

AQUILINO JOSÉ BENTO DO ROSÁRIO

Licenciado em Engenharia Geológica

Quantificação de Teores de Lítio em Rochas por LIBS: Avaliação do Efeito do *Gating* nas Correlações Espectrais

MESTRADO EM ENGENHARIA GEOLOGICA

Universidade NOVA de Lisboa
Setembro de 2025

Quantificação de Teores de Lítio em Rochas por LIBS: Avaliação do Efeito do *Gating* nas Correlações Espectrais

AQUILINO JOSÉ BENTO DO ROSÁRIO

Licenciado em Engenharia Geológica

Orientador: José António de Almeida
Professor Associado com Agregação, Universidade NOVA de Lisboa

Júri:

Presidente: Pedro Calé da Cunha Lamas,
Professor Auxiliar, FCT-NOVA

Arguente: Sofia Verónica Trindade Barbosa,
Professora Auxiliar com Agregação

Orientador: José António de Almeida,
Professor Associado com Agregação, FCT-NOVA

MESTRADO EM ENGENHARIA GEOLÓGICA

Universidade NOVA de Lisboa

Setembro de 2025

Quantificação de Teores de Lítio em Rochas por LIBS: Avaliação de Correlações com Rácios Espectrais

Copyright © Aquilino José Bento do Rosário, 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.

Este documento foi criado com o processador de texto Microsoft Word e o template NOVATHESIS Word [11].

AGRADECIMENTOS

Agradeço em especial à minha mãe Mariana Rosa do Rosário pelo grande apoio sempre me proporcionou, agradeço também ao meu pai por igual razão.

Tenho de agradecer também ao Departamento de Ciências da Terra (DCT) em especial ao Professor José Almeida pela valiosa orientação proporcionada na realização desta dissertação de mestrado.

Agradeço ainda ao projeto **NGS – New Generation Storage** pela cedência das amostras minerais utilizadas neste estudo, fundamentais para a execução das análises LIBS e para a validação das metodologias de calibração e teste aqui apresentadas, bem como pelo apoio na realização das análises químicas em laboratório acreditado.

Por fim agradeço todos os meus colegas que me apoiaram ao longo destes anos de formação.

Obrigado.

"You cannot teach a man anything; you can only help him discover it in himself." (Galileo).

RESUMO

O aumento da exploração mineira de minérios de lítio, impulsionado pela crescente produção de baterias de íons de lítio, exige métodos analíticos portáteis, rápidos e eficazes para a avaliação de teores em amostras geológicas. A espectroscopia de plasma induzido por laser (LIBS, *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*) tem vindo a afirmar-se como uma técnica amplamente utilizada na prospeção mineira, devido à sua portabilidade, rapidez de análise e reduzida preparação das amostras. Neste contexto, constitui uma alternativa a métodos expeditos como a fluorescência de raios X portátil (pXRF), que não permite a quantificação fiável de elementos leves.

Contudo, a quantificação de lítio por LIBS é condicionada por efeitos de matriz, fenómenos de autoabsorção e variabilidade experimental. Assim, o presente trabalho avalia o potencial do LIBS para a estimativa quantitativa preliminar de lítio, com particular enfoque na aplicação de *gating* temporal como estratégia para melhorar a qualidade do sinal espectral. Foram analisadas amostras minerais litiníferas recorrendo a um analisador portátil SciAps Z300, comparando resultados obtidos com e sem *gating* e utilizando diferentes linhas de emissão do lítio.

Os resultados demonstram que a aplicação adequada de *gating* temporal melhora a estabilidade do sinal e a correlação entre as intensidades LIBS e os teores de lítio determinados por métodos laboratoriais de referência, confirmando a viabilidade do LIBS como ferramenta de triagem quantitativa preliminar em prospeção mineira.

Palavras-chave: LIBS; lítio; prospeção mineira; *gating* temporal; análise portátil; calibração espectral

ABSTRACT

The increasing exploitation of lithium-bearing mineral resources, driven by the growing production of lithium-ion batteries, requires rapid, portable and effective analytical methods for the assessment of lithium contents in geological samples. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) has become an increasingly adopted technique in mineral exploration due to its portability, fast analysis and minimal sample preparation requirements. In this context, it represents an alternative to rapid screening methods such as portable X-ray fluorescence (pXRF), which does not allow reliable quantification of light elements.

However, lithium quantification by LIBS is affected by matrix effects, self-absorption phenomena and experimental variability. Accordingly, this work evaluates the potential of LIBS for the preliminary quantitative estimation of lithium, with particular emphasis on the application of temporal gating as a strategy to improve spectral signal quality. Lithium-bearing mineral samples were analysed using a portable SciAps Z300 analyser, comparing results obtained with and without gating and using different lithium emission lines.

The results demonstrate that the appropriate application of temporal gating improves signal stability and enhances the correlation between LIBS intensities and lithium contents determined by reference laboratory methods, confirming the viability of LIBS as a preliminary quantitative screening tool in mineral exploration.

Keywords: LIBS; lithium; mineral exploration; temporal gating; portable analysis; spectral calibration

ÍNDICE

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	Enquadramento Geral.....	1
1.2	Motivação e Objetivos.....	3
1.3	Organização do Trabalho	4
2	OCORRÊNCIAS MINERAIS DE LÍTIO	7
2.1	Génese de Minerais de Lítio	7
2.2	Ocorrências em Portugal	8
2.3	Caracterização das Amostras Minerais Utilizadas	9
2.3.1	Lepidolite ($K(Li,Al)_3(Si,Al)_4O_{10}(F,OH)_2$)	11
2.3.2	Espodumena $LiAl(SiO_3)_2$	12
2.3.3	Petalite ($LiAlSi_4O_{10}$).....	13
2.3.4	Montebrasite ($LiAl(PO_4)(OH)$)	15
3	A ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO POR PLASMA INDUZIDO POR LASER (LIBS).....	17
3.1	Princípios Fundamentais da Técnica	18
3.1.1	Modo de Funcionamento.....	18
3.1.2	Calibração.....	21
3.1.3	Time Delay.....	22
3.1.4	Abundância Relativa (RA).....	23
3.2	Vantagens e Desafios na Análise de Lítio.....	24

3.3	O Equipamento LIBS SciAps Z300.....	25
3.4	Breve Comparação com Outras Técnicas Analíticas.....	28
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	31
4.1	Seleção e Preparação das Amostras Utilizadas neste Estudo.....	31
4.2	Criação das Pastilhas para Leitura do LIBS	33
4.3	Leitura das Amostras com o LIBS	34
4.4	Resultados Preliminares	35
5	CASO DE ESTUDO: RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
5.1	Estudo 1: Calibração das Primeiras Medições	37
5.1.1	Leituras LIBS.....	37
5.1.2	Correlação entre Intensidades LIBS e Teores de Lítio	39
5.2	Estudo 2: Comparação entre Correlações com e sem <i>Gating</i> na aquisição LIBS.....	41
5.2.1	Correlações sem <i>Gating</i>	43
5.2.2	Correlações com <i>Gating</i>	44
5.2.3	Discussão dos Resultados: Comparação entre medições LIBS com e sem <i>gating</i>	46
5.2.4	Discussão de Resultados	49
6	CONCLUSÕES	51
7	REFERÊNCIAS	53
8	ANEXOS	61

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Imagem de lepidolite (fonte: mindat.org).....	11
Figura 2.2 Espodumena (fonte: mindat.org).....	12
Figura 2.3 Petalite (mindat.org).....	14
Figura 2.4 Montebrasite (mindat.org).....	15
Figura 3.1 Funcionamento simplificado do LIBS (Fonte: Senesi, 2014).....	18
Figura 3.2 Formação de plasma através da tecnologia de LIBS (Harmon & Senesi, 2021).	19
Figura 3.3 Ionização de um átomo (Cardeira, 2014).	19
Figura 3.4 Exemplo de saturação de picos. (https://libs-info.com/tutorial/2/)	25
Figura 4.1 Conjunto representativo de amostras de minerais litiníferos utilizados no estudo.	32
Figura 4.2 Conjunto representativo de amostras de minerais litiníferos utilizados no estudo após a moagem	32
Figura 4.3 Prensa hidráulica Specac utilizada na preparação das pastilhas (<i>pellets</i>) a partir de amostras moídas.....	33
Figura 4.4 Base de dados atomtrace	35
Figura 4.5 Comparação de intensidades obtidas pelo LIBS para três comprimentos de onda e comparação do TV2 com concentrados de Lítio.....	36
Figura 5.2 Regressão de potência entre a intensidade LIBS a 460,3 nm e os teores de lítio. ...	41
Figura 5.3 Espectro LIBS da amostra 1385 (sem <i>gating</i>), com representação da intensidade em função do comprimento de onda	42

Figura 5.4 Espectro LIBS da amostra 1385 (com <i>gating</i>), com representação da intensidade em função do comprimento de onda.....	42
Figura 5.5 Identificação dos valores anómalos	46
Figura 8.1 Espectrograma LIBS da amostra ARG 1389.....	61
Figura 8.2 Espectrograma LIBS da amostra ARG 1507.....	61
Figura 8.3 Espectrograma LIBS da amostra ARG 1564.....	62
Figura 8.4 Espectrograma LIBS da amostra ARG 1722.....	62
Figura 8.5 Espectrograma LIBS da amostra ARG 1755.....	63
Figura 8.6 Espectrograma LIBS da amostra ARG 2511.....	63
Figura 8.7 Espectrograma LIBS da amostra ARG 3399.....	64
Figura 8.8 Espectrograma LIBS da amostra ARG 3888.....	64
Figura 8.9 Espectrograma LIBS da amostra CL1.....	65
Figura 8.10 Espectrograma LIBS da amostra CL2.....	65
Figura 8.11 Espectrograma LIBS da amostra CL3.....	66
Figura 8.12 Espectrograma LIBS da amostra CL4.....	66
Figura 8.13 Espectrograma LIBS da amostra Greenbushes.....	67
Figura 8.14 Espectrograma LIBS da amostra Nazareno.....	67
Figura 8.15 Espectrograma LIBS da amostra TRIFANA.....	68
Figura 8.16 Espectrograma LIBS da amostra TV1.....	68
Figura 8.17 Espectrograma LIBS da amostra TV2.....	69
Figura 8.18 Espectrograma LIBS da amostra TV3.....	69
Figura 8.19 Espectrograma LIBS da amostra TV4.....	70

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 Principais minerais litiníferos considerados no estudo, indicando fórmulas químicas, teores teóricos máximos de Li_2O , características macroscópicas e principais aplicações económicas.....	10
Tabela 3.1 Especificações técnicas do equipamento SciAps Z300	27
Tabela 3.2 Comparação entre técnicas analíticas aplicadas à determinação de lítio	29
Tabela 5.1 Código das amostras, teores de lítio e intensidades LIBS para dois comprimentos de onda referenciados para o LIBS	38
Tabela 5.2 Correlações de Pearson e R^2 obtidas no estudo 2 sem <i>gating</i> e sem <i>outliers</i>	43
Tabela 5.3 Correlações de Pearson e R^2 obtidas no estudo 2 sem <i>gating</i> e com <i>outliers</i>	43
Tabela 5.4 Correlações de Pearson e R^2 obtidas no estudo 2 com <i>gating</i> e sem <i>outliers</i>	44
Tabela 5.5 Correlações de Pearson e R^2 obtidas no estudo 2 com <i>gating</i> e com <i>outliers</i>	45

SIGLAS E SÍMBOLOS

AAS — Espectroscopia de Absorção Atômica

Al — Alumínio

ICP-MS — Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado

ICP-OES — Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado

Li — Lítio

LIBS — *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*

LTE — *Local Thermodynamic Equilibrium*

nm — Nanómetros

PCA — *Principal Component Analysis*

PLS — *Partial Least Squares Regression*

pXRF — *Portable X-Ray Fluorescence*

R² — Coeficiente de determinação

RA — Abundância relativa

Si — Silício

Sn — Estanho

UA — Unidades arbitrárias

µm — Micrómetros

µs — Microsegundos

XRF — Fluorescência de Raios X

INTRODUÇÃO

1.1 Enquadramento Geral

O lítio (Li; número atómico 3) é o metal mais leve da tabela periódica, apresentando textura macia e coloração branco-prateada. As suas propriedades físico-químicas particulares conferem-lhe elevado valor para a indústria moderna, com aplicações que abrangem desde a indústria farmacêutica — nomeadamente no tratamento do transtorno bipolar — até à indústria aeronáutica, através da produção de ligas leves de alumínio-lítio. A sua baixa densidade, associada a um dos potenciais de oxidação mais baixos entre os elementos químicos, traduz-se numa forte tendência para a oxidação, tornando o lítio particularmente eficiente em sistemas eletroquímicos de armazenamento de energia. Estas características fazem deste elemento um componente essencial das baterias recarregáveis, atualmente consideradas uma das tecnologias mais eficazes para o armazenamento de energia elétrica.

O lítio insere-se no grupo dos metais alcalinos, cuja produção industrial e aplicações tecnológicas têm vindo a assumir crescente relevância desde o final do século XX (Alkali metals production, 2001). Num contexto de transição energética orientado para a redução da dependência de combustíveis fósseis, as baterias de iões de lítio assumem um papel fundamental no armazenamento de energia proveniente de fontes renováveis intermitentes, como a solar e a eólica. Este enquadramento tem conduzido a um aumento significativo da procura de lítio a nível mundial, reforçando a sua relevância estratégica enquanto matéria-prima crítica (Camuamba et al., 2025).

De acordo com dados do U.S. Geological Survey, a procura global de lítio tem aumentado de forma sustentada, impulsionada sobretudo pela indústria das baterias recarregáveis (Jaskula, 2019). Todavia, a distribuição geográfica desigual dos recursos mundiais de lítio condiciona o

desenvolvimento da indústria de veículos elétricos e o acesso estratégico a este metal (Grosjean et al., 2012).

Até há poucos anos, a produção global de lítio era majoritariamente dominada pela exploração de salmouras em lagos salgados, sobretudo devido aos custos de produção relativamente reduzidos. Contudo, o aumento expressivo da procura, associado à subida significativa das cotações, reavivou o interesse pelas fontes minerais, em particular pelos depósitos de rochas duras, tradicionalmente explorados pela indústria cerâmica. Atualmente, os minerais ricos em lítio representam já cerca de metade da produção mundial deste elemento.

Embora sejam conhecidos cerca de 145 minerais contendo lítio, os principais utilizados como fontes primárias são a espodumena, a lepidolite, a zinnwaldite, a petalite, a amblygonite e a montebrasite. Entre estes, a espodumena ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$) destaca-se como o mineral de lítio mais explorado, devido ao seu elevado teor teórico em Li_2O (até cerca de 8,1%) e à relativa eficiência das técnicas de concentração associadas, como a flutuação por espumas (Dessemond et al., 2019).

As estimativas das reservas mundiais de lítio têm variado significativamente ao longo do tempo, refletindo a evolução do conhecimento geológico e a crescente pressão exercida pela procura industrial. A nível global, as projeções apontam para valores compreendidos entre 14 e 16,7 Mt de lítio contido em minerais. Quando consideradas também as salmouras, estes valores aumentam para cerca de 43,6 a 62 Mt. Em depósitos de espodumena, os teores naturais rondam tipicamente cerca de 1% de Li_2O em peso, embora ocorram exceções relevantes, como no depósito de Greenbushes (Austrália), onde se registam valores médios próximos de 1,9% de Li_2O (Ober, 2018).

A determinação dos teores de lítio em amostras de rocha apresenta, contudo, desafios analíticos superiores aos associados à quantificação de elementos mais pesados. O lítio não é detetado por fluorescência de raios X (XRF), devido à baixa energia característica da sua radiação fluorescente, que é fortemente absorvida pelo ar e pelos detetores convencionais. Apesar desta limitação, a XRF é amplamente utilizada na indústria mineira como técnica expedita para a análise de elementos maiores e menores.

Neste contexto, o presente trabalho avalia o potencial da tecnologia portátil *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy* (LIBS) para a quantificação de teores de lítio em amostras geológicas (Capela, 2020; Fabre et al., 2021, 2022; Hussain et al., 2020; Capela et al., 2023). Esta técnica baseia-se na ablação de uma pequena fração da amostra através de um laser de elevada

energia, originando a formação de um microplasma temporário, cuja radiação emitida é analisada com o objetivo de identificar e quantificar os elementos presentes (Russo et al., 1999).

Os equipamentos LIBS portáteis de última geração permitem já estimar a abundância relativa de diversos elementos químicos. No entanto, a literatura especializada destaca a necessidade de calibração específica para cada mineral ou matriz analisada, estabelecendo relações empíricas entre a intensidade dos picos espectrais e os teores reais determinados em amostras-padrão (Cardoso, 2021).

A NOVA-FCT dispõe de um equipamento LIBS portátil, modelo Z300 da SciAps, utilizado no âmbito deste estudo. Estes sistemas apresentam vantagens relevantes, nomeadamente a portabilidade, o custo relativamente reduzido face a técnicas laboratoriais convencionais e a facilidade de operação em contexto de campo. Embora existam equipamentos equivalentes de outros fabricantes (como Bruker, Thermo Fisher Scientific ou Rigaku), as diferenças espectrais são, em geral, comparáveis, atendendo à semelhança dos intervalos de deteção e das resoluções espectrais utilizadas.

1.2 Motivação e Objetivos

Este trabalho enquadra-se no setor da prospeção mineira de minerais de lítio, procurando contribuir para um domínio em forte crescimento a nível nacional e internacional. O objetivo principal consiste em aprofundar a compreensão da utilização de equipamentos baseados na tecnologia *Laser Induced Breakdown Spectroscopy* (LIBS) na identificação e quantificação preliminar de lítio, reforçando simultaneamente a visibilidade das ocorrências nacionais com potencial interesse económico.

A técnica LIBS baseia-se na emissão de radiação característica por átomos excitados num plasma induzido por laser (Yueh et al., 2006) e constitui uma ferramenta expedita para a deteção de lítio; contudo, ao contrário do que sucede na análise de ligas metálicas, a sua aplicação a amostras geológicas não permite, de forma direta, a determinação rigorosa de teores percentuais. Tal deve-se ao facto de as intensidades espectrais obtidas dependerem fortemente da composição química global da amostra, isto é, do efeito de matriz, e não exclusivamente do teor de lítio presente.

No caso específico do lítio, a técnica LIBS apresenta, ainda assim, um desempenho particularmente favorável (Harmon et al., 2009; Harmon & Senesi, 2021). As suas linhas de emissão surgem bem espaçadas no espectro e com intensidades relativamente elevadas, o que facilita a sua identificação e a construção de relações quantitativas com os teores reais. No entanto, como em qualquer aplicação de LIBS, a precisão analítica depende significativamente das condições operatórias, nomeadamente da energia do laser, da atmosfera de leitura (ar ou argon) e da distância entre o feixe laser e a superfície da amostra. A otimização destes parâmetros permite melhorar de forma significativa a sensibilidade do método e obter resultados altamente reprodutíveis. Assim, embora a calibração seja essencial para assegurar uma quantificação fiável, o lítio revela-se um elemento particularmente adequado para análise com equipamentos LIBS portáteis.

Apesar das vantagens associadas ao LIBS, análises que exijam maior rigor quantitativo podem requerer o recurso a técnicas laboratoriais complementares, como a espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS) ou a espectroscopia de absorção atômica (AAS). Estas metodologias apresentam elevada sensibilidade analítica, embora impliquem custos superiores, maior complexidade operacional e tempos de análise mais prolongados.

Neste enquadramento, o presente trabalho centra-se na otimização da utilização da técnica LIBS através do estudo de amostras minerais com teores de lítio previamente determinados por métodos de referência. Pretende-se estabelecer correlações robustas entre os teores reais de lítio e as intensidades espectrais observadas, com o objetivo de aumentar a fiabilidade da metodologia e demonstrar a sua aplicabilidade no âmbito da prospeção mineira (Rossi & Deutsch, 2014).

1.3 Organização do Trabalho

A presente dissertação encontra-se organizada em seis capítulos (mais um de referências bibliográficas), nos quais se apresentam, de forma sequencial, o enquadramento teórico, a revisão bibliográfica, a metodologia experimental, os resultados obtidos e as conclusões do estudo.

- **Capítulo 1 – Introdução.** Apresenta o enquadramento geral do trabalho, a motivação do estudo e os respetivos objetivos.
- **Capítulo 2 – Ocorrências Minerais de Lítio.** Descreve a génese dos principais depósitos de lítio e os minerais mais relevantes, com particular enfoque nas ocorrências nacionais,

bem como na caracterização das amostras analisadas (lepidolite, espodumena, petalite e montebrasite).

- **Capítulo 3 – A Espectroscopia de Emissão por Plasma Induzido por Laser (LIBS).** Apresenta os princípios fundamentais da técnica LIBS, as suas vantagens e limitações, a descrição do equipamento portátil SciAps Z300 utilizado no estudo e a comparação com técnicas analíticas alternativas, nomeadamente ICP-MS e AAS.
- **Capítulo 4 – Materiais e Métodos.** Descreve os procedimentos experimentais adotados, incluindo a preparação das pastilhas, as condições de leitura por LIBS e o tratamento preliminar dos dados obtidos.
- **Capítulo 5 – Caso de Estudo: Resultados e Discussão.** Apresenta a interpretação dos espectros adquiridos, a análise das correlações entre intensidades espectrais e teores de lítio, a discussão de eventuais anomalias, bem como as conclusões finais e as perspetivas de desenvolvimento futuro.
- **Capítulo 6 – Conclusões.** Apresenta a síntese dos principais resultados e conclusões do estudo, bem como as limitações identificadas e as perspetivas de desenvolvimento em trabalhos futuros.

OCORRÊNCIAS MINERAIS DE LÍTIO

2.1 Gênese de Minerais de Lítio

O lítio ocorre predominantemente em pegmatitos, rochas que se formam a partir da cristalização de fluidos pós-magmáticos ou através da ação metasomática de soluções residuais enriquecidas em voláteis. A distribuição deste elemento nas rochas ígneas é condicionada, em grande medida, pela relação $(\text{MgO} + \text{FeO}) / \text{Li}_2\text{O}$. Nos estágios iniciais da cristalização magmática, esta relação apresenta valores elevados, uma vez que o magnésio (Mg) e o ferro (Fe), constituintes principais dos minerais ferromagnesianos, são incorporados preferencialmente nas primeiras fases minerais. O lítio (Li), por não se integrar facilmente nessas estruturas cristalinas, permanece enriquecido no magma residual. Este processo conduz, progressivamente, à concentração de lítio nos estádios finais da evolução magmática, favorecendo a sua acumulação em pegmatitos enriquecidos.

Os pegmatitos exibem uma notável diversidade em termos de composição e complexidade mineralógica. Alguns apresentam uma mineralogia relativamente simples, sendo constituídos essencialmente por quartzo, feldspato e micas. Outros, porém, desenvolvem uma estrutura interna altamente diferenciada, frequentemente organizada em zonas concêntricas a partir da rocha encaixante. Estes pegmatitos complexos distinguem-se pela presença de elementos pouco comuns, entre os quais se incluem, para além do lítio, o berílio, o urânio, o estanho e o tungstênio.

Para além dos depósitos associados a pegmatitos, o lítio ocorre também em quantidades economicamente significativas em depósitos de salmouras de origem vulcânica. Estes depósitos desenvolvem-se sobretudo em regiões áridas, associadas a lagos salgados e planícies salinas, onde condições climáticas favoráveis promovem a concentração de lítio por

evaporação solar de soluções salinas. A América do Sul, em particular o denominado Triângulo do Lítio — que abrange áreas do Chile, da Bolívia e da Argentina — destaca-se como a principal região mundial deste tipo de depósitos, contribuindo atualmente com uma parte substancial da produção global deste metal alcalino.

2.2 Ocorrências em Portugal

Em Portugal, os principais depósitos de lítio encontram-se associados a corpos aplito-pegmatíticos, particularmente abundantes nas regiões do Minho, da Beira Alta e de Trás-os-Montes (Velho et al., 1998). Estas ocorrências estão intimamente relacionadas com processos magmáticos tardios e com a atividade hidrotermal associada à orogenia Varisca.

Na Serra de Arga, no distrito de Viana do Castelo, desenvolve-se um notável campo aplito-pegmatítico associado ao plutão granítico homónimo. Este sistema inclui filões sintectónicos da terceira fase de deformação Varisca, bem como *sills* peraluminosos potássicos com teores significativos de lítio (até 4 690 ppm), nos quais ocorrem petalite, espodumena e amblygonite. Destacam-se ainda os filões pegmatíticos lítico-potássicos exograníticos distais, cujos teores atingem valores excecionais, até cerca de 12 400 ppm de Li, associados a lepidolite, elbaite e amblygonite.

Na região de Trás-os-Montes, nomeadamente no concelho de Boticas, ocorrem extensos filões aplito-pegmatíticos intrusivos em formações metassedimentares. Estes corpos mineralizados, contendo espodumena, amblygonite, petalite e lepidolite, apresentam elevado potencial económico, como ilustram os recursos estimados para o filão de Alijó, da ordem de 402 800 toneladas com um teor médio de 1,40% de Li_2O , e para o filão de Adagoi, com cerca de 108 000 toneladas e um teor médio de 1,05% de Li_2O .

Na área de Escalhão-Barca de Alva, no concelho de Figueira de Castelo Rodrigo, os filões aplito-pegmatíticos intrusivos no Complexo Xisto-Grauváquico distinguem-se pela abundância de amblygonite, lepidolite e espodumena. Estas mineralizações estão associadas a granitos tardios da Fase 3 Varisca, como os de Escalhão e Salcelhe. Na antiga mina de Riba Alva destaca-se um corpo mineralizado essencialmente lepidolítico, com cerca de 2,6 m de possança e teores compreendidos entre 0,42% e 0,52% de Li_2O .

A região de Massueime, no concelho de Pinhel, apresenta filões aplito-pegmatíticos que intruem, tanto o maciço granítico de Pinhel como o Complexo Xisto-Grauváquico ante-Ordovícico. Estes corpos, contendo amblygonite, lepidolite e cassiterite, foram explorados historicamente para estanho, refletindo a polimetalação típica destes sistemas.

Em Mêsquiela, Mangualde, ocorrem bolsadas pegmatíticas intragraníticas portadoras de lítiofilite, exploradas no passado para quartzo, feldspato e berilo. Na região de Gouveia, encontram-se soleiras aplito-pegmatíticas intragraníticas com amblygonite e lepidolite, algumas com afloramentos superiores a 100 metros, tradicionalmente exploradas para a indústria cerâmica.

A zona de maior expressão económica situa-se em Gonçalo-Seixo Amarelo (distrito da Guarda), onde ocorre um extenso campo filoniano constituído por soleiras aplito-pegmatíticas sub-horizontais intrusivas no granito da Guarda. Estas estruturas, geralmente com possanças inferiores a 3,5 metros, mas podendo prolongar-se por mais de 1 000 metros, contêm lepidolite, amblygonite, petalite e outros minerais litiníferos, sendo atualmente exploradas para produção de feldspatos destinados às indústrias cerâmica e vidreira.

Do ponto de vista genético, estas mineralizações resultam de múltiplos episódios de deposição, desde fases iniciais dominadas por minerais típicos de orlas aplíticas, passando por estádios intermédios com paragénese sódicas e sódico-líticas, até fases tardias essencialmente litiníferas. Esta evolução magmática e hidrotermal complexa explica a associação frequente de minerais de lítio com cassiterite, columbotantalite e outros minerais estratégicos (Moura & Lopes, 2011).

2.3 Caracterização das Amostras Minerais Utilizadas

A caracterização mineralógica constitui uma etapa fundamental para a compreensão da aplicabilidade da tecnologia LIBS no contexto da exploração mineira (Erickson & Padgett, 2011). No presente trabalho foram utilizadas 25 amostras de minerais litiníferos, maioritariamente provenientes de depósitos portugueses, às quais se juntam exemplares oriundos de Angola, do Brasil e da Austrália. Parte destas amostras foi cedida pela Universidade do Minho no âmbito do projeto NGS – New Generation Storage (BP3 – GT1 – Caracterização de Minérios), enquanto as restantes haviam sido previamente utilizadas na NOVA-FCT em trabalhos desenvolvidos em colaboração com empresas mineiras.

As 15 amostras fornecidas pela Universidade do Minho correspondem a minerais de espodumena, lepidolite e petalite, provenientes de diversas localidades portuguesas — nomeadamente Serra d'Água, Vila Nova de Cerveira, Guarda, Alijó, Caminha e Ponte de Lima — bem como de depósitos estrangeiros situados em Angola, no Brasil e em Greenbushes (Austrália). As 10 amostras previamente existentes na NOVA-FCT são constituídas por montebrasite e têm origem na Serra da Argemela (Ribeiro et al., 2021).

A seleção deste conjunto de amostras não se relaciona exclusivamente com o seu potencial económico, mas visa igualmente testar os limites e a fiabilidade da técnica LIBS na deteção de elementos leves, como o lítio, em matrizes minerais distintas. A diversidade mineralógica e a variabilidade composicional representadas permitem avaliar de forma robusta tanto a versatilidade da metodologia como as restrições analíticas inerentes à aplicação do LIBS na quantificação de lítio em contextos geológicos heterogéneos.

Na Tabela 2.1 apresentam-se os principais minerais litiníferos utilizados no estudo, com indicação da respetiva fórmula química, teor teórico de Li_2O , aparência típica e principais aplicações económicas.

Tabela 2.1 Principais minerais litiníferos considerados no estudo, indicando fórmulas químicas, teores teóricos máximos de Li_2O , características macroscópicas e principais aplicações económicas.

Mineral	Fórmula Química	Teor de Lítio (Li_2O)	Aparência Típica	Usos Principais
Lepidolite	$\text{K}(\text{Li},\text{Al})_3(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{F},\text{OH})_2$	Moderado (5%)	Rosa a lilás	Fonte secundária de lítio, rubídio, cézio, potássio
Espodumena	$\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$	Alto (8%)	Incolor, verde ou rosa	Principal fonte de lítio para baterias
Petalite	$\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$	Moderado (4%)	Incolor, branco, cinza	Fonte de lítio, cerâmicas térmicas, joalharia
Montebrasite	$\text{LiAl}(\text{PO}_4)(\text{OH})$	Moderado (4%)	Incolor, branco, cinza, rosa-claro	Fonte de lítio

2.3.1 Lepidolite ($\text{K}(\text{Li},\text{Al})_3(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{F},\text{OH})_2$)

A lepidolite (Figura 2.1) é uma mica litínifera pertencente ao grupo das micas trioctaédricas, caracterizada pela sua coloração típica violeta a lilás, podendo igualmente apresentar tonalidades rosadas, acinzentadas ou, mais raramente, incolores, em função da sua composição química e das substituições iónicas na estrutura cristalina. A sua fórmula química, $\text{K}(\text{Li},\text{Al})_3(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{F},\text{OH})_2$, reflete a presença significativa de lítio, alumínio, potássio e flúor, elementos que conferem a este mineral interesse tanto do ponto de vista científico como económico.



Figura 2.1 Imagem de lepidolite (fonte: mindat.org)

Cristaliza no sistema monoclinico e apresenta hábito lamelar a escamoso, brilho vítreo a nacarado e dureza compreendida entre 2,5 e 3 na escala de Mohs, características que a tornam um mineral relativamente macio. A clivagem é perfeita segundo o plano basal, permitindo a separação em lâminas finas e flexíveis, propriedade típica das micas. A densidade varia, em geral, entre 2,8 e 3,0.

A lepidolite ocorre em pegmatitos graníticos enriquecidos em elementos incompatíveis, encontrando-se frequentemente associada a quartzo, feldspatos, espodumena, montebrasite e outros fosfatos litíniferos. A sua formação está relacionada com condições de cristalização tardia em ambientes magmáticos ricos em voláteis, constituindo um dos principais indicadores mineralógicos de pegmatitos litíniferos evoluídos.

Embora apresente um teor de lítio relativamente elevado, a sua importância económica como minério de lítio é, em geral, secundária quando comparada com minerais como a espodumena ou a montebrasite. Tal facto deve-se sobretudo à menor concentração em depósitos de grande escala e às dificuldades técnicas associadas ao seu processamento industrial. Ainda assim, a presença de lepidolite constitui um indicador robusto do potencial litínífero de um pegmatito.

Do ponto de vista analítico, a lepidolite apresenta uma resposta característica em LIBS, marcada pela combinação de picos espectrais de lítio, alumínio e potássio. Esta assinatura espectral facilita a sua identificação expedita em contexto de campo e contribui para a diferenciação de matrizes mineralógicas ricas em lítio (King, s.d.).

2.3.2 Espodumena $\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$

A espodumena (Figura 2.2) é um piroxénio litínífero de fórmula química $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ e constitui um dos minerais mais relevantes para a exploração económica de lítio a nível mundial. Cristaliza no sistema monoclinico e apresenta habitualmente hábito prismático alongado, formando cristais de grandes dimensões que, em pegmatitos bem desenvolvidos, podem atingir vários metros de comprimento.



Figura 2.2 Espodumena (fonte: mindat.org)

A sua coloração é variável, podendo ser incolor, esverdeada, rosada, lilás ou amarelada, em função da presença de impurezas e de centros de cor na estrutura cristalina. As variedades gemológicas mais conhecidas incluem a kunzite, de tonalidade rosa a lilás, e a hiddenite, de coloração verde. A espodumena apresenta dureza entre 6,5 e 7 na escala de Mohs, densidade compreendida entre 3,1 e 3,2 g/cm³, clivagem perfeita e brilho vítreo.

Do ponto de vista geológico, a espodumena ocorre em pegmatitos graníticos litiníferos, geralmente associada a quartzo, feldspatos, micas e outros minerais de lítio, como a lepidolite e a montebrasite. A sua génese está ligada aos estádios finais da cristalização magmática, em ambientes enriquecidos em lítio e voláteis, nomeadamente flúor.

Em termos económicos, a espodumena constitui atualmente o principal minério de lítio explorado à escala industrial, com grandes depósitos localizados na Austrália, Brasil, Canadá e China. A sua importância económica resulta do elevado teor de lítio incorporado na estrutura cristalina e da existência de corpos pegmatíticos de grande volume e fácil concentração mineral.

Em termos analíticos, a espodumena apresenta linhas de emissão LIBS características do lítio e do alumínio, permitindo a sua identificação rápida em contexto de campo. A quantificação precisa dos teores pode, contudo, ser condicionada por efeitos de matriz, uma vez que a presença dominante de alumínio e sílica pode originar interferências e sobreposições espectrais. Apesar destas limitações, a espodumena constitui um mineral de referência para calibração e validação de metodologias analíticas aplicadas à quantificação de lítio por LIBS (King, s.d.).

2.3.3 Petalite (LiAlSi₄O₁₀)

A petalite (Figura 2.3) é um tectossilicato de lítio e alumínio, com fórmula química LiAlSi₄O₁₀. Cristaliza no sistema monoclinico e apresenta, em geral, hábito granular, maciço ou tabular, formando cristais de médio a grande porte. A coloração mais comum varia entre incolor e branca, podendo ocorrer também variedades acinzentadas ou rosadas. Possui dureza compreendida entre 6 e 6,5 na escala de Mohs, densidade aproximada de 2,4 g/cm³, clivagem boa e brilho que varia de vítreo a nacarado.



Figura 2.3 Petalite (mindat.org)

A petalite é típica de pegmatitos graníticos litiníferos evoluídos, onde ocorre frequentemente associada a espodumena, lepidolite, montebrasite, quartzo e feldspatos. Forma-se em condições magmáticas tardias, em ambientes enriquecidos em voláteis, sendo considerada um indicador geológico relevante da presença de mineralizações de lítio em pegmatitos de elevado grau de fracionamento.

Do ponto de vista económico, a petalite foi historicamente um dos primeiros minerais utilizados na extração de lítio. Embora atualmente apresente menor relevância face à espodumena e, em alguns contextos, à lepidolite, continua a ser explorada em diversos depósitos, nomeadamente no Zimbabué e no Canadá. Para além do seu teor moderado de lítio, a petalite é valorizada pela indústria cerâmica devido à sua baixa expansão térmica e elevada estabilidade química, características particularmente importantes na produção de cerâmicas técnicas e vidros especiais.

Em termos analíticos, a petalite apresenta assinaturas espectrais características em LIBS, dominadas pelas linhas de emissão do lítio e do alumínio em comprimentos de onda específicos. Contudo, a sua matriz rica em sílica pode originar interferências e efeitos de sobreposição espectral, dificultando a quantificação direta do lítio sem o recurso a calibrações rigorosas e a curvas de referência desenvolvidas especificamente para este tipo de matriz (Mindat, s.d.).

2.3.4 Montebrasite ($\text{LiAl}(\text{PO}_4)(\text{OH})$)

A montebrasite (Figura 2.4) é o principal mineral portador de lítio no depósito da Serra da Argemela. Trata-se de um fosfato alumínico hidratado, com fórmula química ideal $\text{LiAl}(\text{PO}_4)(\text{OH})$, pertencente ao grupo amblygonite–montebrasite. A montebrasite e a amblygonite constituem uma série de soluções sólidas, refletindo a sua estreita relação química e estrutural. Este mineral cristaliza no sistema triclinico e ocorre frequentemente sob a forma de cristais prismáticos ou tabulares, por vezes em agregados maciços. A coloração varia entre branca, esverdeada, amarelada ou acinzentada, podendo igualmente apresentar tonalidades rosadas na presença de impurezas.



Figura 2.4 Montebrasite (mindat.org)

Do ponto de vista físico, a montebrasite apresenta dureza compreendida entre 5 e 6 na escala de Mohs, densidade entre 3,0 e 3,1 g/cm^3 e brilho que varia de vítreo a nacarado. A clivagem é geralmente perfeita a boa, característica que facilita a sua identificação em amostras macroscópicas e petrográficas. Do ponto de vista geológico, a montebrasite é típica de pegmatitos graníticos litiníferos, onde se forma nos estádios tardios da cristalização magmática, em ambientes enriquecidos em voláteis. Encontra-se frequentemente associada a quartzo, feldspatos e micas, podendo ocorrer pontualmente em associação com cassiterite, refletindo um contexto geológico complexo e rico em elementos incompatíveis.

Na área da Argemela, a montebrasite constitui o principal mineral portador de lítio, assumindo particular relevância económica devido à elevada concentração deste elemento na sua estrutura cristalina. Esta característica justifica a sua seleção como mineral de referência para as calibrações desenvolvidas no presente estudo.

Do ponto de vista analítico, a montebrasite apresenta assinaturas espectrais bem definidas em LIBS, destacando-se as linhas de emissão do lítio, nomeadamente em torno de 670,78 nm (NIST, 2023). Contudo, esta transição pode sofrer efeitos de saturação por autoabsorção em amostras com elevados teores de lítio, limitando a sua aplicabilidade quantitativa. Em alternativa, as linhas situadas em aproximadamente 460,28 nm e 610,36 nm revelam-se mais estáveis e adequadas para a quantificação, sendo frequentemente recomendadas por permitirem minimizar efeitos de matriz e distorções espectrais. Assim, a montebrasite não só constitui o principal hospedeiro natural de lítio na Argemela, como também representa um alvo privilegiado para a avaliação do desempenho da técnica LIBS, permitindo validar a sua aplicabilidade à deteção e quantificação de um elemento leve e de difícil medição.

A ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO POR PLASMA INDUZIDO POR LASER (LIBS)

A espectroscopia de rutura induzida por laser, mais conhecida pela sigla LIBS (*Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*), tem registado um crescimento significativo da sua aplicação tanto no meio industrial como na comunidade científica. Esta expansão é particularmente evidente no desenvolvimento de equipamentos portáteis, impulsionada pela capacidade da técnica de realizar análises elementares em tempo real, com preparação mínima das amostras e em contextos muito diversos, incluindo laboratório, campo ou diretamente em condições operacionais.

O interesse crescente pela técnica LIBS ao longo dos últimos 25 anos — apesar de o seu desenvolvimento inicial remontar à década de 1960 — resulta da simplicidade do seu princípio físico, assente na geração de um microplasma induzido por um pulso laser, e das vantagens substanciais que apresenta face a métodos analíticos convencionais. Entre estas destacam-se a rapidez de análise, a possibilidade de deteção multielementar simultânea, a portabilidade dos equipamentos, a aptidão para a análise de materiais heterogéneos ou minimamente preparados e o elevado potencial de automação e integração em sistemas remotos ou robóticos (Harmon & Senesi, 2021).

3.1 Princípios Fundamentais da Técnica

3.1.1 Modo de Funcionamento

O desenvolvimento recente da técnica LIBS, impulsionado por melhorias instrumentais, no processamento de sinal e estratégias de calibração, tem ampliado significativamente o seu campo de aplicações industriais e ambientais (Noll et al., 2018; Harilal & Kautz, 2024).

A tecnologia LIBS baseia-se no princípio da espectroscopia de emissão atômica, que consiste na análise do espectro de radiação emitido por um plasma gerado na superfície da amostra pela ação de um pulso laser de elevada energia (Capitelli et al., 2004; Qiao et al., 2015). O processo analítico desenvolve-se em duas fases principais e sequenciais, correspondentes à formação do plasma e à emissão das linhas espectrais características dos elementos presentes, conforme ilustrado nas Figuras 3.1 e 3.2.

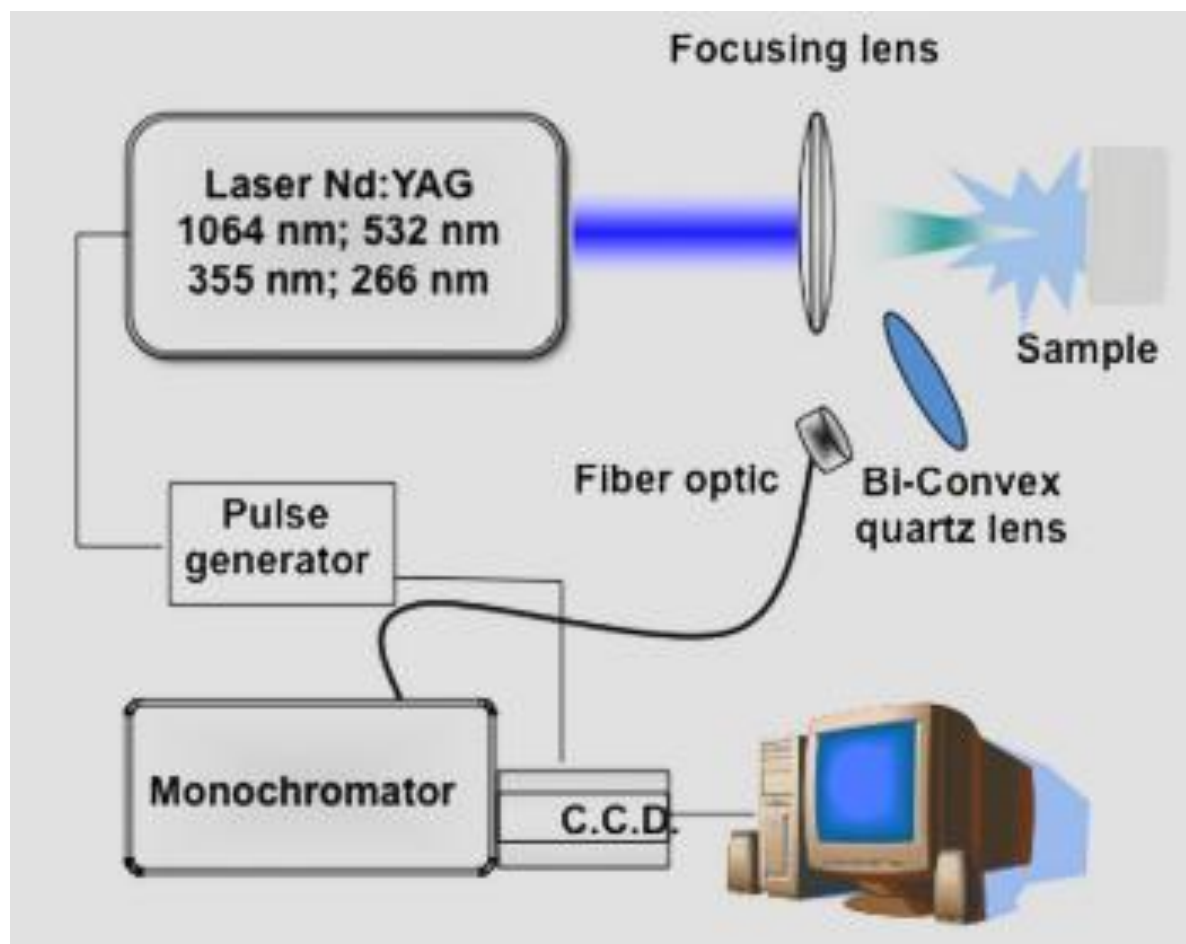


Figura 3.1 Funcionamento simplificado do LIBS (Fonte: Senesi, 2014)

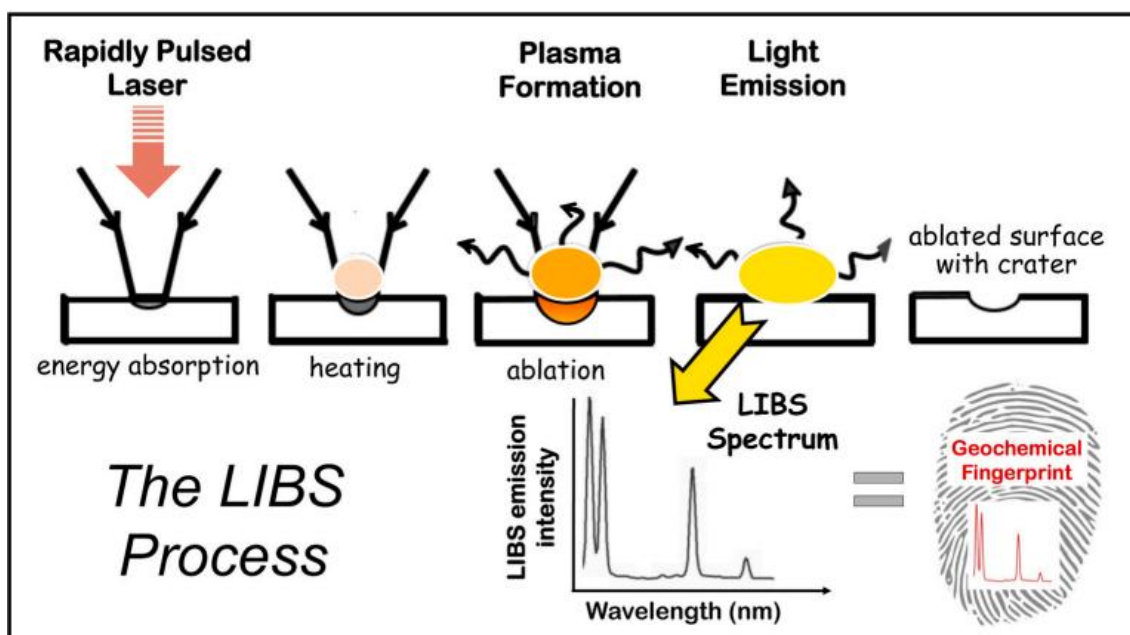


Figura 3.2 Formação de plasma através da tecnologia de LIBS (Harmon & Senesi, 2021).

1) Fase de ablação e formação do plasma

Na primeira fase (Figura 3.3), um pulso de laser de elevada potência — tipicamente na ordem dos nanossegundos — é direcionado para a superfície da amostra, seja ela sólida, líquida ou gasosa (Buckley, 2014).

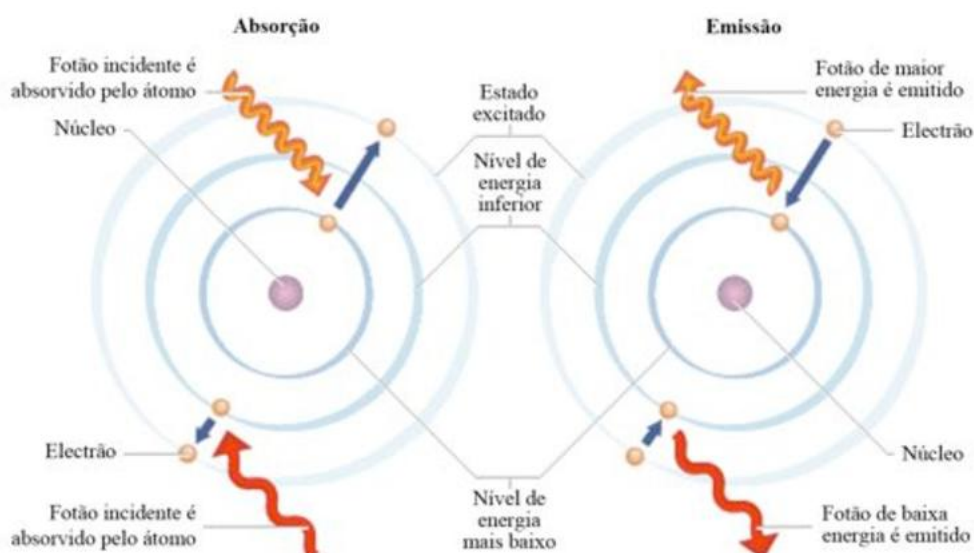


Figura 3.3 Ionização de um átomo (Cardeira, 2014).

A energia absorvida provoca um aquecimento extremamente rápido e localizado da superfície da amostra, conduzindo à dissociação, excitação e ionização dos átomos constituintes do material. Quando a temperatura de ebulição é atingida, forma-se uma microcratera na superfície, e o material vaporizado dá origem a uma nuvem de átomos, iões e eletrões. A energia remanescente do pulso laser continua a interagir com este material vaporizado, intensificando a ionização e originando a formação de um plasma denso e altamente energético, que se expande rapidamente ao longo de um intervalo de tempo muito curto.

2) Fase de arrefecimento do plasma e emissão de fotões

Na segunda fase, o plasma expande-se e perde energia, levando à diminuição da sua temperatura e densidade. O arrefecimento induz a transição dos átomos e iões para estados de energia mais baixos — processo designado por desexcitação. Durante estas transições são emitidos fotões com comprimentos de onda característicos, que funcionam como verdadeiras “impressões digitais” da composição elementar da amostra. Estas emissões são captadas por um espetrómetro no intervalo UV–VIS–NIR, originando um conjunto de linhas espectrais que serão posteriormente analisadas.

A dinâmica do processo LIBS constitui uma cadeia sequencial de causa-efeito: a energia do laser inicia a ablação e ionização; o plasma formado evolui e arrefece; e a radiação emitida durante esta evolução é registada e interpretada para identificar e quantificar os elementos presentes. A compreensão detalhada desta sequência é essencial para otimizar os parâmetros de medição — como energia do pulso, tempo de *gate* (atraso na leitura do espetro), atmosfera de análise e distância laser-amostra — pois cada etapa influencia diretamente o comportamento da seguinte e, consequentemente, a qualidade analítica dos resultados obtidos.

Entre as duas fases principais do processo LIBS ocorre o fenómeno de *breakdown* do plasma, que corresponde ao momento em que a nuvem de material vaporizado atinge um estado suficientemente ionizado para inverter o regime inicial de expansão e originar um fundo contínuo no espetro, conhecido como fundo contínuo (*baseline*). A presença deste fundo contínuo resulta essencialmente de dois processos físicos.

O primeiro é a radiação de recombinação (*free-bound*), produzida quando eletrões livres perdem energia e se recombinaem com iões, emitindo fotões de um espectro relativamente contínuo. O segundo mecanismo é a radiação de Bremsstrahlung (*free-free*), gerada quando

elétrões desaceleram ao interagir com o campo eletromagnético de íões no plasma, produzindo igualmente um contínuo espectral.

A formação deste fundo contínuo constitui um desafio inerente à técnica, pois pode dificultar a identificação e a resolução das linhas de emissão dos elementos presentes, sobretudo quando estes ocorrem em concentrações muito baixas. Para garantir análises quantitativas precisas, torna-se indispensável aplicar algoritmos de processamento de sinal capazes de modelar e subtrair a *baseline*, permitindo isolar os picos de emissão característicos.

Este aspeto evidencia o papel crítico do tratamento de dados na metodologia LIBS e demonstra que a qualidade da análise depende não apenas da aquisição do espectro, mas também da eficiência das estratégias de correção e de filtragem implementadas.

3.1.2 Calibração

A calibração constitui um conceito fundamental na análise quantitativa por LIBS (Cavalcanti et al., 2013; Akhmetzhanov et al., 2023; SciAps, 2019a). Consiste na definição de uma função matemática — linear ou não linear — que estabelece a relação entre a intensidade da radiação emitida por um elemento e a sua concentração real na amostra. A qualidade desta relação é habitualmente avaliada através do coeficiente de determinação (R^2), cujo valor ideal se aproxima da unidade. Em aplicações analíticas, valores de R^2 superiores a 0,9 são geralmente considerados indicativos de modelos de calibração robustos e estatisticamente credíveis. A calibração pode ser fornecida pelo fabricante do equipamento ou desenvolvida pelo próprio utilizador, sendo esta última opção uma das principais vantagens e fontes de flexibilidade da técnica LIBS.

Uma das limitações mais relevantes da tecnologia LIBS é o denominado **efeito de matriz**. As propriedades físicas e químicas do material analisado podem influenciar a temperatura, a densidade e a composição do plasma gerado, fazendo com que amostras com concentrações idênticas de um determinado elemento originem intensidades de emissão distintas. Este fenómeno compromete a repetibilidade e a precisão das medições quantitativas.

A personalização da calibração constitui a abordagem mais eficaz para mitigar o efeito de matriz. Ao desenvolver curvas de calibração baseadas em amostras de referência cuja matriz seja semelhante à das amostras desconhecidas, o utilizador constrói uma função de correção especificamente ajustada ao material em estudo, compensando variações sistemáticas

introduzidas pela matriz. Esta capacidade de adaptação torna o LIBS aplicável a uma ampla diversidade de materiais e contribui para reduzir significativamente uma das suas principais limitações, aumentando de forma substancial a fiabilidade analítica da técnica (Costa et al., 2021).

3.1.3 Time Delay

O *time delay*, ou tempo de atraso (*gating*), corresponde ao intervalo entre o disparo do pulso laser e o início da aquisição do espectro. Este parâmetro é particularmente importante na técnica LIBS, uma vez que influencia diretamente a intensidade das linhas de emissão, o nível de ruído do espectro e o cumprimento do equilíbrio termodinâmico local (LTE) no plasma gerado.

O estado físico-químico do plasma varia significativamente em função do tempo de atraso selecionado. Para *time delays* muito curtos (inferiores a 1 μs), a temperatura e a densidade eletrónica do plasma são extremamente elevadas, originando um regime dominado por espécies ionizadas e por intensa emissão de radiação contínua (*Bremsstrahlung*). Nestas condições, o fundo espectral é elevado e tende a mascarar as linhas de emissão atómica, dificultando a análise quantitativa.

O conceito de LTE é amplamente discutido na literatura como condição desejável para a quantificação por LIBS (Rai & Thakur, 2020). À medida que o plasma se expande e arrefece, ocorre a recombinação de eletrões livres com iões, e os eletrões em estados excitados transitam para níveis de energia inferiores, emitindo radiação característica. O equilíbrio termodinâmico local (LTE) é geralmente atingido para tempos de atraso da ordem de 1 a 3 μs , intervalo no qual a temperatura do plasma é suficientemente estável para que átomos, iões e eletrões possam ser descritos por uma temperatura comum. Este regime é particularmente favorável à quantificação, pois reduz significativamente a contribuição do fundo contínuo e maximiza a definição das linhas de emissão.

Quando o *time delay* é excessivamente longo (superior a aproximadamente 3–5 μs , dependendo da matriz analisada), a densidade eletrónica diminui drasticamente, o plasma perde eficiência emissiva e o regime de LTE deixa de ser válido. Como consequência, as linhas de emissão tornam-se fracas ou inconsistentes, degradando a qualidade analítica do espectro.

A otimização do *time delay* (*gating time*) constitui, assim, um dos parâmetros operatórios mais relevantes na técnica LIBS. Uma definição adequada deste parâmetro permite isolar e maximizar o sinal analítico útil, minimizando a contribuição do fundo contínuo, reforçando a intensidade das linhas características e melhorando substancialmente a precisão das curvas de calibração. Pelo contrário, um *time delay* inadequado origina sinais fracos, instáveis ou fortemente dependentes da matriz, comprometendo a exatidão e a repetibilidade da quantificação. Nos softwares de aquisição LIBS, este parâmetro é geralmente configurável através de intervalos pré-definidos, que devem ser ajustados em função do material analisado e dos objetivos analíticos (Borduchi et al. 2022).

3.1.4 Abundância Relativa (RA)

A abundância relativa (*relative abundance* – RA) é um conceito fundamental na análise qualitativa por LIBS e constitui um dos principais resultados disponibilizados pelos equipamentos modernos, juntamente com o espectro adquirido e a lista de elementos detetados. A RA expressa a intensidade relativa dos picos de emissão observados no espectro e, em conjunto com a probabilidade de deteção atribuída pelo sistema, auxilia a identificação qualitativa dos elementos presentes na amostra.

A análise qualitativa, baseada na presença de picos em comprimentos de onda característicos e nos valores de RA, representa a primeira e mais rápida etapa do processo analítico. Antes de se avançar para uma calibração quantitativa mais complexa — fortemente dependente da matriz do material analisado — o utilizador pode determinar de forma expedita quais os elementos presentes e a respetiva abundância relativa.

Esta funcionalidade torna a tecnologia LIBS particularmente eficaz como ferramenta de triagem em diversos contextos operacionais, nomeadamente (Mcmillan et al., 2014; Rammelkamp et al., 2021):

- identificação preliminar de minérios de interesse no setor mineiro;
- classificação rápida de materiais em processos de triagem de sucata;
- reconhecimento imediato de contaminações ou de elementos críticos em contexto de campo.

A abundância relativa funciona, assim, como uma pré-etapa analítica, permitindo ao utilizador tomar decisões rápidas e informadas antes de investir tempo e recursos na implementação de

calibrações quantitativas específicas. Em síntese, a utilização da RA contribui para a otimização do fluxo de trabalho em LIBS e reforça o papel desta técnica como método expedito, versátil e eficaz na análise elemental (Harmon & Senesi, 2021; SciAps, 2019b).

3.2 Vantagens e Desafios na Análise de Lítio

O LIBS apresenta vantagens evidentes na exploração de lítio, nomeadamente a portabilidade, o baixo custo operacional, a rapidez na aquisição de dados e a possibilidade de realizar análises diretamente *in situ*, com preparação mínima das amostras (Ramsey & Boon, 2012; Costa et al., 2019; Fabre, 2020). Estas características tornam a técnica particularmente atrativa nas fases preliminares de prospeção, em que a rapidez na tomada de decisões é crítica (Rossi & Deutsch, 2014).

Contudo, a análise quantitativa de elementos leves, como o lítio, envolve desafios específicos. O alargamento das linhas espectrais e a proximidade entre determinados comprimentos de onda dificultam a resolução de picos, reduzindo a exatidão analítica (Anabitarte et al., 2012). Acresce que a intensidade do sinal LIBS é altamente sensível a diversos fatores experimentais, incluindo a energia do laser, a composição da atmosfera de análise (ar ou argon), a distância entre a lente e a superfície da amostra e a absorção diferencial da radiação emitida por átomos em diferentes estados de excitação.

Entre as limitações observadas destaca-se o fenómeno de autoabsorção (Figura 3.4). No caso do lítio, verificou-se a saturação da linha de emissão a 670,36 nm, resultando em intensidades subestimadas. Assim, a utilização de comprimentos de onda alternativos — nomeadamente 460,3 nm ou 610,36 nm — constitui uma estratégia eficaz para mitigar este efeito e melhorar a fiabilidade da quantificação de lítio por LIBS (Borduchi et al., 2022).

Para mitigar estes constrangimentos, a investigação recente tem conduzido ao desenvolvimento de várias soluções tecnológicas, nomeadamente a aplicação de lasers ultrarrápidos (femtosegundos ou picosegundos), sistemas LIBS de duplo pulso e metodologias de correção dos efeitos de matriz fundamentadas na caracterização espacial e temporal do plasma.

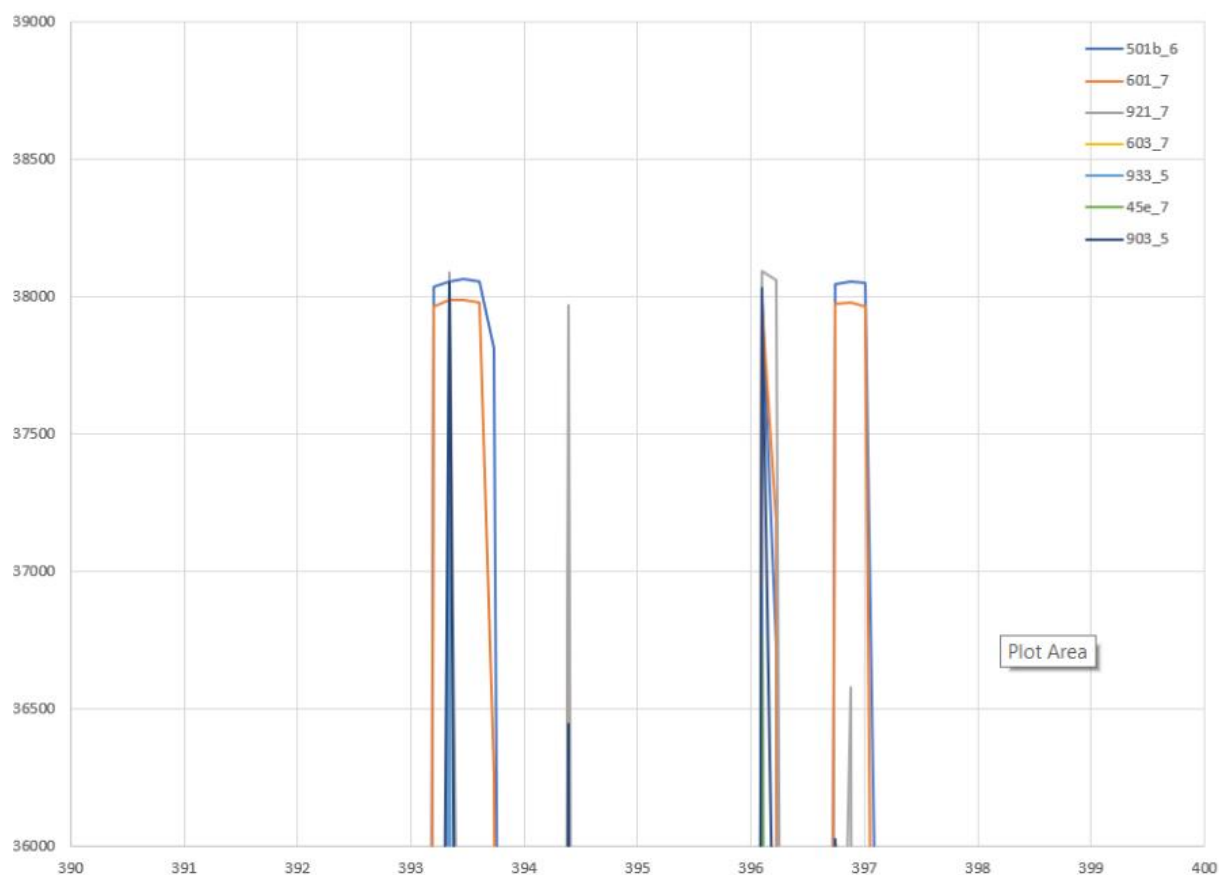


Figura 3.4 Exemplo de saturação de picos. (<https://libs-info.com/tutorial/2/>)

3.3 O Equipamento LIBS SciAps Z300

O presente trabalho recorreu ao analisador portátil LIBS Z300 da SciAps, equipamento já utilizado em projetos colaborativos com a indústria mineira nacional (SciAps, 2021). Trata-se de um dos primeiros dispositivos portáteis de LIBS comercializados, amplamente validado em estudos geológicos e em aplicações de prospeção mineral.

O Z300 integra um laser Nd:YAG a 1064 nm, com energia ajustável até 100 mJ e duração de pulso na ordem dos nanossegundos, acoplado a um espectrómetro que cobre o intervalo 190–950 nm, com resolução espectral de 0,08 nm. Esta configuração permite a deteção de uma gama muito ampla de elementos químicos, incluindo o lítio, constituindo uma vantagem significativa face à fluorescência de raios X portátil (pXRF), que não permite a quantificação fiável de elementos leves (Glanzman & Closs, 2007; Sanches, 2022).

O sistema possibilita análises em atmosfera de árgon, o que conduz a um aumento da intensidade do sinal até cerca de uma ordem de grandeza, sobretudo na região do ultravioleta — um aspeto particularmente relevante para a deteção de elementos de baixa massa atómica. Dispõe ainda de uma câmara integrada, que facilita a visualização da amostra e o posicionamento preciso do ponto de análise.

Um parâmetro determinante para a qualidade dos resultados é o tempo de atraso (*time delay*), definido como o intervalo entre a formação do plasma e o início da aquisição do espectro. Tempos de atraso demasiado curtos (inferiores a 1 μs) originam espectros dominados por linhas iónicas e por emissão contínua, enquanto tempos superiores a cerca de 3 μs podem comprometer o equilíbrio termodinâmico local (LTE), devido à diminuição da densidade eletrónica do plasma. Assim, a seleção adequada deste parâmetro é essencial para a obtenção de espectros representativos, estáveis e reproduzíveis.

A Tabela 3.1 apresenta uma síntese das principais especificações técnicas do analisador LIBS SciAps Z300 (adaptado de Sanches, 2022).

Tabela 3.1 Especificações técnicas do equipamento SciAps Z300

Especificação	Detalhe
Peso	1,8 kg
Dimensões	21 x 29 x 11 cm
Fonte de excitação	5-6 mJ/pulso, taxa de repetição = 50 Hz, fonte de laser = 1064 nm
Espectrómetro/alcance	CCD: intervalo Z300 de 190 nm – 950 nm
Calibrações disponíveis de fábrica	Alloy, Geochem (Mining), Empirical, Environmental Apps
Operação/purga árgon	Botijas de árgon substituíveis – purga de árgon. Autonomia para 600 leituras
Gama analítica	Uma ou mais linhas de praticamente todos os elementos da tabela periódica
Laser raster	Varrimento 2D de laser para análise direcionada ou média. (16 x 16, 256 locais)
Processamento eletrónico	ARM Cortex -A9 dual-core/ 1.2 GHz Memory: 1 GB DDR2 RAM, 1 GB NAND
Alimentação	Bateria de iões de lítio recarregável, dentro do dispositivo ou carregador externo
Ecrã	Ecrã tátil a cores de 5" tipo Smartphone
Armazenamento dados	8 Gb SD
Transferência de dados	Wifi, Bluetooth, USB. Conectividade para PC com o software SciAps ProfileBuilder
Visualização de amostra	Câmara de vídeo para visualização do ponto de laser antes e durante a leitura.
Regulamentos	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

3.4 Breve Comparação com Outras Técnicas Analíticas

A seleção da técnica analítica para a determinação de lítio depende de diversos fatores, entre os quais se destacam a fase do projeto de exploração, os requisitos de precisão analítica, o orçamento disponível e os prazos de execução. Estes constrangimentos condicionam a escolha entre metodologias expeditas de campo e técnicas laboratoriais de maior rigor.

A tecnologia LIBS apresenta vantagens claras em termos de rapidez, portabilidade e custo-efetividade, revelando-se particularmente adequada às fases preliminares de prospeção. Estudos comparativos indicam que, para a análise de 177 furos de sondagem, seriam necessários cerca de 10 dias de trabalho utilizando LIBS, em contraste com aproximadamente 45 dias recorrendo a pXRF e 248 dias quando aplicados métodos laboratoriais convencionais. Estes valores evidenciam o elevado potencial do LIBS para acelerar significativamente os processos de triagem e avaliação preliminar de depósitos minerais.

Por outro lado, técnicas laboratoriais como a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) e a espectroscopia de absorção atômica (AAS) apresentam limites de deteção significativamente mais baixos — atingindo níveis da ordem dos ppm no caso da ICP-MS — e elevada sensibilidade analítica. Estas metodologias são, por conseguinte, mais adequadas para fases avançadas da exploração mineira, nas quais a precisão absoluta dos resultados e a comparabilidade interlaboratorial assumem particular importância (Jochum et al., 2007). Contudo, a sua aplicação implica custos substancialmente superiores, tempos de preparação de amostras mais prolongados e a necessidade de equipamentos especializados e infraestruturas laboratoriais dedicadas.

Deste modo, o LIBS e as técnicas laboratoriais tradicionais desempenham papéis claramente complementares. O LIBS constitui uma ferramenta expedita de triagem inicial, permitindo reduzir o número de amostras a enviar para laboratório e otimizar recursos técnicos e financeiros. As técnicas ICP-MS e AAS, por sua vez, asseguram a quantificação de elevada precisão necessária para a validação dos resultados e para a tomada de decisões finais de viabilidade económica.

O presente trabalho enquadra-se precisamente nesta lógica de complementaridade, avaliando o potencial da tecnologia LIBS como método preliminar para a determinação de teores de lítio, em apoio a técnicas laboratoriais de maior rigor analítico. Na Tabela 3.2 apresenta-se uma síntese comparativa das principais técnicas analíticas aplicadas à determinação de lítio.

Tabela 3.2 Comparação entre técnicas analíticas aplicadas à determinação de lítio

Técnica	Vantagens Principais	Limitações Principais	Aplicação Típica
LIBS (<i>Laser-Induced Breakdown Spectroscopy</i>)	- Portabilidade e rapidez de análise in situ - Baixo custo operacional e mínima preparação de amostra - Capacidade de detecção de elementos leves (incluindo o lítio) - Possibilidade de análises pontuais de elevada resolução (20–100 μm) e de áreas macroscópicas - Operação em atmosfera ambiente ou em argon, aumentando a sensibilidade	- Dificuldade na quantificação precisa de elementos leves devido a fenômenos de alargamento espectral e autoabsorção - Dependência de parâmetros operacionais (energia do laser, distância focal, meio envolvente) - Saturação de linhas de emissão em concentrações elevadas	Prospecção preliminar, triagem rápida e apoio à tomada de decisão no campo
ICP-MS (<i>Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry</i>)	- Elevada sensibilidade e limites de detecção muito baixos (ppt) - Grande precisão e reprodutibilidade - Capacidade de análise multi-elementar - Ampla gama de calibração e possibilidade de análise isotópica	- Custo elevado do equipamento e operação - Requer preparação exaustiva das amostras - Dependência de laboratório especializado - Necessidade de gases nobres e sistemas de vácuo	Estimativa detalhada de recursos e fases avançadas de exploração mineral
AAS (<i>Atomic Absorption Spectroscopy</i>)	- Técnica consolidada e fiável - Boa sensibilidade para alguns elementos - Menor complexidade instrumental em comparação com ICP-MS	- Análise limitada a um elemento de cada vez - Preparação de amostras necessária - Menor sensibilidade e intervalo dinâmico comparativamente à ICP-MS - Menor adequação para elementos leves como o lítio	Ensaaios laboratoriais de apoio; validação em fases intermédias de exploração
pXRF (<i>Portable X-Ray Fluorescence</i>)	- Portabilidade e facilidade de utilização no campo - Rapidez de análise - Baixo custo relativo em comparação com ICP-MS e AAS	- Incapacidade de quantificar elementos leves (Li, Be, B) - Sensibilidade inferior a LIBS, especialmente no UV - Limitações para concentrações muito baixas	Apoio em prospecção preliminar, preferencialmente em complemento com LIBS

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Seleção e Preparação das Amostras Utilizadas neste Estudo

As amostras utilizadas nas análises LIBS dividem-se em dois grupos distintos. O primeiro grupo é constituído por 10 amostras provenientes da Serra da Argemela, já moídas e foi utilizado para a calibração das curvas analíticas. O segundo grupo corresponde a amostras de rochas do projeto NGS – *New Generation Storage*, que foram britadas e moídas na NOVA-FCT e serviram como conjunto de teste para avaliar o desempenho da calibração.

Para a realização das análises LIBS, as rochas do segundo grupo foram submetidas a um processo de seleção prévio à cominuição. Numa primeira fase, cada amostra foi observada, procurando isolar-se as porções mais ricas no mineral litinífero alvo do estudo (Figura 4.1) e remover, tanto quanto possível, o material encaixante, como quartzo ou feldspatos. Este procedimento visou reduzir a heterogeneidade mineralógica e minimizar efeitos de matriz nas medições, assegurando que a resposta analítica refletisse predominantemente o teor de lítio do mineral e não o conteúdo global da rocha bruta.

Após esta etapa, as amostras foram moídas num moinho de anéis até obtenção de um pó fino e homogéneo, condição essencial para garantir a uniformidade da matriz analisada (Figura 4.2). Em alguns casos, as amostras foram previamente trituradas manualmente com almofariz e pilão para aumentar a eficiência da moagem.

Esta diferença nos métodos de preparação introduz uma potencial fonte de variabilidade, uma vez que a heterogeneidade granulométrica pode influenciar a formação e a estabilidade do plasma, afetando a repetibilidade e a precisão das leituras LIBS. Assim, esta limitação deve ser considerada na interpretação dos resultados e na análise da dispersão observada nas correlações calibradas.



Figura 4.1 Conjunto representativo de amostras de minerais litiníferos utilizados no estudo.



Figura 4.2 Conjunto representativo de amostras de minerais litiníferos utilizados no estudo após a moagem

4.2 Criação das Pastilhas para Leitura do LIBS

O pó resultante da moagem foi prensado em pastilhas (*pellets*) utilizando uma prensa hidráulica da Specac (Figura 4.3). A preparação destas pastilhas é um passo fundamental para a obtenção de uma superfície lisa e homogênea, contribuindo para a redução da variabilidade térmica do plasma gerado e para a minimização da dispersão de partículas soltas durante a análise por LIBS.

O processo de prensagem decorreu de acordo com as seguintes etapas:

- uma porção representativa da amostra moída foi colocada no molde cilíndrico, entre dois êmbolos metálicos;
- a prensa hidráulica foi acionada até atingir uma pressão de 15 toneladas;
- a pressão foi mantida durante aproximadamente um minuto, após o que a pastilha compactada foi removida, ficando pronta para a aquisição de dados por LIBS.



Figura 4.3 Prensa hidráulica Specac utilizada na preparação das pastilhas (*pellets*) a partir de amostras moídas.

4.3 Leitura das Amostras com o LIBS

Após a preparação das pastilhas, procedeu-se à aquisição dos espectros utilizando o analisador LIBS Z300 da SciAps. Cada pastilha foi posicionada individualmente na área de leitura do equipamento. Para cada amostra foram realizadas três medições em pontos distintos da pastilha, com o objetivo de minimizar o efeito de micro-heterogeneidades superficiais e aumentar a robustez estatística dos resultados obtidos.

O objetivo principal desta etapa consistiu na identificação e no registo das intensidades associadas aos comprimentos de onda característicos do lítio, bem como dos restantes elementos presentes na matriz mineral, permitindo a obtenção das curvas espectrais LIBS. Estas intensidades constituem a base para a construção das curvas de calibração e para a análise das correlações entre a resposta espectral e os teores reais de lítio previamente determinados por métodos laboratoriais de referência. A repetição das leituras permitiu ainda avaliar a reprodutibilidade do sinal e a estabilidade das linhas de emissão selecionadas, contribuindo para a identificação de eventuais erros grosseiros ou leituras anómalas.

Antes da realização das medições, procedeu-se à limpeza da lâmina de vidro que protege o sistema ótico do equipamento e à verificação do seu estado de conservação. Estes vidros apresentam um tempo de vida útil limitado, uma vez que tendem a sofrer degradação progressiva devido à incidência repetida do laser, tornando necessária a sua substituição periódica para garantir a qualidade e a consistência das medições.

A aquisição de dados por LIBS é um procedimento simples e envolve as seguintes etapas operacionais:

- Ligação do equipamento ao computador e inicialização do software proprietário LIBS Analyser;
- Colocação da amostra em contacto com o leitor, permitindo a visualização da superfície a analisar através da câmara integrada do equipamento;
- Acionamento do comando *Scan* no software, iniciando-se a sequência de leitura. De acordo com as configurações definidas, o equipamento executa inicialmente disparos de limpeza, seguidos de disparos de aquisição, distribuídos por uma malha de pontos previamente configurada (a configuração de fábrica corresponde a uma grelha de 4 × 3 pontos);

- Cálculo automático da média das leituras efetuadas e registo do resultado final, correspondente a uma tabela contendo os comprimentos de onda e as respetivas intensidades espectrais.

No total, foram efetuadas três leituras por amostra, num conjunto de 25 amostras, perfazendo 75 leituras LIBS.

4.4 Resultados Preliminares

Para se obter os picos do lítio relativamente ao LIBS foi consultada a Base de dados atomtrace (Atomtrace, s.d.) cuja imagem se representa na Figura 4.4.

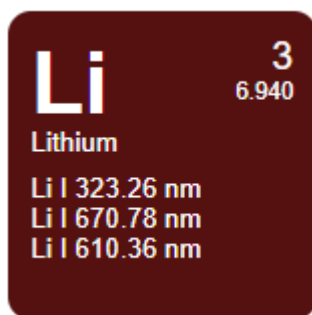


Figura 4.4 Base de dados atomtrace

Uma análise preliminar dos picos de emissão obtidos revela claramente a presença de comprimentos de onda associados ao lítio em todas as amostras. Com base em estudos realizados pela NOVA-FCT em estudos anteriores com amostras da Argemela, o comprimento de onda 460,3 nm é considerado o mais adequado para avaliar o teor de lítio nestas matrizes, uma vez que a linha de 670,78 nm tende a aproximar-se do limite de saturação do detetor, podendo introduzir erros significativos nas leituras de amostras com teores muito elevados, porque não as distingue.

A análise dos dados obtidos neste trabalho demonstra que a linha de 610,36 nm também constitui um marcador robusto para a presença de lítio, apresentando boa correlação com os teores laboratoriais.

Durante a interpretação preliminar dos espetros, verificaram-se resultados anómalos, nomeadamente na amostra TV2 (reportada no projeto com teores da ordem de 0,5%), que

exibiu uma intensidade próxima de 20 000 UA na linha de 610,36 nm — valor surpreendentemente elevado, que ultrapassa todas as restantes amostras, mesmo as que supostamente seriam de concentrado de lítio com teores de 7-8%. No gráfico de barras apresentado adiante (Figura 4.5), estas discrepâncias tornam-se evidentes.

Face a estes resultados inesperados, as 15 amostras do segundo conjunto foram enviadas para o laboratório Eurofins Lab Environment Testing Portugal, com o objetivo de revalidar os teores reportados no projeto NGS e investigar a origem das intensidades atípicas observadas, incluindo o caso da amostra TV2.

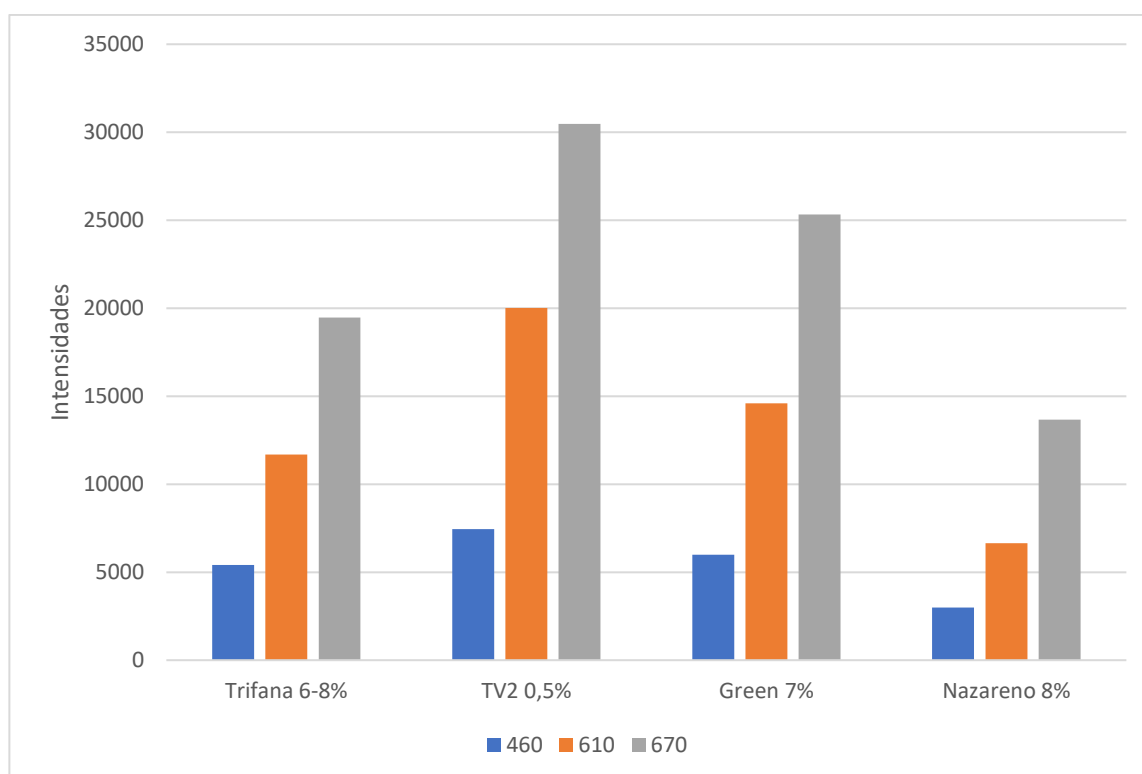


Figura 4.5 Comparação de intensidades obtidas pelo LIBS para três comprimentos de onda e comparação do TV2 com concentrados de Lítio.

CASO DE ESTUDO: RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise espectral foi realizada de forma consistente para todas as amostras. Assim, os resultados gráficos serão apresentados apenas para o primeiro estudo, por se considerar que este é representativo do procedimento adotado. Em função desta abordagem, optou-se por organizar a análise dos resultados em dois estudos distintos, que são apresentados e discutidos seguidamente.

5.1 Estudo 1: Calibração das Primeiras Medições

5.1.1 Leituras LIBS

Os resultados das leituras LIBS são apresentados seguidamente em 20 gráficos (espectrogramas) (Figuras 5.1 a 5.20), onde o eixo x representa o comprimento de onda em nanómetros (nm) e o eixo y a intensidade em unidades arbitrárias geradas pelo equipamento SciAps Z300 (Sciaps, 2023b). Estes gráficos permitem visualizar os picos espectrais de cada amostra.

Uma análise preliminar dos espectrogramas confirma a presença de picos de intensidade nos comprimentos de onda associados ao lítio. De acordo com as bases de dados da Atomtrace, (Atomtrace, s.d.) os picos indicativos da presença de lítio correspondem aos comprimentos de onda 323,26 nm, 610,36 nm e 670,36 nm, a que se somou o pico no comprimento de onda

460,30 nm conforme recomendado pela SciAps. A sombra azul nos gráficos em anexo destaca visualmente estes picos.

A Tabela 5.1 apresenta um resumo dos valores de intensidade LIBS para as amostras selecionadas, destacando os comprimentos de onda de interesse e o comportamento da amostra TV2.

Tabela 5.1 Código das amostras, teores de lítio e intensidades LIBS para dois comprimentos de onda referenciados para o LIBS

ID da Amostra	Teor de Lítio Conhecido (ppm) ou (%)	Intensidade Média LIBS (460,3 nm) (U.A.)	Intensidade Média LIBS (610,36 nm) (U.A.)	Observações
ARG 1385	361	2108,01	3051,86	Amostra de campo
ARG 1443	1080	2658,38	20188,45	
ARG 1564	2260	3462,33	8342,862	
ARG 1755	5520	4245,57	9938,005	
ARG 2044	567	3908,70	14896,04	
ARG 2155	1810	3006,26	11183,55	
ARG 3258	484	2825,62	10421,55	
ARG 3333	172	1517,84	1791,28	
ARG 3399	616	2966,29	5008,03	
ARG 3802	2970	3227,91	13103,92	
TF1	83	5180,10	19894,61	
CL1	208	5445,96	12317,16	
CL2	230	4007,831	5665,63	
CL3	387	4893,335	6438,13	
CL4	317	4391,023	6951,40	
TV1	3040	5957,785	16626,17	
TV2	5150	7443,52	20008,87	
TV3	262	3320,83	4200,121	Amostra de campo
TV4	219	3197,075	5205,55]	
TV5	224	3817,561	4452,91	
TV6	429	3231,336	7410,93	
Greenbushes	6-8%	5999,504	14586,78	Concentrado de lítio
Nazareno	6-8%	2997,247	6645,20	
Trifana	6-8%	5402,749	11686,87	

Os gráficos apresentam picos semelhantes, refletindo a composição próxima dos minerais analisados. A sombra azul assinala os comprimentos de onda associados ao lítio, identificados com base na AtomTrace e nos ensaios realizados, correspondendo a 323,26 nm, 460,30 nm, 610,36 nm e 670,36 nm.

Entre estes, o comprimento de onda de 610,36 nm revelou-se um bom indicador da riqueza em lítio. As amostras Trifana, Greenbushes e Nazareno, correspondentes a concentrados com teores conhecidos entre 6% e 8%, apresentaram picos de intensidade relativamente constantes nesta linha, sugerindo o seu potencial classificativo. Em contraste, o comprimento de onda de 670,36 nm produziu frequentemente intensidades muito elevadas, conduzindo à saturação do sinal e à perda de informação, um fenómeno consistente com a autoabsorção, comum em LIBS para concentrações elevadas. Já a linha a 323,26 nm não apresentou picos relevantes, indicando que não é informativa para as amostras em estudo.

As amostras do conjunto TV destacam-se por apresentarem amplitudes de pico muito variáveis, sugerindo teores de lítio heterogéneos. Em particular, a amostra TV2 exibiu uma intensidade próxima de 20 000 a 610,36 nm, valor que, em teoria, indicaria um teor de lítio extremamente elevado, superior ao observado nos concentrados com 7% e 8% analisados em laboratório. Esta anomalia exige investigação adicional, podendo resultar de:

- um teor de lítio efetivamente elevado,
- um efeito de matriz que tenha intensificado a emissão, ou
- uma heterogeneidade localizada não eliminada durante a preparação das pastilhas, apesar da moagem e prensagem.

A presença desta anomalia ilustra as complexidades da análise por LIBS em matrizes geológicas e reforça a necessidade de validação complementar por métodos analíticos independentes.

5.1.2 Correlação entre Intensidades LIBS e Teores de Lítio

Para investigar a relação quantitativa entre a intensidade do sinal LIBS e o teor de lítio, foi realizada uma regressão simples utilizando os teores das amostras determinados por métodos laboratoriais (ver Tabela 5.1) e as intensidades LIBS extraídas da linha espectral centrada em 460,3 nm. Este comprimento de onda foi selecionado por apresentar um comportamento mais

estável e menos suscetível a fenômenos de saturação quando comparado com a linha de 670,36 nm.

A regressão obtida (Figura 5.21) resultou num coeficiente de determinação relativamente elevado ($R^2 = 0,82$), indicando a existência de uma correlação positiva robusta entre a intensidade LIBS e o teor de lítio. O coeficiente R^2 expressa a proporção da variabilidade observada nos teores reais de lítio que é explicada pela variável independente considerada, neste caso a intensidade do sinal LIBS, permitindo avaliar o desempenho do modelo como preditor do teor de Li. Este resultado sustenta a hipótese central do presente trabalho, demonstrando que a intensidade desta linha espectral se encontra bem correlacionada com o teor de lítio e que a tecnologia LIBS pode ser utilizada para estimativas quantitativas preliminares.

Com o objetivo de estimar teores de lítio a partir das leituras LIBS, foi ajustada uma função de regressão do tipo potência, expressa por:

$$\text{Teor} = 0,001722983 \times (\text{intensidade})^{2,127131}$$

Apesar de um valor de $R^2 = 0,82$ ser considerado satisfatório no contexto de estudos preliminares, este resultado indica igualmente que cerca de 18% da variabilidade dos dados não é explicada pelo modelo. Esta variabilidade residual pode estar associada a diversos fatores, nomeadamente efeitos de matriz, heterogeneidades remanescentes nas amostras — em particular nas preparadas por moagem manual — ou ainda a variabilidade instrumental inerente às medições LIBS.

Reconhece-se, por conseguinte, a necessidade de ampliar o conjunto de amostras analisadas de modo a reforçar a fiabilidade estatística do modelo. Um universo de dados mais alargado permitiria refinar a regressão obtida, reduzir a incerteza associada às estimativas e potencialmente melhorar o valor de R^2 , conduzindo ao desenvolvimento de uma ferramenta preditiva mais precisa e robusta para aplicação em contexto de prospeção mineira.

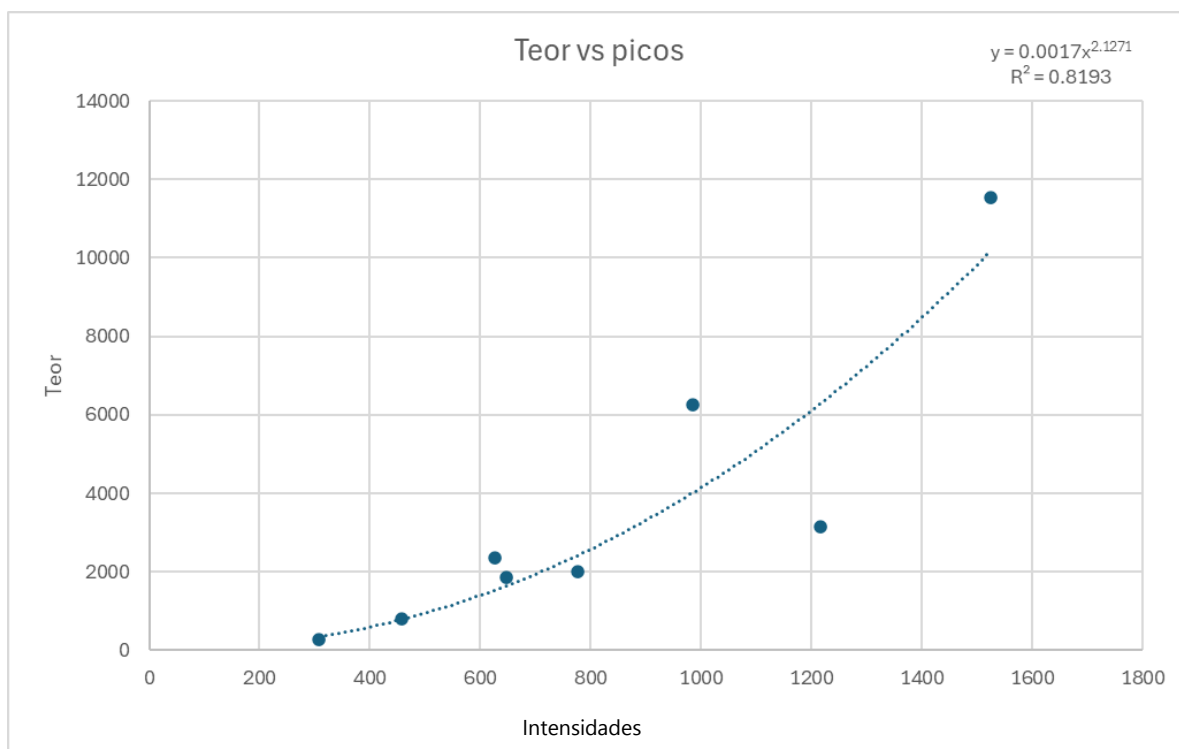


Figura 5.1 Regressão de potência entre a intensidade LIBS a 460,3 nm e os teores de lítio.

5.2 Estudo 2: Comparação entre Correlações com e sem *Gating* na aquisição LIBS

Com o objetivo de avaliar a qualidade das estimativas de teor de lítio obtidas por LIBS, procedeu-se à análise de correlação entre os valores medidos por LIBS e os teores reais de lítio determinados por métodos laboratoriais de referência (Lab Li). Este procedimento havia sido anteriormente aplicado a um primeiro conjunto de amostras; contudo, novas análises laboratoriais foram disponibilizadas, permitindo comparar o desempenho das calibrações inicialmente estabelecidas com as calibrações atualizadas.

Paralelamente, as medições LIBS passaram a integrar a utilização de *gating*, um recurso instrumental que controla o tempo de atraso entre a formação do plasma induzido pelo laser e o início da aquisição do sinal espectral. Esta técnica tem como principal objetivo reduzir o contributo do contínuo inicial do plasma e do ruído de fundo, aumentando a relação sinal-ruído e, em teoria, melhorando a qualidade das correlações obtidas. Nas Figuras 5.22 e 5.23 apresentam-se dois exemplos comparativos de resultados obtidos, respetivamente, sem e com a aplicação de *gating*.

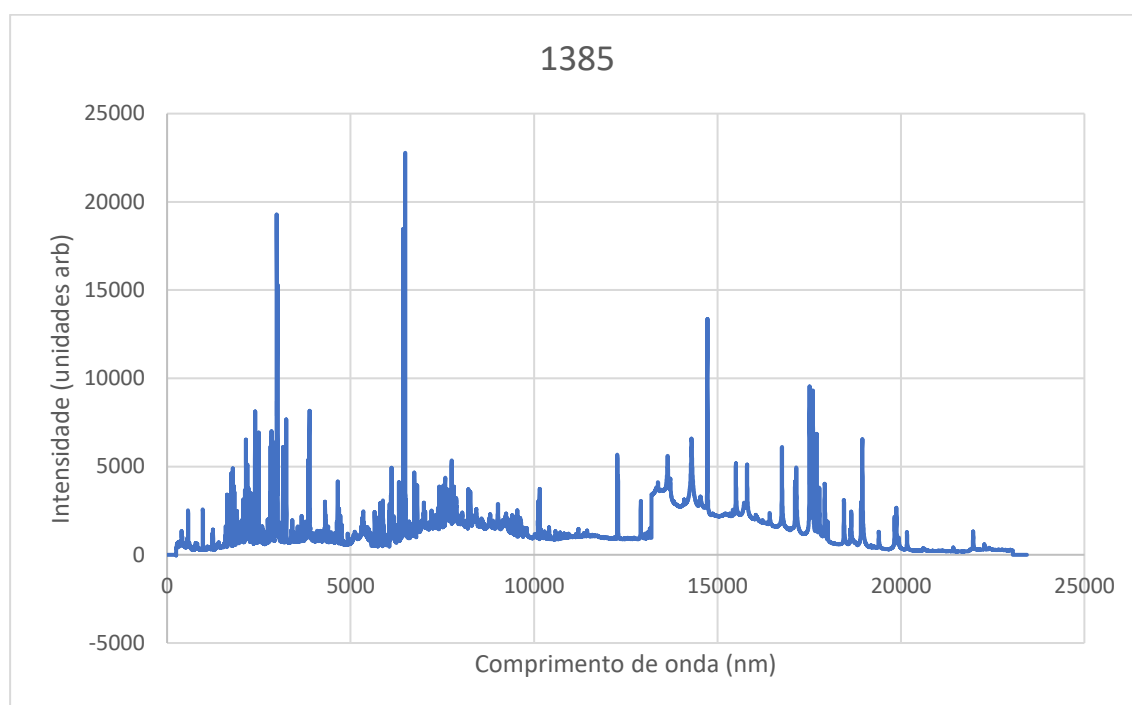


Figura 5.2 Espetro LIBS da amostra 1385 (sem *gating*), com representação da intensidade em função do comprimento de onda.

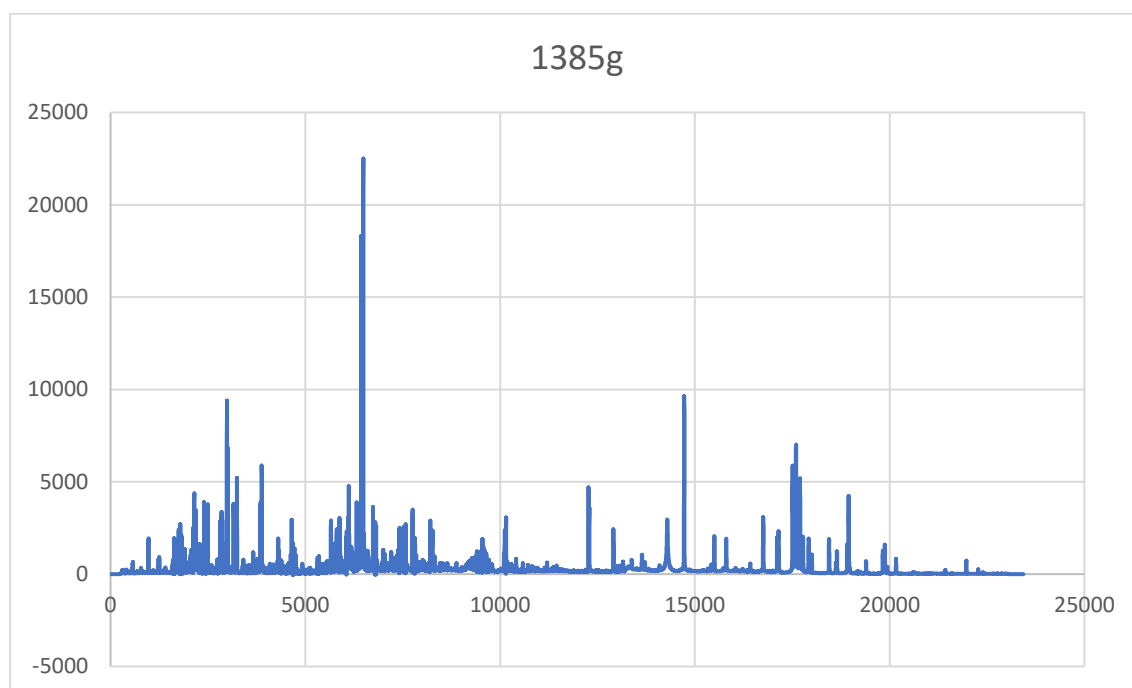


Figura 5.3 Espetro LIBS da amostra 1385 (com *gating*), com representação da intensidade em função do comprimento de onda.

5.2.1 Correlações sem *Gating*

Para o primeiro conjunto de dados, obtido sem a utilização de *gating*, foram avaliadas correlações lineares e exponenciais entre os teores de lítio determinados em laboratório (Lab-Li) e as intensidades individuais das linhas LIBS correspondentes aos elementos Si, Al, Sn e Li (Li.1–Li.5), bem como diferentes razões de intensidades entre elementos. Os resultados destas análises encontram-se sintetizados nas Tabelas 5.2 e 5.3.

Tabela 5.2 Correlações de Pearson e R^2 obtidas no estudo 2 sem *gating* e sem *outliers*

Variável	Linear	exponencial	R^2 linear	R^2 Exp.
Si.3	0,767	0,693	0,589	0,480
Al.3	0,926	0,925	0,857	0,856
Si.2	0,718	0,641	0,515	0,412
Sn	0,695	0,696	0,482	0,484
Si.1	0,746	0,657	0,556	0,432
Al.2	0,944	0,897	0,891	0,804
Al.1	0,863	0,809	0,745	0,655
Li.5	0,871	0,716	0,759	0,512
Li.4	0,961	0,915	0,923	0,838
Li.2	0,975	0,972	0,951	0,946
Li.1	0,897	0,870	0,805	0,757
Li.3	0,977	0,969	0,954	0,939

Tabela 5.3 Correlações de Pearson e R^2 obtidas no estudo 2 sem *gating* e com *outliers*

Variável	Linear	exponencial	R^2 linear	R^2 Exp.
Si.3	0,374	0,352	0,140	0,124
Al.3	0,271	0,462	0,073	0,214
Si.2	0,349	0,274	0,122	0,075
Sn	0,052	0,218	0,003	0,048
Si.1	0,351	0,258	0,123	0,067
Al.2	0,491	0,473	0,241	0,223
Al.1	0,359	0,378	0,128	0,142
Li.5	0,424	0,340	0,180	0,116
Li.4	0,591	0,411	0,340	0,169
Li.2	0,695	0,570	0,482	0,325
Li.1	0,559	0,534	0,312	0,285
Li.3	0,703	0,571	0,494	0,326

As correlações totais revelaram valores moderados, com R^2 compreendidos entre aproximadamente 0,30 e 0,70, dependendo da variável, e uma forte dispersão nas variáveis não diretamente relacionadas com o lítio (por exemplo, Si e Sn). As melhores correlações foram observadas nas linhas Li.2, Li.3 e Li.4, que atingiram valores de R^2 mais elevados, embora ainda se verificasse que algumas amostras apresentavam comportamentos distintos, degradando a qualidade dos ajustes.

Por essa razão, foram também calculadas correlações parciais, nas quais as amostras ARG e TF1 foram removidas. Após essa exclusão, observou-se uma melhoria significativa dos coeficientes de determinação, uma melhor definição das regressões lineares e exponenciais, uma redução clara da dispersão residual e uma maior robustez das calibrações. Estes resultados confirmam que, mesmo sem *gating*, a remoção de amostras anómalas melhora substancialmente o desempenho dos modelos.

5.2.2 Correlações com *Gating*

Com a aquisição do novo conjunto de leituras LIBS agora com *Gating* ativado, esperava-se uma melhoria generalizada das correlações. No entanto as correlações totais (incluindo todas as amostras) apresentaram valores baixos de R^2 , bastante inferiores aos obtidos anteriormente (tabelas 5.4 e 5.5).

Tabela 5.4 Correlações de Pearson e R^2 obtidas no estudo 2 com *gating* e sem *outliers*

Variável	Linear	exponencial	R^2 linear	R^2 Exp.
Si.3	0,819	0,816	0,671	0,666
Al.3	0,925	0,934	0,856	0,872
Si.2	0,766	0,765	0,588	0,585
Sn	0,715	0,842	0,511	0,710
Si.1	0,781	0,775	0,610	0,600
Al.2	0,892	0,882	0,796	0,778
Al.1	0,932	0,892	0,867	0,795
Li.5	0,982	0,967	0,965	0,934
Li.4	0,991	0,978	0,982	0,956
Li.2	0,981	0,981	0,964	0,963
Li.1	0,923	0,902	0,853	0,813
Li.3	0,986	0,985	0,973	0,970

Tabela 5.5 Correlações de Pearson e R^2 obtidas no estudo 2 com *gating* e com *outliers*

Variável	Linear	exponencial	R^2 linear	R^2 Exp.
Si.3	0,483	0,453	0,233	0,206
Al.3	0,443	0,575	0,196	0,331
Si.2	0,434	0,352	0,188	0,124
Sn	0,076	0,246	0,006	0,060
Si.1	0,423	0,324	0,179	0,105
Al.2	0,555	0,519	0,308	0,269
Al.1	0,525	0,509	0,275	0,259
Li.5	0,420	0,523	0,178	0,274
Li.4	0,683	0,504	0,466	0,254
Li.2	0,703	0,569	0,495	0,324
Li.1	0,667	0,607	0,444	0,369
Li.3	0,745	0,598	0,554	0,358

Esta baixa correlação reforça a possibilidade da existência de amostras atípicas, de comportamentos espectrais anómalos ou de erros de calibração localizados.

Ao examinar a distribuição dos pontos, verificou-se que algumas amostras específicas, nomeadamente o conjunto ARG e a amostra TF1, apresentavam valores discrepantes, tanto nos teores laboratoriais de lítio como nas intensidades LIBS, distorcendo significativamente os modelos de ajuste.

Com base nesta observação, procedeu-se ao cálculo das correlações parciais, removendo as amostras ARG e TF1. O resultado foi claro:

- as correlações aumentaram substancialmente,
- os modelos lineares e exponenciais recuperaram valores de R^2 semelhantes — e, por vezes, superiores — aos obtidos nos dados antigos sem *gating*,
- verificou-se que várias variáveis, em especial as linhas de emissão do lítio (Li.1, Li.2, Li.3, Li.4, Li.5), apresentaram valores de R^2 muito elevados após a remoção das amostras anómalas.

Este comportamento demonstra que o *gating* melhorou efetivamente a qualidade global das medições e que a exclusão de *outliers* pode ser essencial para a obtenção de calibrações LIBS robustas.

Na Figura 5.5 podem identificar-se claramente os valores anómalos.

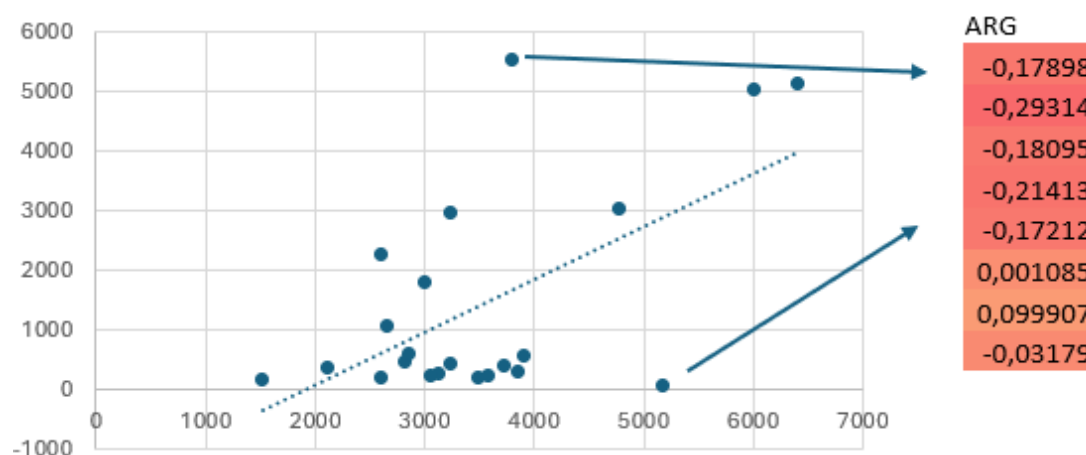


Figura 5.4 Identificação dos valores anómalos

5.2.3 Discussão dos Resultados: Comparação entre medições LIBS com e sem *gating*

A introdução da técnica de *gating* nas medições LIBS teve como objetivo melhorar a relação sinal-ruído e, consequentemente, aumentar a correlação entre as intensidades das linhas espectrais do lítio e os teores laboratoriais. Nesta secção discute-se o efeito do *gating* no desempenho analítico, comparando os resultados obtidos com ambos os métodos.

1. Comportamento das correlações no conjunto total de amostras

Numa fase inicial, analisaram-se as correlações sem *gating*, utilizando o conjunto completo de amostras. Os valores de r e R^2 obtidos foram moderados para algumas linhas de lítio, mas, de forma geral, insuficientes para uma utilização direta em calibração. Após a aplicação do *gating*, esperava-se que a redução do ruído de fundo e o aumento da definição temporal do plasma conduzissem a correlações totais superiores.

Contudo, verificou-se que as correlações totais permaneceram baixas mesmo com *gating*. Em vários casos, a aplicação do *gating* conduziu inclusivamente a uma redução da correlação quando todas as amostras eram consideradas.

Este comportamento, inicialmente contraintuitivo, exigiu uma análise mais aprofundada do comportamento individual das amostras.

2. Identificação das amostras problemáticas (ARG e TF1)

Ao avaliar separadamente as amostras ARG (e também TF1), verificou-se que estas constituem um subconjunto estatisticamente distinto. Tanto sem *gating* como com *gating*, as amostras ARG apresentaram correlações muito baixas, próximas de zero ou negativas, comportamento inconsistente entre linhas espectrais, forte dispersão nos gráficos de correlação e variação significativa entre repetições.

Além disso, ao comparar os valores individuais de correlação (r) das amostras ARG:

- Sem *gating*, as correlações variaram entre $-0,29$ e $+0,57$;
- Com *gating*, o padrão permaneceu praticamente idêntico, variando entre $-0,22$ e $+0,69$.

O *gating* não alterou substancialmente a resposta destas amostras, indicando que o problema não reside no tratamento temporal do plasma, mas sim numa característica intrínseca das amostras ARG provavelmente composicional ou física (heterogeneidade, granulometria, alto teor de minerais interferentes, matriz distinta, etc.).

3. Efeito das amostras ARG nas correlações totais

A presença destas amostras provoca uma degradação significativa das correlações totais. Tal ocorre porque o cálculo do coeficiente de Pearson é altamente sensível a valores anómalos (*outliers* ou *inliers* não lineares). Quando o grupo ARG é incluído, as inclinações das regressões lineares são distorcidas e o alinhamento linear natural das amostras regulares é comprometido. Como resultado desta interação, os valores de R^2 diminuem de forma abrupta, mascarando a verdadeira relação entre as intensidades LIBS e os teores laboratoriais de lítio.

Assim, as baixas correlações observadas não resultam da ausência de *gating*, mas sim da variabilidade de matriz específica associada às amostras ARG.

4. Melhoria da correlação nas análises parciais (removendo ARG e TF1)

Quando as amostras ARG e TF1 são removidas, obtêm-se correlações parciais que refletem o comportamento normal do sistema LIBS. Nestes casos, verifica-se que:

- Sem *gating*, as correlações já se apresentavam razoáveis, especialmente para algumas linhas de lítio.

- Com *gating*, as correlações aumentaram significativamente em praticamente todas as linhas.

Em vários casos, os valores do coeficiente de correlação r ultrapassam 0,95 e os valores de R^2 atingem níveis muito elevados, evidenciando:

- melhoria da linearidade,
- maior estabilidade do plasma,
- redução do ruído de fundo,
- maior repetibilidade das integrações espectrais.

Estes resultados confirmam que o *gating* cumpre a sua função técnica, melhorando de forma clara a capacidade do LIBS para discriminar teores de lítio, desde que as amostras com comportamento problemático não estejam presentes.

5. Interpretação física do efeito do *gating*

O *gating* permite selecionar uma janela temporal em que o plasma é mais estável e onde as transições eletrônicas do lítio são mais intensas e menos afetadas pela emissão contínua da fase inicial do plasma. Em amostras regulares, este efeito traduz-se diretamente num aumento da qualidade do sinal.

Nas amostras ARG, contudo, o comportamento parece ser dominado por outros fatores, possivelmente:

- heterogeneidade mineralógica significativa;
- processos de fragmentação distintos;
- menor grau de fusão superficial;
- interferências químicas na fase gasosa;
- formação de partículas que reduzem a emissão.

Estes efeitos mascaram a vantagem do *gating*, razão pela qual o seu impacto é reduzido neste subconjunto específico.

Assim, o método LIBS com *gating* mostra-se claramente superior e mais adequado para calibração, desde que se considerem critérios de filtragem de amostras com comportamento não representativo.

5.2.4 Discussão de Resultados

A análise conjunta de todas as correlações calculadas ao longo deste trabalho permitiu identificar tendências claras no comportamento das diferentes linhas espectrais, no impacto da técnica de *gating* e no efeito de amostras anômalas na calibração entre os sinais de LIBS e o teor de lítio.

De forma geral, observou-se que as linhas de emissão de lítio apresentam um desempenho significativamente superior às linhas de matriz (Si e Al). Foi possível estabelecer uma ordenação clara, na qual as linhas Li.2, Li.4 e Li.3 se destacam como as mais adequadas para calibração, seguidas por Li.1 e Li.5, que, embora úteis, evidenciam maior variabilidade e sensibilidade a interferências espectrais.

A introdução do *gating* demonstrou ter um efeito francamente positivo, sobretudo nas linhas de lítio mais sensíveis. Esta abordagem permitiu reduzir o ruído de fundo, melhorar a reprodutibilidade do sinal e aumentar substancialmente a linearidade das correlações em conjuntos de amostras homogêneas. Os valores dos coeficientes r e R^2 nas análises parciais com *gating* atingem frequentemente valores superiores a 0,95 e 0,90, respetivamente, evidenciando uma capacidade de previsão muito robusta. Assim, o cenário analítico mais favorável corresponde claramente às correlações parciais com *gating*, nas quais as amostras problemáticas são previamente removidas.

A diferença entre correlações totais e parciais constituiu um ponto central da análise. A inclusão das amostras do grupo ARG, bem como da amostra TF1, revelou-se altamente prejudicial à construção de modelos de calibração fiáveis. Estas amostras apresentaram correlações fracas ou mesmo negativas, tanto nas análises sem *gating* como com *gating*, indicando que o seu comportamento anômalo não está relacionado com o método instrumental, mas sim com características intrínsecas das próprias amostras, possivelmente associadas a matrizes minerais distintas, maior heterogeneidade mineralógica ou interferências espectrais específicas. A sua inclusão conduz a uma redução artificial das correlações totais, mascarando o verdadeiro desempenho do método LIBS.

As correlações obtidas com as linhas de matriz (Si e Al) confirmam que estas não devem ser utilizadas como indicadores diretos do teor de lítio. Embora apresentem alguma correlação aparente em análises globais, esta desaparece quando se removem as amostras atípicas, confirmando que estas relações são essencialmente indiretas e resultam de efeitos de matriz, e não da variação real do teor de lítio. No entanto, algumas destas linhas podem revelar-se

úteis na construção de rácios normalizadores, contribuindo para melhorar a estabilidade das regressões em subconjuntos homogéneos.

Por fim, a comparação entre os teores de lítio obtidos em análises anteriores (Lab Li2) e os teores mais recentes (Lab Li) permitiu verificar que o conjunto antigo (Estudo 1) apresentava um ajustamento significativamente melhor às intensidades LIBS. O novo conjunto introduziu variabilidade adicional, associada principalmente às amostras ARG, reforçando a necessidade de procedimentos de filtragem estatística para a obtenção de regressões fisicamente consistentes e interpretáveis.

Em síntese, a análise global das correlações demonstra que o método LIBS é altamente eficaz na previsão do teor de lítio, desde que sejam aplicadas estratégias adequadas de seleção de linhas espectrais (Li.2, Li.4 e Li.3), correção temporal do sinal (*gating*) e filtragem de amostras anómalas. Estes procedimentos revelam-se essenciais para garantir uma calibração fiável, robusta e aplicável em contexto industrial.

CONCLUSÕES

A presente dissertação demonstrou, com sucesso, a existência de uma correlação entre a intensidade do sinal LIBS, para alguns comprimentos de onda, e o teor de lítio em amostras de potenciais minérios de lítio. Esta evidência valida o potencial do LIBS como uma ferramenta quantitativa para a prospeção de minerais de lítio e outros elementos em etapas preliminares (Lasue et al., 2012; Yan et al., 2025).

A capacidade de obter estimativas de teor de lítio de forma rápida e económica, diretamente no campo, representa um passo importante na otimização dos fluxos de trabalho de prospeção de minérios, modelação geológica e, inclusive, em aplicações ambientais (Gaudiuso et al., 2018).

Com o objetivo de aprimorar a precisão e a aplicabilidade da metodologia desenvolvida, propõem-se várias direções para trabalhos futuros:

- **Expansão do Conjunto de Amostras:** É crucial expandir o conjunto de amostras nas calibrações, incluindo uma gama mais ampla de concentrações de lítio e diferentes matrizes minerais. Um universo de amostras mais numeroso e diversificado permitirá refinar o modelo de correlação e, potencialmente, melhorar o valor de R^2 , tornando a estimativa mais robusta e representativa.
- **Investigação da baixa correlação verificada nas amostras ARG:** No presente estudo foram identificadas correlações fracas no conjunto de amostras ARG, em contraste com análises preliminares realizadas anteriormente, nas quais amostras da mesma coleção não afetaram significativamente a calibração. Esta discrepância poderá estar associada à existência de uma matriz mineral distinta, a uma maior heterogeneidade mineralógica

ou a interferências espectrais específicas, aspetos que justificam uma análise mais aprofundada.

- **Exploração de Técnicas LIBS Avançadas:** A aplicação de abordagens mais sofisticadas, como LIBS de pulso duplo, a otimização dos parâmetros do feixe laser ou a correção de efeitos de matriz com base na imagem do plasma, poderá contribuir para melhorar a precisão e a estabilidade da quantificação de lítio. A investigação de métodos de calibração sem padrão constitui igualmente uma linha promissora para aumentar a flexibilidade da técnica.
- **Exploração de técnicas avançadas de análise de dados como Machine Learning, PCA e métodos de classificação automática:** A combinação de LIBS com métodos multivariados, como PCA, tem sido utilizada para a classificação rápida de amostras geológicas (Chatterjee et al., 2019). De igual forma, a integração de técnicas de machine learning com LIBS representa uma linha de investigação promissora na exploração geoquímica (Chen et al., 2020).
- **Desenvolvimento de Interface de Software:** O desenvolvimento de uma interface de software amigável, ou a integração direta das curvas de calibração no software do analisador LIBS, permitiria fornecer estimativas quantitativas de lítio em tempo real no campo, aumentando significativamente a utilidade prática da ferramenta para os utilizadores.
- **Extensão a Outros Elementos Estratégicos:** Atendendo à ocorrência frequente de lítio em pegmatitos enriquecidos noutros elementos de interesse estratégico (Sweetapple & Tassios, 2015; Khan et al. (2022), como berílio, estanho e tungsténio, a metodologia desenvolvida poderá ser estendida à quantificação preliminar destes elementos, ampliando o potencial de aplicação do LIBS na prospeção de minerais críticos.

REFERÊNCIAS

- Akhmetzhanov, T. F., Labutin, T. A., Korshunov, D. M., Samsonov, A. A., & Popov, A. M. (2023). Determination of Ce and La in REE-rich ores using handheld LIBS and PLS regression. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 38(10), 2134–2143. <https://doi.org/10.1039/d3ja00143a>
- Alkali metals production (Li, Na, K). (2001). In *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*. Elsevier.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/B0080431526018866>
- Anabitarte, F., Cobo, A., & Lopez-Higuera, J. M. (2012). *Laser-induced breakdown spectroscopy: Fundamentals, applications, and challenges*. *ISRN Spectroscopy*, 2012, 1–12. <https://doi.org/10.5402/2012/285240>
- Atomtrace. (s.d.). *Lithium (Li): Atomtrace elements database*. <https://www.atomtrace.com/elements-database/element/3>
- Borduchi, L. C. L., Milori, D. M. B. P., & Villas-Boas, P. R. (2022). Study of the effects of detection times in laser-induced breakdown spectroscopy and missed variation of plasma parameters with gate width. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 191, 106409. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2022.106409>
- Bourke, A., & Ross, P.-S. (2016). Portable X-ray fluorescence measurements on exploration drill cores: Comparing performance on unprepared cores and powders for whole-rock analysis. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 16(2), 147–157.
- Buckley, S. (2014). LIBS basics, part I: Measurement physics and implementation. *Spectroscopy*, 29(1).

- Camuamba, E., Damásio, B., & Mendonça, S. (2025). Assessing critical mineral occurrence in battery technologies. *Resources Policy*, 111, 105755. <https://doi.org/10.1016/j.resourpol.2025.105755>
- Capela, D. (2020). *Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) as an analytical tool for geological samples* [Dissertação de mestrado, Universidade do Porto]. <https://hdl.handle.net/10216/131587>
- Capela, D., Ferreira, M. F. S., Lima, A., Dias, F., Lopes, T., Guimarães, D., Jorge, P. A. S., & Silva, N. A. (2023). Robust and interpretable mineral identification using laser-induced breakdown spectroscopy mapping. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 206, 106733. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2023.106733>
- Capitelli, M., Casavola, A., Colonna, G., & De Giacomo, A. (2004). Laser-induced plasma expansion: Theoretical and experimental aspects. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 59(3), 271–289. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2003.12.017>
- Cardeira, C. (2014). *Cork Surf – Analisador de composição e homogeneidade de tratamentos de superfície por espectroscopia de plasma induzido por laser*.
- Cardoso, F. (2021). *Proposta de calibração da técnica LIBS para minérios de sulfuretos metálicos: Um exemplo para a Mina de Aljustrel* [Dissertação de mestrado, Universidade NOVA de Lisboa]. <http://hdl.handle.net/10362/126643>
- Cavalcanti, G. H., Teixeira, D. V., Legnaioli, S., Lorenzetti, G., Pardini, L., & Palleschi, V. (2013). One-point calibration for calibration-laser-induced breakdown spectroscopy quantitative analysis. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 87, 51–56. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2013.05.016>
- Chatterjee, S., Singh, M., Biswal, B. P., Sinha, U. K., Patbhaje, S., & Sarkar, A. (2019). Application of laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) coupled with PCA for rapid classification of soil samples in geothermal areas. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 411, 2855–2866. <https://doi.org/10.1007/s00216-019-01731-3>
- Chen, T., Zhang, T., & Li, H. (2020). Applications of laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) combined with machine learning in geochemical and environmental resources exploration. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 133, 116113. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2020.116113>

Costa, V. C., Babos, D. V., Castro, J. P., Andrade, D. F., Gamela, R. R., Machado, R. C., Sperança, M. A., Araújo, A. S., Garcia, J. A., & Pereira-Filho, E. R. (2019). Laser induced-breakdown spectroscopy (LIBS): Histórico, fundamentos, aplicações e potencialidades. *Química Nova*, 42(5), 527–545. <http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20190348>

Costa, V., Babos, D., Castro, J., Andrade, D., Gamela, R., Machado, R., ... & Pereira-Filho, E. (2021). Calibration Strategies Applied to Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: A Critical Review of Advances and Challenges. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 31(12), 2439–2451. <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20200175>

Cristoforetti, G., De Giacomo, A., Dell’Aglia, M., Legnaioli, S., Tognoni, E., Palleschi, V., & Omenetto, N. (2010). Local Thermodynamic Equilibrium in Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Beyond the McWhirter criterion. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 65(1), 86–95. <https://doi.org/10.1016/J.SAB.2009.11.005>

Cristoforetti, G., Tognoni, E., & Gizzi, L. A. (2013). Thermodynamic equilibrium states in laser-induced plasmas: From the general case to laser-induced breakdown spectroscopy plasmas. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 90, 1–22. <https://doi.org/10.1016/J.SAB.2013.09.004>

Dessemond, C., Lajoie-Leroux, F., Soucy, G., Laroche, N., & Magnan, J.-F. (2019). Spodumene: The lithium market, resources and processes. *Minerals*, 9(6), 334. <https://doi.org/10.3390/min9060334>

Erickson, A. J., & Padgett, J. T. (2011). Geological data collection. In P. Darling (Ed.), *SME Mining Engineering Handbook* (pp. 145–159). Society for Mining Metallurgy and Exploration.

Fabre, C. (2020). Advances in Laser-Induced Breakdown Spectroscopy analysis for geology: A critical review. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 166, 105799. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2020.105799>

Fabre, C., Ourti, N. E., Mercadier, J., Cardoso-Fernandes, J., Dias, F., Perrotta, M., ... & Cauzid, J. (2021). Analyses of Li-Rich Minerals Using Handheld LIBS Tool. *Data*, 6(6), 68. <https://doi.org/10.3390/DATA6060068>

Fabre, C., Ourti, N. E., Ballouard, C., Mercadier, J., & Cauzid, J. (2022). Handheld LIBS analysis for in situ quantification of Li and detection of the trace elements (Be, Rb and Cs). *Journal of Geochemical Exploration*, 236, 106979. <https://doi.org/10.1016/J.GEXPLO.2022.106979>

- Fu, H., Jia, J., Wang, H., Ni, Z., & Dong, F. (2018). Calibration Methods of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. In M. T. Stauffer (Ed.), *Calibration and Validation of Analytical Methods* (pp. 1–14). IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/intechopen.72888>
- Gaudio, R., Dell'Aglio, M., De Pascale, O., Senesi, G. S., & De Giacomo, A. (2018). Laser induced breakdown spectroscopy for elemental analysis in environmental, cultural heritage and space applications: A review of methods and results. *Applied Spectroscopy Reviews*, 53(9), 743–800. <https://doi.org/10.1080/05704928.2017.1395850>
- Glanzman, R. K., & Closs, L. G. (2007). Field Portable X-Ray Fluorescence Geochemical Analysis – Its Contribution to Onsite Real-time Project Evaluation. *Proceedings of Exploration 07: Fifth Decennial International Conference on Mineral Exploration*, 291–301.
- Grosjean, C., Miranda, P. H., Perrin, M., & Poggi, P. (2012). Assessment of world lithium resources and consequences of their geographic distribution on the expected development of the electric vehicle industry. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(3), 1735–1744. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.11.023>
- Harilal, S. S., & Kautz, E. J. (2024). *Analysis of hydrogen and lithium isotopes using laser-induced breakdown spectroscopy*. Pacific Northwest National Laboratory. <https://www.pnnl.gov/publications/analysis-hydrogen-and-lithium-isotopes-using-laser-induced-breakdown-spectroscopy>
- Harmon, R. S., Remus, J., McMillan, N. J., McManus, C., Collins, L., Gottfried, J. L., DeLucia, F. C., & Miziolek, A. W. (2009). LIBS analysis of geomaterials: Geochemical fingerprinting for the rapid analysis and discrimination of minerals. *Applied Geochemistry*, 24(6), 1125–1141. <https://doi.org/10.1016/J.APGEOCHEM.2009.02.009>
- Harmon, R. S., & Senesi, G. S. (2021). Laser-Induced Breakdown Spectroscopy – A geochemical tool for the 21st century. *Applied Geochemistry*, 128, 104929. <https://doi.org/10.1016/J.APGEOCHEM.2021.104929>
- Harmon, R. S., Wise, M. A., Curry, A. C., Mistle, J. S., Mason, M. S., & Grima, Z. (2023). Rapid Analysis of Muscovites on a Lithium Pegmatite Prospect by Handheld LIBS. *Minerals*, 13(5), 697. <https://doi.org/10.3390/MIN13050697>
- Hussain, S. K., Iqbal, J., Ahmad, P., Khandaker, M. U., Haq, S., & Naeem, M. (2020). Laser induced breakdown spectroscopy methods and applications: A comprehensive review. *Radiation Physics and Chemistry*, 170, 108666. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2019.108666>

Jaskula, B. W. (2019). Lítio. In U.S. Geological Survey, *Mineral Commodity Summaries 2019* (pp. 98–99). USGS.

Jochum, K.P., Stoll, B., Herwig, K., & Willibold, M. (2007), Validation of LA-ICP-MS trace element analysis of geological glasses using a new solid-state 193 nm Nd:YAG laser and matrix matched calibration: *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v. 22, p. 112–121. <https://doi.org/10.1039/B609547>

Khan, Z. H., Ullah, M. H., Rahman, B., Talukder, A. I., Wahadoszamen, M., Abedin, K. M., & Haider, A. F. M. Y. (2022). Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) for Trace Element Detection: A Review. *Journal of Spectroscopy*, 2022. <https://doi.org/10.1155/2022/3887038>

King, H. M. (s.d.). *Spodumene: Used as a lithium source mineral and as a gemstone*. Geology and Earth Science News and Information. <https://geology.com/minerals/spodumene.shtml>

Klein, C., & Dutrow, B. (2001). *Manual of mineral science* (23. ed.). John Wiley & Sons.

L'Annunziata, M. F. (2016). Electromagnetic Radiation: Photons. In M. F. L'Annunziata (Ed.), *Radioactivity* (2nd ed., pp. 269–302). Elsevier.

Lasue, J., Wiens, R. C., Clegg, S. M., Vaniman, D. T., Joy, K. H., Humphries, S., ... & Bender, S. (2012). Remote laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) for lunar exploration. *Journal of Geophysical Research: Planets*, 117(E1). <https://doi.org/10.1029/2011JE003898>

Lawley, C. J. M., Somers, A. M., & Kjarsgaard, B. A. (2021). Rapid geochemical imaging of rocks and minerals with handheld laser induced breakdown spectroscopy (LIBS). *Journal of Geochemical Exploration*, 222, 106694. <https://doi.org/10.1016/J.GEXPLO.2020.106694>

LIBS info. (2023). *LIBS Spectra: Li: Lithium*. <https://libs-info.com/element/Li/>

LIBS info. (s.d.). *Tutorial 2: LIBS analysis with a spreadsheet*. <https://libs-info.com/tutorial/2/>

Mcmillan, N. J., Rees, S., Kochelek, K., & Mcmanus, C. (2014). Geological Applications of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 38(3), 329–343. <https://doi.org/10.1111/J.1751-908X.2014.00308.X>

Mindat. (s.d.). *Spodumene*. <https://www.mindat.org/>

Moura, A., & Lopes, J. (2011). *Recursos geológicos de Portugal*. LNEG.

NIST. (2023). *NIST LIBS Database Output*. <https://physics.nist.gov/cgi-bin/ASD/lines1.pl>

- Noll, R., Fricke-Begemann, C., Connemann, S., Meinhardt, C., & Sturm, V. (2018). LIBS analyses for industrial applications—an overview of developments from 2014 to 2018. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 33(6), 945–956. <https://doi.org/10.1039/c8ja00076j>
- Ober, J. A. (2018). Mineral commodity summaries 2018. U.S. Geological Survey. <https://doi.org/10.3133/70194932>
- Qiao, S., Ding, Y., Tian, D., Li, Y., & Yang, G. (2015). A Review of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy for Analysis of Geological Materials. *Applied Spectroscopy Reviews*, 50(1), 1–26. <https://doi.org/10.1080/05704928.2014.911746>
- Rai, V. N., & Thakur, S. N. (2020). Physics of plasma in laser-induced breakdown spectroscopy. In J. P. Singh & S. N. Thakur (Eds.), *Laser-induced breakdown spectroscopy* (2nd ed., pp. 83–111). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818829-3.00004-6>
- Rammelkamp, K., Schröder, S., Ortenzi, G., Pisello, A., Stephan, K., Baqué, M., ... & Unnithan, V. (2021). Field investigation of volcanic deposits on Vulcano, Italy using a handheld laser-induced breakdown spectroscopy instrument. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 177, 106067. <https://doi.org/10.1016/J.SAB.2021.106067>
- Ramsey, M. H., & Boon, K. A. (2012). Can in situ geochemical measurements be more fit-for-purpose than those made ex situ? *Applied Geochemistry*, 27(5), 969–976.
- Ribeiro, R., Capela, D., Ferreira, M., Martins, R., Jorge, P., Guimarães, D., & Lima, A. (2021). X-ray Fluorescence and Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Analysis of Li-Rich Minerals in Veins from Argemela Tin Mine, Central Portugal. *Minerals*, 11(11), 1169. <https://doi.org/10.3390/MIN11111169>
- Rossi, M., & Deutsch, C. (2014). Data Collection and Handling. In *Mineral Resource Estimation*. Springer. https://doi.org/10.1007/978-1-4020-5717-5_5
- Russo, R. E., Mao, X. L., Liu, H. C., Yoo, J. H., & Mao, S. S. (1999). Laser ablation in analytical chemistry. *Applied Physics A*, 69(1), S887–S894.
- Sanches, B. (2022). *Integração de curvas de refletância espectral na construção e atualização do modelo geológico-mineiro da mina do futuro* [Tese de doutoramento, Universidade NOVA de Lisboa]. <http://hdl.handle.net/10362/143656>
- SciAps. (2019a). *Best practices for calibration development*.
- SciAps. (2019b). *SciAps handheld LIBZ analyzer Z300 geochem introduction*.

SciAps. (2021). *SciAps Z series specifications*.

SciAps. (2023a). *HH LIBS analyzer gold*. <https://www.sciaps.com/post/wheres-the-gold-sciaps-z300>

SciAps. (2023b). *LIBS: Handheld Laser Induced Breakdown Spectroscopy*. <https://www.sciaps.com/products/libs/what-is-libs>

Senesi, G. S. (2014). Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) applied to terrestrial and extraterrestrial analogue geomaterials with emphasis to minerals and rocks. *Earth-Science Reviews*, 139, 231–267. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2014.09.008>

Senesi, G. S., & Harmon, R. S. (2023). Application of LIBS to Terrestrial Geological Research. In V. K. Singh, D. K. Tripathi, Y. Deguchi & Z. Wang (Eds.), *Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) Concepts, Instrumentation, Data Analysis and Applications* (pp. 593–614). John Wiley & Sons. <https://doi.org/10.1002/9781119758396.CH28>

Sweetapple, M. T., & Tassios, S. (2015). Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) as a tool for in situ mapping and textural interpretation of lithium in pegmatite minerals. *American Mineralogist*, 100(10), 2141–2151. <https://doi.org/10.2138/AM-2015-5165>

U.S. Geological Survey. (2016). *Mineral commodity summaries 2016: Lithium*. USGS. <https://www.usgs.gov/publications/mineral-commodity-summaries-2016>

Velho, J., Gomes, C., & Romariz, C. (1998). *Minerais Industriais: Geologia, Propriedades, Tratamentos, Aplicações, Especificações, Produções e Mercado*. Gráfica de Coimbra.

Yan, J., Ma, J., Liu, K., Li, Y., Wei, H., Li, K., & Yuan, L. (2025). The Overview for the Stability Improvement Strategy of LIBS Spectrum and Analysis Model: From Physics System to Analysis Method. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 1–19. <https://doi.org/10.1080/10408347.2024.2449069>

Yueh, F.-Y., Singh, J. P., & Zhang, H. (2006). Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, Elemental Analysis. In *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. John Wiley & Sons. <https://doi.org/10.1002/9780470027318.a0708>

Zhang, N., Ou, T., Wang, M., Lin, Z., Lv, C., Qin, Y., & Zhang, Q. (2022). A brief review of calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy. *Frontiers in Physics*, 10, 887171. <https://doi.org/10.3389/fphy.2022.887171>

8 ANEXOS

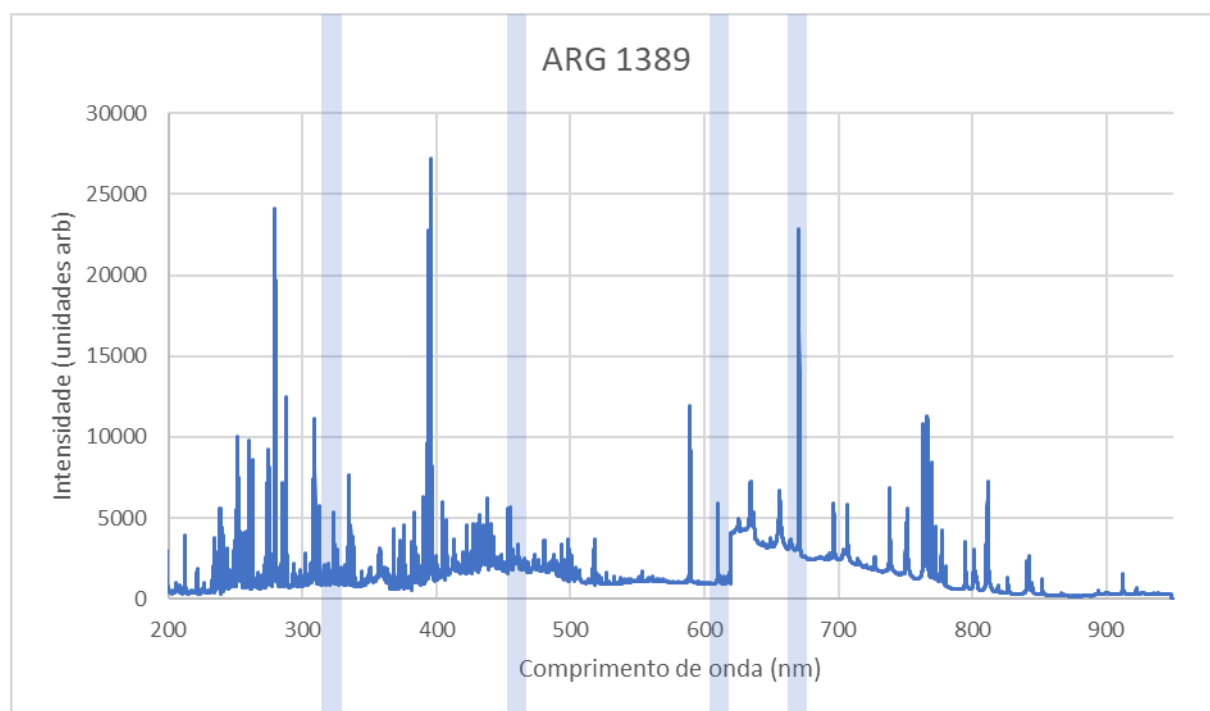


Figura 8.1 Espetrograma LIBS da amostra ARG 1389.

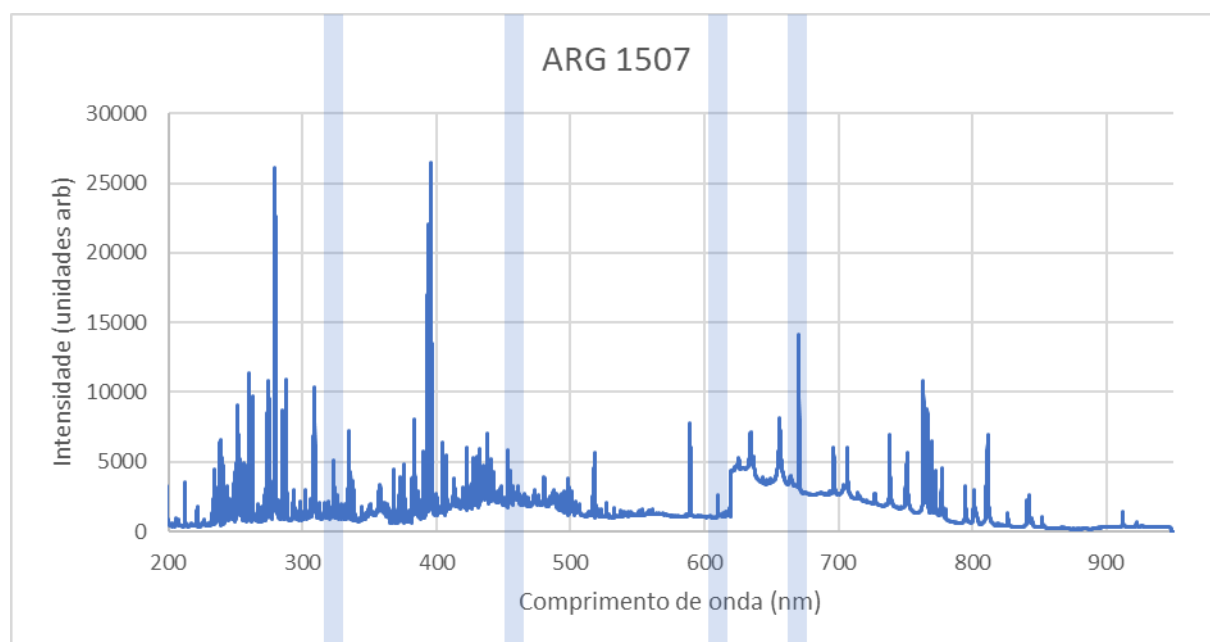


Figura 8.2 Espetrograma LIBS da amostra ARG 1507.

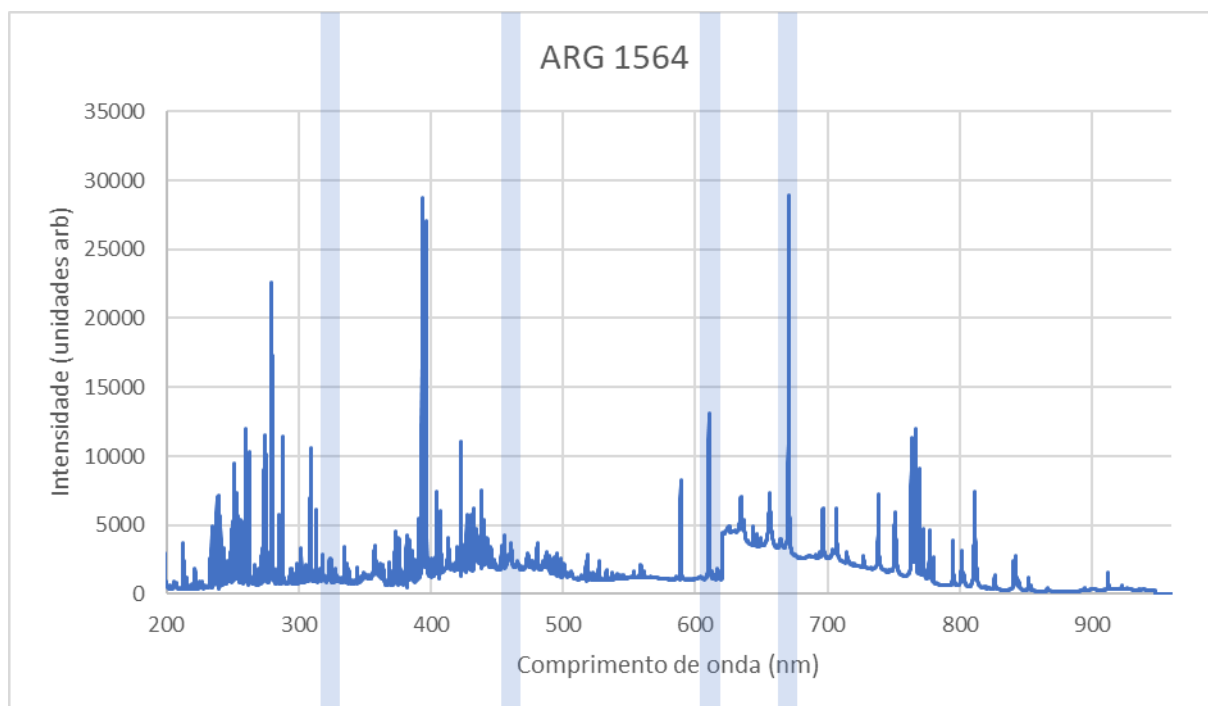


Figura 8.3 Espetrograma LIBS da amostra ARG 1564.

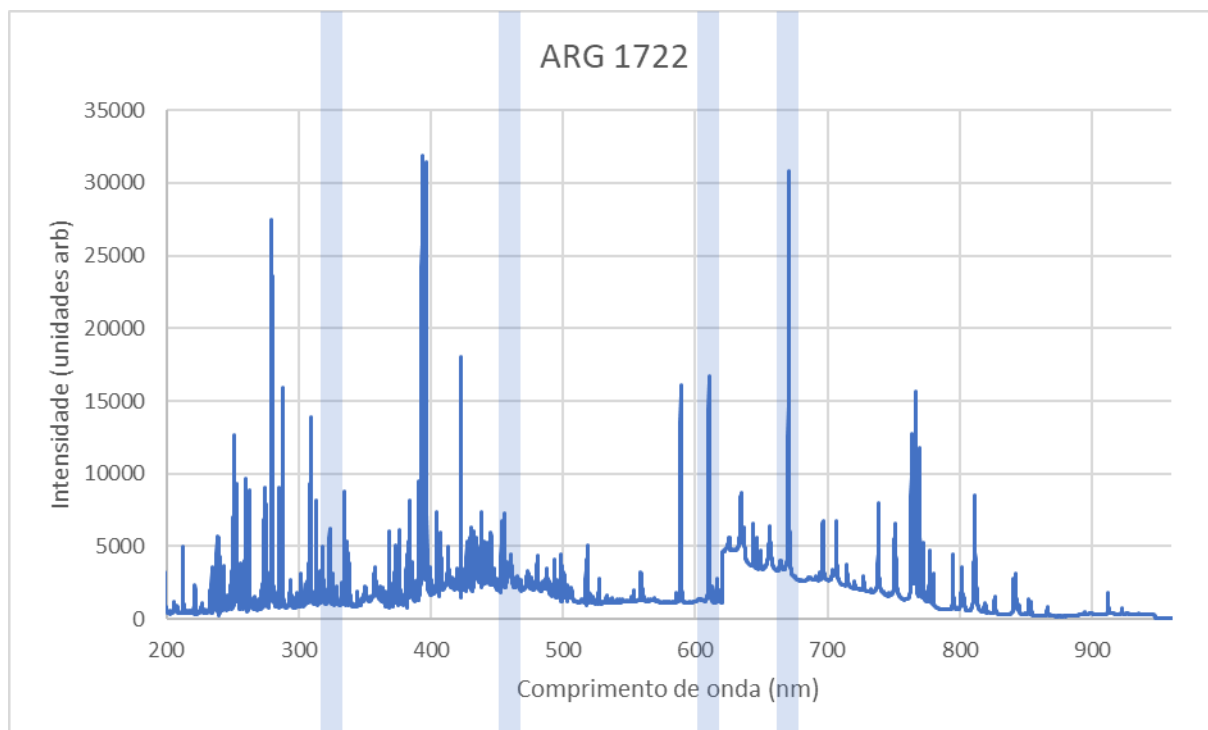


Figura 8.4 Espetrograma LIBS da amostra ARG 1722.

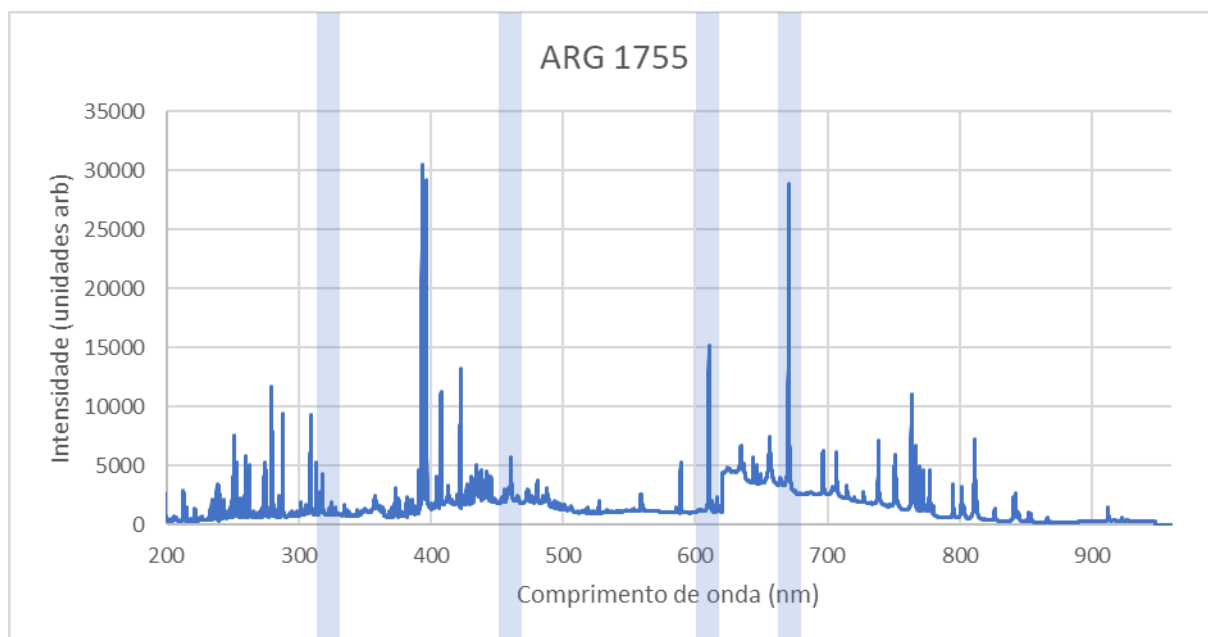


Figura 8.5 Espetrograma LIBS da amostra ARG 1755.

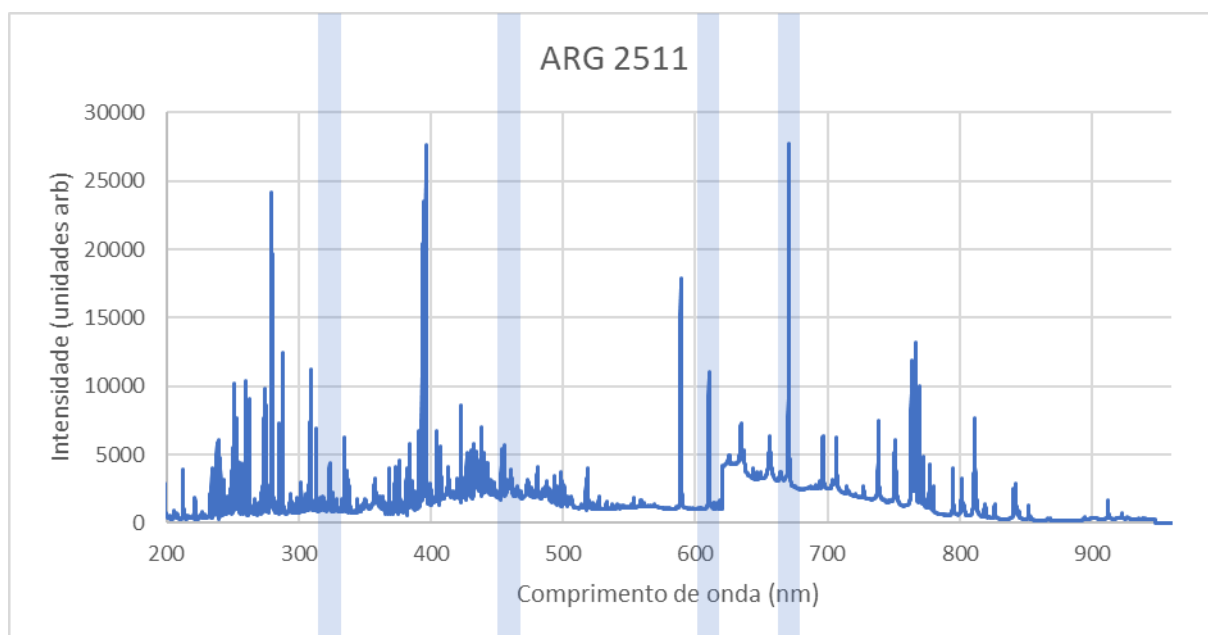


Figura 8.6 Espetrograma LIBS da amostra ARG 2511.

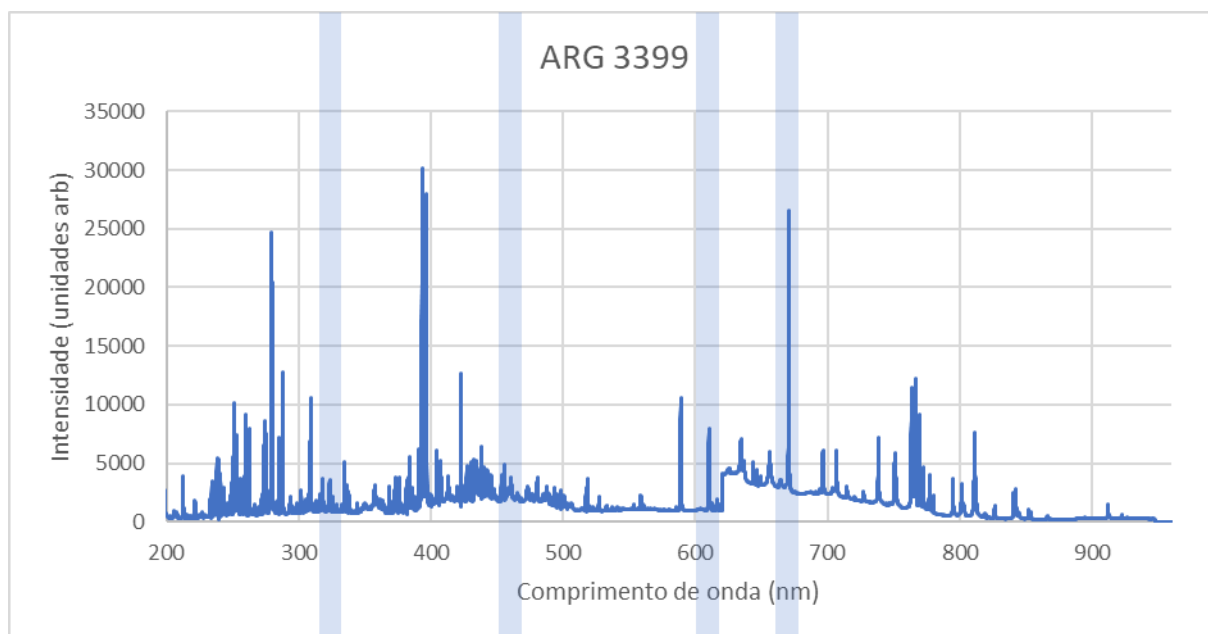


Figura 8.7 Espetrograma LIBS da amostra ARG 3399.

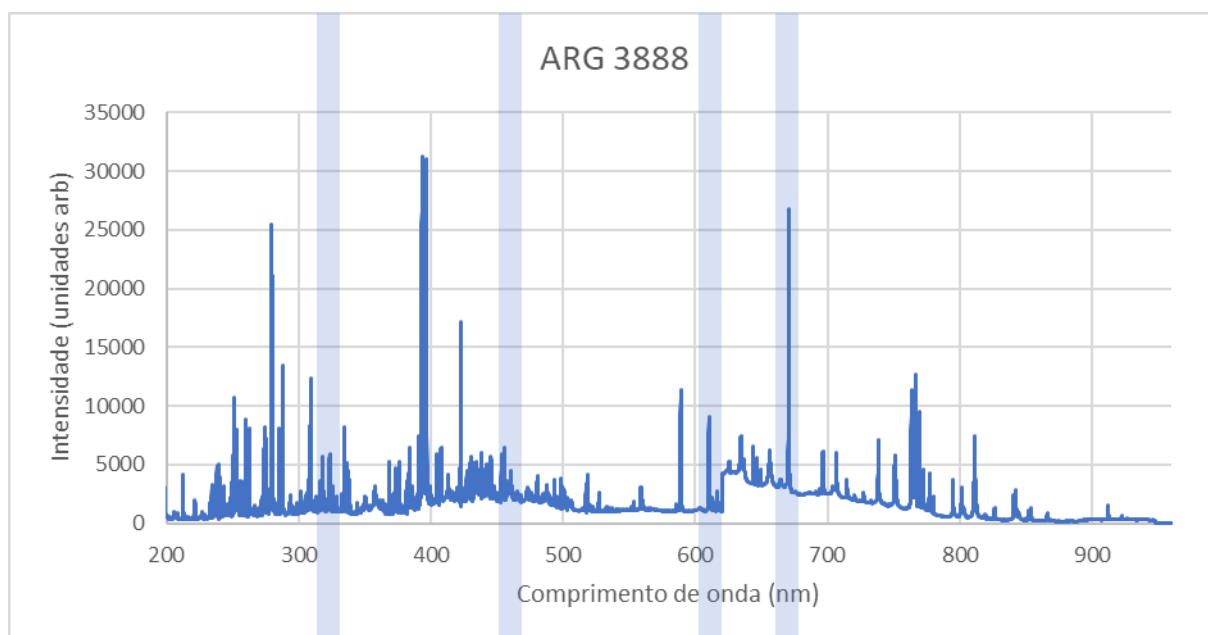


Figura 8.8 Espetrograma LIBS da amostra ARG 3888.

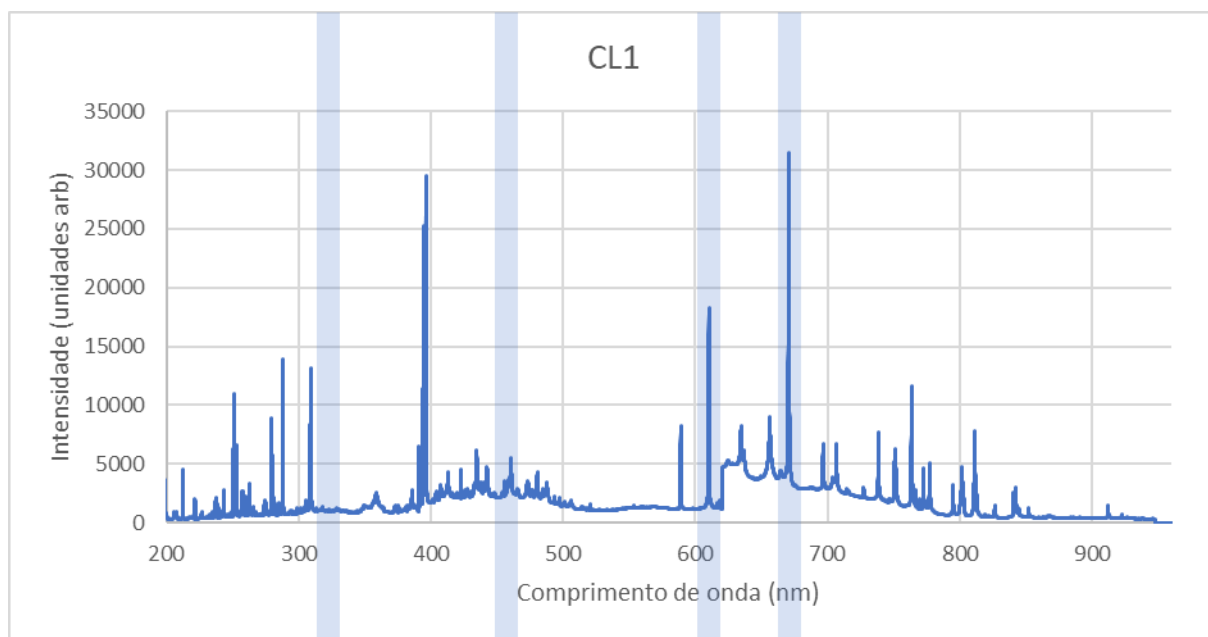


Figura 8.9 Espetrograma LIBS da amostra CL1.

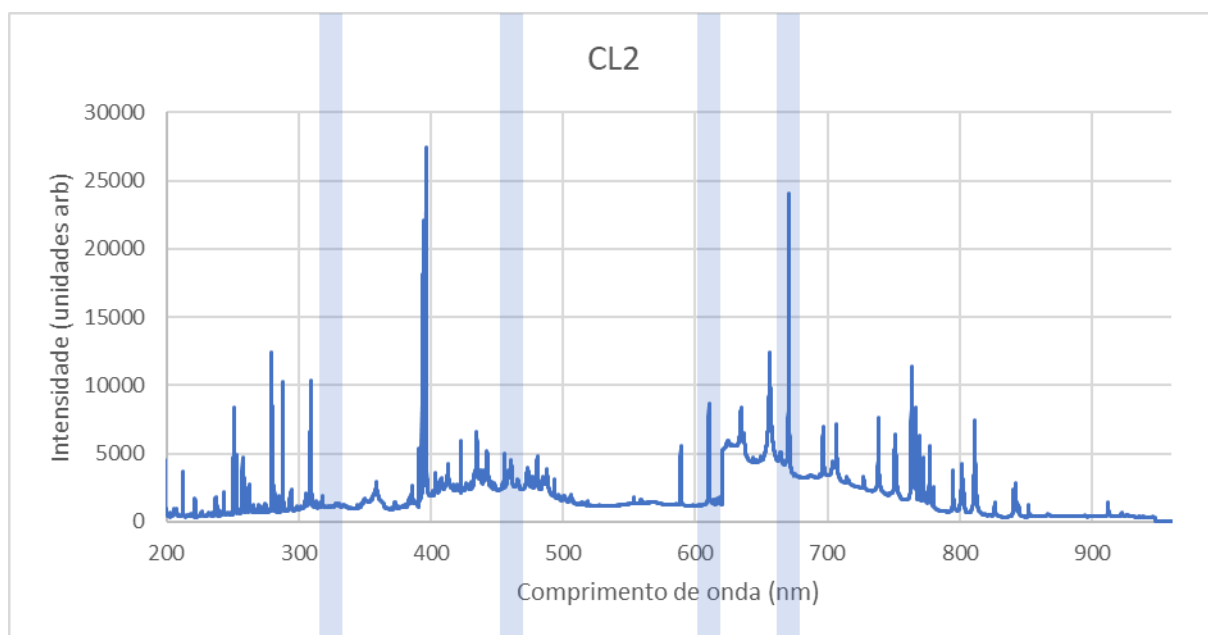


Figura 8.10 Espetrograma LIBS da amostra CL2.

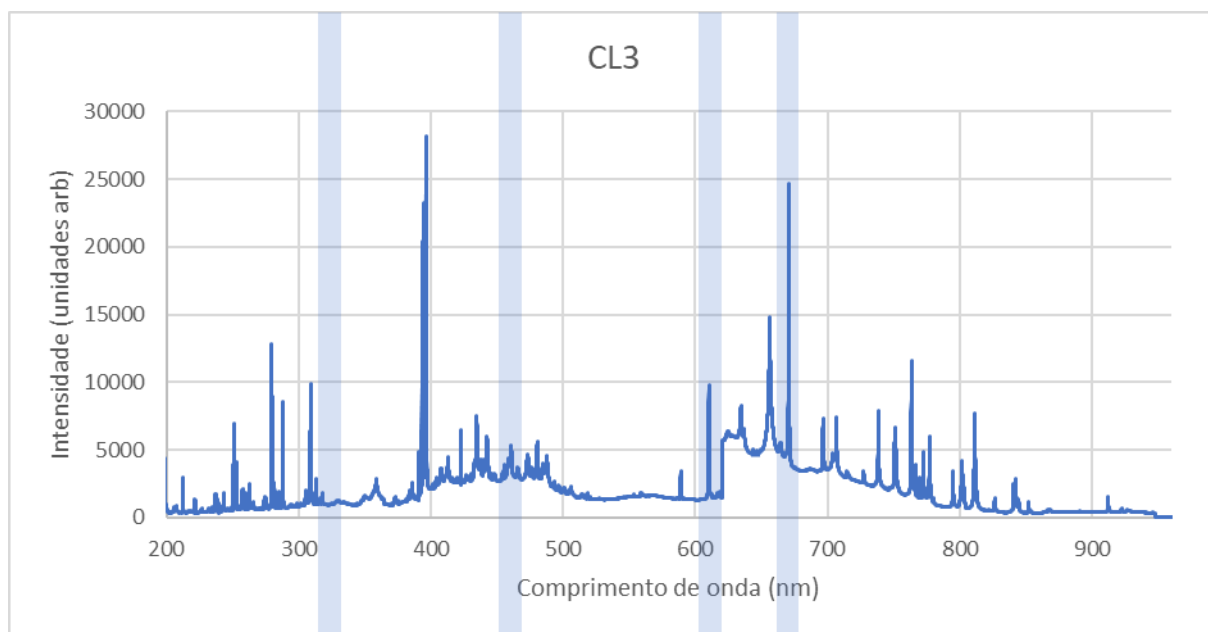


Figura 8.11 Espetrograma LIBS da amostra CL3.

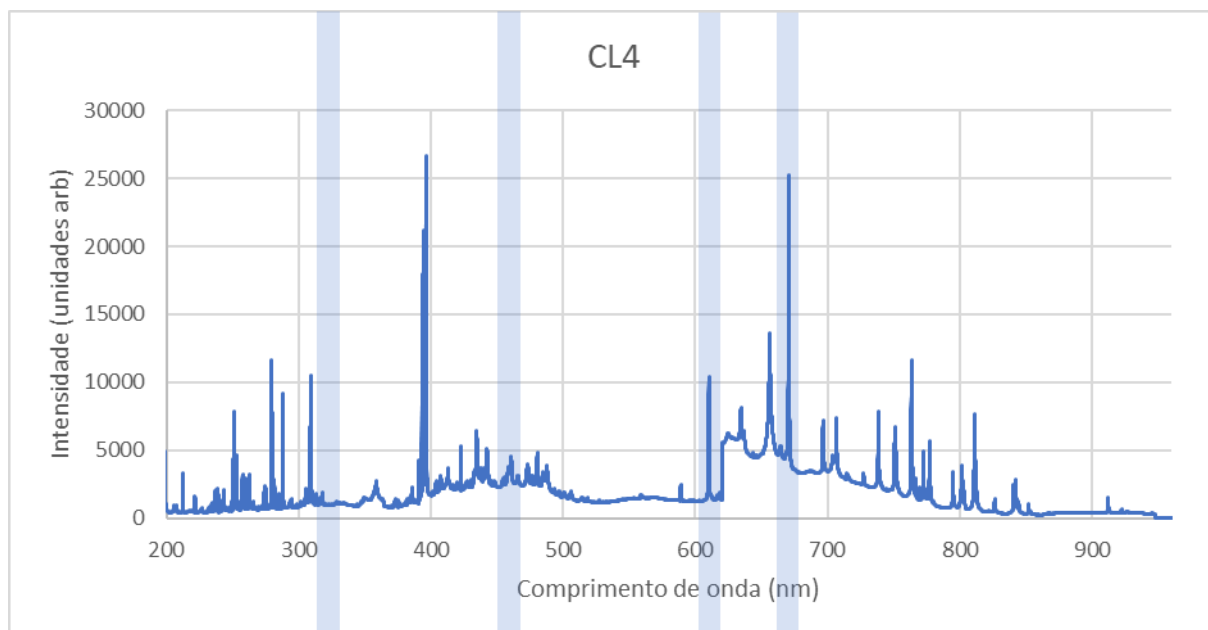


Figura 8.12 Espetrograma LIBS da amostra CL4.

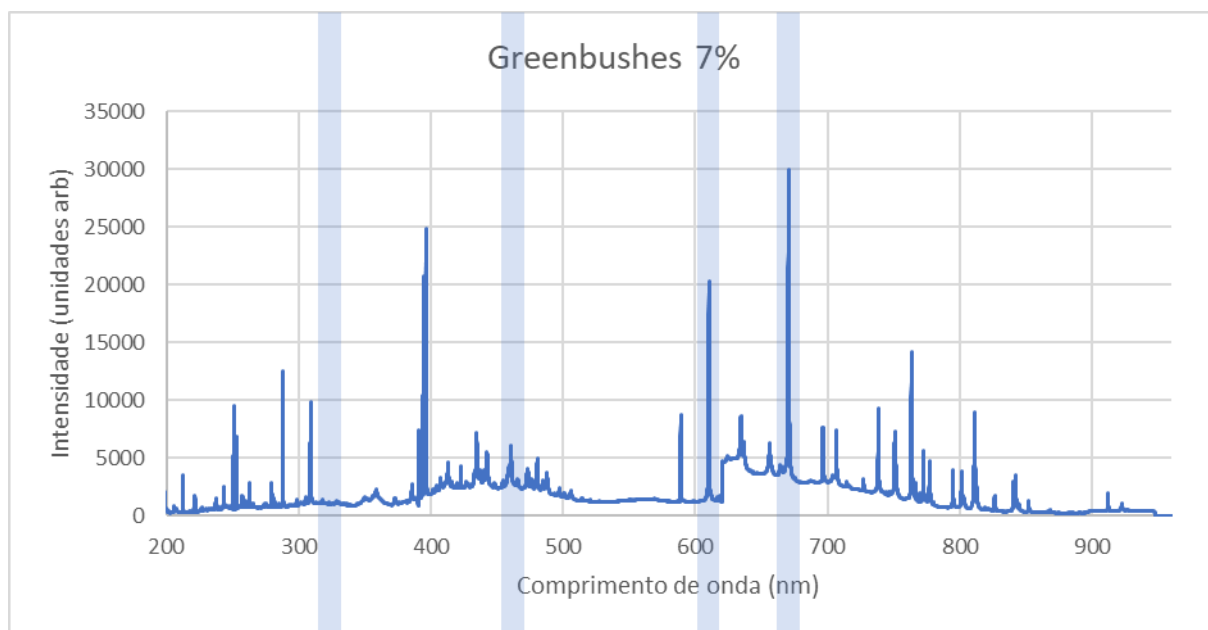


Figura 8.13 Espectrograma LIBS da amostra Greenbushes.

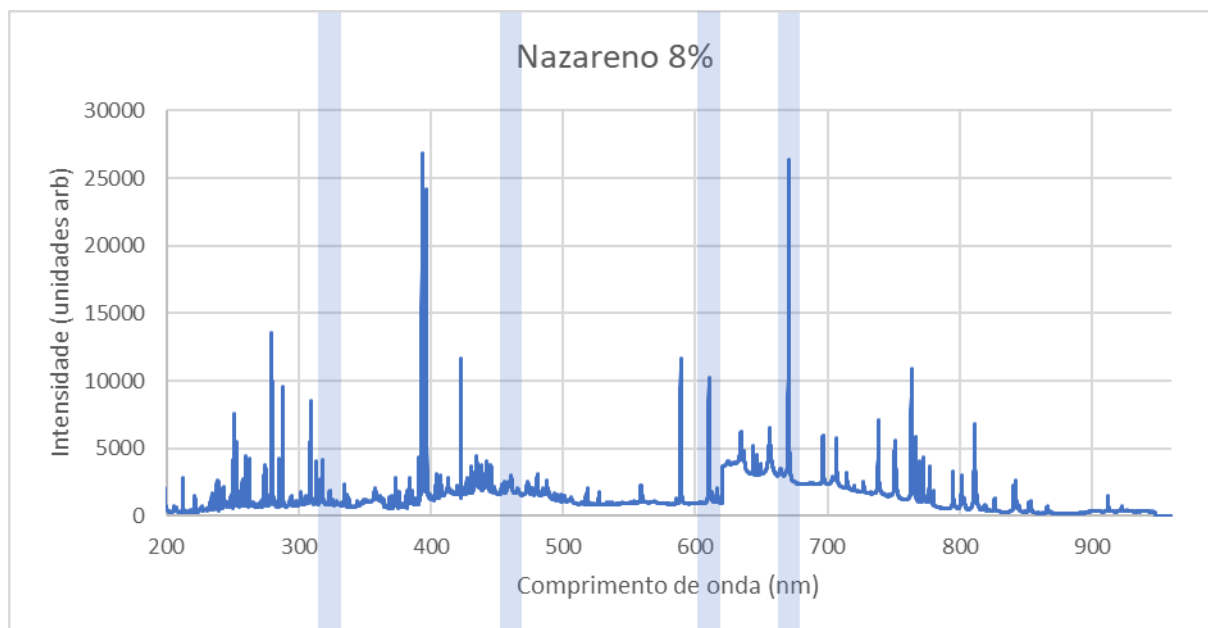


Figura 8.14 Espectrograma LIBS da amostra Nazareno.

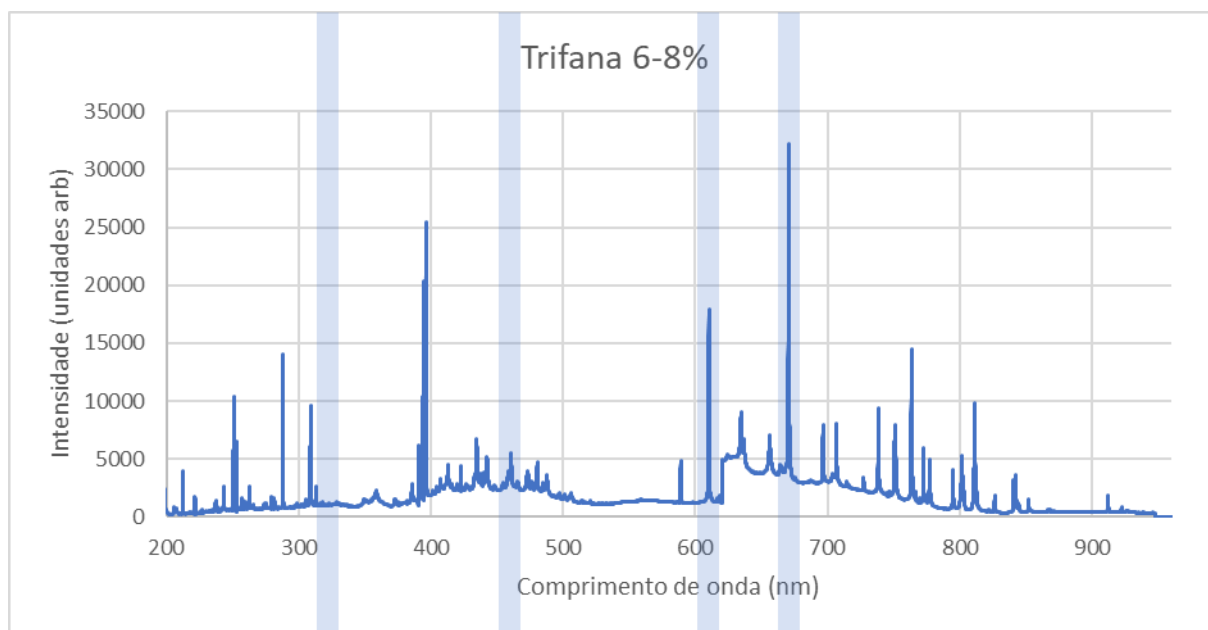


Figura 8.15 Espectrograma LIBS da amostra TRIFANA.

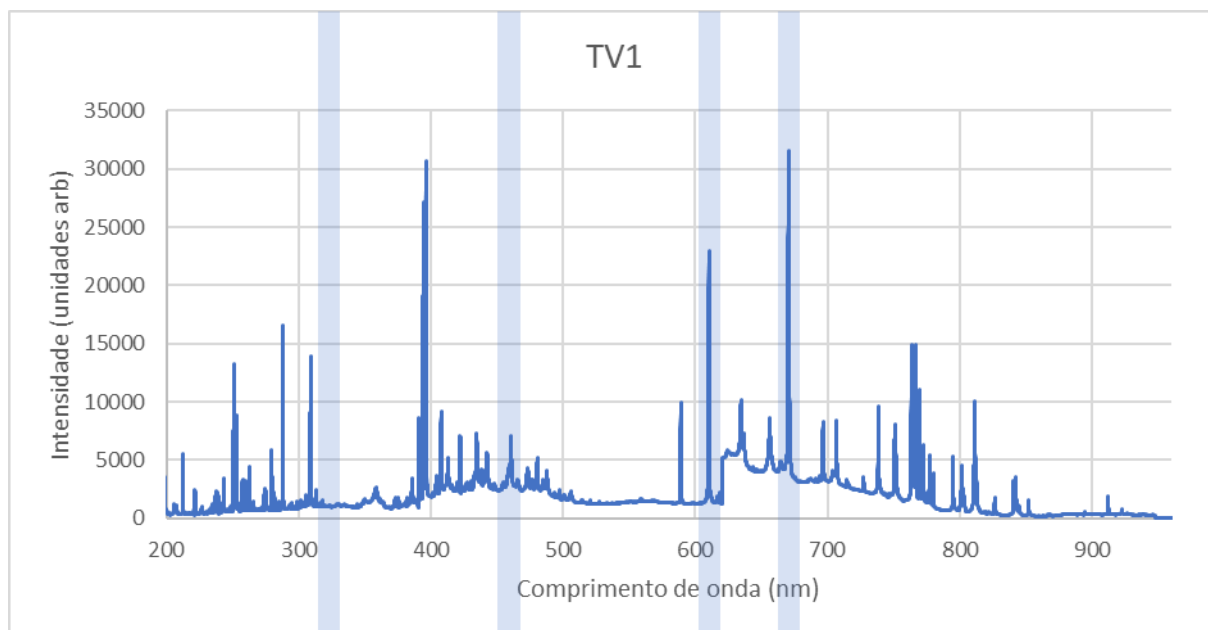


Figura 8.16 Espectrograma LIBS da amostra TV1.

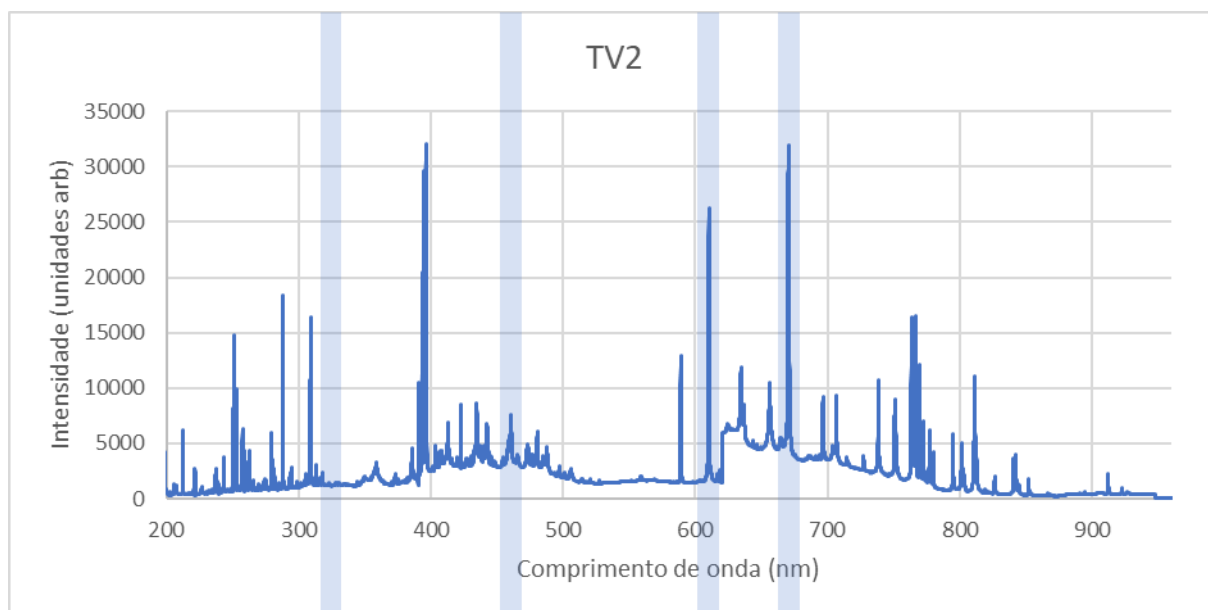


Figura 8.17 Espetrograma LIBS da amostra TV2.

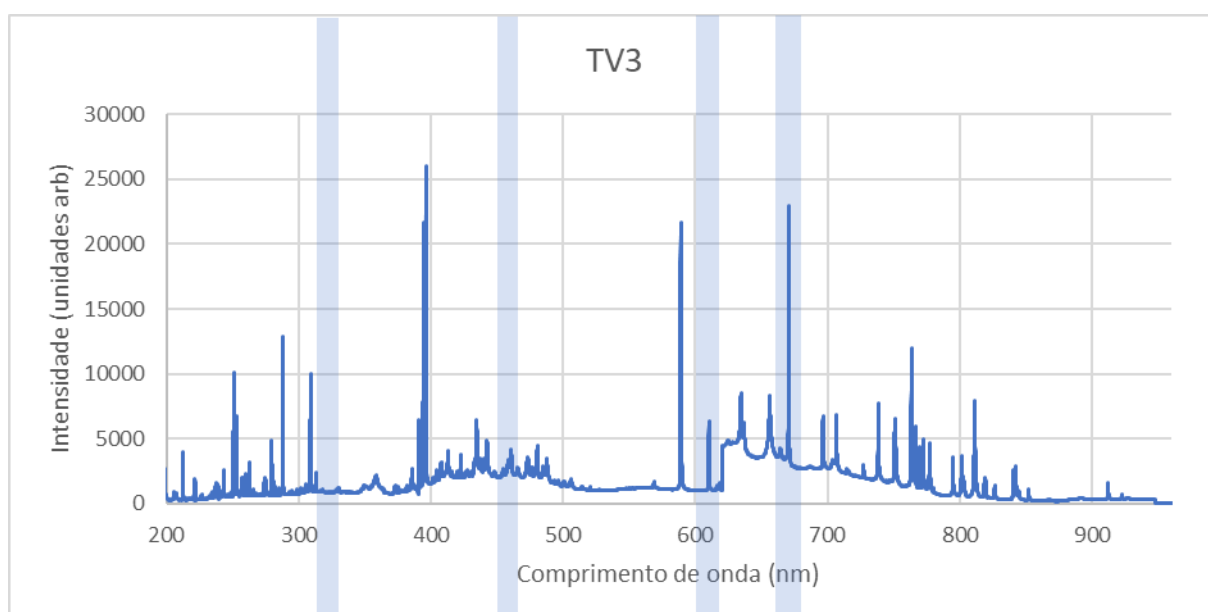


Figura 8.18 Espetrograma LIBS da amostra TV3.

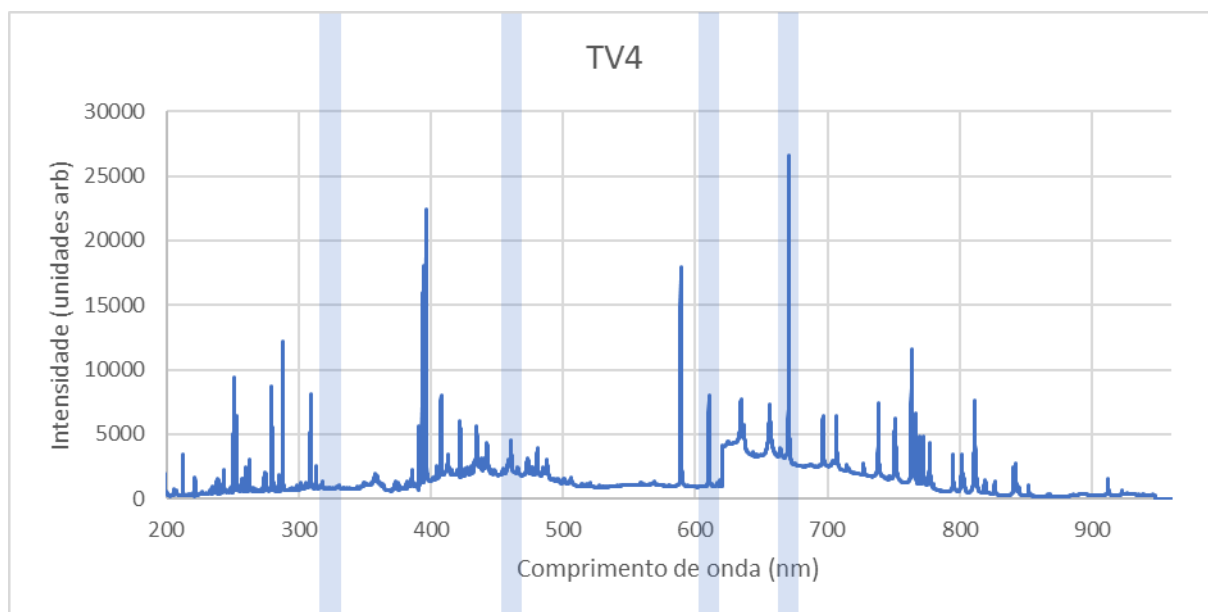
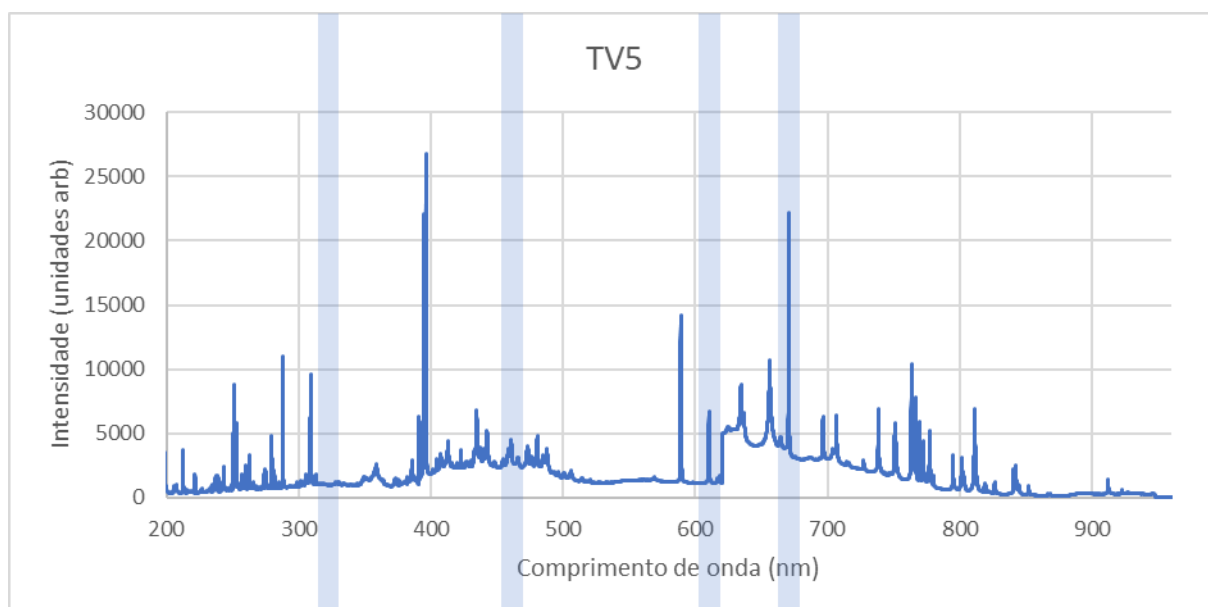


Figura 8.19 Espetrograma LIBS da amostra TV4.





(2025)

AQUILINO ROSÁRIO

Quantificação de Teores de Lítio em Rochas por LIBS: Avaliação do Efeito