, para formar a razão “pico/base”. Esta calibração pico/base tende a funcionar bem, porque a “linha de base” é indicativa da energia absorvida no plasma.

Noutros casos pode ser arranjada a normalização do pico pela emissão total do plasma, que pode ser útil se a emissão total for bastante constante, como por exemplo, a medição de um elemento numa liga de aço.

Se há um elemento químico conhecido e constante, a abordagem semelhante é usar uma linha do elemento para padronizar o pico, como mostra a figura 2.6 para o elemento S. (Buckley, 2014a).

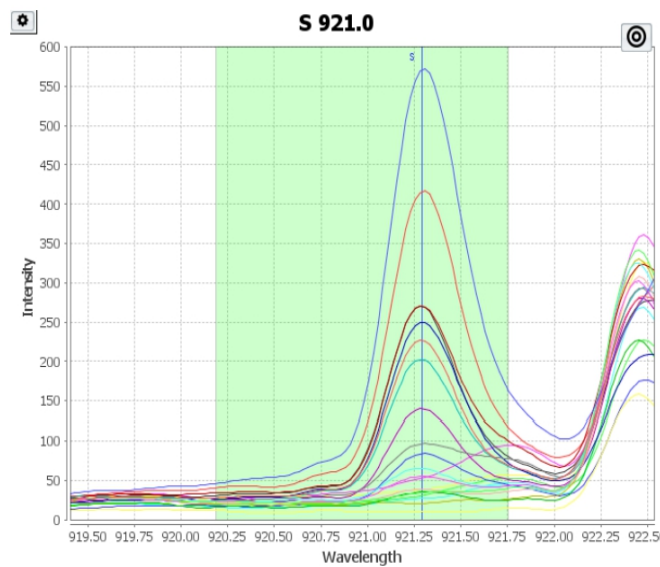


Figura 2.6 - Exemplo de uma padronização para o pico de S 921 nm. (Fonte: Sci-Aps, 2020)

### ***Métodos para a escolha e seleção das linhas***

Conjuntos de amostras com fundo espectral consistente e simples, os métodos univariados são frequentemente os esquemas de calibração mais bem-sucedidos para o LIBS (Buckley 2014c).

As linhas de emissão individuais, para além de identificarem a presença de um determinado elemento químico, podem ainda ser usadas para quantificação. As linhas com baixa energia de excitação e terminando no estado fundamental, ou perto, podem tender a ter uma resposta não linear em concentrações mais altas por causa da auto-absorção, porém as mais sensíveis para medições em baixas concentrações. As outras linhas mais difíceis de excitar, particularmente aquelas que não terminam no estado fundamental, são as mais úteis para medidas de maior concentração, pois não são tão suscetíveis à auto-absorção. O resultado, é que as linhas de calibração são selecionadas com base na faixa de concentração que está a ser medida, e muitas

vezes as linhas mais fortes no espectro de um determinado elemento químico não são usadas para medidas de maior concentração (Buckley, 2014b; Buckley 2014c).

Os métodos multivariados usam várias linhas parâmetros para prever uma medição de concentração.

Em todos os métodos de calibração (univariados ou multivariados) define-se um conjunto de dados de treino e um conjunto de dados teste. Isso é mais importante para métodos multivariados do que para a integração de picos univariados, porque o modelo preditivo é de dimensão arbitrária, e o número de espectros é relativamente pouco, comparado com o número de pontos de dados em cada espectro. Cada espectro pode ter 10.000 ou mais pontos de dados, e a cada ponto corresponde um parâmetro individual. Normalmente, à medida que o número de variáveis preditivas aumenta, melhor é o desempenho nos dados de treino. O resultado é que modelos complexos podem ser construídos usando muitas variáveis coincidentemente correlacionadas. Esses modelos “over-fit” podem descrever perfeitamente os dados de treino, mas irão falhar em novas amostras ligeiramente diferentes. A solução, é um teste rigoroso com dados de teste independentes para garantir que o modelo é estável e preciso.

Geralmente, é uma boa estratégia limitar o número de picos em análise ao número mínimo necessário. Um meio de conseguir isso é pré-selecionar linhas ou zonas importantes do espectro antes de enviar os dados para uma análise de calibração uni ou multivariada. Dessa forma, as características físicas dos dados podem ser enfatizadas. Por exemplo, vários picos de emissão do elemento cobre podem ser usados para prever as quantidades em cobre, o que tende a aumentar a precisão do modelo, em comparação com modelos que utilizam um método geral para determinar quais os picos que estão mais correlacionados (Buckley 2014c; Wang *et al.*, 2012 ).

## **2.4 *HandHeld (HH) LIBS***

Foram desenvolvidos nos últimos anos aparelhos LIBS portáteis capazes de realizar em tempo real, no campo ou em laboratório, análises *in situ* com a mínima preparação da amostra. Estes equipamentos apresentam características combinadas, desde o laser, ao sistema de detecção e sensor incorporado, com um bom custo-benefício (Bennett *et al.*, 2018).

Os primeiros equipamentos portáteis que apareceram no mercado utilizavam uma sonda laser, como a representada na figura 2.7, a ótica de foco e um cabo de fibra ótica que coleta a “luz” emitida do plasma. Essa informação é transportada para a unidade de análise, que abriga o espectrógrafo, o detetor e a fonte de alimentação (Harmon *et al.*, 2009).



Figura 2.7 - Primeiro equipamento LIBS portátil em 1993. (Fonte: Fundamentals and Applications of LIBS, Miziolek et al., 2006)

#### 2.4.1 O *Handheld* LIBS Z-300 da Sci Aps

A família de equipamentos *Handheld* LIBS da Sci Aps é um tipo de espectroscopia de emissão óptica utilizada para medir concentrações elementares em vários materiais (informação disponível no site da Sci Aps).

*O funcionamento pode ser observado na figura 2.8 e envolve 4 etapas:*

1. O pulso laser é disparado sobre uma amostra na faixa de energia de 5-6 mJ/pulso, com frequência na ordem dos 50 Hz. O laser passa por uma lente de foco, e a sua duração na ordem de 1-2 ns resulta numa energia, área e tempo suficientemente alta para vaporizar o material produzindo um plasma;
2. À medida que o plasma vai arrefecendo, os eletrões que foram retirados dos átomos recombinam-se com outros e emitem radiação visível;
3. Um espectrómetro integrado no equipamento analisa a luz emitida e a intensidade da luz em comprimentos de onda específicos;
4. O software acoplado ao equipamento ou a um computador compara as linhas espectrais obtidas nos comprimentos de onda conhecidos e padronizados para identificar quais os elementos que estão presentes e usa a intensidade dessas linhas com uma calibração pré-definida pelo fabricante para quantificar a concentração do elemento químico em análise.

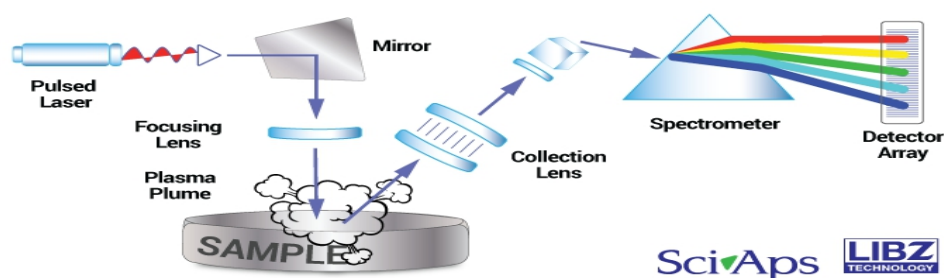


Figura 2.8 - Processo LIBS simplificado. (Fonte: Sci-Aps, 2020)

Um espectrômetro (*Optical Emission Spectrometer - OES*) é um dispositivo que separa a radiação emitida em componentes espectrais. A espectrometria ótica refere-se à análise de um espectro dividido por comprimentos de onda. Pode ser de dois tipos – absorção ou emissão. Um espectrômetro ótico atômico / de emissão (AES/OES) é aquele que analisa um espectro ótico emitido por uma amostra excitada. É comum o termo “OES” referir-se à técnica OES de arco voltaico, cujo princípio de funcionamento está visível na figura 2.9.

Os princípios chave da espectrometria em OES são:

- Os elétrons absorvem energia, ficam excitados, e movem-se para estados de energia mais altos (órbitas de energia). Quando essa fonte de energia é removida os elétrons caem ao estado fundamental e emitem a energia absorvida, como ilustrado na figura 2.9.
- Dois átomos de elementos diferentes não podem emitir no mesmo comprimento de onda. Consequentemente, cada comprimento de onda é exclusivo de um único elemento químico.

Isso significa, que uma vez sabendo o comprimento de onda emitido, sabe-se qual elemento está emitindo.

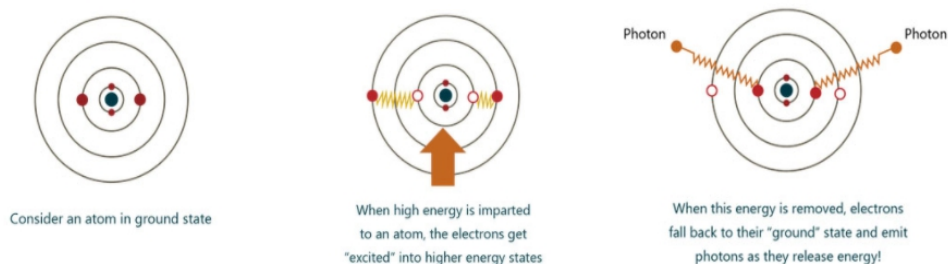


Figura 2.9 - Representação dos arcos de energia, estados fundamentais, excitados de átomos e emissão de energia. (Fonte: MetalPower, 2020)

O resultado do OES é uma avaliação detalhada da composição elementar da amostra em percentagens.

Em primeiro lugar, é necessário “despertar” a amostra. Idealmente, a amostra é preparada, isto é, uma face da amostra é tornada uniforme, limpa e plana. A amostra preparada é colocada no ponto de análise e é aplicado o disparo laser.

Os níveis extremamente altos de corrente criam um plasma. A aplicação dessa alta energia causa a vaporização de uma parte pequena da amostra. Esses átomos vaporizados no plasma absorvem energia e os seus eletrões movem-se para estados de energia mais elevados. É gerada uma rede composta de emissão, dado o grande número de elementos emitindo simultaneamente. Essa informação é encaminhada para uma grade de difração, onde é separado cada comprimento de onda individual e se cria um espectro dentro do que é chamado de “câmara ótica”.

E assim, o espectro pode ser claramente analisado. Uma vez conhecendo o comprimento de onda que caracteriza cada elemento, medindo a intensidade da emissão para cada comprimento de onda de interesse, pode-se comparar com uma base de dados do conhecimento geral e dizer com certeza qual a abundância e concentração dos elementos em estudo. Nestas linhas, quanto mais forte a intensidade do elemento, maior a sua concentração.

É o princípio, que simplifadamente se observa na figura 2.10.

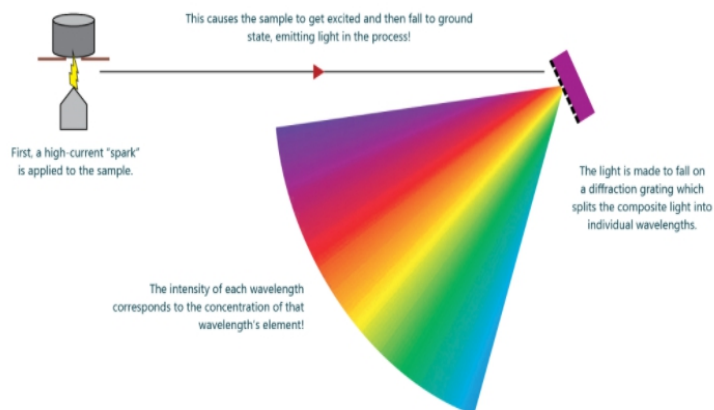


Figura 2.10 - Representação simplificada do método OES. (Fonte: MetalPower, 2020)

#### 2.4.2 Z-300 LIBS

A série de produtos “Z series” da SciAps de tecnologia LIBS apresenta um laser de 5 mJ/pulso, um laser de 1064 nm com uma taxa de repetição de 50 Hz.

A constante investigação, procura, e necessidades de mercado, aliadas à explosão de interesse em técnicas expeditas e rápidas de análise fizeram com que a SciAps inovasse, procurando dar ao cliente, um equipamento portátil capaz de analisar toda a tabela periódica, de forma extremamente rápida e expedita. Assim, fruto desse trabalho apareceu a última geração de HH Libs, a “Z series”.

A forma simplificada de operação desta técnica, designada de espectroscopia ótica de emissão atômica (OES), faz o foco laser a ablação da superfície da amostra para criar um plasma, essa luz do plasma é coletada, executada através de um espectrómetro e projetada num detetor criando um espectro (comprimentos de onda, e intensidades LIBS). O Z-300 maximiza a faixa de comprimento de onda para o intervalo 190 nm a 950 nm e melhora a resolução espectral para uma resolução de pixels de 0,08 nm e resolução espectral de 0,24 nm. Uma faixa e resolução espectral deste tipo permitem uma mais ampla gama de elementos e limites de detecção inferiores. O aparelho consegue medir praticamente todos os elementos químicos (informação disponível no site da Sci-Aps).

Para criar o espectro LIBS, depois de gerado o foco laser e a excitação na amostra, os elétrons voltam para orbitais menores e neste percurso eles emitem uma radiação característica. Esta informação é captada pelo LIBS, que usa uma rede de difração ótica e CCD (detetor) para determinar o comprimento de onda e assim produzir o espectro. Neste processo, alguns

elementos podem produzir apenas 1 ou 2 picos visíveis, enquanto que outros elementos podem ter centenas de picos, como se pode observar na figura 2.11 pelo espectro resultante de uma liga de aço (Afgan *et al.*, 2017). Uma boa resolução espectral é importante para se conseguir encontrar picos livres de interferência.

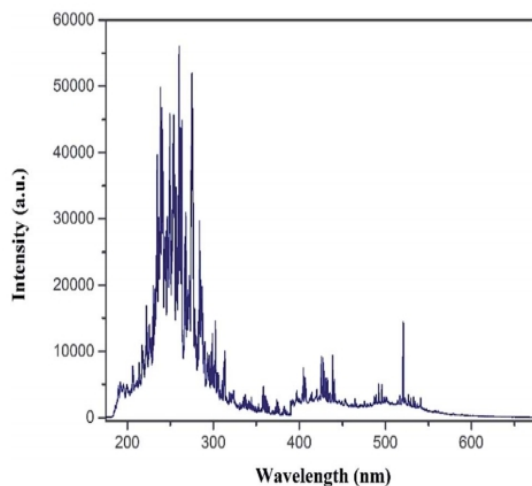


Figura 2.11 - Espectro de uma liga de aço, sem filtro, com todos os picos e linhas de emissão presentes. (Fonte: Muhammad Afgan et al., 2017)

A análise destes picos irá depender fortemente sobre a calibração, e sobre a razão de intensidade, ou seja, a proporção de elemento de interesse para matriz de material de base, que aborda mudanças na densidade, condição da superfície e variabilidade natural na intensidade do plasma LIBS. Este equipamento vem com uma calibração pré-definida de fábrica para solos e rochas no geral, designada de “Geochem analyzer”.

O equipamento da SciAps apresenta características únicas que o fazem distinguir-se da concorrência pelas seguintes razões: 1) válvula de Argon que está provada a sua eficácia em OES, produz um brilho no plasma mais intenso, prolonga a vida do mesmo, e a atmosfera padrão bloqueia determinados comprimentos de onda ; 2) “Detector gating” o plasma emite alto continuum no início, sendo que mais tarde o plasma emite informações elementares úteis ao espectro, funcionando com uma pulsação mais baixa permite o bloqueio do detetor que fornece menor *background*; 3) Pulsos laser limpos, na medida em que a ablação laser com um pulso de 50 Hz limpa a amostra, o sinal de certos contaminantes presentes na amostra diminui à medida que o laser faz a ablação da superfície; 4) Pequeno ponto de análise permite o teste de qualquer amostra dado o seu aspeto pequeno e robusto, não há necessidade de troca de objetivas, não há necessidade de recalibrar, e testa superfícies irregulares.

O *HandHeld LIBS* enquanto análise qualitativa utiliza os picos de emissão característicos para determinar a presença ou ausência e intensidade relativa de uma grande variedade de elementos. Inicialmente sem qualquer calibração necessária, pois de fábrica vem pré definida essa calibração. O resultado exibido no *display*, ou seja o “output” é o espectro, os elementos detetados, abundância relativa (RA) que determina a intensidade absoluta relativa dos picos de emissão no espectro, as linhas que revelam a porcentagem de linhas de emissão de elementos encontrados no espectro, e a probabilidade como uma combinação dos fatores medidos para determinar a chance do elemento estar presente. (figura 2.12)

Uma outra ferramenta de interesse, e inovadora no campo da geoquímica é o “Geochem Pro”. Permite mapear a distribuição do(s) elemento(s) em minerais, criar e exportar mapas de elementos bem como dados espectrais em locais individualizados. Pode ser bom para coletar dados em campo, a coleta e análise servem para construir uma calibração que sirva para medir com precisão amostras desconhecidas, mas de matriz semelhante. Para este passo conta a facilidade de quais picos mostram melhor contraste e a amplificação do mapa de medições para acentuar padrões. Mais tarde pode-se carregar estes dados no software (Profile Builder) disponibilizado também pela SciAps.

Esta App é um modo analítico calibrado empiricamente projetado para a análise quantitativa de uma ampla gama de geo-materiais, e possibilita o ajuste de fatores de calibração bem como a criação de calibrações personalizadas para tipos de matriz específicos.

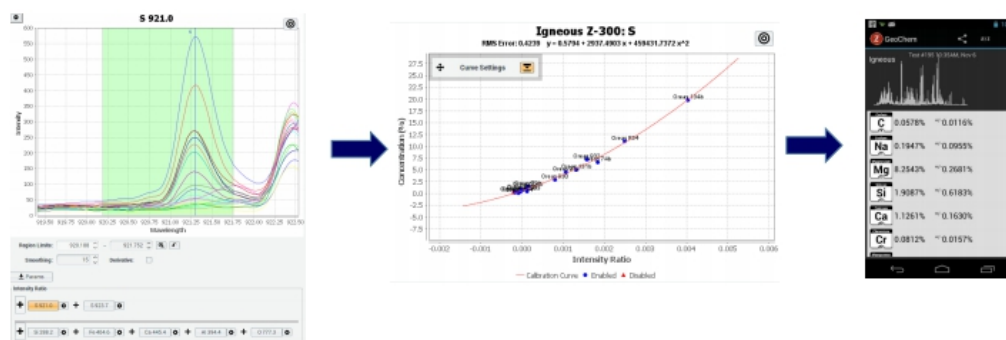


Figura 2.12 - Procedimento usando o LIBS para a análise quantitativa com o ProfileBuilder. (Fonte: SciAps, 2020)

Resumindo, o Z-300 é simples de operar no conceito *point and shoot* para ligas metálicas, minerais, minérios e outros testes industriais. É também um espectrômetro avançado com análises sofisticadas e software para a construção de modelos de calibração. Usa um pulso laser 5 mJ/pulso de 50 Hz; É o único LIBS portátil com válvula de Argon integrada, que permite medições precisas e altamente sensíveis; Possui uma câmara integrada para que o operador consiga ver a amostra e apontar com precisão onde o laser irá atuar; O equipamento vem instalado com calibrações de fábrica para as principais classes, contudo é possível através do ProfileBuilder adicionar ou modificar calibrações. Para a indústria mineira o Z-300 tem vindo a ser amplamente utilizado para complementar a análise de XRF, principalmente para quantificar elementos que o XRF não pode medir, mas principalmente por ser um método mais expedito, rápido e eficaz com a calibração acertada (Apresentação comercial SciAps e site da SciAps) (para mais vantagens ver tabela 2.1).

---

Tabela 2.1 - Principais vantagens do HH LIBS Z-300 da Sci-Aps

---

1. Cápsula de Ar onboard para análises mais sensíveis e precisas
  2. Profile Builder (software)
  3. Leve, pequeno e rápida análise
  4. Sem necessidade de moagem de amostras
  5. Beam rastering (50 micrómetros de diâmetro por feixe laser do HH LIBS )
  6. Upgrades grátis (firmware e software)
  7. Customizável
  8. Câmera, wi-fi, bluetooth e GPS onboard
  9. Display colorido integrado
  10. Custo de serviço e aplicação
-

### 2.4.3 HH LIBS estudos e aplicações gerais

Com os recentes desenvolvimentos do conhecimento do leitor, e aliado às características atraentes do LIBS, como a possibilidade de análise direta com mínima preparação da amostra, a possibilidade de análise *in situ* e análise multielementar, o interesse pelo LIBS enquanto técnica empregada para fins qualitativos e quantitativos, disparou para os mais diversos campos de atuação. As principais aplicações, que surgem em publicações científicas são em áreas como a: agricultura, alimentos, ambiental, biológicas, farmacêuticas, metalúrgica, resíduos, e geológicas e geoquímicas (ver tabela 2.2).

O LIBS tem ganho uma ampla visibilidade na comunidade científica ao longo dos últimos anos, e tem sido usado em muitos estudos, projetos e investigações para uma variada gama de aplicações e indústrias. A prova de que esta técnica consegue ser bastante versátil está nos trabalhos desenvolvidos em particular no desenvolvimento dos equipamentos portáteis capazes de realizar análises *in situ*, não invasivas e multielementares, para a investigação de materiais relacionadas, por exemplo, com o Património Cultural. Num trabalho desenvolvido em Itália, o LIBS portátil é utilizado para fazer medições num fragmento de rocha sedimentar de um Monumento, onde em segundos é registado o espectro de emissão LIBS sobre os elementos presentes na camada desgastada em comparação com a superfície da rocha (Senesi *et al.*, 2018).

Num outro trabalho com o mesmo equipamento, Senesi identificou elementos específicos, como o níquel, cobalto, e elementos traço (Ga e Ir), com o objetivo de estudar um fragmento de meteorito suspeito recolhido no norte de África. Mais tarde, com uma biblioteca considerável de meteoritos, a equipa que estudou o tema construiu um modelo preditivo, capaz de classificar a natureza e discriminar a sua classe (Senesi *et al.*, 2018).

Este também foi aplicado no Mars Rover – Curiosity, para o qual foi desenvolvida e calibrada uma nova datação para medições *in situ* do elemento potássio e cálcio (Cattani *et al.*, 2019).

Muhammad Sher Afgan demonstrou com sucesso a implementação de um modelo com padronização espectral para a análise quantitativa de diferentes elementos numa liga de aço, como o Si, Cr, Mn e Ni. Os resultados do LIBS foram comparados com os resultados de um outro equipamento XRF, mostrando que os resultados alcançados no LIBS são melhores em termos de erro relativo médio, resultando numa análise quantitativa bem sucedida (Afgan *et al.*, 2017).

Noutro estudo Rafael Hernandez-García investigou uma nova forma para a quantificação de Pb, Zr, Ti e Sr em produtos cerâmicos PZT (Lead Zirconate Titanate) usando a técnica LIBS. Neste estudo, apesar das diferenças na matriz da amostra entre padrões usados para calibração, pellets prensados e cerâmica sinterizada, o modelo e as concentrações previstas de acordo com o PIXE

(Particle induced x-ray emission - XRF) foram as adequadas. O LIBS mostrou ser uma técnica vantajosa, uma vez que o controle da composição da cerâmica seria mais caro e demorado, com o uso de outras técnicas analíticas (Hernández-García *et al.*, 2017).

Alexander Erler, usou um equipamento LIBS portátil para a determinação de nutrientes (Ca, Mg, K, Fe, Mn e P) e vários parâmetros do solo de dois campos agrícolas. Este estudo veio provar que medições assentes em métodos de calibração univariada não permitem a transferência de calibrações obtidas de um campo para o outro, e os métodos multivariados têm o potencial de criar melhores calibrações (Erler *et al.*, 2020).

O LIBS tem potencial de ser também aplicado à Paleontologia, em concreto a estudos paleoclimáticos. Têm vindo a ser recolhidas várias amostras, que indicam padrões do clima, como os elementos Mg, Sr ou Ba, que sendo recuperados/identificados desses materiais podem indiciar mudanças climáticas ou ambientais, e fornecer informação sobre a temperatura, precipitação e vegetação nas últimas centenas e milhares de anos (Motto-Ros *et al.*, 2020).

Os campos de aplicação industrial ocorrem na identificação de materiais, principalmente de metais, e a classificação de resíduos de metais leves para fins de reciclagem. Contudo, prevê-se no futuro uma infinidade de possíveis aplicações, impulsionados pelo progresso dos sistemas LIBS (Noll *et al.*, 2018).

---

Tabela 2.2 – Campos de atuação e aplicações. (Adaptado de: Costa *et al.*, 2019)

---

1. Agricultura – Determinação de macro/micronutrientes; Determinação de contaminantes;
  2. Engenharia Ambiental e Biológica – Determinação de contaminantes e elementos químicos
  3. Farmacêutica – Determinação elementar
  4. Metalurgia – Determinação elementar
  5. Geologia e Geoquímica – Determinação elementar e “fingerprint” geoquímico
- 

Recentemente, têm surgido trabalhos de investigação extremamente significantes e influentes para a área da geoquímica e exploração mineira. Este último irá ser mostrado mais detalhadamente no subcapítulo seguinte.

## 2.4.4 HH LIBS aplicado à geoquímica e exploração mineira

### 2.4.4.1 Impressão digital geoquímica

Um “*fingerprint*” (impressão digital) é uma impressão feita numa superfície composta de linhas curvas com a ponta do dedo, onde o padrão de cristas fornece uma marca exclusiva que pode ser utilizada para identificar indivíduos. De uma forma mais genérica um “*fingerprint*” pode ser uma marca ou característica distintiva de identificação. O termo “impressão digital geoquímica”, é assim aplicado para se referir a um marcador químico, que fornece informações sobre a origem ou ambiente de formação de uma amostra. É fundamental para o seu entendimento, perceber que os processos geológicos deixam para trás padrões químicos criados em minerais, rocha ou outro material geológico que retenha a composição química original (Hark and Harmon, 2014).

O conceito de “*fingerprint*” geoquímico é baseado, segundo Richard Hark e Russell Harmon em quatro hipóteses, a primeira relativa à formação de minerais dependendo do ambiente geológico, segundo regras bem conhecidas; A segunda, em relação ao manto e crosta por apresentarem em todas as direções composições heterogêneas; A terceira, relativa de novo à formação de minerais, mas dentro de um domínio geológico específico, que irá refletir essa heterogeneidade espacial inerente; E, por último, os processos geológicos secundários, particularmente a interação água-rocha ao nível da crosta terrestre, que podem modificar o caráter geoquímico original produzindo uma assinatura geoquímica sobreposta e distinta.

Mais ainda, amostras do mesmo mineral formado em locais diferentes, ou em locais próximos por meio de eventos geológicos separados, podem ter elementos diferentes ou razões isotópicas únicas, embora a aparência e a percentagem dos constituintes principais sejam idênticas. Assim sendo, se for obtida informação da composição química, pode ser possível determinar a proveniência de uma amostra por comparação com uma biblioteca de amostras conhecidas (Hark and Harmon, 2014).

Os elementos químicos dividem-se em sólidos, líquidos e gasosos, como função da composição, temperatura, pressão, fugacidade do gás e acidez do fluido. Isso aplica-se a todo o domínio geológico inerente à formação de minerais. Consequentemente, a composição dos mais de 3800 minerais conhecidos, têm composições químicas únicas e distintas. O conhecimento dessa composição é fundamental para a compreensão da sua origem, e história geológica, como a pressão, temperatura e ambiente de formação. Se, por ventura num ambiente de pós-formação, as condições de pressão e temperatura de um evento de alteração hidrotermal, ou eventos de recristalização, bem como o intemperismo à superfície da Terra, são importantes para o relatório geoquímico detalhado do objeto alvo de análise (Harmon *et al.*, 2017).

Atualmente, o conceito é muito amplo, podendo ser aplicado para documentar processos geológicos em momentos diferentes durante a história da Terra, ou mesmo até como *pathfinders* em depósitos minerais, entre muitas outras aplicações no domínio das Ciências de Terra (Hark and Harmon, 2014).

Os depósitos minerais encontram-se desigualmente distribuídos ao longo da história da Terra, e classes particulares de depósitos são restritos a intervalos estreitos do tempo geológico. Esta situação e os padrões de distribuição resultantes de depósitos, refletem ligações diretas entre os ciclos geodinâmicos, que controlam os fluxos de calor e o conseqüente magmatismo, e processos metalogênicos associados. A prospeção de depósitos minerais baseia-se frequentemente no conceito de *fingerprint* geoquímico, isso pode envolver o reconhecimento de uma assinatura química chave, chamada de *pathfinders* (por norma em minerais). Por exemplo os diamantes kimberlíticos são comumente associados a granadas com elevado rácio Cr/Ca. Por vezes, algumas rochas exibem variações espaciais na composição mineral que fornecem pistas sobre os processos que levaram à sua formação, ou que recristalizaram a rocha. Veja-se o exemplo dos depósitos *BIF* – “*Banded Iron Formation*”, designadas de formações de ferro em banda, “*porphyry skarn*”, *VMS* – “*Volcanogenic massive sulfide*”, e “*porphyry vein type*” exibem diferenças de composição, que estão relacionadas com o tipo de depósito e a sua assinatura geoquímica pode ser usada para separar diferentes estilos de mineralização (Harmon *et al.*, 2017, 2019).

#### **2.4.4.2 Técnicas de análise elementar para fingerprint geoquímico**

Para a recolha de informação sobre a composição química têm sido utilizadas várias técnicas, desde a difração de raios-X e espectrometria de fluorescência (XRD e XRF), análise de microsonda eletrónica (EMP), análise de ativação neutrões instrumental (INAA) e espectrometria de massa com plasma induzido por ablação laser (LA-ICP-MS). Algumas destas técnicas podem ser realizadas na amostra, enquanto que outras não o possibilitam e requerem uma preparação extensa. A avaliação de qual abordagem deve ser usada para detalhar a impressão geoquímica, deve ter em conta outros fatores como a exatidão, precisão, sensibilidade, rendimento, amostra, facilidade de uso, custo, custo por análise e mobilidade (se levada em consideração). Esses fatores encontram-se resumidos na seguinte tabela (Harmon *et al.*, 2017, 2019).

Tabela 2.3 - Comparação técnica com fatores. (Fonte: Hark. et al., 2012)

Parameter	EMP	XRF	INAA	LA-ICP-MS	LIBS
Accuracy	semi-quantitative	semi-quantitative	quantitative	quantitative	semi-quantitative
Precision (RSD)	good (5-10%)	good (5-10 %)	good-excellent (~5%)	excellent (<5%)	fair-good (5-20%)
Sensitivity	100's ppm	100's ppm	ppb	<1 ppm	10s ppm
Discrimination	very good-excellent	very good-excellent	very good	excellent	very good-excellent
Complexity	easy to use	easy to use	fairly difficult to use	difficult to use	very easy to use
Sample Consumption	non-destructive	non-destructive	non-destructive	minimally destructive	minimally destructive
Throughput (per analysis)	minutes	minutes	hours	minutes	seconds
Cost (USD)	~\$700K	\$75-150K	~\$100K	~\$250K	\$75-\$150K

A EMP é uma técnica onde os limites de detecção podem não ser baixos o suficiente e a instrumentação é muito cara. O XRF é comparável ao EMP em termos de desempenho, mas tem a vantagem de ter disponíveis sistemas portáteis. O INAA, tem excelente sensibilidade, mas a técnica é cara, leva demasiado tempo, fornece análise simultânea apenas para aproximadamente 30-40 elementos, requer trabalhos com níveis altos de radiação (embora seja não destrutivo a amostra pode permanecer radioativa por anos), e não analisa elementos como por exemplo o Ba e o Sr presentes em abundância em muitas amostras geológicas. A medição de elementos leves é um problema para todas as técnicas já mencionadas, inclusive a ICP-MS – que pode ter uma excelente sensibilidade, precisão e exatidão, é minimamente destrutiva, requer pouca preparação da amostra e é rápida de executar – tem desvantagens, como o custo extremamente alto do sistema, o ambiente limpo da sala de análise e os produtos químicos consumidos durante a preparação da amostra, juntando a isso a complexidade do uso e desadequado uso no campo (Harmon *et al.*, 2017).

#### 2.4.4.3 HH LIBS e “impressão digital geoquímica”

O HH LIBS aplica um pulso laser de alta intensidade focado na superfície de amostra para criar um microplasma. A radiação é emitida em comprimentos de onda à medida que o plasma arrefece e os elétrons dos átomos em estados eletrônicos excitados retornam ao estado fundamental. Uma vez que cada elemento químico tem uma ou mais linhas de emissão no intervalo 200-900 nm, e com a intensidade da emissão proporcional à concentração das espécies emissoras, então gera-se uma assinatura espectral única para cada amostra geológica.

A análise com recurso a um HH LIBS tem pontos fortes importantes, que o tornam numa técnica útil para a geoquímica (ver tabela 2.4).

---

Tabela 2.4 - Principais vantagens do LIBS face a outras técnicas

---

1. Tem o potencial de detetar todos os elementos se configurado com um espectrómetro de banda larga (200-900 nm aproximadamente)
  2. Requer pouca ou nenhuma preparação da amostra
  3. Comparativamente, a instrumentação é mais barata e os custos operacionais subsequentes são mais baixos
  4. A técnica é particularmente sensível, com bons resultados em elementos leves como o H, Li, Be, B e C
  5. Fornece alta resolução espacial lateral, permitindo assim, análise in situ de partículas individuais ou inclusões. É possível o mapeamento químico zonado numa amostra, e a análise estratigráfica também é possível, porque a cratera que se forma progressivamente, em profundidade, perfura a amostra com pulsos laser
  6. A análise consome apenas nanogramas de material por cada pulso laser, por isso pode ser considerada minimamente destrutiva
  7. A técnica pode ser convenientemente combinada com outras técnicas espectroscópicas complementares (ICP ou XRF, por exemplo)
- 

Contudo, como todas as técnicas conhecidas, o LIBS também sofre de alguns pontos fracos, que devem ser compreendidos e levados em consideração. Os limites de deteção e o nível de precisão podem não ser tão bons como em alguns outros métodos e alguns elementos com altos potenciais de ionização, como o Fe, Cl e S, têm limites de deteção mais elevados, para isso as intensidades de emissão podem ser aumentadas para linhas mais fracas realizando a análise numa atmosfera inerte de He ou Ar. Os pontos menos bons desta técnica estão principalmente relacionados com os efeitos de matriz e a variabilidade de disparo devido à distribuição de energia desigual inerente ao pulso laser.

Os efeitos da matriz física ocorrem devido à variabilidade na composição, tamanho do grão, textura, refletividade, rugosidade e dureza da superfície da amostra. A influência da não homogeneidade da matriz, pode ser melhorada pela homogeneização da amostra, pela utilização de um algoritmo que rejeite espectros não representativos da amostra, ou distribuir pela amostra os pulsos laser num padrão tipo malha grade (Harmon *et al.*, 2009, 2017).

Os problemas de matriz química surgem quando um elemento influencia o comportamento de emissão de outro elemento. Um elemento químico presente em concentração igual em dois materiais diferentes, exibirá intensidades de emissão diferentes. Este fenómeno com a correta calibração pode contribuir para a singularidade do espectro LIBS (Harmon *et al.*, 2009, 2017).

A variabilidade do disparo está associada com a distribuição desigual de energia dos pulsos laser, e nos processos não lineares envolvidos no processo laser-matriz. A baixa precisão pode ser minimizada pela média do conjunto, ou pela normalização dos dados em relação à intensidade de emissão de uma linha associada a um componente principal (Harmon *et al.*, 2009, 2017).

A aquisição de informação acontece num curto espaço de tempo, mas o maior desafio está em obter espectros ricos em informação de qualidade, e processar essa informação de forma rápida e eficiente, por forma a responder a questões de identificação e proveniência geoquímica. A primeira etapa do processo passa pela otimização dos parâmetros experimentais, como o comprimento de onda e energia do laser – para maximizar o processo laser matriz, a largura de entrada do espectrómetro – para aumentar a intensidade das linhas de emissão, e o protocolo de amostragem e testagem – para garantir a representação adequada da composição química da amostra.

O LIBS permite a aquisição de um espectro de emissão, que dependente do equipamento, pode ou não ser de banda mais larga. Esses espectros contêm toda a informação química referente à amostra, fornecendo uma assinatura química única do material. Assim, o LIBS pode ser usado para identificar minerais ou elementos químicos (figura 2.13), bem como a sua proveniência a partir de diferentes ambientes.

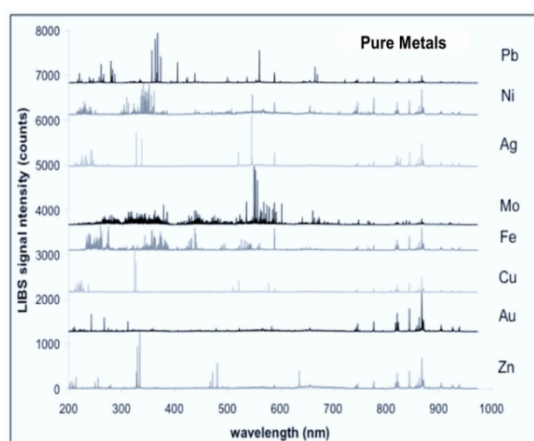


Figura 2.13 - Espectros LIBS para vários metais puros. (Fonte: Harmon et al, 2009)

A identificação de minerais no campo, ocorre frequentemente com base em propriedades físicas, como o hábito do cristal, cor, magnetismo, solubilidade etc. Por vezes, essas características,

próprias dos minerais não são fáceis de distinguir, e para isso o LIBS portátil constitui uma possibilidade para a análise em tempo real e in situ destes e outros minerais.

Numa série de estudos os grupos de Hark e Harmon, investigaram o potencial de utilização do LIBS para as ciências da terra. Onde a principal ideia é usar a análise LIBS para revelar um determinado espécime, revelando a proveniência de minerais e rochas, mapeamento geoquímico, e contaminações (Harmon *et al.*, 2009).

O HH LIBS permite realizar a análise química de forma bastante rápida e sem grande necessidade de preparação da amostra. Nos exemplos que se seguem demonstra-se a aplicação do sistema para a identificação mineral; correlação estratigráfica de rochas carbonatadas; e determinação da proveniência (Harmon *et al.*, 2017).

Numa fase inicial foi demonstrado que na faixa dos 540 e 660 nm o CaO e CaOH está presente nos espectros LIBS de minerais e rochas carbonatadas. Assim, para os estudos futuros seria mais fácil ir ao encontro e identificar os picos de Ca. Com esse dado foram feitos estudos, que examinaram 6 sedimentos de lamas carbonatadas de diferentes origens, e com características físicas, químicas e biológicas distintas. A análise LIBS veio comprovar, que os principais elementos, foram o Sr, Ca e Mg. Para um dos sedimentos destacou-se uma linha para o Si, que previsivelmente, veio marcar um “fingerprint” único para essa amostra, favorecendo a sua posterior identificação. O sucesso dessa classificação para o grupo de 6 foi de 96,3% . Verificou-se também uma assertividade de 98,9% em relação ao sedimento e local de recolha, que implica que a salinidade e pH da água, e ambiente de deposição podem influenciar a sua composição. No seguimento destes resultados, fez-se uma nova experiência desta feita para calcários e dolomitos. Um primeiro teste para reconhecer calcários formados em diferentes ambientes, e um segundo teste para distinguir entre diferentes unidades calcárias dentro de uma mesma secção estratigráfica. Para o primeiro, baseado principalmente nas intensidades de Ca com linhas aos 526,5 nm 527,0 nm 558,1 nm 558,6 nm 559,2 nm 559,7 nm 585,6 nm, e de Mg aos 279,6 nm 280,3 nm 285,5 nm 516,7 nm e 518,3 nm, a classificação teve um sucesso de 97,5%. Para o segundo teste, usando os mesmos picos para o Ca e Mg, numa sequência de 7 unidades, o sucesso alcançado foi menor, ficando-se pelos 87,5% . De notar, que para os estratos as linhas de emissão não eram exatamente as mesmas, fazendo com que até mesmo amostras semelhantes apresentassem uma certa singularidade. Conclui-se o estudo fazendo a experiência com 11 mármore de diferentes locais e origens. Não só pela sequência de investigação, mas também pela importância que a pedra mármore representa para diversas áreas, como a arqueologia, a arquitetura e a conservação e restauro (Senesi *et al.*, 2018). Os resultados para o mármore revelaram-se no geral nos 82,5% com as linhas de emissão mais importantes no Ca, Mg, Na e Si. Verifica-se que ao longo da sequência, de tempos e processos geológicos, que

levam à formação da pedra mármore, que as percentagens de sucesso gerais têm vindo a baixar, começando nos 96,3% e acabando nos 82,5% . É verdade que não é sabido se estes foram ou não os sedimentos e/ou calcários que lhes deram origem, mas é comum para todos, que durante a sua formação ocorrem processos de desidratação, recompactação e recristalização a elevada pressão e temperatura, que levaram certos elementos, que contribuíram anteriormente para a classificação de sedimentos e rocha calcária, a ser removidos por transporte de fluidos para o exterior (Senesi *et al.*, 2018; Harmon *et al.*, 2017) .

A análise LIBS foi também testada e comprovada como uma ferramenta de triagem para minério de columbite-tantalite, comumente conhecido como “coltan”, em diferentes granitos peraluminosos e pegmatitos com origem num jazigo da América do Norte.

Uma abordagem efetuada testou para uma série de 18 locais a ocorrência de ouro em *lode deposits* ou *placer gold deposits*. O ouro neste tipo de depósito pode aparecer associado a uma série de elementos, como por exemplo a Ag, As, Ca, Cu, Fe, Mn, Pb, Sb, Si, Te, Ti e V, assim, o estudo tinha como objetivo principal elucidar sobre a procedência do ouro. Este trabalho veio demonstrar que a discriminação entre as amostras de ouro são quase exclusivamente devidas à quantidade relativa de prata (Harmon *et al.*, 2019).

Num outro trabalho, Pochon veio mostrar as capacidades do equipamento portátil LIBS, como uma técnica rápida, fácil e eficaz para identificação de ouro com base no teor de prata (figura 2.14).

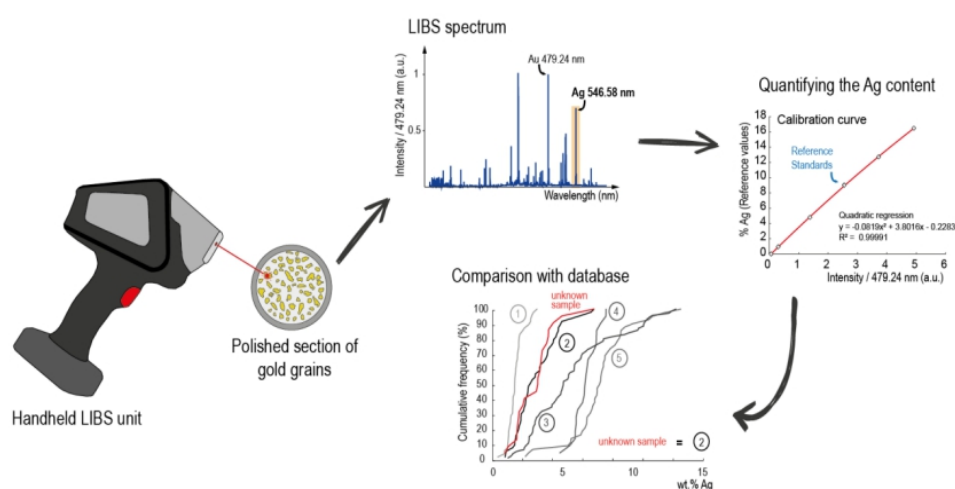


Figura 2.14 - Procedimento de aplicação da técnica LIBS: disparo na amostra, espetro, quantificação e curva de calibração. (Fonte: Pochon et al., 2020)

Inicialmente, foram utilizadas 6 ligas de ouro para calibração standard do LIBS, e depois recorreu-se a 13 amostras de 5 depósitos aluvionares. Os resultados vieram demonstrar que o melhor modelo de calibração foi o modelo quadrático com um  $R^2$  muito próximo de 1. A análise estatística das 5 populações e de outras 4 desconhecidas da Guiné Francesa vieram mostrar que é possível combinar duas populações do mesmo local, e mostraram que é possível discriminar populações distintas, que constitui um bom avanço na rastreabilidade do ouro (Pochon *et al.*, 2020).

Num estudo que analisou a concentração de ouro em várias amostras de minério, dois pós finos e granulares de minério de silício, e de três sondagens, foi possível verificar os efeitos relativos à matriz e heterogeneidade, dependente se a amostra é prensada ou não, para a linha Au I 267,59 nm. Nesse ponto pode ser dividida em dois, se for rica em Si, ou se for rica em Fe. Com esta abordagem verificou-se que normalizando a intensidade da linha do ouro, melhora o ajuste da calibração, e que depende mais da intensidade medida para o pó mais fino do que para o pó granular. A análise para as amostras de sondagens apesar dos muitos disparos laser verificou-se, como seria de esperar, a forte heterogeneidade. As concentrações obtidas foram numa ordem de grandeza de duas vezes menor face aos valores de referência. Esta discrepância foi devida à distribuição desigual dos grãos de ouro entre as amostras (Rifai *et al.*, 2017), designado efeito pepita do ouro.

Para o mesmo elemento, numa experiência com amostras de rocha da Mina de Casa Berardi no Quebec – Canadá (Lapa Mine), verificou-se que os elementos abundantes são o Si, Ca, Cu e Fe. Foi usada uma forma para distinguir entre amostras ricas em Si (menos de 5% Fe) e amostras ricas em Fe (mais de 13% Fe) usando os espectros para a zona próxima da linha Au I 267,59 nm, com uma janela centrada nos 265 nm. Com esta abordagem foi possível detetar, e prever qual o mineral (elemento associado) que pode hospedar ouro. Numa abordagem semelhante a esta, foi estabelecida uma curva de calibração usando 44 amostras feitas de pós comprimidos de diferentes composições, contendo uma distribuição de ouro quase uniforme. O estudo descobriu que para a linha Au I 267,59 nm se divide em dois ramos, um primeiro para amostras ricas em Si (5% de Fe), e um segundo para amostras ricas em Fe (15% de Fe), com limites de deteção de 0,8 ppm e 1,5 ppm, respetivamente. Mostrou-se, que normalizando a intensidade da linha de ouro em relação à intensidade do espectro integrado, ou em relação ao fundo espectral perto da linha do Au, melhora o ajuste de regressão das curvas de calibração. A escolha de um ou outro ramo passa pelo contínuo de ferro presente nas amostras. Os limites de deteção para amostras de rocha, não homogêneas, pode revelar-se ser ainda menor .

Por último, ainda na prospeção de ouro, a Sci-Aps com o seu equipamento portátil, munido da GeoChem Pro App, consegue gerar mapas de elementos espacialmente precisos na análise

específica de áreas de interesse, como em carotes de sondagens, fragmentos de rocha ou amostras (figura 2.15).

Para esta análise a Sci Aps disponibilizou o software Profile Builder, onde os espectros individuais podem ser processados, com base em calibrações específicas, ou exportados para outro tipo de análise para identificação e classificação de elementos minerais. Ou seja, para a prospeção e exploração de ouro, não apenas a presença ou ausência de ouro é detetada, como também a informação sobre onde ele está localizado também é possível, assim como o seu sinal geoquímico e os elementos minerais com os quais aparece associado.

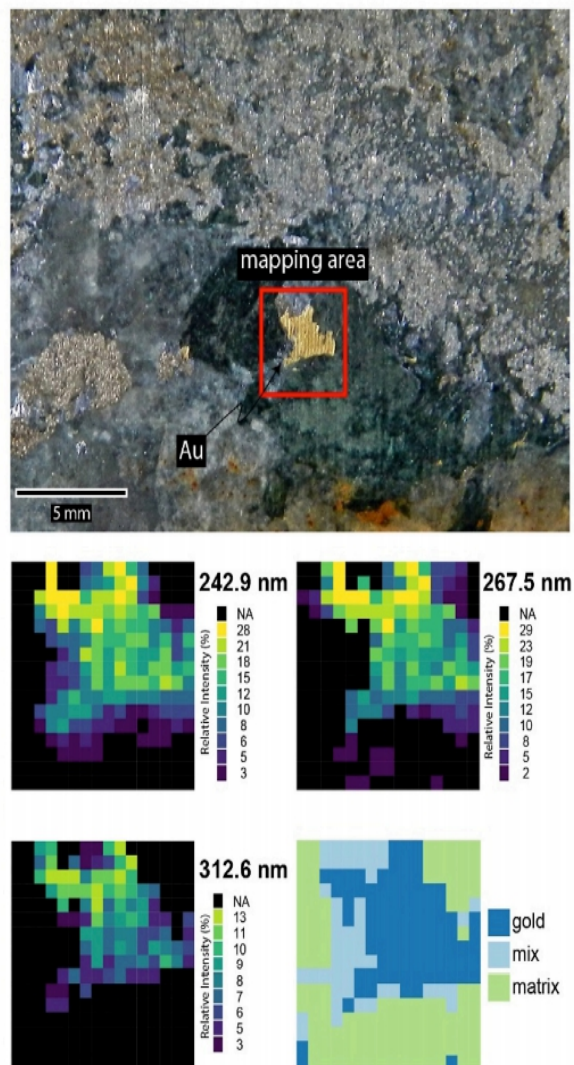


Figura 2.15 - Pormenor da área mapeada em torno de um grão de ouro.  
(Fonte: Sci-Aps Ap notes, 2020)

A presença de ouro mesmo que em baixa concentração (aprox. 1 ppm) pode justificar a sua exploração. A tecnologia existente permitia a determinação da mineralogia/paragéneses (pirite, calcopirite, quartzo e arsenopirite), mas a detecção imediata do elemento ouro propriamente dito ficava fora do alcance, devido à baixa sensibilidade e baixo limite de detecção, e a interferências com os elementos Zn e Fe, que podem comprometer a sua determinação (figura 2.16).

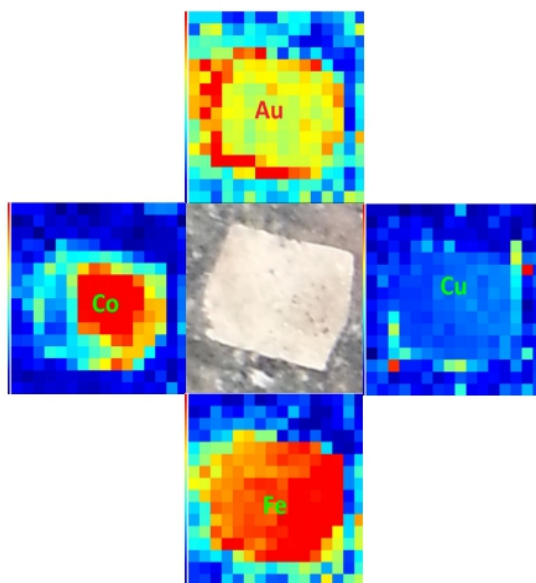


Figura 2.16 - Pormenor de uma pirite com inclusões de ouro. (Fonte: Sci-Aps Ap notes, 2020)

O elemento lítio tem sido alvo de uma elevada procura a nível mundial, revelando-se como um elemento de elevado interesse económico. Assim, têm vindo a ser feitos esforços para colocar em prática a exploração de certos jazigos. No México, foi realizada uma campanha de prospeção de um *Li-bearing hectorite clay-hosted* em Agua Fria, com o objetivo de saber ao certo a concentração de lítio ali existente. Para isso, recolheram-se amostras, fez-se em laboratório um ensaio ICP, e no campo fizeram-se pastilhas prensadas no local, que vieram a ser analisadas com o LIBS. Para o elemento em causa, verificou-se que o ensaio LIBS in situ se relacionou bastante bem com os valores de Li obtidos em laboratório, com um  $R^2$  de 0,87. Mais ainda, em certos trechos de sondagens foi possível com o equipamento em campo perceber no momento da análise uma zona de matriz basáltica, ou seja, uma matriz diferente, que não incluída na calibração adotada para o Li (Harmon *et al.*, 2019).

Numa matriz de rocha lítico-clorítica foi estudada a viabilidade do LIBS para a medição de teores de Sr, Ba e La, ficando provado, que por comparação das estimativas com a análise ICP a

versatilidade do LIBS na quantificação simultânea desses elementos, para o que foi chamado de “pyro-processing”, ou seja, processo no qual um material, neste caso a amostra de rocha, é sujeito a altas temperaturas, por forma a criar nova matriz química e física desse material (Maji *et al.*, 2020).

A aplicação do LIBS pode acontecer também para a análise quantitativa de terras raras, elementos que representam na economia atual um papel fulcral na tecnologia e desenvolvimento científico, como matéria-prima indispensável nas nossas vidas. O espectro LIBS das 5 amostras mostraram uma correlação e desempenho muito bom, numa precisão que foi avaliada pelo desvio relativo das amostras (Unnikrishnan *et al.*, 2013). Em particular para o lítio, o LIBS foi também aplicado noutros estudos, todos eles em depósitos do tipo *Molten salt* para a medição de elementos estratégicos como o cério, o gadolínio e o urânio (Weisberg *et al.*, 2014). Em comum estes trabalhos apresentam a forma como abordaram o problema inicial, ou seja, a abordagem com que iniciaram os trabalhos de análise LIBS. Criam-se as curvas de calibração univariadas, com base em métodos que integram a área de pico e a sua intensidade. Selecionam-se as melhores linhas de emissão para cada um dos elementos em análise, e de seguida procedeu-se à validação desses resultados (Williams *et al.*, 2017; Williams *et al.*, 2018).

Especificamente, o HH LIBS da Sci-Aps, apresentou na medição de teores resultados muito animadores. Os resultados para o lítio foram razoavelmente bons. Tanto na exploração tradicional de lítio, espodumena e lepidolíte, como alternativamente na exploração de depósitos de salmoura (brine deposits), de onde se estima estar 66% das reservas de lítio disponível (sci aps 5)). O equipamento possibilitou a medição de concentrações baixas na ordem dos 10-30 ppm ou 50-75 ppm para salmouras. Assim sendo, de um modo geral, a concentração de B, Be, Mg e Ba são correlacionáveis com os dados de Li. Estão publicados estudos que demonstram o sucesso em amostras com Mg, Ti, V, Cr, Fe, Mn, Cu e Ni. (sci aps ap note 4) e 5) e 6)) Para alguns, note-se, segundo uma correta e adequada calibração. (figura 2.17 e 2.18)

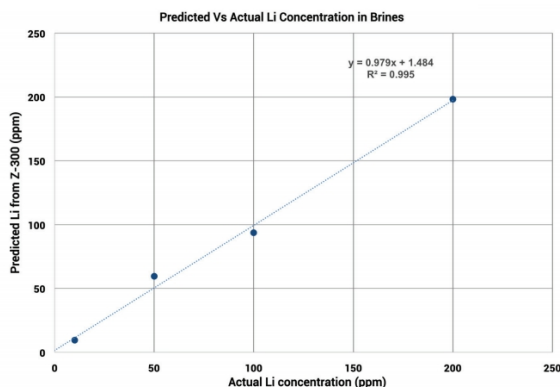


Figura 2.17 - Curva de calibração, estimacão LIBS vs concentração real de Li. (Fonte: Sci-Aps Ap notes, 2020)

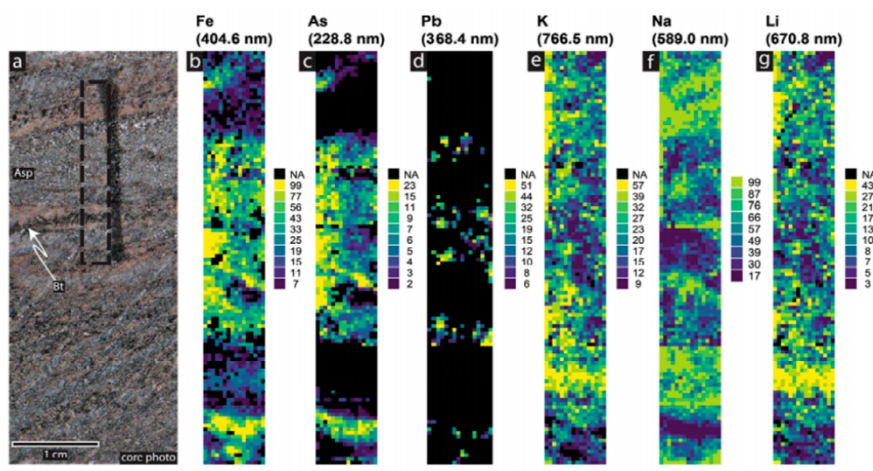


Figura 2.18 - Pormenor do mapa geoquímico medido com o Z-300. (Fonte: Sci-Aps Ap notes, 2020)

Uma outra aplicação do LIBS foi testada para a determinação rápida e expedita do teor de betume em areias betuminosas, no depósito de Athabasca, Canadá, a maior reserva conhecida deste recurso. As areias são compostas por cerca de 4-18% de betume, 65-80% minerais diversos, e 2-15% de água. O petróleo é produzido através da recuperação de betume por flotação, sendo depois sintetizado e refinado. Contudo, antes do processo de flotação é necessário caracterizar o teor de minério das areias, para que seja possível otimizar o processo, a melhoria contínua e tomada de decisão. Como os atuais métodos são demorados e trabalhosos, o LIBS com o seu processo simples e rápido apresentou um elevado potencial para aplicação nestas areias.

A análise LIBS pode ser aplicada diretamente na carote de sondagem (drill core) e pode ser aplicada in situ para monitorizar a concentração de sulfuretos maciços. Simplificadamente, foi monitorizado um intervalo do espectro, entre 170-210 nm, a região onde se encontram as linhas mais intensas de sulfuretos. Com esta abordagem obteve-se um espectro referência para minerais como a pirite, pirrotite, calcopirite e esfalerite (Kaski *et al.*, 2003).

Aplicado a uma barragem de rejeitados de onde resultaram várias sondagens, foi estudada a concentração e distribuição de um depósito rico em Pb-Zn. Por meio do mapas “scaneados” foi possível retirar conclusões sobre a distribuição mineral, e que a sua classificação pode ser gerada de acordo com o tamanho do ponto e mapas de distribuição, como os da figura 2.19. Verificou-se, que quanto menor o tamanho do ponto, mais preciso é o mapa de distribuição. No entanto, estes pequenos “spots” levam a uma pequena cobertura estatística ao calcular as concentrações médias.

Com isto, demonstrou-se que podem ser detetadas as zonas com concentrações elevadas de metais (Kuhn *et al.*, 2015).

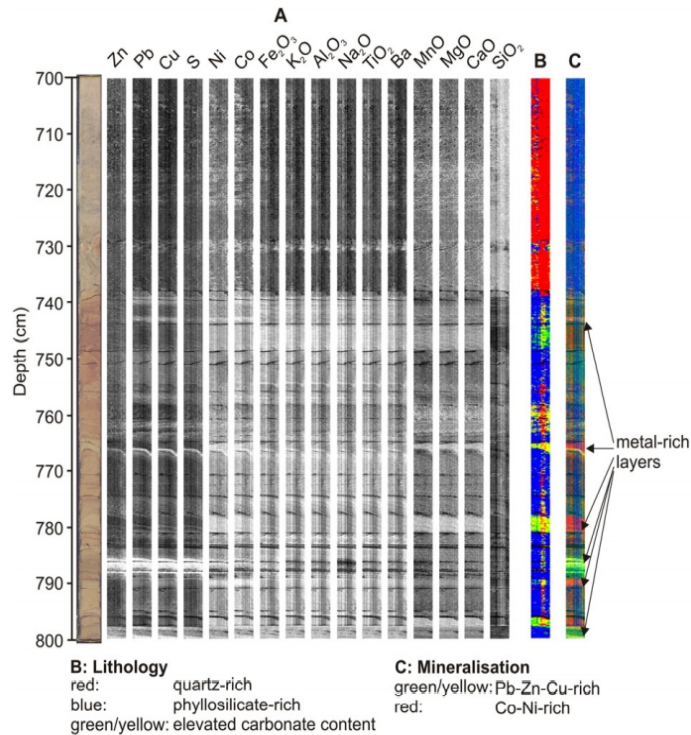


Figura 2.19 - Pormenor dos logs de sondagem com as camadas ricas em metais Pb-Zn-Cu e Co-Ni. (Fonte: Kuhnetal *et al.*, 2016)

Para uso do LIBS é preciso ter uma referência, um banco de dados com informação do espectro (Khajehzadeh *et al.*, 2015). Um espectro pode apresentar um número enorme de linhas de emissão, que para certos minerais, mesmo que quimicamente diferentes, estes podem apresentar elementos em comum, e assim sendo, linhas em comum. Como é o caso da hematite e da calcopirite, que têm o Fe em comum. Contudo, a diferença entre ambos está para a calcopirite nos 510 nm, 515 nm e 521 nm, e para a hematite nos 513 nm, 516 nm, e 519 nm (figura 2.20).

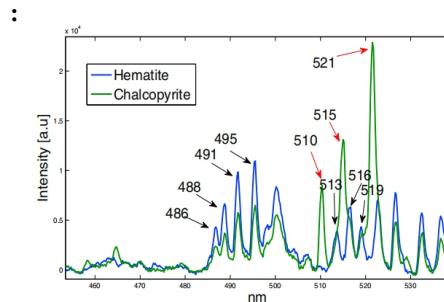


Figura 2.20 - Pormenor do espectro de emissão de uma hematite e calcopirite. (Fonte: Khajehzadeh *et al.*, 2015)

Assim sendo, é essencial selecionar linhas de emissão para o Cu para o associar à calcopirite. Com as linhas de emissão e a faixa do espectro bem definida, tornou-se fácil ao utilizador identificar a calcopirite, a hematite e minerais de quartzo (Figura 2.21) (Khajehzadeh *et al.*, 2015).

:

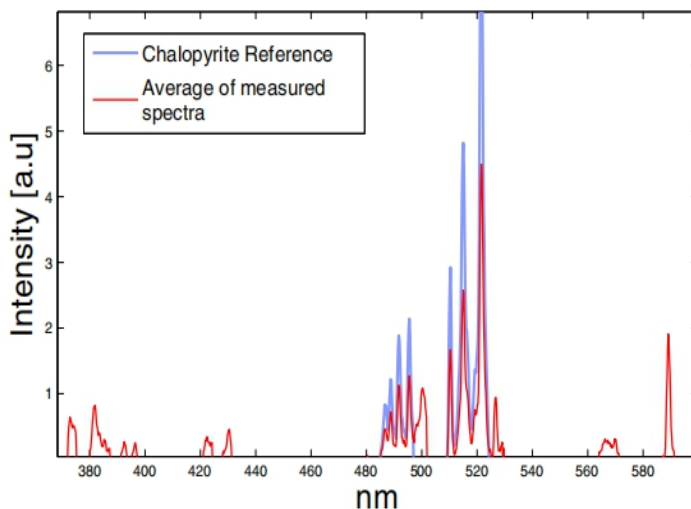


Figura 2.21 - Espectro de referência de uma calcopirite com o background geoquímico. (Fonte: Khajehzadeh *et al.*, 2015)

Dependendo do estudo a que propomos o LIBS, este pode com sucesso identificar as linhas de emissão, no entanto, se a concentração de um determinado elemento for baixa, e próxima da linha de emissão de outro elemento com maior concentração, essa interferência entre linhas pode acontecer, como é o caso entre o Mg e o Fe na linha 285,21 nm. No mesmo artigo de onde se refere esse comportamento entre linhas de emissão próximas para diferentes elementos, foi também estudada a melhor forma de calibração, para a quantificação de cobre e níquel em minério de cobre de níquel. Alcançaram-se resultados dignos de valor para o Ni e Fe se utilizada calibração univariada. E para outros elementos, como o Cu, Co, S e Mg se utilizada calibração multivariada (Rifai *et al.*, 2020).

O manuseamento e utilização do HH LIBS tem como principal objetivo a detecção de elementos químicos em tempo real, como ponto de partida para possíveis trabalhos de caracterização de materiais mais complexo. Assim, a calibração do equipamento para detetar, por exemplo, Cu ou Al desempenha um papel importante na validade dos resultados obtidos. Foi com esse objetivo que Bennett estudou precisamente curvas de calibração em ligas de cobre e alumínio. A curva de calibração para o Cu mostrou uma tendência linear. Para a liga de cobre os elementos Zn, Ni e Fe apresentaram um coeficiente de regressão ( $R^2$ ) muito bom, na ordem dos 0,90. Por sua vez, a liga de alumínio apresentou um coeficiente de 0,90 para o Mn, e para o Mg e Zn de 0,70.

Estes valores poderam ser explicados por fatores relacionados com o equipamento e condições experimentais, como, por exemplo, a rugosidade da amostra. Ou seja, de uma forma geral com este trabalho foi possível entender que a interação laser-amostra, com a combinação da energia laser e comprimento de onda, é importante na detecção de todos os elementos químicos que permitem a caracterização, neste caso, das ligas de cobre e alumínio, com o mínimo de dano na amostra (Bennett *et al.*, 2018).

Em certas análises o disparo laser pode atingir mais do que um grão mineral ao mesmo tempo, vindo assim o espectro com uma mistura de múltiplas linhas de emissão. O LIBS foi posto em teste num estudo de Kheireddine Rifai na detecção de múltiplos minerais quando os grãos minerais estão bem misturados. Isso aplicou-se a jazigos *BIF's*, minério de Fe, onde as diferentes bandas podem ser mais ricas em Fe (bandas escuras), ou em minerais de quartzo (banda claras), ou ter a presença de ambos em bandas de cor acastanhada. E provou-se esse facto com a análise LIBS precisamente numa das bandas castanhas, onde se verificou existir picos com referência a hematite (Fe) e outros com referência aos minerais de Qtz. Mais ainda, em duas carotes fez-se a medição ao longo de uma linha imaginária, mas que intersetasse todas as bandas. Com isso confirmou-se realmente as zonas mais ricas Fe, e minerais de Qtz, mas também se confirmou, que ao aumentar a resolução torna a aproximação da abundância mais precisa, mas reduz a velocidade de medição, e, que a superfície das amostras com a mistura de minerais sejam um indicador do volume (Rifai *et al.*, 2020).

#### **2.4.4.4 HH LIBS e Exploração mineira**

A exploração de recursos minerais desempenha um papel fundamental no nosso Mundo atual. Ano após ano verifica-se o aumento da população global, e com isso o aumento do consumo de bens e recursos, que colocam sob pressão a indústria extrativa, produtiva e transformadora de matérias-primas para encontrar, ou reaproveitar recursos adicionais, particularmente, para elementos indispensáveis aplicados à tecnologia de ponta, que move o Mundo atual e os nossos propósitos. Para atender à crescente demanda, limitada pelas reservas minerais conhecidas, esta indústria teve que evoluir e inovar-se através da adoção de metodologias e tecnologias mais rentáveis.

Como sabemos, cada depósito mineral apresenta características únicas, que se manifesta na rocha como mudanças, ou não, da sua mineralogia, textura e/ou composição. Esses indicadores mineralógicos e texturais são uma consequência direta da circulação interna de fluídos, que desencadeiam a formação de mineralizações. Juntos, esses sinais formam um *fingerprint*, que podem ser utilizados para suportar a exploração mineira. Os estudos químicos, mineralógicos e texturais têm também implicações diversas, desempenhando a análise LIBS um papel importante em tais estudos. Tanto em fase de prospeção, como de exploração propriamente dita.

Todos os elementos químicos emitem no intervalo espectral 200-900 nm. O seu comprimento de onda e intensidade das linhas de emissão fornecem informações sobre as espécies químicas presentes e a sua abundância (para alguns comprimentos de onda principais, ver tabela 2.5). O comprimento de onda segundo o qual emite revela a identidade, enquanto que a sua intensidade é proporcional ao número de átomos do elemento presente (figura 2.22).

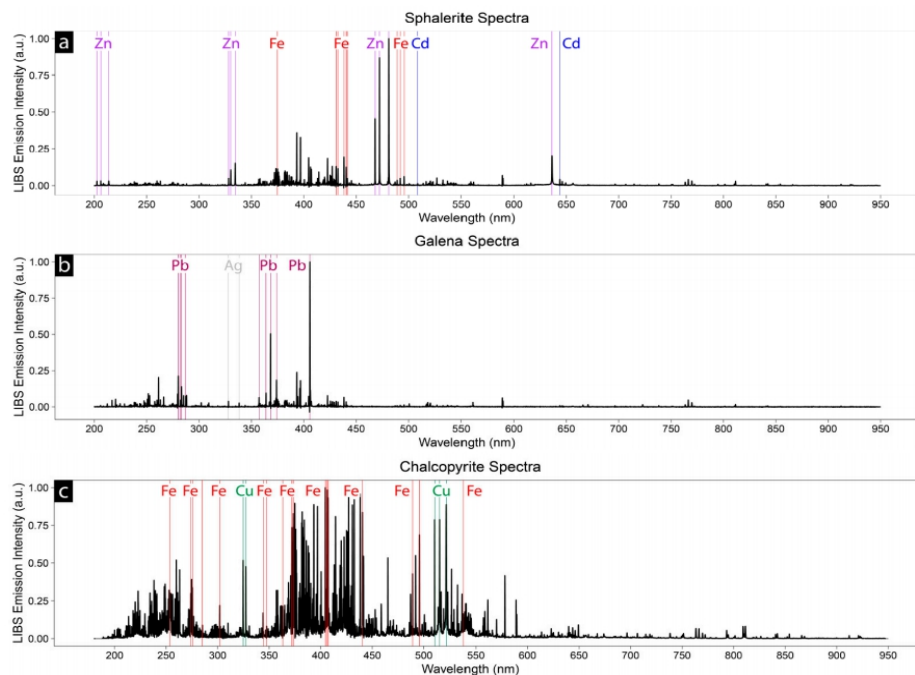


Figura 2.22 - Exemplo de 3 espectros LIBS para os minerais esfarelite, galena e calcopirite, com identificação das principais linhas de emissão, correspondentes aos elementos químicos distribuídos (Fonte: Russell et al., 2017)

Tabela 2.5 - Principais comprimentos de onda das linhas de emissão para vários elementos químicos. (Fonte: Russell et al., 2017)

Element	Wavelength	Wavelength	Wavelength	Element	Wavelength	Wavelength	Wavelength
O	777.42	794.76	844.64	Ag	328.07	520.91	338.29
Si	288.16	251.61	390.55	Au	267.59	242.80	312.28
Al	309.30	394.40	396.15	Co	238.89	389.41	258.04
Mg	2795.5	383.33	279.80	Cr	425.44	427.48	284.33
Fe	259.94	259.84	438.35	Cu	521.82	324.75	578.21
Ca	393.37	396.85	422.67	Mn	478.34	482.35	602.48
Na	589.99	589.59	330.24	Mo	267.28	379.89	268.41
K	766.49	769.90	404.72	Ni	239.45	241.63	300.25
Li	670.78	610.35	812.62	Pb	405.78	438.65	363.96
B	249.77	249.68	208.96	Pt	265.95	214.42	224.55
Rb	780.03	794.76	-	Sn	380.10	283.99	317.50
Sr	430.54	407.78	460.73	Ti	334.94	375.93	376.13
Ba	452.49	614.17	389.18	Zn	472.22	481.05	328.23

Encontra-se bem definido que o LIBS é um meio eficaz para discriminar e identificar diversos tipos de minerais, por isso tem vindo a ser amplamente aplicado à análise de minério. A aplicação inicial do LIBS à prospeção e processamento do minério examinou os efeitos do tamanho das partículas e mineralogia na análise quantitativa de elementos químicos, como o Cu, o Ni, o Pb ou o Zn. A exploração mineral bem sucedida acontece não apenas com a descoberta de uma concentração suficiente, mas também é necessário garantir uma extração viável e económica, tornando importante a relação entre o tamanho do grão e a percentagem de recuperação. Se não for bem sucedida, a recuperação será pobre, uma vez que o tamanho do grão dita a trituração e moagem, que por sua vez afetam a libertação e recuperação geral, o tamanho do grão afeta diretamente a recuperação. É unicamente percebendo o processamento, que é possível avaliar a viabilidade económica de uma exploração.

A análise LIBS *in situ* reflete as proporções relativas dos elementos numa zona particular da amostra. Por exemplo, numa amostra as proporções de cobre estão ligadas aos tamanho dos minerais contendo cobre no local da análise. Portanto, a informação retirada do LIBS pode ser usada para desenvolver “proxies” com o objetivo de determinar tamanhos de grãos e o número mínimo de análises LIBS necessárias para produzir um proxy do tamanho do grão representativo (Harmon *et al.*, 2019).

A quantificação com base no espectro LIBS pode ser desafiante, em particular, porque as interações laser-material são complexas, podendo haver várias sobreposições para os picos de emissão, que resultam em interferências. Assim, uma abordagem a tomar é em vez de tentar quantificar as concentrações exatas de cobre, faz-se uma combinação de correspondência espectral e integração de pico para identificar os minerais de cobre e desenvolver as “proxies” com base nas abundâncias relativas de cada mineral. Inicialmente, faz-se a seleção das linhas espectrais, ou seja as linhas de emissão do Cu, depois os limites do fundo espectral para redução desses dados, e em terceiro identifica-se os espectros contendo sulfuretos de cobre usando a correspondência espectral. As linhas de emissão do Cu foram selecionadas a partir dos espectros referência, de calcopirite e bornite das amostras padrão, para otimizar a intensidade do pico e minimizar as interferências relativas a outras linhas de emissão do mesmo elemento. De onde resultaram as linhas 324,75 nm e 327,40 nm, correntemente associadas ao Cu (figura 2.23).

O fundo de emissão remove-se para garantir que o sinal é estritamente relacionado à amostra.

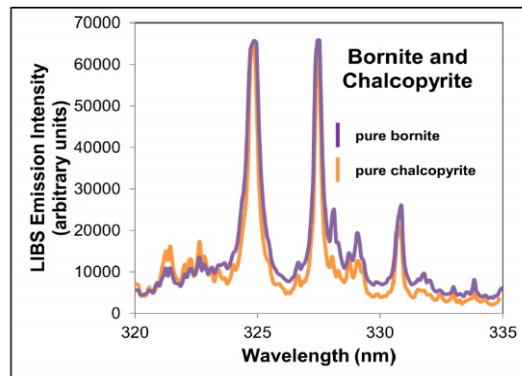


Figura 2.23 - Linhas de emissão de referência de uma amostra de bornite e calcopirite. (Fonte: Harmon et al., 2014)

O LIBS também pode ser acoplado a uma tela transportadora e determinar a qualidade dos materiais em tempo real. São exemplos os minérios fosfatos, e mais tarde de cobre e níquel para controlo on-site, e digital do produto extraído (Gaft *et al.*, 2015).

Concluindo, um LIBS consegue ser bem sucedido como técnica que faz a monitorização e controle de qualidade nos mais variados setores industriais, nomeadamente na indústria extrativa. Neste setor, as principais publicações científicas são referentes a depósitos de lítio, ouro, cobre-níquel, e chumbo-zinco. O equipamento tem a vantagem de poder ser portátil, e ser facilmente levado à frente de exploração, realizando-se o ensaio, e em segundos ter o resultado no display do aparelho ou no PC (Critchley, 2020). A indústria extrativa encontra-se permanentemente à procura de tecnologias que permitam uma análise rápida in situ, que permitam a tomada de decisão no local, como, por exemplo, ajustar planos de amostragem e perfuração, classificar minérios entre si e separar por teor de corte, testar hipóteses e tomar decisões rápidas sobre os trabalhos de prospeção e exploração. Por isso, o uso desta tecnologia inovadora, é um grande avanço na medição de concentrações de metais preciosos e não preciosos, em tempo real e no preciso local, durante todas as fases do processo.

## Enquadramento Geográfico e Geológico da Mina de Aljustrel

### 3.1 Enquadramento Geográfico

A Mina de Aljustrel localiza-se no Sul de Portugal, na região do Baixo-Alentejo, distrito de Beja, e concelho de Aljustrel. O concelho de Aljustrel encontra-se dividido em quatro freguesias, a Mina propriamente dita, localiza-se na União de Freguesias de Aljustrel e Rio de Moinhos (figura 3.1).

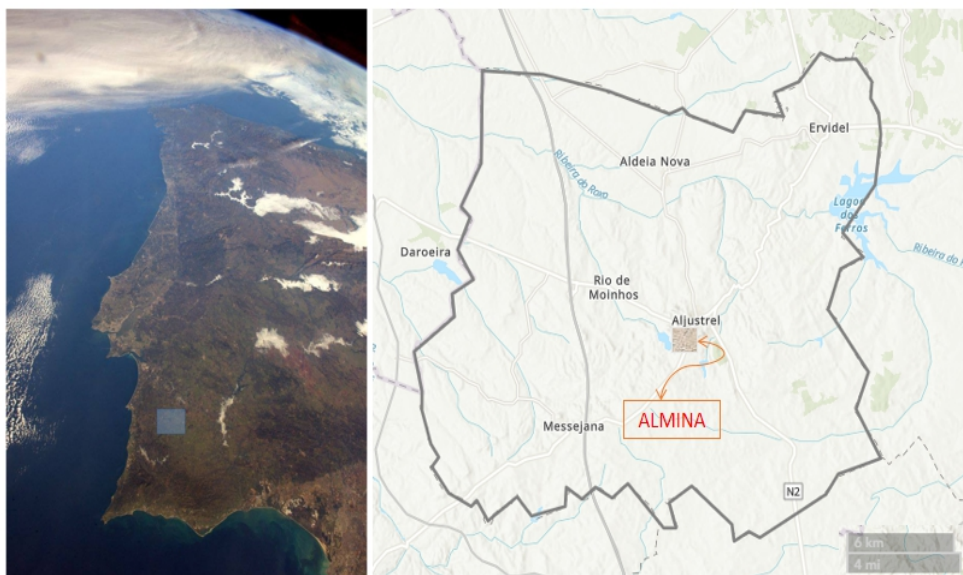
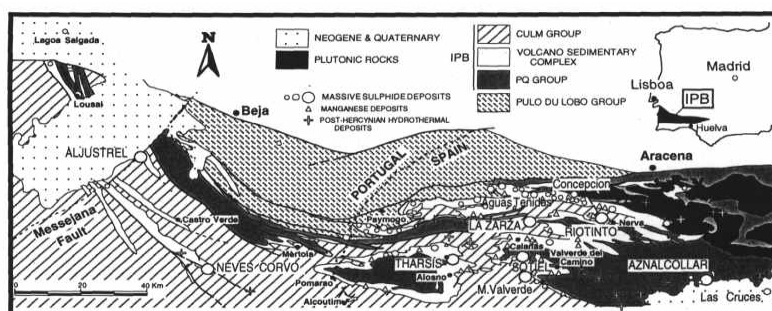


Figura 3.1 - Enquadramento e localização da Mina de Aljustrel (ALMINA). (Fonte: NASA e Bing Maps, 2020)



A FPI apresenta uma forma curva e alongada, com cerca de 250 km de comprimento por 60 km de largura, e compreende várias regiões desde o Oceano Atlântico até perto da cidade espanhola de Sevilha. A FPI compreende o maior conjunto de depósitos de sulfuretos maciços vulcanogénicos (SMV ou VMS) do mundo. Ou seja, enquadrar a nível regional a Mina de Aljustrel é falar da geologia da FPI e do conjunto de depósitos SMV (figura 3.3) (Barriga *et al.*, 1997).



**Figura 3.3 - Mapa da Faixa Piritosa Ibérica (FPI), com a localização dos principais VMS. (Fonte: Sáez et al., 1997)**

À tectonoestratigrafia da FPI correspondem grupos como o **Filito-Quartzítico**, o **Complexo Vulcano-silicioso** e o **flysch**.

O **grupo Filito-Quartzítico** é constituído principalmente por filitos, siltitos, quartzitos e quartzograuwaques, que afloram no interior de anticlinais a que corresponde o substrato detrítico da FPI (Carvalho, *et al.*, 1997).

O **complexo Vulcano-silicioso** consiste numa sequência vulcano-sedimentar com rochas vulcânicas desde félsicas a máficas e sedimentos, como xistos negros, xistos siliciosos, jaspes e chertes. É no topo desta unidade, que se encontram as principais concentrações de sulfuretos, e onde estão hospedados espaçadamente os depósitos de sulfuretos polimetálicos que se associam ao depósito VMS (figura 3.4) (Carvalho *et al.*, 1997; Oliveira *et al.*, 2013).

Ao **grupo flysch** corresponde aquilo a que se pode classificar como uma zona de variação entre uma ocasião de vulcanismo, para sedimentação que corresponde à base do grupo de Culm, composto por uma formação basal xistenta, uma sequência principal turbidítica e uma formação de arenitos (Oliveira *et al.*, 2013).

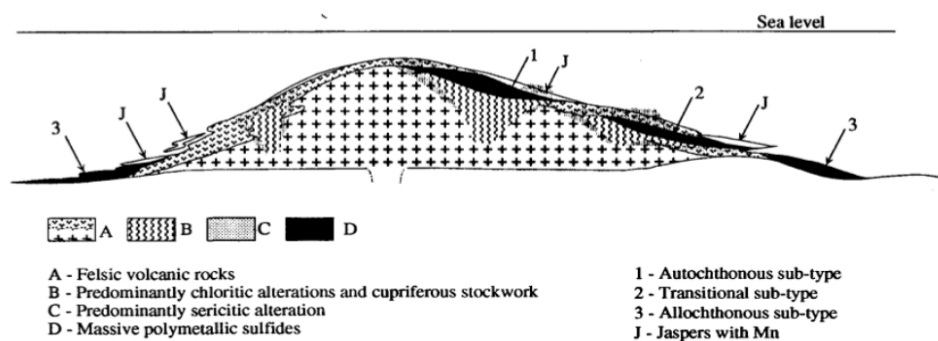


Figura 3.4 - Perfil típico de um depósito sulfureto maciço vulcanogênico (VMS) da FPI. (Fonte: Barriga,

Os jazigos de VMS são grandes acumulações estratiformes ou lenticulares de minerais de sulfureto, que precipitaram a partir de fluidos hidrotermais perto do fundo oceânico. No entanto, podem existir vastas quantidades de minério na rocha muro, designado stockwork. Hoje em dia, os jazigos VMS podem ser divididos em cinco classes, considerando a predominância da rocha encaixante:

1. Máfico;
2. Bimodal-máfico;
3. Máfico-siliciclástico;
4. Bimodal-félsico;
5. Bimodal-siliciclástico (é o caso da FPI) (figura 3.5).

O termo Bimodal caracteriza os jazigos com rochas vulcânicas félsicas e máficas.

As três classes relacionadas com rochas máficas normalmente formam-se em bacias *back-arc* jovens. As restantes formam-se usualmente em margens continente-oceano ou em bacias *back-arc* continentais (Inverno *et al.*, 2015).

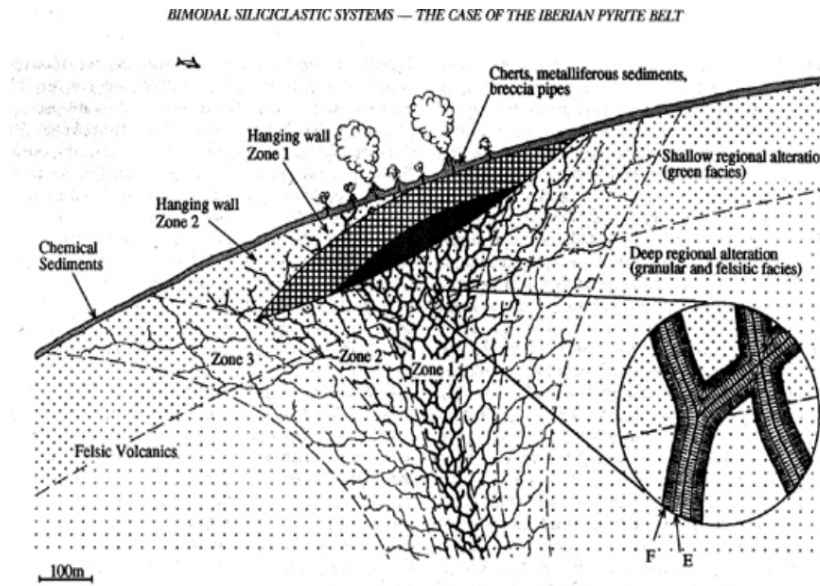


Figura 3.5 - Modelo de um depósito VMS para a FPI. (Fonte: Sáez, 1999)

Todos os depósitos VMS apresentam características geoquímicas particulares, desde um pequeno vestígio a uma associação de elementos e padrões de zonamento (Figura 3.5). Os VMS são um importante depósito para recursos de metais preciosos e não preciosos, que apresentam algum grau de zonamento geoquímico em função do fluido circulante em torno e no interior de uma *black smoker chimneys*, designadas de chaminés hidrotermais. Nestes pipes e chaminés, (Haymonn, 1983) reconheceu quatro seqüências que representam a forma gradual na mudança de mineralogia, desde uma fase inicial de bornite até uma fase final de cubanite, em grande parte devido à temperatura, Eh, pH e circulação, mistura e interação de fluidos, como ilustrado na figura 3.6. (Sáez *et al.*, 1999; Barrie, 2012).

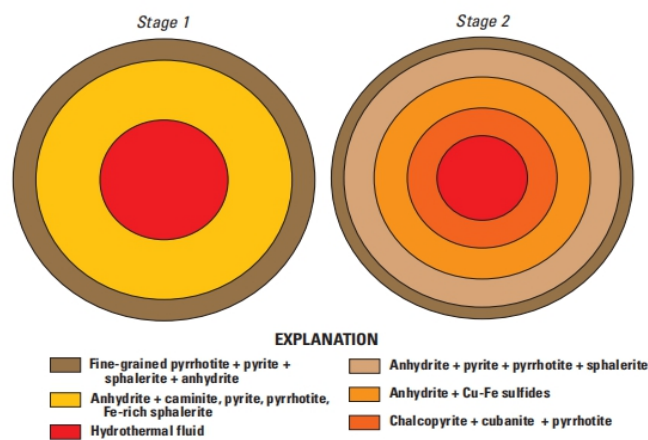


Figura 3.6 - Fases do processo de circulação de fluidos e enriquecimento em metais. (Fonte: Ridley, 2010)

### 3.2.2 Geologia Local

A geologia local da Mina de Aljustrel coincide com a da FPI embora não se encontre evidências do grupo Filito-Quartzítico. As rochas onde se encontram os sulfuretos são rochas vulcânicas, principalmente riólitos, que sofreram alterações devido à circulação e à passagem de fluídos quentes e da água do mar. Assim, quanto mais próximo da zona mineralizada maior será a alteração esperada.

Os principais depósitos que constituem a Mina de Aljustrel, seguem, regra geral, da mais antiga para a mais recente a seguinte sequência: Riólito inferior » Stockwork » Sulfuretos maciços » Riólito superior » Unidade Sedimentar inferior » Unidade Sedimentar superior (grupo flysch, formação Culm) (Matos *et al.*, 2010).

### 3.2.3 Reconstituição e Evolução Paleogeográfica

Segundo Oliveira (1996), no Devónico superior a atual FPI estava num mar pouco profundo, situação que começou a ser invertida no final do Devónico por força do deslocamento e distensão da crosta continental subjacente ao mar, que gerou falhas profundas, e uma série de horsts e grabens. Por estas falhas ascendeu o magma de origem mantélica, e ao entrar em contacto com a crosta, originou vários aparelhos vulcânicos. As depressões criadas pelos grabens favoreceram a deposição sucessiva de sedimentos finos, intercalados com materiais resultantes da atividade vulcânica submarina, que podiam atingir uma espessura considerável (figura 3.7) (Oliveira e Quesada, 1998).

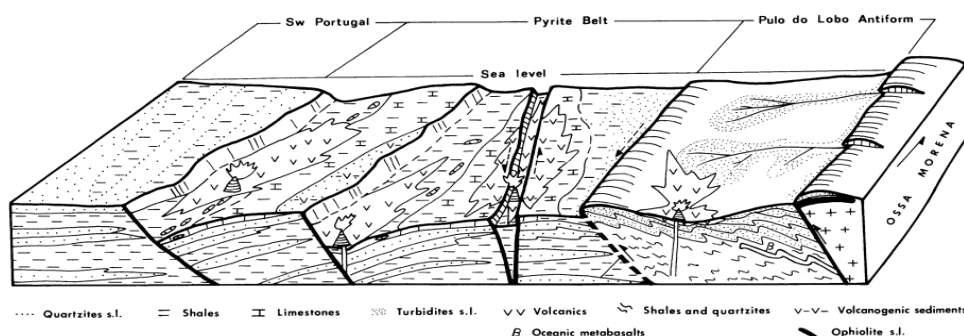


Figura 3.7 - Situação da FPI no Devónico superior. (Fonte: Oliveira, 1996)

No Viséano superior ocorreu uma inversão tectónica, passando-se de um regime distensivo para um regime compressivo, que pode estar relacionada com o choque de massas continentais, de

um lado a Zona Sul Portuguesa e do outro a Zona de Ossa Morena. Estas orogenias levaram à elevação do fundo marinho, que levou à exposição aérea dos depósitos, e posterior meteorização, erosão e transporte dos detritos para Sul, formando-se assim o conhecido grupo flysch. O regime compressivo prosseguiu com orientação SW, de tal maneira que no Estefaniano toda a área foi incorporada pela Orogenia da Cadeia Varisca, que se estendia por milhares de quilómetros. Esta orogenia viria gradualmente a ser erodida no Meso e Cenozóico (figura 3.8) (Dallmeyer *et al.*, no date) (Oliveira and Quesada, 1998).

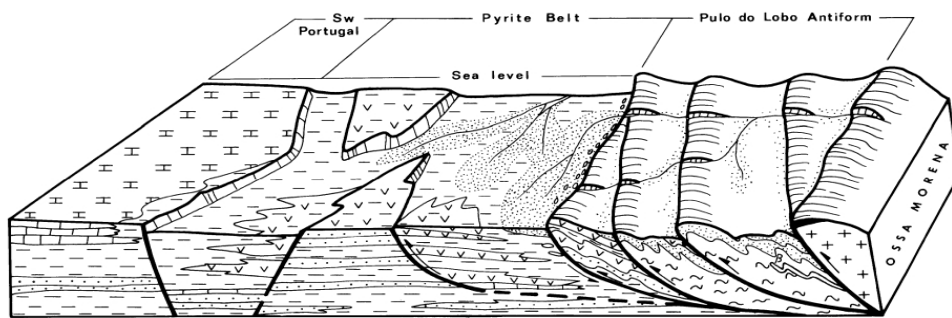


Figura 3.8 - Situação da FPI no Viséano superior. (Fonte: Oliveira, 1996)

A figura 3.9 apresenta uma reconstituição do vulcanismo submarino, possivelmente análoga aos atuais jazigos VMS da FPI, em chaminés por onde eram emitidos fluidos quentes e ricos em metais.

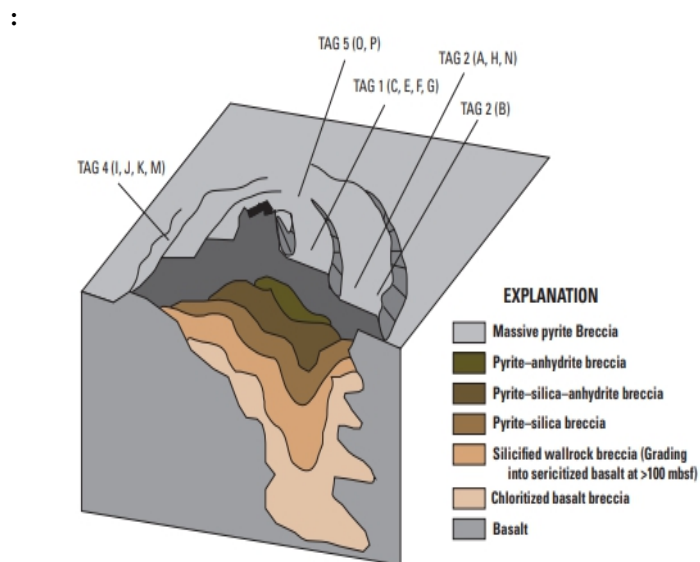


Figura 3.9 - Secção de uma chaminé por onde foram emitidos os fluidos enriquecidos em metais. (Fonte: Ridley, 2010)

## Mineralização e Alteração Hidrotermal

Segundo Barriga, as mineralizações de sulfuretos na FPI podem ocorrer de três formas:

- 1) Corpos de sulfuretos estratiformes, compostos maioritariamente por pirite;
- 2) Corpos de pirite polimetálica disseminados com menos de 35% de enxofre e normalmente associados a corpos de minério estratiformes ao longo da direção das camadas ou da auréola à volta;
- 3) Corpos de minério fissural ou stockwork, que se distinguem pela proporção de sulfuretos e silicatos, com 1-25% de ferro e 5-25% de enxofre.

Estes depósitos podem ser do tipo autóctone (proximal), transicional, ou alóctone (distal). Na sua maioria, os depósitos têm material em stockwork como muro em rochas vulcânicas silicificadas e cloritizadas, que pertencem em geral ao grupo autóctone ou transicional.

As mineralizações de stockwork são compostas por pequenos veios anostomosados e disseminações de sulfuretos, que atingem altas proporções devido à coalescência de veios (basicamente são o aumento de veios e teores em sulfuretos devido ao contacto com massas mineralizadas vizinhas) e substituições. O contacto em volta de corpos de sulfuretos com a rocha encaixante é em geral abrupto no muro, embora também possa ser gradual. Na FPI, praticamente todas as rochas vulcânicas hipabissais sofreram metamorfismo hidrotermal (Barriga, *et al.*, 1997; Carvalho, *et al.*, 1997).

Na Mina de Aljustrel, as zonas a muro são mais ricas em cobre, e zonas a teto são mais ricas em zinco, e entre estas duas podem ocorrer pirites estéreis. Algumas zonas de stockwork apresentam-se ricas em cobre e com pouca expressão de zinco, e outras de sulfuretos maciços adjacente revelam-se por vezes abundantes em cobre e zinco, que levam à possibilidade de serem explorados se for economicamente viável.



## Caso de Estudo

### 4.1 Fluxograma do caso de estudo

O estudo realizado pode ser dividido em duas partes, como se pode observar na figura 4.1.

A primeira parte, iniciou-se com um conjunto de **amostras de treino**, de seguida realizaram-se leituras com o XRF e com o LIBS, que a partir de uma regressão univariada para os teores serviram para chegar a uma calibração LIBS.

A segunda parte trabalhou sobre um conjunto de **amostras de teste**, onde foram realizadas leituras de XRF obtendo-se uma estimativa do teor real, e leituras de LIBS com base na calibração alcançada para previsão de teores, com o objetivo de confirmar e validar resultados.

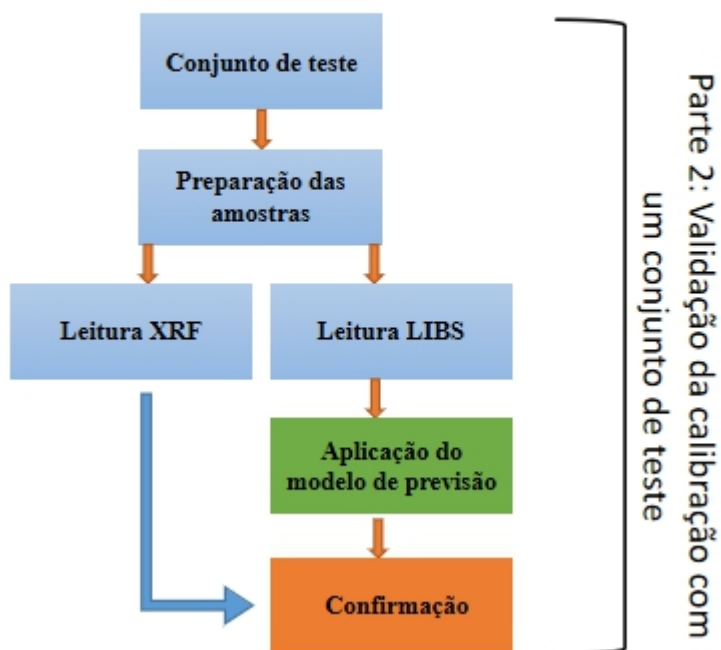
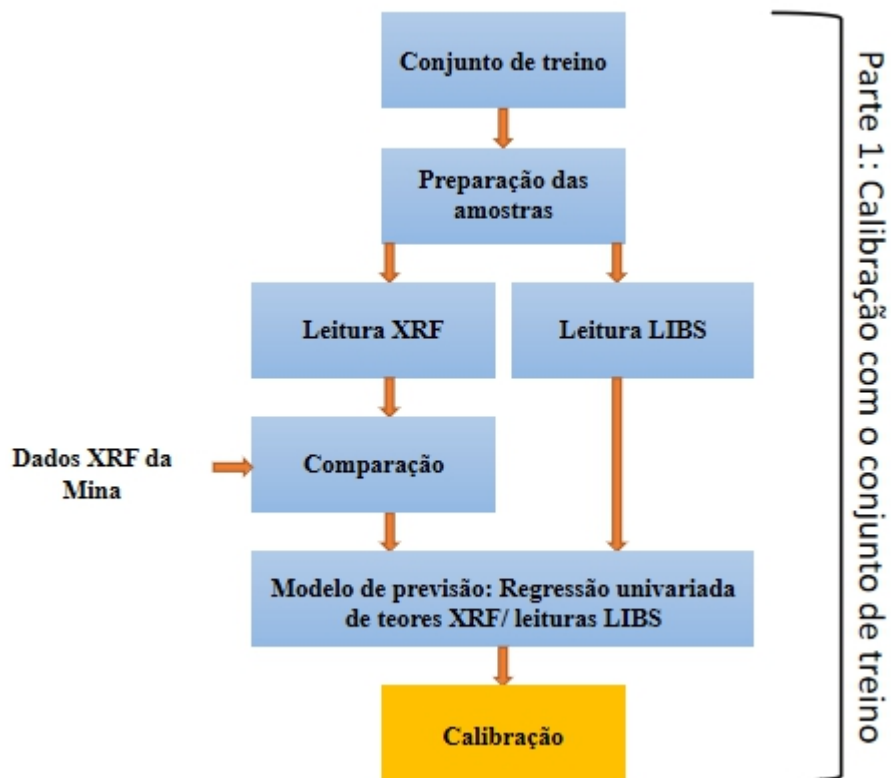


Figura 4.1 - Fluxograma das 2 partes principais em que se pode dividir o caso de estudo

## 4.2 Dados de partida

A informação disponibilizada pela Almina, para este estudo exploratório de calibração do LIBS para minérios de sulfuretos metálicos, é proveniente de 51 amostras que foram fornecidas em saquetas com os pós (figura 4.2 A) que serão alvo de análise e estudo.

Estas 51 amostras foram entregues em duas fases. A primeira inclui 31 amostras e constitui o conjunto de treino. A segunda fase inclui as restantes 20 amostras e constitui o conjunto de teste, utilizado para validação. Para as 31 amostras de treino, foi fornecida pela Almina uma folha de dados com os teores medidos com XRF, em percentagem ou em ppm para os elementos químicos de interesse, bem como o tipo de mineralização correspondente (minério maciço ou fissural). A informação foi disponibilizada para os elementos cobre (Cu), zinco (Zn), chumbo (Pb), ferro (Fe), enxofre (S), magnésio (Mg), arsénio (As), bismuto (Bi), antimónio (Sb), mercúrio (Hg) e prata (Ag).

Das restantes 20 amostras não foi fornecida nenhuma informação, uma vez que era pretendido com isso verificar resultados e validar a calibração LIBS.

Das 31 amostras, da número 16 à 23 são provenientes de stockwork, as restantes são de minério maciço, exceto a amostra 31, que se trata unicamente de pó de rocha sem teor.

## 4.3 Preparação das amostras

A preparação das amostras consistiu na execução de 62 pastilhas a partir das 31 saquetas de amostras, ou seja 2 pastilhas por cada saqueta.

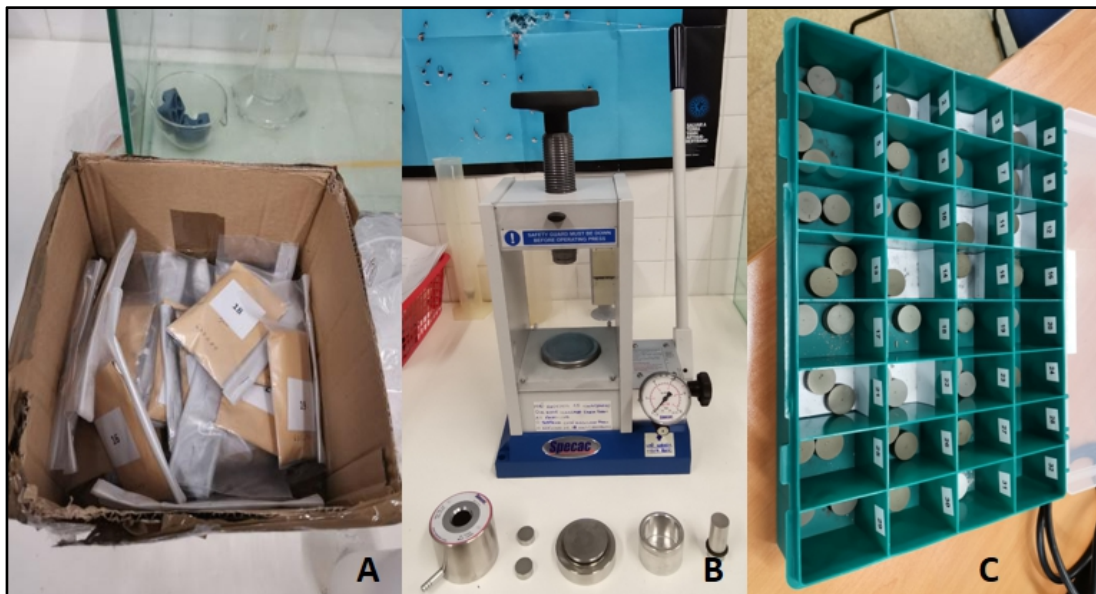


Figura 4.2 A - Saquetas com pós fornecidos pela Almina; B - Prensa mecânica de laboratório DCT; C - Caixa arquivadora

Para executar as pastilhas, as amostras de pó foram prensadas numa prensa mecânica de laboratório (figura 4.2 B). Agitou-se e homogeneizou-se bem o conteúdo de cada saqueta, e pesou-se aproximadamente 10 g para cada pastilha. Levou-se esse material às 12 toneladas de pressão e aliviou-se gradualmente a pressão, pois durante esse procedimento é importante uniformizar a superfície da pastilha, de modo a garantir que o processo de ablação LIBS seja semelhante para todas as análises. Finalmente, depois de prensadas, as pastilhas foram guardadas em caixa de arquivo (figura 4.2 C).

Para o segundo conjunto o processo de preparação das amostras foi rigorosamente idêntico ao descrito anteriormente.

#### 4.4 Análise XRF

A primeira análise consistiu em usar um XRF, equipamento da Niton – Thermo Scientific Niton XL3p X-ray (figura 4.3), propriedade do DCT, para comparar com os teores indicados pela Almina e confirmar que não houve trocas de amostras. Para esta análise foram analisados os mesmos elementos que constavam na folha de dados inicial, que incluem os elementos químicos de interesse e os penalizantes do minério. Os resultados estão na tabela 4.1.



Figura 4.3 - Equipamento XRF do DCT

Tabela 4.1 - Resultados da leitura XRF Almina e DCT

#	Cu		As		Pb		S		Zn		Fe		Ag		Minério
	Almina	DCT	Almina	DCT	Almina	DCT	Almina	DCT	Almina	DCT	Almina	DCT	Almina	DCT	
1	0,39	0,44	10422	8597	5,48	5,20	40,57	21,78	12,4	11,82	25,61	21,62	81	76	MSX
2	0,38	0,46	17783	15501	4,38	4,23	42,09	23,55	8,95	8,84	29,38	24,81	93	90	MSX
3	0,47	0,63	1986	1736	0,8	0,80	44,01	26,89	2,49	2,42	36,76	31,75	20	28	MSX
4	0,82	1,08	1688	1508	1,08	1,18	45,05	25,92	3,08	3,34	36,26	30,60	23	31	MSX
5	1,2	1,61	2859	2665	0,3	0,32	51,57	31,21	1,25	1,45	41,91	35,34	18	28	MSX
6	1	1,35	1943	1843	0,2	0,21	51,53	32,37	0,19	0,16	42,04	36,38	17	26	MSX
7	1,91	2,46	2259	2020	0,22	0,22	44,3	31,64	0,3	0,31	42,89	35,51	17	28	MSX
8	0,79	0,94	1244	1077	0,27	0,29	48,16	28,74	7,13	7,65	37,02	30,04	17	28	MSX
9	0,65	0,78	2025	1865	0,25	0,26	48,19	28,63	6,91	7,16	37,63	30,73	16	26	MSX
10	0,47	0,58	1977	1689	0,64	0,69	49,77	29,97	4,43	4,57	38,47	32,32	22	28	MSX
11	0,66	0,80	1687	1284	1,99	2,13	48,87	29,49	5,93	6,19	37,01	30,66	33	41	MSX
12	0,77	0,96	2652	2334	0,99	1,02	50,57	29,92	3,86	3,99	39,15	32,82	31	38	MSX
13	0,85	1,54	3381	3049	0,29	0,26	52,68	30,49	1,24	1,18	41,43	34,50	32	38	MSX
14	0,3	0,39	6427	6004	0,6	0,67	50,44	29,34	2,92	3,15	39,51	32,76	20	28	MSX
15	0,6	0,71	4556	4345	0,68	0,79	52,8	30,70	3,59	4,09	39,83	33,27	18	29	MSX
16	0,99	1,11	322	220	0,03	0,01	2,85	1,42	0,3	0,21	23,78	19,45	7	9	STWK
17	0,5	0,56	1101	813	0,03	0,02	3,26	1,42	0,44	0,34	26,87	22,10	5	8	STWK
18	0,71	0,81	773	527	0,06	0,04	3	1,34	0,24	0,18	23,09	19,14	5	8	STWK
19	1,83	2,04	137	44	0,02	0,00	4,37	2,10	0,09	0,05	17,5	16,35	3	8	STWK
20	4,61	5,31	153	67	0,02	0,00	9,1	4,06	0,12	0,08	23,43	19,40	8	12	STWK
21	10,19	12,00	217	108	0,02	0,00	17,5	7,55	0,2	0,16	28,77	21,77	20	22	STWK
22	1,07	1,06	176	64	0,02	0,00	5,02	2,51	0,06	0,04	16,09	14,74	2	< LOD	STWK
23	2,44	2,90	203	124	0,02	0,00	9,7	5,03	0,09	0,07	21,99	19,04	5	< LOD	STWK
24	1,53	1,98	3202	2999	0,15	0,15	44,21	32,89	0,44	0,46	42,82	35,60	18	23	MSX
25	0,67	0,85	2295	1964	0,16	0,15	49,29	29,97	0,87	0,88	40,41	34,73	14	23	MSX
26	0,1	0,14	10472	10014	0,48	0,52	52,07	30,73	1,13	1,26	42,06	34,94	8	17	MSX
27	3,94	5,12	5231	4843	2,44	2,71	45,33	26,32	7,55	8,02	32,21	26,73	157	135	MSX
28	1,3	1,83	2973	2859	0,45	0,51	46,75	29,22	0,64	0,86	39,45	33,64	-	27	MSX
29	0,88	0,53	4523	5413	0,52	3,52	53,05	21,62	0,92	9,52	41,43	22,33	27	63	MSX
30	2,84	1,56	5978	1595	1,67	0,48	45,03	30,45	4,57	0,49	33,82	34,95	130	31	MSX
31	<LLD	0,01	263	106	0,03	0,02	1,46	1,28	0,07	0,06	<LLD	1,45	-	< LOD	VUL
Média	1,50	1,70	3255,10	2815,35	0,78	0,85	35,89	21,24	2,66	2,87	33,95	27,40	29,90	33,91	-

**Unidades:** Cu, Pb, S, Zn e Fe (%); As e Ag (ppm)

Comparando os resultados obtidos para o XRF (Almina e DCT) (tabela 4.1), a primeira anotação a fazer é para o significativo desvio de teores nas amostras 29 e 30, que sugere troca de amostras ou resultados. Nas figuras 4.4 a 4.9, a correlação **a)** tem em consideração todas as 31 amostras, e a correlação **b)** tem em consideração todas as amostras exceto a 29 e 30.

A segunda anotação, com base na tabela 4.1 e nos respetivos gráficos de correlação (figuras 4.4 a 4.9) vai para a obtenção de teores. Pelo resultado da média das medições (tabela 4.1) entende-se uma sobrestimação, que acontece para os elementos cobre, zinco, chumbo e prata. Para os restantes elementos, ferro, enxofre e arsénio, subestimam-se os teores.

De referir, que na correlação **b)** o valor de  $R^2$  nunca fica abaixo de 0,99.

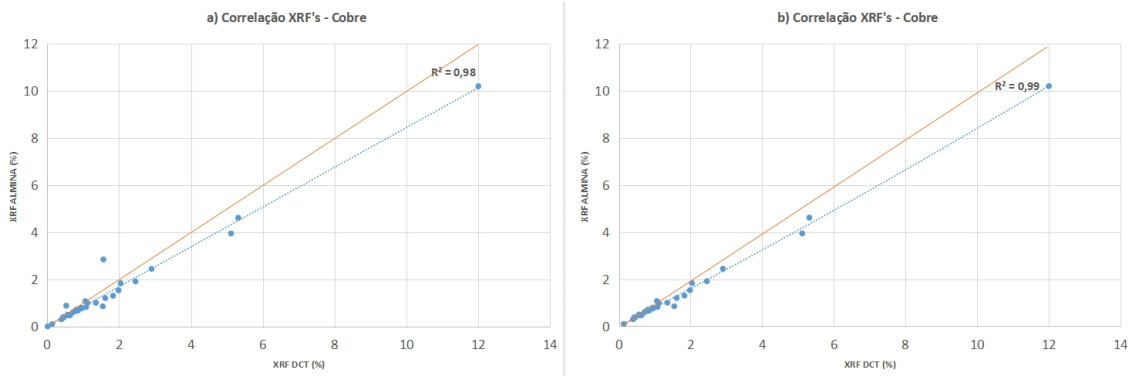


Figura 4.4 - Correlação entre as leituras XRF do DCT e da Almina para o elemento cobre

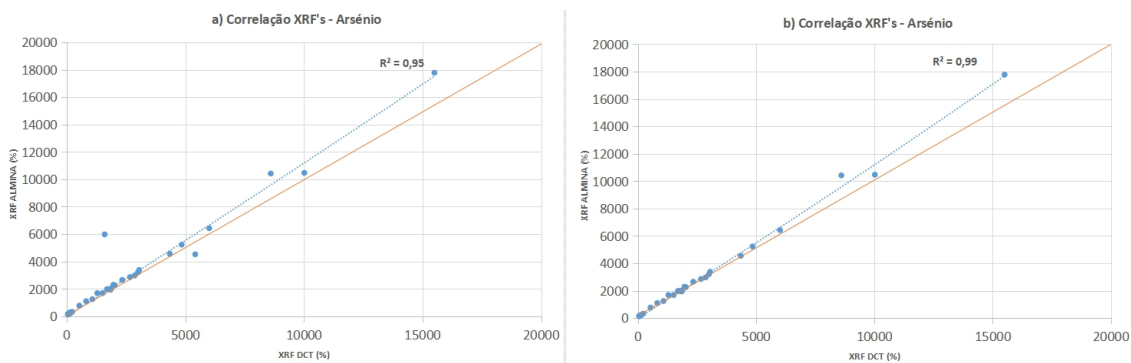


Figura 4.5 - Correlação entre as leituras XRF do DCT e da Almina para o elemento arsênio

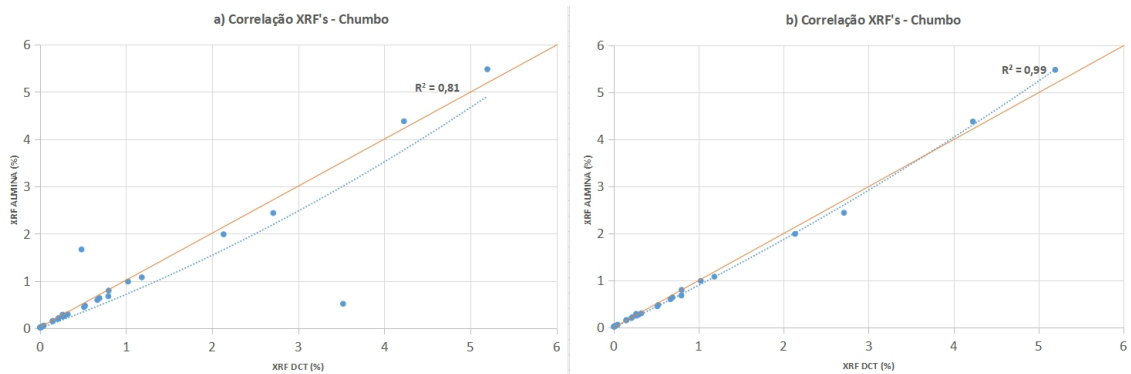


Figura 4.6 - Correlação entre as leituras XRF do DCT e da Almina para o elemento chumbo

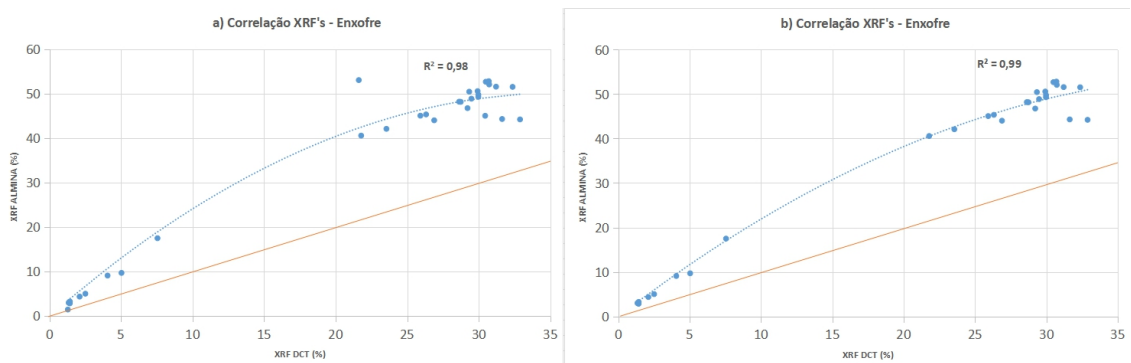


Figura 4.7 - Correlação entre as leituras XRF do DCT e da Almina para o elemento enxofre

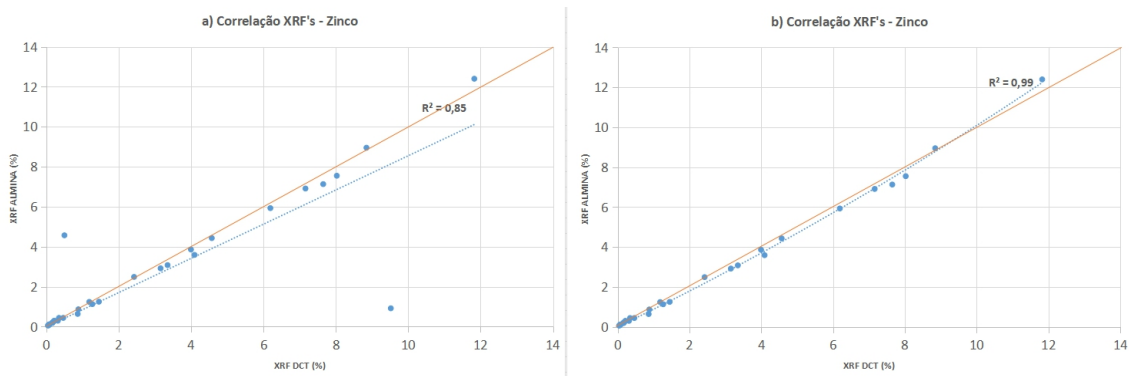


Figura 4.8 - Correlação entre as leituras XRF do DCT e da Almina para o elemento zinco

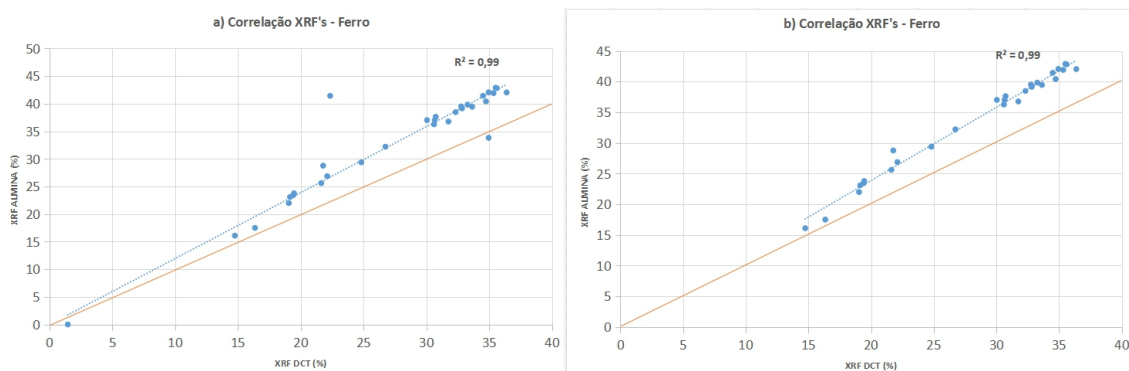


Figura 4.9 - Correlação entre as leituras XRF do DCT e da Almina para o elemento ferro

Uma vez que os equipamentos XRF da Almina e do DCT são diferentes, e com uso em ambientes completamente distintos, os resultados vieram mostrar essa diferença. O XRF do DCT provavelmente com uma calibração para aplicação no âmbito mais geral da geoquímica, enquanto que o XRF da Almina pode ter um algoritmo próprio, mais específico, para os elementos químicos de interesse e penalizantes do próprio minério.

## 4.5 Análise e calibração LIBS

A análise LIBS inicia-se com o disparo de laser sobre as 62 pastilhas. Desta forma, analisam-se todas as pastilhas, e o LIBS gera um *report (all data)* com todos os espectros, ou seja, com todas as intensidades registradas para cada leitura de comprimento de onda.

Para esta análise realizaram-se quatro leituras por amostra, ou seja, duas leituras por pastilha nas faces (atrás e à frente). O resultado de cada disparo, ainda que sem uma calibração específica para sulfuretos, aparece no display do LIBS, equipamento idêntico ao da figura 4.10.

Principais configurações de aquisição da informação por disparo: *Num of Locations* - 12; *Cleaning Shots per Location* - 2; *Data Shots per Location* - 3.

Para a calibração foram planejadas duas abordagens com vista a obter os melhores resultados. A abordagem 1 (A1) é baseada nas referências padrão, e a abordagem 2 (A2) é baseada nos coeficientes de correlação entre as leituras XRF e as intensidades LIBS. No final deste subcapítulo encontram-se os resultados das melhores calibrações para A1 e A2 e a respectiva representação no domínio do espectro (tabelas 4.4 a 4.10).



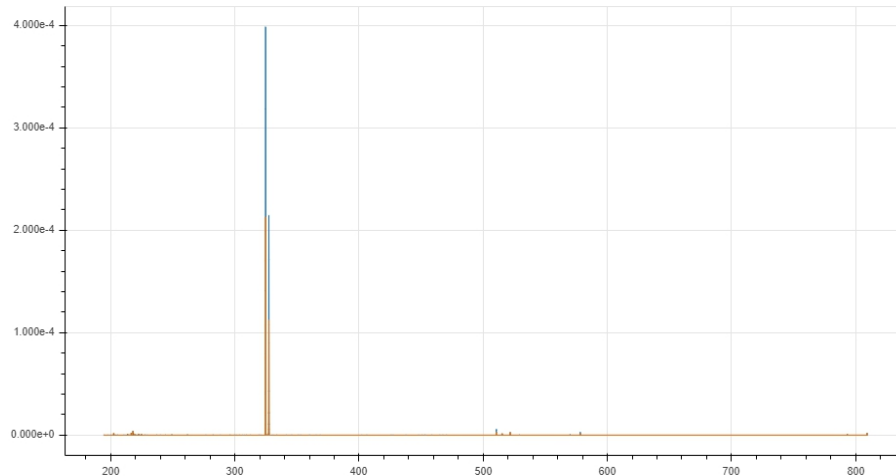
Figura 4.10 - HandHeld LIBS da Sci-Aps e pós de rocha para prensagem. (Fonte: Sci-Aps, 2020)

#### 4.5.1 Abordagem 1 (A1) – Referências padrão

Esta abordagem é baseada nas referências padrão das bases de dados on-line ([NIST - Physical Measurement Laboratory | NIST](#) e [LIBS-info - LIBS Info: Welcome \(libs-info.com\)](#) (figura 4.11)), onde se registam quais os melhores comprimentos de onda para cada elemento químico a estudar. A consulta deste valor foi feita para todos os elementos estudados, nos comprimentos de onda de maior expressão em ambas as bases de dados, ou seja, pode acontecer com isso que hajam elementos com mais ou menos linhas de emissão, foram assim selecionadas várias linhas por elemento químico.

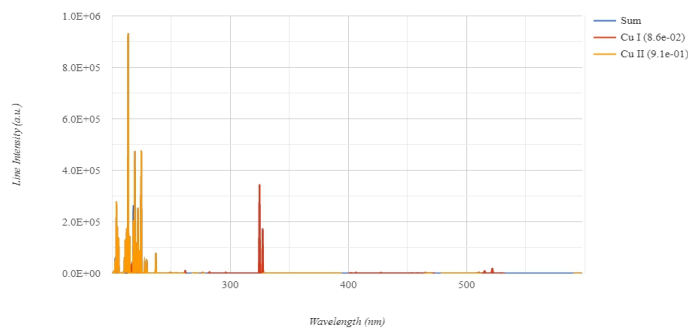
*As bases de dados on-line, LIBS-info (1) e NIST (2):*

Estes dois bancos de dados serviram de base à primeira abordagem. A LIBS-info (1) é uma base de dados que serve a comunidade científica, possui ainda outros três separadores onde é possível aceder a artigos descarregados na base, bem como aceder a tutoriais e explicações sobre o sistema LIBS.



**Figura 4.11 - Exemplo das principais linhas de emissão por comprimentos de onda do cobre. (Fonte: Libs-info, 2020)**

O NIST– Atomic Spectra Database (2) pertence a uma agência governamental Americana, cujo objetivo é promover a inovação, competitividade, e tecnologia. Nesta base de dados, os dados podem ser exibidos de acordo com o comprimento de onda, ou níveis de energia, para isso escolhe-se entre as linhas espectrais, níveis de energia, estados fundamentais e energias de ionização, ou interface LIBS através do elemento sobre o qual recai nosso interesse (Figura 4.12).



**Figura 4.12 - Exemplo das principais linhas de emissão por comprimentos de onda para o cobre. (Fonte: NIST, 2020)**

Na figura 4.13 ilustra-se as etapas principais desta abordagem 1.

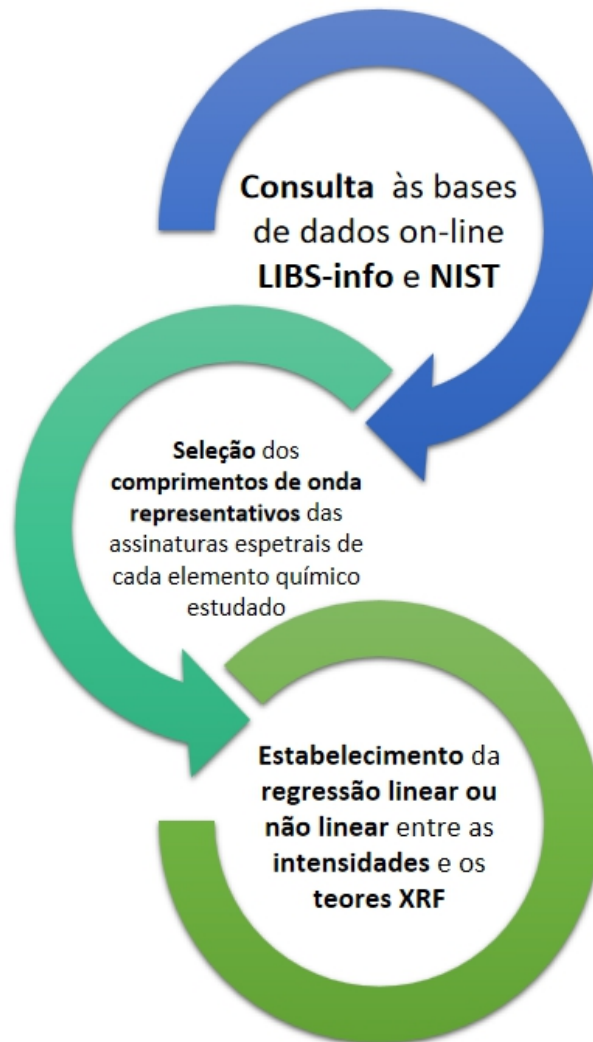


Figura 4.13 - Etapas principais da abordagem 1

No espectro de emissão completo (*all data*) confere-se a existência desse comprimento de onda, e regista-se a respetiva intensidade. Para esse valor “padrão” de comprimento de onda faz-se um gráfico Intensidade vs Teores (XRF) (tabela 4.2).

Na tabela 4.2, com preenchimento a azul observam-se os melhores valores de  $R^2$  para uma linha de tendência linear, e com preenchimento a verde observam-se os melhores valores de  $R^2$ , para uma linha de tendência não linear que melhor expressa esse valor.

Tabela 4.2 - Resultados da regressão linear e não linear entre as intensidades LIBS e o XRF

ELEMENTO	C.O. NIST (ionização)	BIBLIOTECA LIBS	ABORDAGEM 1		PLOT	PLOT
			R <sup>2</sup> LINEAR	R <sup>2</sup> MELHOR		
Cu	213,59nm (2)	N	0,68	0,90		
	217,89nm (1)	N	0,73	0,89		
	219,25nm (2)	S	0,66	0,88		
	324,75nm (1)	S	0,64	0,89		
	327,39nm (1)	S	0,69	<b>0,93</b>		
	510,55nm (1)	S	0,83	0,92		
578,21nm (1)	N	<b>0,85</b>	0,60			
As	189,04nm (1)	S	<b>0,72</b>	<b>0,85</b>		
	193,76nm (1)	S	0,67	0,81		
	277,92nm (1)	S	0,34	0,19		
Pb	220,32nm (2)	S	<b>0,95</b>	0,92		
	261,43nm (1)	S	0,43	0,73		
	283,31nm (1)	S	0,71	0,87		
	368,34nm (1)	S	0,70	0,85		
	405,78nm (1)	S	0,92	<b>0,93</b>		
S	921,29nm (1)	S	0,97	<b>0,99</b>		
	922,81nm (1)	S	0,97	0,98		
	923,75nm (1)	S	<b>0,99</b>	0,98		
Zn	202,55nm (2)	S	<b>0,83</b>	0,93		
	213,86nm (1)	S	0,76	<b>0,95</b>		
Fe	239,56nm (2)	S	0,98	0,81		
	249,15nm (SUM)	N	0,97	0,83		
	253,75nm (SUM)	N	0,97	0,84		
	259,94nm (2)	S	<b>0,98</b>	0,79		
	274,70nm (2)	S	0,97	<b>0,84</b>		
	371,99nm (1)	S	0,97	0,82		
Ag	224,67nm (2)	N	0,56	0,04		
	328,07nm (1)	S	0,81	0,86		
	338,29nm (1)	S	<b>0,82</b>	<b>0,88</b>		
	546,55nm (1)	S	0,62	0,39		

#### 4.5.2 Abordagem 2 (A2) – Melhores coeficientes de correlação

A segunda abordagem tem por base o conceito de correlação, isto é, com base no domínio do espectro LIBS (*alldata*) e no coeficiente de correlação (CC) para cada um dos elementos químicos, regista-se qual o comprimento de onda associado, e se consta, ou não, na base de dados utilizada em A1. Assim, para os 3 melhores CC's registam-se o comprimento de onda e a intensidade, com esse valor faz-se um gráfico Intensidade vs Teores (XRF) (Tabela 4.3).

Por forma a colocar em prática esta abordagem, seleccionaram-se os valores dos CC maiores do que 0,99 para o enxofre; 0,98 para o zinco; 0,95 para o cobre e chumbo; 0,93 para o ferro; e 0,85 para o arsénio e a prata.

Na figura 4.14 ilustra-se as etapas principais da abordagem 2.

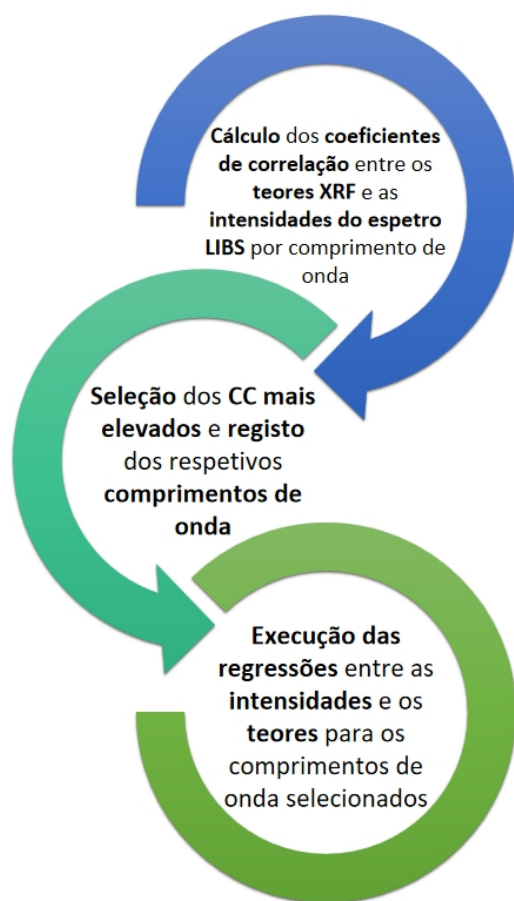


Figura 4.14 - Etapas principais da abordagem 2

Na tabela 4.3, com preenchimento a azul observam-se os melhores valores de  $R^2$  para uma linha de tendência linear, e com preenchimento a verde observam-se os melhores valores de  $R^2$ , para uma linha de tendência não linear que melhor expressa esse valor.

Tabela 4.3 - Resultados da regressão linear e não linear entre as intensidades LIBS e o XRF

					ABORDAGEM 2	
ELEMENTO	C.O. LIBS (IONIZAÇÃO)	BIBLIOTECA LIBS	R <sup>2</sup> LINEAR	R <sup>2</sup> MELHOR	PLOT	PLOT
Cu	809,267 nm (1)	N	0,78	0,59		
	521,933 nm (1)	S	<b>0,88</b>	<b>0,79</b>		
	219,833 nm (?)	S	0,81	0,54		
As	197,233 nm (1)	N	<b>0,75</b>	0,84		
	189,067 nm (1)	S	0,72	<b>0,85</b>		
	200,367 nm (1)	N	0,73	0,82		
Pb	220,400 nm (2)	S	0,94	0,92		
	220,333 nm (2)	S	<b>0,95</b>	0,91		
	405,767 nm (1)	S	0,91	<b>0,98</b>		
S	921,567 nm (1)	S	<b>0,99</b>	<b>0,99</b>		
	923,967 nm (1)	S	0,98	0,98		
	868,800 nm (1)	N	0,97	0,99		
Zn	472,367 nm (?)	N	0,97	0,94		
	334,600 nm (1)	S	0,98	0,95		
	481,133 nm (?)	S	<b>0,98</b>	<b>0,96</b>		
Fe	294,900 nm (2)	N	<b>0,99</b>	0,87		
	384,167 nm (1)	N	0,99	<b>0,89</b>		
	270,133 nm (2)	N	0,99	0,82		
Ag	455,433 nm (?)	N	<b>0,91</b>	0,77		
	363,967 nm (1)	N	0,89	0,84		
	217,000 nm (?)	N	0,89	<b>0,89</b>		

### 4.5.3 Melhor calibração para A1 e A2

Nas tabelas 4.4 a 4.10 observam-se os comprimentos de onda para os quais resultaram as melhores calibrações das abordagens 1 e 2, bem como a zona no espectro LIBS onde se visualiza. Verifica-se, que para todos os elementos químicos o comprimento onda ótimo consta sempre na biblioteca interna do equipamento LIBS.

Tabela 4.4 - Comprimentos de onda ótimos das abordagens (1) e (2), para o elemento químico cobre

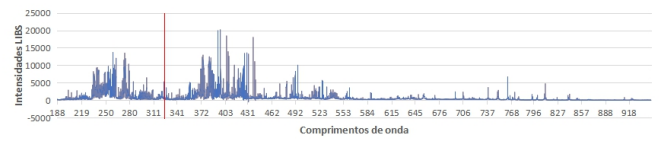
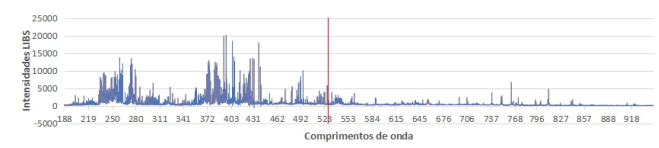
ELEMENTO	ABORDAGEM	C.O.	BIBLIOTECA	ESPECTRO	R <sup>2</sup>	EQUAÇÃO
Cu	A1	327,39 nm	S		0,93	$y = 30811,161x^{0,0564}$
	A2	521,933 nm	S		0,88	$y = 591,649x$

Tabela 4.5 - Comprimentos de onda ótimos das abordagens (1) e (2), para o elemento químico arsénio

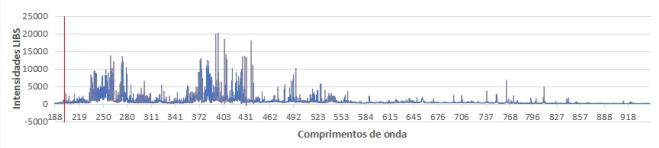

ELEMENTO	ABORDAGEM	C.O.	BIBLIOTECA	ESPECTRO	R <sup>2</sup>	EQUAÇÃO
As	A1	189,04 nm	S		0,85	$y = 18,382x^{0,0201}$
	A2	189,067 nm	S		0,85	$y = 1,6336x^{0,0000}$

Tabela 4.6 - Comprimentos de onda ótimos das abordagens (1) e (2), para o elemento químico chumbo


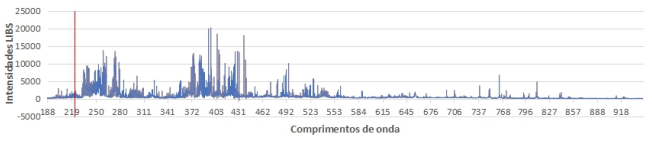
ELEMENTO	ABORDAGEM	C.O.	BIBLIOTECA	ESPETRO	R <sup>2</sup>	EQUAÇÃO
Pb	A1	220,32 nm	S		0,95	$y = 6417,311x^{0,4668}$
	A2	220,333 nm	S		0,95	$y = 680,658x$

Tabela 4.7 - Comprimentos de onda ótimos das abordagens (1) e (2), para o elemento químico enxofre

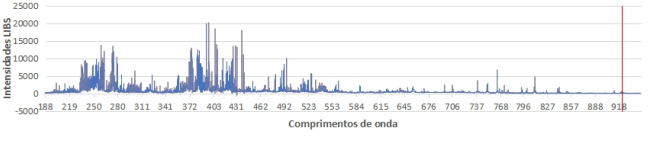
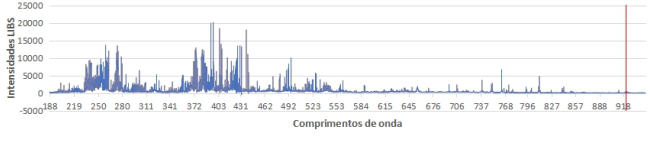
ELEMENTO	ABORDAGEM	C.O.	BIBLIOTECA	ESPETRO	R <sup>2</sup>	EQUAÇÃO
S	A1	923,75 nm	S		0,99	$y = 11,966x$
	A2	921,567 nm	S		0,99	$y = 9,185x$

Tabela 4.8 - Comprimentos de onda ótimos das abordagens (1) e (2), para o elemento químico zinco

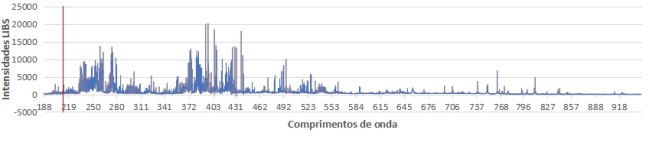

ELEMENTO	ABORDAGEM	C.O.	BIBLIOTECA	ESPETRO	R <sup>2</sup>	EQUAÇÃO
Zn	A1	213,86 nm	S		0,95	$y = 2077,502x^{0,4682}$
	A2	481,133 nm	S		0,98	$y = 1516,438x$

Tabela 4.9 - Comprimentos de onda ótimos das abordagens (1) e (2), para o elemento químico ferro

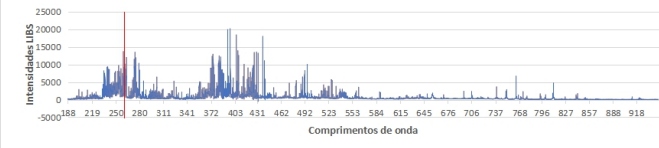


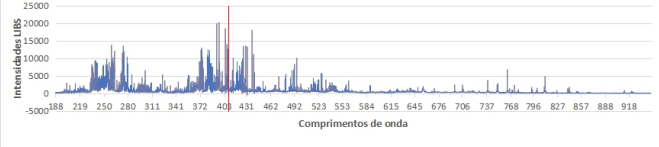
ELEMENTO	ABORDAGEM	C.O.	BIBLIOTECA	ESPETRO	R <sup>2</sup>	EQUAÇÃO
Fe	A1	259,94 nm	S		0,98	$y = 415,169x$
	A2	384,167 nm	S		0,99	$y = 49,893x$

Tabela 4.10 - Comprimentos de onda ótimos das abordagens (1) e (2), para o elemento químico prata

ELEMENTO	ABORDAGEM	C.O.	BIBLIOTECA	ESPETRO	R <sup>2</sup>	EQUAÇÃO
Ag	A1	338,29 nm	S		0,88	$y = 125,673lnx - 150,343$
	A2	405,767 nm	S		0,91	$y = 31,707x$

## 4.6 Validação de resultados

O objetivo desta etapa é validar a calibração alcançada, fazendo a previsão dos teores dos elementos estudados, com recurso a um novo conjunto de 20 amostras (conjunto de teste).

### *Validação do conjunto de 20 amostras (conjunto de teste):*

O processo de análise e validação deste conjunto iniciou-se com a preparação de 40 pastilhas, 2 por cada amostra, com recurso aos mesmos métodos e materiais utilizados anteriormente para o conjunto de treino. De seguida, com o aparelho LIBS, analisaram-se todas as 40 pastilhas nas duas faces lisas, obtendo-se um total de 80 espectros diferentes, 4 por cada amostra. Para cada amostra fez-se a previsão dos teores, com a melhor calibração para A1 e A2 (tabelas 4.5 a 4.10), tendo sido depois implementado um suplemento (*add-in*) em Excel, para conseguir fazer uso em qualquer folha de cálculo ou espectro da função que prevê o teor.

Foi aplicada a média dos teores sobre as 4 estimações obtidas, sendo calculado o teor médio de cada elemento químico para as diferentes abordagens. Encontra-se um exemplo para a amostra nº3 na Tabela 4.11.

Por último, realizou-se um total de 40 medições com o XRF do DCT, por forma a estabelecer a comparação entre a medição LIBS estimada, e a medição XRF “real” dos teores.

Tabela 4.11 - Exemplo da previsão teores amostra nº3/20

	<b>A1</b>	<b>A2</b>	<b>XRF</b>
<b>Cu</b>	0,48	0,31	0,22
<b>As</b>	6198	9051	4374
<b>Pb</b>	7,77	7,53	6,16
<b>S</b>	22,19	22,31	25,09
<b>Zn</b>	7,68	13,57	16,46
<b>Fe</b>	31,05	31,96	20,84
<b>Ag</b>	127	157	128

**Unidades:** Cu, Pb, S, Zn e Fe (%); As e Ag (ppm)

De seguida, apresenta-se a tabela de comparação e previsões para o elemento zinco e respetiva análise, erro médio e erro quadrático médio para a média dos teores calculados (tabela 4.12). Para os restantes elementos as tabelas de comparação, previsão e análise encontram-se no anexo 7.3 a 7.9.

Ainda assim, resumido na tabela 4.13 observa-se para todos os elementos as médias das leituras XRF e LIBS, os erros médios e os erros quadráticos médios.

Tabela 4.12 - Comparação, previsão e análise para o elemento químico zinco, unidades em (%)

REF. #	AMOSTRA	Zn						
		XRF	A1			A2		
			LIBS	E	EQ	LIBS	E	EQ
638 706	1	2,95	1,98	-0,97	0,94	1,44	-1,51	2,27
637 900	2	0,22	0,44	0,23	0,05	0,22	0,00	0,00
638 733	3	16,46	7,68	-8,78	77,08	13,57	-2,89	8,34
638 230	4	0,30	0,50	0,21	0,04	0,49	0,19	0,04
637 840	5	0,01	0,29	0,28	0,08	0,03	0,02	0,00
637 838	6	0,02	0,23	0,22	0,05	0,03	0,02	0,00
637 839	7	0,01	0,21	0,19	0,04	0,03	0,02	0,00
638 200	8	0,08	0,21	0,14	0,02	0,08	0,00	0,00
638 729	9	5,02	4,59	-0,43	0,19	3,94	-1,09	1,18
637 837	10	0,02	0,33	0,31	0,10	0,04	0,02	0,00
638 199	11	0,56	0,67	0,11	0,01	0,64	0,08	0,01
637 982	12	0,02	0,38	0,35	0,12	0,02	0,00	0,00
638 730	13	7,46	3,77	-3,69	13,62	6,65	-0,81	0,66
638 732	14	14,49	5,08	-9,41	88,51	13,18	-1,31	1,72
638 698	15	0,44	0,41	-0,03	0,00	0,51	0,07	0,00
637 901	16	1,16	1,06	-0,11	0,01	1,01	-0,16	0,02
637 899	17	4,76	2,76	-2,00	4,02	3,18	-1,58	2,50
638 697	18	1,08	0,36	-0,73	0,53	0,77	-0,32	0,10
637 935	19	0,03	0,39	0,36	0,13	0,00	-0,03	0,00
637 715	20	0,05	0,32	0,27	0,07	0,06	0,01	0,00
<b>MÉDIA</b>		2,76	1,58	-1,17	9,28	2,29	-0,46	0,84

Tabela 4.13 - Médias das leituras XRF e LIBS, erros médios e erros quadráticos médios para todos os elementos químicos estudados

Cu						
XRF	A1			A2		
	LIBS	E	EQ	LIBS	E	EQ
1,17	1,26	0,09	0,57	0,07	-1,10	2,71
As						
XRF	A1			A2		
	LIBS	E	EQ	LIBS	E	EQ
2063,44	2058,35	-5,09	835812	2652,10	588,66	2702603
Pb						
XRF	A1			A2		
	LIBS	E	EQ	LIBS	E	EQ
0,83	0,94	0,11	0,18	0,79	-0,04	0,16
S						
XRF	A1			A2		
	LIBS	E	EQ	LIBS	E	EQ
12,97	10,86	-2,11	19,51	9,26	-3,71	28,98
Zn						
XRF	A1			A2		
	LIBS	E	EQ	LIBS	E	EQ
2,76	1,58	-1,17	9,28	2,29	-0,46	0,84
Fe						
XRF	A1			A2		
	LIBS	E	EQ	LIBS	E	EQ
21,29	23,47	2,17	65,62	24,97	3,68	49,46
Ag						
XRF	A1			A2		
	LIBS	E	EQ	LIBS	E	EQ
31,70	33,86	2,16	197,37	29,58	-2,11	782,32

## 4.7 Análise e Discussão de Resultados

Na tabela 4.1, referente às análises XRF Almina e DCT encontram-se as concentrações dos elementos estudados e a comparação entre os dois XRF's. Verificou-se pela média dos resultados obtidos, que as duas análises são próximas e dentro da mesma ordem de grandeza. Contudo, regista-se que as amostras 29 e 30 estão provavelmente trocadas, não deixando ambas de pertencer a minério do tipo maciço. A ligeira diferença dos teores médios é marcada por uma sobrestimação para os elementos químicos cobre, zinco, chumbo e prata, e uma subestimação para os restantes elementos químicos arsénio, ferro e enxofre. A diferença nos teores deve-se ao facto de se tratarem de dois aparelhos XRF diferentes, um deles pertencente à Almina, e o outro pertencente ao DCT, e pelo facto de cada um dos equipamentos ter uma calibração diferente. Será de esperar que o XRF do DCT possa ter uma calibração no âmbito da geoquímica mais geral.

Por isso, pode-se admitir com segurança a validade dos teores obtidos nas leituras com XRF, e também que as amostras são representativas em ambos os aparelhos.

Relativamente à análise LIBS, os resultados para a calibração de A1 e A2 podem ser consultados nas tabelas 4.2 e 4.3. De uma forma geral para os elementos, como o As, Pb, S, Zn e Fe é bem perceptível a diferença de intensidades, e conseqüentemente de concentrações, entre o minério do tipo maciço e fissural. Ou seja, a relação entre a intensidade dos picos e a concentração é diretamente proporcional, picos mais altos, são mais intensos, e correspondem a concentrações mais altas.

Para as curvas de calibração de A1 (tabela 4.2) os melhores valores de  $R^2$  resultam de uma função linear para 2 elementos (Pb e Fe). Nos restantes elementos (Cu, As, S e Zn) as calibrações correspondem a valores de  $R^2$  cuja linha de tendência se caracteriza por uma função de potência, para o elemento Ag caracteriza-se por uma função logarítmica. O valor mais baixo de  $R^2$  ocorre para o arsénio, com o valor de 0,72. Em sentido oposto, o valor mais alto de  $R^2$  ocorre para o ferro, com o valor de 0,99. Excluindo o valor mais baixo já apontado, regista-se que os valores de  $R^2$  estão sempre a cima de 0,82.

Para todos os elementos a melhor curva de calibração é resultado de um comprimento de onda que consta sempre na biblioteca LIBS. Para a melhor curva de calibração de cada elemento correspondem as linhas As (I) 189,04 nm para o arsénio, Pb (I) 220,32 nm para o chumbo, S (I) 921,29 nm para o enxofre, Zn (I) 213,86 nm para o zinco, Fe (II) 259,94 nm para o ferro, e Ag (I) 338,29 nm para a prata. Para o cobre a melhor calibração está para a linha Cu (I) 327,39 nm, que também consta na biblioteca do aparelho. Assim sendo, a seleção das principais linhas de

emissão de cada elemento, feita pela abordagem 1, pode ser bem aplicada como uma boa forma de correlação.

Para as curvas de calibração de A2 (tabela 4.3) os melhores valores de  $R^2$  resultam de uma função linear para 6 elementos (Cu, Pb, S, Zn, Fe e Ag). Ao restante elemento (As) corresponde uma calibração cuja linha de tendência se caracteriza por uma função de potência. Nesta abordagem o valor mais baixo de  $R^2$  ocorre também para o arsénio, com o valor de 0,75. Por sua vez, o valor mais alto de  $R^2$  ocorre para o enxofre e ferro, com o valor de 0,99. Observando todos estes valores, regista-se que o  $R^2$  está sempre acima de 0,85. Destacam-se ainda os valores de 0,95 para o chumbo, 0,98 para o zinco, e 0,91 para a prata.

Para todos os elementos, à exceção do ferro e da prata, a melhor curva de calibração é resultado de um comprimento de onda que consta sempre na biblioteca LIBS. Para os elementos cuja linha consta na biblioteca, a melhor calibração correspondem as linhas Cu (I) 521,933 nm para o cobre, As (I) 189,067 nm para o arsénio, Pb (I) 229,333 nm para o chumbo, S (I) 921,967 nm para o enxofre, e Zn (I) 481,133 nm para o zinco. Nos restantes a melhor calibração correspondem as linhas Fe (II) 294,900 nm para o ferro, e Ag (I) 455,433 nm para a prata.

Comparando as estratégias de calibração A1 e A2, verifica-se que para a melhor calibração apenas coincidem dois comprimentos de onda, que acontece para o arsénio e chumbo. Para os restantes elementos, das estratégias de calibração A1 e A2 resultou que a melhor calibração vem de diferentes comprimentos de onda ótimos (tabelas 4.4 a 4.10).

Apesar de alguns comprimentos de onda não constarem na biblioteca LIBS, estes facilmente se podem adicionar para obter uma melhor calibração. No contexto deste estudo, os únicos comprimentos de onda ótimos que não constam na biblioteca do LIBS acontecem em A2 para os elementos Fe e Ag, todos os restantes comprimentos de onda ótimos observados nas tabelas 4.4 a 4.10 constam na biblioteca do aparelho LIBS, o que vem favorecer e oferecer segurança e confiança na calibração desenvolvida para a aplicação em sulfuretos metálicos, e na própria análise LIBS.

Alguns teores (p.e. de zinco observáveis na tabela 4.12) notam-se que estão fora do intervalo de calibração, ficando além do limite. Esses valores na validação acabam por funcionar como extrapolação, que conduz sempre a desvios significativos.















Noutros elementos como a prata podem ter leituras mais erráticas, porque esta pode aparecer disseminada e mais concentrada nalgumas partículas.

Para elementos como o chumbo e o zinco poderiam-se ter alcançado melhores resultados, se tivesse sido feita uma análise diferenciada entre o minério, que se caracteriza no stockwork por




ter concentrações residuais de chumbo e zinco. A mesma explicação ocorre para os elementos enxofre e ferro, que apresentam maiores intensidades LIBS, e por conseguinte, maior concentração em sulfuretos maciços. Para isso seria necessário um maior número de amostras.

Com vista à confirmação, a proposta de validação do conjunto de teste, assente na comparação e análise da tabela 4.13 e tabelas 7.3 a 7.8 (em anexos), permitiu a construção da seguinte tabela mais visual e intuitiva de comparação e previsão de teores (tabela 4.14).

Tabela 4.14 - Comparação entre A1 e A2 para  
previsão de teores

	A1	A2
<b>Cu</b>		
<b>As</b>		
<b>Pb</b>		
<b>S</b>		
<b>Zn</b>		
<b>Fe</b>		
<b>Ag</b>		

**Legenda:**

	<b>Recomendado</b>
	<b>OK</b>
	<b>Não recomendado</b>

Os resultados da calibração e validação são no global medianos, ficando a confirmação dos resultados um pouco aquém daquilo que seria esperado. Isso pode-se dever a várias razões, entre elas: O reduzido número de amostras no conjunto de treino; Tratamento dos teores sem distinção de minério maciço ou fissural; Processo de ablação e formação do plasma não ser eficiente, por culpa da matriz da amostra, e existência de micro-fissuras indetetáveis a olho nu; Estratégia de calibração não adequada; Picos não representativos, intensidades que mascaram o teor “real” da amostra; Ruídos e interferências espectrais; Ou mesmo até, o facto de os valores de intensidade nos espectros LIBS terem sido seleccionados em valores fixos de comprimento de

onda, quando poderiam ter sido escolhidas as maiores intensidades numa vizinhança dos comprimentos de onda.

## Síntese e Considerações finais

O trabalho realizado veio colocar o LIBS dentro do contexto aplicado à Engenharia Geológica, como uma técnica muito promissora para aplicações em indústrias mineiras, com aplicação em minérios de sulfuretos metálicos. O LIBS demonstrou o potencial, e a real capacidade para que de uma maneira rápida e expedita se faça a análise elementar, quantitativa e qualitativa. Comparativamente a outros métodos, o LIBS enquanto técnica apresenta vários pontos fortes, nomeadamente:

- Capacidade de detetar todos os elementos químicos;
- Capacidade de, simultaneamente, detetar vários elementos.

Outras características singulares do LIBS, que marcam a diferença:

- Simplicidade;
- Análise rápida e em tempo real;
- Sem necessidade de preparação da amostra;
- Análise in situ;
- Capacidade de amostrar gases e líquidos;
- Boa sensibilidade para elementos com número atómico inferior a 8;
- Forte adaptabilidade a diferentes condições de medição.

A partir do trabalho realizado mostrou-se a proximidade existente a nível analítico entre dois XRF's diferentes, e reconheceu-se a veracidade de todas as amostras que fizeram parte deste estudo. Confirmou-se que é possível através do valor da intensidade para cada amostra aferir se esta se tratava de minério proveniente de maciço ou stockwork. Ou seja, a intensidade com que um elemento emite, num determinado comprimento de onda, pode ser diretamente proporcional à concentração.

Quase todas as linhas de emissão, comprimentos de onda, selecionados em A1 e A2 pertencem à Biblioteca LIBS. Os que não pertencem podem facilmente ser adicionados, uma vez que correspondem aos melhores comprimentos de onda, que cada elemento emite, em concreto para este estudo, independentemente da abordagem 1 ou 2. De forma geral, a abordagem 2 mostra ser mais sensível a melhores resultados, logo pode ser mais exata do que a primeira.

Considerações a ter quando se utiliza o LIBS:

- 1.** *Homogeneidade da amostra:* O LIBS vai detetar uma massa muito pequena de material, que pode exibir imperfeições nas medições, devido à distribuição dos minerais na rocha. Uma forma de contornar essas heterogeneidades é preferível fazer uma série de disparos laser repetidamente em diferentes áreas de uma amostra. Uma outra consideração a fazer é relativa à composição da superfície sobre a qual se fez a análise não ser representativa. Pode acontecer com algumas amostras de rocha que a composição da camada superficial não seja representativa de toda a massa de rocha amostrada. Quando confrontados com esse “problema” o aconselhável será moer as amostras e em seguida prensar esse pó, fazendo pellets, garantindo assim uma superfície plana e correta de análise.
- 2.** *Efeito matriz:* Determinadas propriedades físicas e químicas podem afetar o sinal do elemento e mascarar a concentração de um ou mais elementos. Fisicamente, podemos estar a falar do fenómeno de ablação laser, e quimicamente quando, por exemplo, um elemento cuja linha de emissão é afetada pela presença de outro elemento.
- 3.** *Segurança,* o LIBS não trabalha com radiação como o XRF.

Ao nível da aplicação na área da geoquímica em concreto na indústria extrativa e mineira, desde a prospeção, exploração e processamento, o grande desafio do LIBS ao analisar o minério está:

- Na heterogeneidade da distribuição de certos elementos químicos de interesse e de elevado interesse económico;
- Na falta de amostras referência;
- Na variação e complexidade da matriz mineralógica;
- Na complexidade de caracterização de certos plasmas induzidos por laser;
- Na sensibilidade da deteção, que requer calibrações específicas para otimizar a deteção.

Por onde nos podemos guiar daqui para a frente, e quais os próximos passos? Apresentam-se aqui alguns pontos que poderão vir a ser discutidos num futuro próximo:

- Poderá uma curva de calibração estabelecida a partir de pós prensados ser usada para amostras de rocha ou outras equivalentes? Em falta: a necessidade de mais estudos sobre sulfuretos metálicos, e métodos semelhantes aos usados neste estudo.
- Poderá uma carote de sondagem ou rocha afetar a concentração na superfície da amostra?
- Como poderá ser feito o “scan” em amostras de rocha de maneira ótima, de forma a minimizar os efeitos da heterogeneidade e distribuição com um número mínimo de disparos? Em falta: Um protocolo de testagem.
- Qual o melhor padrão de amostragem para minimizar o número de disparos sem comprometer a sua reprodutibilidade e representatividade?
- Qual a melhor calibração? Poderão os melhores comprimentos de onda aqui demonstrados servir para identificar a presença/ausência, abundância/não abundância de um elemento químico?
- Ferramenta prática de visualização para previsão dos teores. Implementar uma janela de visualização, que de forma automática gere a previsão dos teores.







## Referências Bibliográficas

Afgan, M. S., Hou, Z. and Wang, Z. (2017) ‘Quantitative analysis of common elements in steel using a handheld  $\mu$ -LIBS instrument’, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 32(10), pp. 1905–1915. doi: 10.1039/c7ja00219j.

Anabitarte, F., Cobo, A. and Lopez-Higuera, J. M. (2012) ‘Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Fundamentals, Applications, and Challenges’, *ISRN Spectroscopy*, 2012, pp. 1–12. doi: 10.5402/2012/285240.

Arai, T. *et al.* (2006) *Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis*.

Barrie, C. T. (2012) ‘Volcanogenic Massive Sulfide Occurrence Model’, *Economic Geology*, 107(5), pp. 1073–1073. doi: 10.2113/econgeo.107.5.1073.

Barriga, F. J. A. S., Carvalho, D. De and Ribeiro, A. (1997) ‘Introduction to the Iberian Pyrite Belt’, *SEG Neves Corvo Field Conference*, 27(January), pp. 1–20.

Bennett, B. N. *et al.* (2018) ‘Calibration curves for commercial copper and aluminum alloys using handheld laser-induced breakdown spectroscopy’, *Applied Physics B: Lasers and Optics*, 124(3). doi: 10.1007/s00340-018-6909-x.

Buckley, S. (2014a) ‘Lasers and Optics Interface LIBS Basics, Part III: Deriving the Analytical Answer - Calibrated Solutions with LIBS’, *Spectroscopy -Springfield then Eugene then Duluth-*, 29, pp. 24-+.

Buckley, S. (2014b) 'LIBS Basics, Part I: Measurement Physics and Implementation', *Spectroscopy (Santa Monica)*, 29.

Buckley, S. (2014c) 'LIBS basics, Part II: Hardware', *Spectroscopy (Santa Monica)*, 29.

Carvalho, D., Barriga, F. J. A. S. and Munhá, J. (1997) 'Bimodal Siliciclastic Systems—The Case of The Iberian Pyrite Belt', *Volcanic Associated Massive Sulfide Deposits: Processes and Examples in Modern and Ancient Settings*. Society of Economic Geologists, p. 0. doi: 10.5382/Rev.08.16.

Cattani, F. *et al.* (2019) 'In-situ K-Ar dating on Mars based on UV-Laser ablation coupled with a LIBS-QMS system: Development, calibration and application of the KArMars instrument', *Chemical Geology*, 506(December 2018), pp. 1–16. doi: 10.1016/j.chemgeo.2018.12.010.

Costa, V. C. *et al.* (2019) 'Laser Induced-Breakdown Spectroscopy (Libs): Histórico, Fundamentos, Aplicações E Potencialidades', *Química Nova*, 42(5), pp. 527–545. Available at: [http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-40422019004500527&lng=en&nrm=iso](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422019004500527&lng=en&nrm=iso).

Cremers, D. A. and Radziemski, L. J. (2006) 'History and fundamentals of LIBS', *Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS): Fundamentals and Applications*, 9780521852, pp. 1–39. doi: 10.1017/CBO9780511541261.002.

Cremers, D. and Radziemski, L. (2013) *Handbook of Laser-Induced*.

Critchley, B. L. and Sc, M. (2020) 'Advantages of Laser Induced Breakdown Spectroscopy ( LIBS ) Brought to Mine Sites', pp. 1–4.

Dallmeyer, R. D. *et al.* (no date) [IGCP-Project 233] R. D. Dallmeyer, E. Martinez Garcia (auth.), Dr. R. David Dallmeyer, Prof. Dr. Enrique Martinez Garcia (eds.) - *Pre-Mesozoic Geology of Iberia (1990, Springer-Verlag Berlin Heidelberg) - libgen.lc.pdf*.

Erler, A. *et al.* (2020) 'Soil nutrient detection for precision agriculture using handheld laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) and multivariate regression methods (PLSR, lasso and GPR)', *Sensors (Switzerland)*, 20(2). doi: 10.3390/s20020418.

Fisher, B. *et al.* (2001) 'Temporal Gating for the Optimization of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Detection and Analysis of Toxic Metals', *Applied Spectroscopy - APPL SPECTROSC*, 55, pp. 1312–1319. doi: 10.1366/0003702011953667.

Gaft, M. *et al.* (2015) 'Industrial online raw materials analyzer based on laser-induced breakdown spectroscopy', *Applied Spectroscopy*, 68(9), pp. 1004–1015. doi: 10.1366/13-07382.

Hark, R. and Harmon, R. S. (2014) *Geochemical Fingerprinting Using LIBS Geochemistry of Source Rivers to the Greater Panama Canal Watershed View project, Article in Springer Series in Optical Sciences*. doi: 10.1007/978-3-642-45085-3-12.

Harmon, R. S. *et al.* (2009) 'LIBS analysis of geomaterials: Geochemical fingerprinting for the rapid analysis and discrimination of minerals', *Applied Geochemistry*, 24(6), pp. 1125–1141. doi: 10.1016/j.apgeochem.2009.02.009.

Harmon, R. S. *et al.* (2017) 'Geochemical Fingerprinting by Handheld Laser-Induced Breakdown Spectroscopy', *Geostandards and Geoanalytical Research*, 41(4), pp. 563–584. doi: 10.1111/ggr.12175.

Harmon, R. S. *et al.* (2019) 'Laser-induced breakdown spectroscopy-An emerging analytical tool for mineral exploration', *Minerals*, 9(12), pp. 1–44. doi: 10.3390/min9120718.

Hernández-García, R. *et al.* (2017) 'Quantitative analysis of Lead Zirconate Titanate (PZT) ceramics by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) in combination with multivariate calibration', *Microchemical Journal*, 130, pp. 21–26. doi: 10.1016/j.microc.2016.07.024.

Inverno, C. *et al.* (2015) 'Introduction and Geological Setting of the Iberian Pyrite Belt', in, pp. 191–208. doi: 10.1007/978-3-319-17428-0\_9.

Kaski, S., Häkkänen, H. and Korppi-Tommola, J. (2003) 'Sulfide mineral identification using laser-induced plasma spectroscopy', *Minerals Engineering*, 16(11, Supplement 1), pp. 1239–1243. doi: <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2003.05.001>.

Khajehzadeh, N. and Kauppinen, T. K. (2015) 'Fast mineral identification using elemental LIBS technique', *IFAC-PapersOnLine*, 28(17), pp. 119–124. doi: 10.1016/j.ifacol.2015.10.089.

Kuhn, K. *et al.* (2015) 'Chemical mapping of mine waste drill cores with laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) and energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF) for mineral resource exploration', *Journal of Geochemical Exploration*, 161, pp. 72–84. doi: 10.1016/j.gexplo.2015.11.005.

Maji, S., Kumar, S. and Sundararajan, K. (2020) 'Exploring LIBS for simultaneous estimation of Sr, Ba and La in LiCl-KCl salt', *Optik*, 207(November), p. 163801. doi: 10.1016/j.ijleo.2019.163801.

Matos, J. X. *et al.* (2010) ‘Contribuição para o estudo da estrutura da mina de Aljustrel (Faixa Piritosa Ibérica) com base em novos dados palinoestratigráficos do Complexo Vulcano-Sedimentar e da Fm. Mértola’, *VIII Congresso Nacional de Geologia*, 21(4), pp. 1–4.

Musazzi, S. and Perini, U. (no date) *Springer Series in Optical Sciences 182 Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Theory and Applications*. Available at: <http://www.springer.com/series/624>.

Noll, R. (2000) *No 主観的健康感を中心とした在宅高齢者における健康関連指標に関する共分散構造分析 Title*.

Noll, R. *et al.* (2018) ‘LIBS analyses for industrial applications-an overview of developments from 2014 to 2018’, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 33(6), pp. 945–956. doi: 10.1039/c8ja00076j.

Oliveira, J. *et al.* (2013) ‘Geologia da Zona Sul Portuguesa, com ênfase na estratigrafia e na vulcanologia física, geoquímica e mineralizações da Faixa Piritosa.’, in.

Oliveira, J. T. and Quesada, C. (1998) ‘A comparison of stratigraphy, structure and palaeogeography of the South Portuguese Zone and south-west England, European variscides’, *Geoscience in South-West England*, 9(3), pp. 141–150.

Phipps, C. (2007) *Laser Ablation and Its Applications*. doi: 10.1007/978-0-387-30453-3.

Piorek, S. (2019) ‘Rapid sorting of aluminum alloys with handheld  $\mu$ LIBS analyzer’, *Materials Today: Proceedings*, 10, pp. 348–354. doi: 10.1016/j.matpr.2018.10.416.

Pochon, A., Desaulty, A. M. and Bailly, L. (2020) ‘Handheld laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) as a fast and easy method to trace gold’, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 35(2), pp. 254–264. doi: 10.1039/c9ja00437h.

Rifai, K. *et al.* (2017) ‘Analysis of gold in rock samples using laser-induced breakdown spectroscopy: Matrix and heterogeneity effects’, *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*, 134, pp. 33–41. doi: 10.1016/j.sab.2017.06.004.

Rifai, K. *et al.* (2020) ‘Quantification of copper, nickel and other elements in copper-nickel ore samples using laser-induced breakdown spectroscopy’, *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*, 165(January), p. 105766. doi: 10.1016/j.sab.2020.105766.

Sáez, R. *et al.* (1999) ‘The Iberian type of volcano-sedimentary massive sulphide deposits’, *Mineralium Deposita*, 34, pp. 549–570. doi: 10.1007/s001260050220.

Senesi, G. S. *et al.* (2018) ‘Identification and classification of meteorites using a handheld LIBS instrument coupled with a fuzzy logic-based method’, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 33(10), pp. 1664–1675. doi: 10.1039/c8ja00224j.

Senesi, G. S., Manzini, D. and De Pascale, O. (2018) ‘Application of a laser-induced breakdown spectroscopy handheld instrument to the diagnostic analysis of stone monuments’, *Applied Geochemistry*, 96(February), pp. 87–91. doi: 10.1016/j.apgeochem.2018.06.008.

Somarin, A. K., Lopez, R. and Herrera, M. (2012) ‘Application of the Thermo Scientific Portable XRF Analyzer in Geochemical Exploration: An Example from the Francisco I . Madero Zn – Pb – Cu –( Ag ) Deposit , Zacatecas , Mexico’, *Proceedings Geological Association of Canada Joint Anual meeting*, p. 1.

Unnikrishnan, V. K. *et al.* (2013) ‘Calibration based laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) for quantitative analysis of doped rare earth elements in phosphors’, *Materials Letters*, 107, pp. 322–324. doi: 10.1016/j.matlet.2013.06.036.

Wang, Z. *et al.* (2012) ‘A spectrum standardization approach for laser-induced breakdown spectroscopy measurements’, *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*, 68, pp. 58–64. doi: 10.1016/j.sab.2012.01.005.

Weisberg, A. *et al.* (2014) ‘Measuring lanthanide concentrations in molten salt using laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS).’, *Applied spectroscopy*, 68(9), pp. 937–948. doi: 10.1366/13-07390.

Williams, A., Bryce, K. and Phongikaroon, S. (2017) ‘Measurement of Cerium and Gadolinium in Solid Lithium Chloride-Potassium Chloride Salt Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS).’, *Applied spectroscopy*, 71(10), pp. 2302–2312. doi: 10.1177/0003702817709298.

Williams, A. and Phongikaroon, S. (2018) ‘Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) Measurement of Uranium in Molten Salt.’, *Applied spectroscopy*, 72(7), pp. 1029–1039. doi: 10.1177/0003702818760311.



## ANEXOS

Figura 7.1 - Datasheet XRF - Thermo Scientific Niton-XL3t:

<b>Weight</b>	< 3.0 lbs (< 1.3 kg)
<b>Dimensions</b>	9.60 x 9.05 x 3.75 in. (244 x 230 x 95.5 mm)
<b>Tube</b>	Au anode (9-50 kV, 0-40 µA max)
<b>Detector</b>	Geometrically Optimized Large Area Drift Detector (GOLDD) Proprietary detector with 180,000 throughput cps Resolution: < 185 eV @ 60,000 cps @ 4µ sec shaping time
<b>System Electronics</b>	533 MHz ARM 11 CPU 300 MHz dedicated DSP 80 MHz ASICS DSP for signal processing 4096 channel MCA 32 MB internal system memory/128 MB internal user storage
<b>Display</b>	Tilting, color, touch-screen display
<b>Standard Analytical Range</b>	Up to 30 elements from S – U (varies by application)
<b>Data Storage</b>	Internal >10,000 readings with spectra
<b>Data Transfer</b>	USB, Bluetooth, and RS-232 serial communication
<b>Security</b>	Password-protected user security
<b>Mode (Varies by application)</b>	Alloy Modes: Electronics Alloy Bulk Modes: Soil, Mining, TestAll™ Plastic Modes: RoHS Plastics, Toy & Consumer Goods Plastics, TestAll, Custom Modes: Upon request (based on application feasibility)
<b>Data Entry</b>	Touch-screen keyboard User-programmable pick lists Optional wireless remote barcode reader
<b>Standard Accessories</b>	Integrated CCD camera for locating and storing images Locking shielded carrying case Shielded belt holster Two lithium-ion battery packs 110/220 VAC battery charger/AC adaptor PC connection cables (USB and RS-232) Niton Data Transfer (NDT) PC software Safety lanyard Check samples/standards
<b>Optional Features and Accessories</b>	3 mm small-spot collimation Thermo Scientific SmartStand™ portable test stand, stationary (bench-top) test stand, mobile test stand, Field Mate™ Thermo Scientific Extend-a-Pole™ extension pole Soil testing guard
<b>Licensing/Registration</b>	Varies by region. Contact your local distributor.
<b>Compliance</b>	CE, RoHS

Figura 7.2 - Datasheet LIBS - Sci-Aps Z series:

<b>Weight</b>	4 lbs with battery
<b>Dimensions</b>	8.25" x 11.5" x 4.5"
<b>Excitation Source</b>	5-6 mJ/pulse, 50 Hz repetition rate, 1064 nm laser source.
<b>Spectrometer/Range</b>	Multiple CCD based spectrometers: Z-200 range 190 nm – 625 nm, Z-300 range 190 nm – 950 nm.
<b>Available Apps</b>	Alloy, Geochem (Mining), Empirical, Environmental Apps. New Apps are added regularly please check with company or website.
<b>Spectral Data Acquisition</b>	Spectral data collected in either ungated or gated operation, with user settable gate delays
<b>Operation/Argon Purge</b>	On-board, user replaceable argon cartridges for operating in argon purge environment. Air-based operation optional. Argon canister provides approximately 600 tests before replacement.
<b>Analytical Range</b>	Z-200: One or more lines from all elements except H, F, Cl, Br, N, Q, Rb, Cs, S. Z-300: One or more lines from all elements in periodic table.
<b>Laser Raster</b>	On-board XY stage for rastering laser to discrete locations for targeted analysis or averaging. Raster pattern up to 16 x 16 grid, 256 locations.
<b>Processing electronics</b>	ARM Cortex-A9 dual-core / 1.2 GHz Memory: 1 GB DDR2 RAM, 1 GB NAND
<b>Auto-focus</b>	Z-direction stage, computer controlled for manually or automatically adjusting laser focus location on sample. Essential for liquids analysis.
<b>Power</b>	On board rechargeable LiIon battery, rechargeable inside device or with external charger, AC power.
<b>Display</b>	5" color touchscreen Smartphone type display - PowerVR SGX540 3D graphic
<b>Data Storage</b>	Results Storage 8 GB SD
<b>Comms/Data Transfer</b>	Wifi, Bluetooth, USB. Connectivity to most devices, including SciAps ProfileBuilder PC software.
<b>Sample viewing</b>	On-board camera/video for viewing sample before, during analysis, laser spot finder to show where laser strikes sample.
<b>Apps</b>	Alloy, Geochem factory calibrated, Empirical App for user-generated calibrations, ElementPro for qualitative analysis of any sample.
<b>Calibration check</b>	Internal shutter is also 316 stainless for totally automated calibration and wavelength scale validation.
<b>Drift Correction</b>	Only needed for higher accuracy analysis (argon purge). Automated drift correction using factory provided or user provided reference materials.
<b>Grade library (alloy)</b>	500+ grades, multiple libraries supported, grades may be added on analyzer or via PC software package (ProfileBuilder).
<b>Security</b>	Password protected usage (user level) and internal settings (admin).
<b>Regulatory</b>	CE, RoHS, USFDA registered. Class 3b laser. Sample sensor on-board, allows for operation under Class 1 conditions, subject to local LSO approval. CE, RoHS, USFDA registered.

REF. #	AMOSTRA	Cu						
		XRF	A1			A2		
			LIBS	E	EQ	LIBS	E	EQ
638 706	1	0,31	0,42	0,10	0,01	0,05	-0,27	0,07
637 900	2	2,53	2,23	-0,30	0,09	0,11	-2,43	5,88
638 733	3	0,22	0,48	0,26	0,07	0,03	-0,19	0,04
638 230	4	0,05	0,30	0,25	0,06	0,05	0,00	0,00
637 840	5	2,07	1,94	-0,13	0,02	0,10	-1,97	3,90
637 838	6	3,05	4,16	1,11	1,24	0,21	-2,84	8,04
637 839	7	4,48	7,07	2,59	6,73	0,35	-4,13	17,04
638 200	8	0,03	0,23	0,20	0,04	0,06	0,04	0,00
638 729	9	0,14	0,44	0,30	0,09	0,03	-0,11	0,01
637 837	10	0,76	0,66	-0,11	0,01	0,00	-0,76	0,58
638 199	11	0,05	0,26	0,21	0,05	0,05	0,00	0,00
637 982	12	1,50	0,83	-0,66	0,44	0,01	-1,48	2,20
638 730	13	0,39	0,61	0,21	0,05	0,02	-0,38	0,14
638 732	14	0,32	0,51	0,19	0,04	0,03	-0,29	0,08
638 698	15	0,77	0,70	-0,07	0,00	0,01	-0,76	0,58
637 901	16	1,10	0,71	-0,39	0,15	0,00	-1,10	1,21
637 899	17	3,48	2,35	-1,13	1,28	0,11	-3,38	11,40
638 697	18	0,39	0,41	0,01	0,00	0,05	-0,35	0,12
637 935	19	1,74	0,74	-1,00	0,99	0,01	-1,73	2,99
637 715	20	0,01	0,19	0,17	0,03	0,07	0,05	0,00
<b>MÉDIA</b>		1,17	1,26	0,09	0,57	0,07	-1,10	2,71

Figura 7.3 - Comparação, previsão e análise para o elemento químico cobre, unidades em (%)

REF. #	AMOSTRA	As						
		XRF	A1			A2		
			LIBS	E	EQ	LIBS	E	EQ
638 706	1	4633	3681	-951	905306	5394	762	580129
637 900	2	77	238	162	26159	440	363	131658
638 733	3	4374	6198	1825	3329256	9051	4677	21878158
638 230	4	329	742	413	170391	243	-86	7362
637 840	5	2750	3363	613	375749	2318	-432	186540
637 838	6	2073	2640	566	320837	2519	446	198986
637 839	7	2221	2758	537	288324	3298	1076	1158143
638 200	8	202	351	149	22244	256	54	2883
638 729	9	6271	7222	952	905753	11322	5051	25514602
637 837	10	1349	1008	-341	116409	611	-739	545853
638 199	11	1334	714	-620	384064	336	-998	996382
637 982	12	28	366	338	114282	300	272	74038
638 730	13	5199	3594	-1605	2576826	6114	914	835678
638 732	14	3756	2313	-1442	2080393	3915	160	25475
638 698	15	4644	3189	-1455	2117935	4935	291	84564
637 901	16	101	600	500	249580	343	242	58795
637 899	17	0	775	775	600390	398	398	158578
638 697	18	1612	274	-1339	1791768	399	-1213	1471384
637 935	19	157	597	441	194158	428	271	73333
637 715	20	159	542	383	146422	423	264	69520
<b>MÉDIA</b>		2063,44	2058,35	-5,09	835812	2652,10	588,66	2702603

Figura 7.4 - Comparação, previsão e análise para o elemento químico arsênio, unidades em (ppm)

REF. #	AMOSTRA	Pb						
		XRF	A1			A2		
			LIBS	E	EQ	LIBS	E	EQ
638 706	1	1,57	1,09	-0,47	0,22	1,06	-0,51	0,26
637 900	2	0,05	0,07	0,02	0,00	0,07	0,02	0,00
638 733	3	6,16	7,77	1,61	2,58	7,53	1,37	1,88
638 230	4	0,28	0,22	-0,06	0,00	0,20	-0,07	0,01
637 840	5	0,00	0,01	0,01	0,00	0,03	0,03	0,00
637 838	6	0,01	0,03	0,02	0,00	0,04	0,03	0,00
637 839	7	0,01	0,03	0,02	0,00	0,04	0,04	0,00
638 200	8	0,03	0,02	-0,01	0,00	0,04	0,01	0,00
638 729	9	0,53	0,42	-0,11	0,01	0,37	-0,17	0,03
637 837	10	0,01	0,01	0,00	0,00	0,03	0,02	0,00
638 199	11	0,27	0,14	-0,12	0,01	0,13	-0,14	0,02
637 982	12	0,00	0,02	0,02	0,00	0,03	0,03	0,00
638 730	13	2,18	2,32	0,14	0,02	1,65	-0,53	0,28
638 732	14	4,08	4,91	0,82	0,68	3,33	-0,75	0,56
638 698	15	0,11	0,21	0,10	0,01	0,15	0,05	0,00
637 901	16	0,05	0,10	0,06	0,00	0,09	0,04	0,00
637 899	17	1,02	1,19	0,17	0,03	0,74	-0,27	0,08
638 697	18	0,28	0,31	0,03	0,00	0,21	-0,07	0,01
637 935	19	0,01	0,01	0,00	0,00	0,03	0,02	0,00
637 715	20	0,01	0,00	-0,01	0,00	0,02	0,01	0,00
<b>MÉDIA</b>		0,83	0,94	0,11	0,18	0,79	-0,04	0,16

Figura 7.5 - Comparação, previsão e análise para o elemento químico chumbo, unidades em (%)

REF. #	AMOSTRA	S						
		XRF	A1			A2		
			LIBS	E	EQ	LIBS	E	EQ
638 706	1	21,04	15,70	-5,35	28,58	16,11	-4,93	24,34
637 900	2	10,36	12,38	2,02	4,09	11,31	0,95	0,90
638 733	3	25,09	22,20	-2,89	8,34	22,31	-2,78	7,71
638 230	4	1,75	1,48	-0,28	0,08	0,12	-1,63	2,66
637 840	5	2,99	4,05	1,07	1,14	1,71	-1,28	1,64
637 838	6	5,20	7,54	2,35	5,50	4,86	-0,33	0,11
637 839	7	6,65	9,31	2,66	7,09	6,33	-0,32	0,10
638 200	8	4,07	4,47	0,40	0,16	2,67	-1,40	1,95
638 729	9	32,14	24,46	-7,68	58,96	23,67	-8,47	71,78
637 837	10	2,35	2,26	-0,09	0,01	0,45	-1,90	3,60
638 199	11	4,31	5,56	1,25	1,56	2,56	-1,74	3,04
637 982	12	3,13	3,13	0,00	0,00	1,04	-2,09	4,37
638 730	13	30,40	22,09	-8,31	69,01	20,09	-10,31	106,22
638 732	14	27,27	20,22	-7,05	49,73	18,21	-9,06	82,08
638 698	15	25,30	21,33	-3,98	15,80	18,95	-6,35	40,34
637 901	16	12,50	12,35	-0,14	0,02	9,86	-2,64	6,95
637 899	17	14,55	11,81	-2,74	7,49	9,15	-5,40	29,14
638 697	18	25,94	14,76	-11,18	125,06	12,19	-13,75	189,14
637 935	19	2,70	0,01	-2,69	7,25	1,04	-1,66	2,76
637 715	20	1,62	2,09	0,47	0,22	2,52	0,90	0,80
<b>MÉDIA</b>		12,97	10,86	-2,11	19,51	9,26	-3,71	28,98

Figura 7.6 - Comparação, previsão e análise para o elemento químico enxofre, unidades em (%)

REF. #	AMOSTRA	Fe						
		XRF	A1			A2		
			LIBS	E	EQ	LIBS	E	EQ
638 706	1	27,15	26,78	-0,37	0,14	25,63	-1,52	2,31
637 900	2	34,22	30,58	-3,65	13,30	27,77	-6,45	41,56
638 733	3	20,84	31,05	10,20	104,13	31,96	11,12	123,61
638 230	4	4,36	11,84	7,48	55,91	11,65	7,29	53,10
637 840	5	8,56	21,21	12,65	160,10	14,66	6,10	37,27
637 838	6	11,46	25,30	13,84	191,63	19,69	8,24	67,86
637 839	7	11,58	25,99	14,41	207,67	20,01	8,44	71,17
638 200	8	13,32	17,47	4,16	17,27	17,21	3,90	15,20
638 729	9	32,99	32,87	-0,12	0,01	34,27	1,28	1,64
637 837	10	10,26	18,92	8,66	75,01	15,12	4,87	23,68
638 199	11	10,60	19,92	9,32	86,81	15,38	4,78	22,90
637 982	12	30,13	20,13	-10,00	100,02	19,04	-11,09	123,01
638 730	13	29,74	29,45	-0,29	0,09	37,02	7,27	52,92
638 732	14	23,86	28,58	4,71	22,22	37,02	13,15	173,01
638 698	15	31,77	30,80	-0,97	0,94	38,53	6,76	45,76
637 901	16	32,96	27,09	-5,87	34,40	33,40	0,44	0,19
637 899	17	24,71	25,04	0,33	0,11	31,75	7,04	49,53
638 697	18	32,55	21,77	-10,78	116,30	35,70	3,15	9,93
637 935	19	25,05	13,85	-11,20	125,48	18,42	-6,63	44,02
637 715	20	9,71	10,68	0,97	0,94	15,23	5,52	30,47
<b>MÉDIA</b>		21,29	23,47	2,17	65,62	24,97	3,68	49,46

Figura 7.7 - Comparação, previsão e análise para o elemento químico ferro, unidades em (%)

REF. #	AMOSTRA	Ag						
		XRF	A1			A2		
			LIBS	E	EQ	LIBS	E	EQ
638 706	1	44	30	-14	190	39	-6	31
637 900	2	12	15	2	6	18	5	30
638 733	3	128	127	-1	0	157	30	884
638 230	4	0	33	33	1064	15	15	220
637 840	5	0	10	10	108	12	12	141
637 838	6	0	12	12	145	14	14	188
637 839	7	8	14	6	33	14	6	33
638 200	8	6	10	4	15	12	6	39
638 729	9	48	57	9	84	32	-16	252
637 837	10	0	9	9	85	11	11	128
638 199	11	7	11	5	20	14	7	50
637 982	12	9	9	0	0	12	3	8
638 730	13	143	137	-6	31	54	-89	7837
638 732	14	154	112	-42	1775	80	-74	5488
638 698	15	15	26	11	120	22	6	41
637 901	16	13	13	-1	0	16	3	10
637 899	17	23	17	-7	45	29	6	34
638 697	18	24	17	-7	51	21	-3	12
637 935	19	0	9	9	85	11	11	115
637 715	20	0	10	10	91	10	10	106
<b>MÉDIA</b>		31,70	33,86	2,16	197,37	29,58	-2,11	782,32

Figura 7.8 - Comparação, previsão e análise para o elemento químico prata, unidades em (ppm)

