

**CARACTERIZAÇÃO DE PRODUTOS DE SEPARAÇÃO EM MEIO DENSO DE ROCHAS
MANGANESÍFERAS COM ÊNFASE NA IDENTIFICAÇÃO DE LITIOFORITA**

**CHARACTERIZATION OF SEPARATION PRODUCTS IN DENSE MEDIUM OF MANGANESE-
BEARING ROCKS WITH EMPHASIS ON THE IDENTIFICATION OF LITHOPHORITE**

Danyel Pereira Avellar da Cunha

Aluno de Graduação da 11º período

Universidade Federal do Rio de Janeiro

Período PIBIC ou PIBITI/CETEM: abril 2024 a março 2025

danyelavellar147@gmail.com

Ciro Alexandre Ávila

Orientador, geólogo, D.Sc.

avila@mn.ufrj.br

Felipe Emerson

Orientador, geólogo, D.Sc.

felipeemersonaalves@gmail.com

Reiner Neumann

Orientador, geólogo, D.Sc.

rneumann@cetem.gov.br

RESUMO

A crescente demanda por lítio, um elemento crucial para tecnologias de transição energética. A litioforita destaca-se como um mineral que contém lítio, sendo comum em rochas e solos de depósitos de manganês em zonas de intemperismo.

Dada sua importância como potencial fonte de lítio e sua ocorrência em rochas de manganês, este trabalho teve como objetivo principal a caracterização mineralógica, textural e química de minerais de manganês em produtos de separação em meio denso, com ênfase na identificação detalhada da litioforita. Para isso, foram utilizadas técnicas como difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura com microanálise química por espectroscopia de energia dispersiva (MEV-EDS).

Os resultados de DRX revelaram uma mineralogia base composta por spessartita, quartzo, com minerais secundários caulinita e goethita, e óxidos de manganês pirolusita e criptomelana e a presença da litioforita em todas as frações (fina, grossa flutuada e grossa afundada) e na maioria das amostras analisadas. A densidade teórica da litioforita ($3,14 - 3,37 \text{ g/cm}^3$) é muito próxima à densidade iodeto de metileno (aproximadamente $3,3 \text{ g/cm}^3$), de tal modo que a ocorrência dessa fase em partículas com grãos de outros minerais, pode justificar a sua presença nos produtos flutuado e afundado. A observação de texturas com litioforita na borda da spessartina (densidade= 4.18 g/cm^3) suporta a formação de partículas com densidade média maior que a do iodeto de metileno em algumas das amostras estudadas. Por outro lado, a associação de litioforita com os minerais caolinita e quartzo. O estudo evidencia que, apesar da separação em meio denso promover alguma segregação, problemas significativos de liberação mineral e intercrescimento de fases comprometem a eficácia do processo para a litioforita.

Palavras chave: Lithiophorite, análise por DRX; minério de manganês, separação em meio denso.

ABSTRACT

The growing demand for lithium, a crucial element for energy transition technologies, is growing. Lithiophorite stands out as a lithium-bearing mineral, being common in rocks and soils of manganese deposits in weathered zones.

Given its importance as a potential source of lithium and its occurrence in manganese rocks, this work's main objective was the mineralogical, textural, and chemical characterization of manganese minerals in dense-medium separation products, with an emphasis on the detailed identification of lithiophorite. Techniques such as X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy with chemical microanalysis by energy-dispersive spectroscopy (SEM-EDS) were used to achieve this.

The XRD results revealed a base mineralogy composed of spessartite, quartz, with secondary minerals kaolinite and goethite, and manganese oxides pyrolusite and cryptomelane. Lithiophorite was present in all fractions (fine, coarse-grained, and coarse-grained) and in most of the samples tested. The theoretical density of lithiophorite ($3.14\text{--}3.37\text{ g/cm}^3$) is very close to that of methylene iodide (approximately 3.3 g/cm^3), so the occurrence of this phase in particles with grains of other minerals may explain its presence in floating and sunken products. An observation of textures with lithiophorite at the edge of spessartine (density = 4.18 g/cm^3) supports the formation of particles with an average density greater than that of methylene iodide in some of the experimental samples. On the other hand, the association of lithiophorite with the minerals kaolinite and quartz. The study shows that, although separation in a dense medium promotes some segregation, innovative problems of mineral release and phase intergrowth compromise the effectiveness of the process for lithiophorite.

Keywords: Lithiophorite, XRD analysis, manganese ore, dense medium separation.

1. INTRODUÇÃO

A crescente demanda global por soluções energéticas sustentáveis e o avanço tecnológico em diversas indústrias têm posicionado o lítio (Li) como um elemento de importância estratégica. Este metal alcalino é a matéria prima mais importante das baterias de íon-lítio, que são essenciais para a eletrificação de veículos e para o funcionamento de inúmeros dispositivos eletrônicos portáteis, impulsionando a transição para uma economia de baixo carbono. Além de seu papel na energia, o lítio também é indispensável em outros setores como na indústria farmacêutica, na fabricação de vidros e cerâmicas especiais, na produção de lubrificantes e graxas, e em aplicações metalúrgicas (V. BALARAM et al., 2024).

Tradicionalmente, a exploração de lítio concentra-se em depósitos de minérios pegmatíticos, onde minerais como espodumênio e micas litínicas são as principais fontes comerciais (V. BALARAM et al., 2024). No entanto, a complexidade geológica e a distribuição limitada desses depósitos frente a crescente demanda motivam a investigação de outros minerais e ambientes geológicos que possam conter concentrações significativas de lítio. Desta forma, minerais secundários formados em depósitos de manganês emergem como possíveis candidatos para estudos aprofundados. Esse é o caso da litioforita ($\text{LiAl}_2[\text{Mn(IV)}_2\text{Mn(III)}]\text{O}_6(\text{OH})_6$), um óxido hidratado de manganês, alumínio e lítio, que é comumente encontrado em zonas de intemperismo, solos ácidos e veios hidrotermais de baixa temperatura, frequentemente associado a outros minerais de manganês como pirolusita e criptomelana. (POST, 1999; OSTWALD, 1984). Sua formação está intrinsecamente ligada a processos de laterização, para os quais a presença de alumina livre é um fator condicionante, e pode envolver a modificação de estruturas preexistentes como a da gibbsita ou até mesmo a precipitação a partir de soluções ricas em Mn e Al (CHUKHROV, 1985).

Embora a litioforita não seja considerada como uma fonte primária de lítio pela indústria, o desenvolvimento de métodos de identificação dessa fase mineral torna-se importante para aperfeiçoar a prospecção de elemento. Desta forma, este trabalho se propõe a aprofundar o conhecimento sobre este mineral com o desenvolvimento de método para sua identificação em amostras de rochas manganíferas.

2. OBJETIVO

O objetivo principal é realizar a caracterização mineralógica de produtos de separação em meio denso de rochas manganíferas, com foco na identificação e na compreensão do significado genético da litioforita. Para tanto, serão empregadas técnicas analíticas avançadas, incluindo difração de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura com microanálise química por espectroscopia de energia dispersiva (MEV-EDS).

3. METODOLOGIA

A coleta das amostras de mão foi realizada, seguindo o trend de afloramentos de gonditos intemperizados de sudoeste a nordeste, em afloramento de frente de lavra de rochas manganíferas, associadas a minas de manganês entre as cidades de Ibituruna e Nazareno. As amostras coletadas em campo seguiram duas linhas de preparação, primeiramente elas foram cortadas, para as análises de petrografia, e a outra parte foram cominuídas em moinho planetário para a redução de volume para um tamanho de partícula máximo. Após a cominuição, as amostras serão homogeneizadas e quarteadas para obter as diferentes alíquotas para as diferentes análises.

Para as análises de difração de raios X, as alíquotas foram cominuídas até um tamanho máximo de 300 μm . Posteriormente, foram transferidas para tubos selados contendo cilindros de ágata e 15 mL de água deionizada, sendo então inseridas em um moinho de micronização McCrone Glen Creston por 10 minutos para se obter uma alíquota com tamanho máximo de 10 μm . Os padrões de raios X foram obtidos com o equipamento Bruker D8 Advance Eco com tubo selado de Cu, medições 4 a 105° 2 θ em passos de 0,01°.

Após análises mineralógicas exploratórias preliminares das rochas manganíferas intemperizadas, as amostras mais promissoras para a presença de litioforita foram selecionadas para as etapas subsequentes de separação. Inicialmente, as amostras foram submetidas à deslamagem em uma peneira de 106 μm , resultando em duas frações: finos e grossos.

A fração grossa foi submetida a um processo de separação gravítica em iodeto de metileno (3.32 g/cm³), visando um fracionamento por densidade mais eficiente para caracterização. As alíquotas foram inseridas no líquido e, por meio de decantação, definiu-se uma linha de corte para a separação em material flutuado e material afundado. O material afundado e flutuado foi lavado com acetona em filtro de papel e seco em estufa à ~60°C. As três frações (i.e. <106 μm , e os produtos afundados e flutuados das frações >106 μm) foram então novamente quarteadas para a seleção de alíquotas representativas com 3 g de massa cada. Essas alíquotas foram cominuídas em moinho McCrone para serem analisadas por difração de raios X.

Os difratogramas foram então interpretados utilizando-se o software Diffrac.Eva e o banco de dados PDF4+2017 (ICDD 2017).

4. RESULTADO E DISCUSSÃO

Para contextualizar a identificação das fases minerais nos produtos de separação, é fundamental apresentar as propriedades químicas e físicas dos minerais-alvo. A Tabela 1 resume as fórmulas químicas e as densidades dos principais minerais esperados ou identificados neste estudo, incluindo a litioforita e outros minerais de manganês, óxidos de ferro e silicatos, fornecendo uma base para a interpretação dos resultados de separação e análise mineralógica.

Tabela 1: Densidades e fórmulas químicas dos principais minerais identificados por DRX.

Mineral	Fórmula Química	Densidade (g/cm³)
Caolinita	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	2.60
Criptomelano	$\text{K}(\text{Mn}^{4+}, \text{Mn}^{2+})_8\text{O}_{16}$	4.36
Espessartina	$\text{Mn}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_3$	4.18
Gibbsita	$\text{Al}(\text{OH})_3$	2.3 - 2.4
Goetita	$\text{Fe}^{3+}\text{O}(\text{OH})$	3.3 - 4.3
Litioforita	$(\text{Al}, \text{Li})\text{Mn}^{4+}\text{O}_2(\text{OH})_2$	3.14 - 3.37
Pirolusita	Mn^{4+}O_2	4.4 - 5.06
Quartzo	SiO_2	2.6 - 2.65
Todorokita	$(\text{Na}, \text{Ca}, \text{K}, \text{Ba}, \text{Sr})_{1-x}(\text{Mn}, \text{Mg}, \text{Al})_x\text{O}_{12} \cdot 3-4\text{H}_2\text{O}$	3.49 - 3.82

A Tabela 2 apresenta os resultados das análises de difratogramas das três frações (<106 µm, e os produtos flutuados e afundados das frações >106 µm) das cinco amostras analisadas (2PM, 14, 22, 25, 26), revelando a composição mineralógica de cada fração.

Tabela 2: Resultados qualitativos da análise de Difração de Raios-X (DRX) das frações de amostras de rochas manganíferas.

Amostra	Fração	Minerais Identificados
CoManga 2PM	Fina	Espessartina, Goetita, Litioforita, Pirolusita, Quartzo.
	Grossa Flutuada	Espessartina, Litioforita, Pirolusita, Quartzo.
	Grossa Afundada	Espessartina, Litioforita.
CoManga 14	Fina	Caolinita, Espessartina, Gibbsita, Litioforita, Quartzo, Todorokita.
	Grossa Flutuada	Caolinita, Espessartina, Gibbsita, Litioforita, Quartzo, Todorokita.
	Grossa Afundada	Espessartina, Quartzo, Todorokita.
CoManga 22	Fina	Caolinita, Criptomelano, Gibbsita, Goetita, Litioforita.
	Grossa Flutuada	Caolinita, Criptomelano, Gibbsita, Goetita, Litioforita.
	Grossa Afundada	Criptomelano, Goetita, Litioforita.
CoManga 25	Fina	Caolinita, Espessartina, Litioforita, Pirolusita, Quartzo.
	Grossa Flutuada	Caolinita, Espessartina, Litioforita, Pirolusita, Quartzo.
	Grossa Afundada	Caolinita, Espessartina, Litioforita, Quartzo.
CoManga 26	Fina	Espessartina, Litioforita, Quartzo.
	Grossa Flutuada	Espessartina, Litioforita, Quartzo.
	Grossa Afundada	Espessartina, Quartzo.

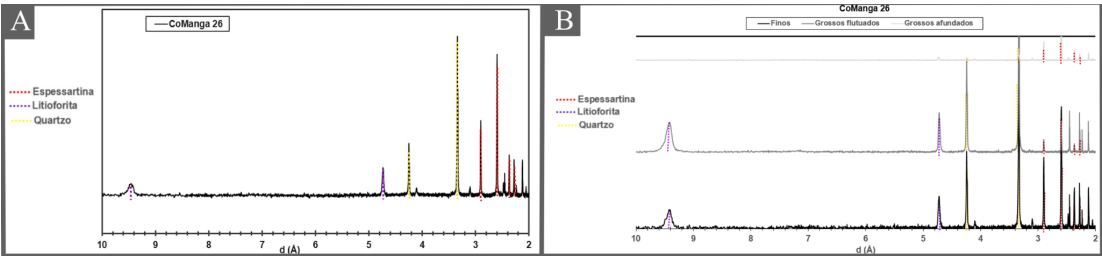


Figura 1: Difratogramas de raios X da amostra **A)** CoManga 26 sem o processo de separação gravítica em iodeto de metileno. **B)** CoManga 26 após o processo de separação gravítica em iodeto de metileno.

A litioforita apresentou uma ampla distribuição, sendo identificada em todas as frações e amostras analisadas. No entanto, sua ausência foi notada nas frações grossa afundada das amostras CoManga 2PM e CoManga 26. Minerais como espessartina e quartzo mostraram ampla distribuição, enquanto criptomelano e todorokita foram restritos a amostras específicas (CoManga 22 e CoManga 14, respectivamente). Outras fases, como pirolusita, caolinita, goetita e gibbsita apresentaram distribuições variadas nas frações, conforme detalhado na Tabela 2 (Figuras 1 e 3).

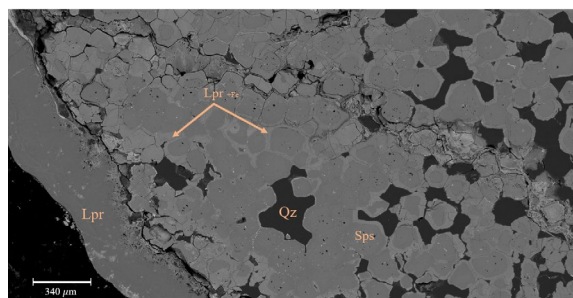


Figura 2: Amostra 26, evidenciando alteração da granada para litioforita em matriz de quartzo. **Qz:** quartzo, **Sps:** espessartina (Mn), **Lpr:** litioforita (Li, Mn).

Os resultados de DRX (Tabela 2, Figura 1 e 3) e as observações em MEV revelam a complexa mineralogia das rochas e fornecem informações sobre a eficácia da separação em meio denso na concentração de fases minerais. A densidade de corte do iodeto de metileno é fundamental, pois minerais de densidade superior deveriam afundar, enquanto os de densidades inferiores, deveriam flutuar.

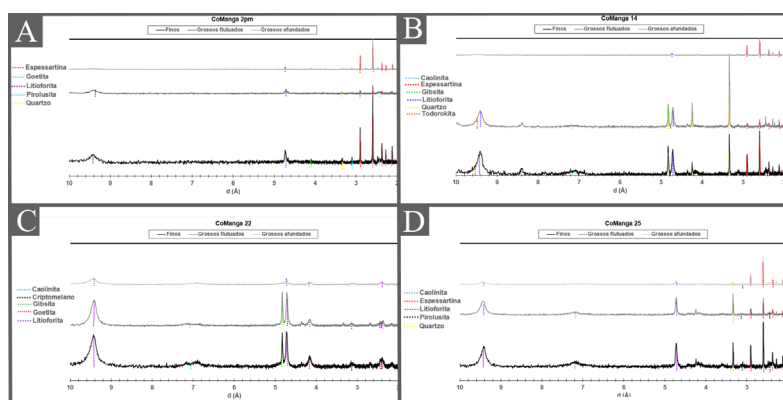


Figura 3: Difratomogramas de raios X das amostras **A)** CoManga 2PM, **B)** CoManga 14, **C)** CoManga 22, **D)** CoManga 25.

A litioforita (densidade de 3,14-3,37 g/cm³) foi consistentemente identificada em todas as frações e amostras analisadas (Figuras 1 e 3). Sua presença proeminente na fração fina (<106 μm) é consistente com sua ocorrência natural em granulometrias finas e como um constituinte comum de solos, que correspondem a materiais geológicos argilosos (Figuras 1 e 3). A proximidade de sua densidade à do meio de separação (aprox. 3,2 g/cm³) explica sua ocorrência em ambas as frações grossa flutuada e grossa afundada (>106 μm). Observações em MEV indicaram que a litioforita ocorre comumente na borda de cristais de espessartina, sugerindo uma origem por processos de substituição mineral na amostra 26. Essa forma de ocorrência textural pode implicar em partículas mistas compostas por litioforita e espessartina, após o processo de cominuição. A combinação de grãos desses dois minerais de densidades distintas em uma partícula influenciará na densidade efetiva da partícula e, por consequência, no seu comportamento no processo de separação. Esses aspectos texturais e genéticos da litioforita sublinham os desafios de sua liberação e separação por métodos de densidade.

A análise da distribuição de outros minerais também reforça os desafios de liberação e separação. Minerais de alta densidade, como pirolusita (4,4 - 5,06 g/cm³) e criptomelano (4,36 g/cm³), foram detectados em frações grossa flutuada e, em alguns casos, ausentes na fração grossa afundada, indicando problemas de liberação e intercrescimento com minerais de densidade inferior (Figuras 3A e 3D). Em contrapartida, a presença de minerais de baixa densidade, como quartzo e caolinita, nas frações grossa afundada (ex: 14, 25 e 26 (Figuras 1B, 3B e 3D)) é um indicativo claro de liberação incompleta, demonstrando que estão intercrescidos com minerais mais densos.

A formação da litioforita por substituição na borda da espessartina, combinada com a densidade do meio de separação, são fatores chave que explicam a dificuldade de uma separação eficiente por densidade. Embora a separação em meio denso com iodeto de metileno tenha promovido alguma segregação, a eficácia do processo é comprometida pela proximidade da densidade da litioforita ao ponto de corte e, fundamentalmente, por problemas significativos de liberação mineral e intercrescimento de fases de densidades menores com maiores.

5. CONCLUSÕES

As análises de difração de raios-X (DRX) revelaram uma mineralogia complexa nas amostras, com a presença consistente de litioforita, espessartina, quartzo, criptomelano, todorokita, pirolusita, caolinita, goetita e gibbsita em diversas frações.

A litioforita (densidade de 3,39 g/cm³) foi consistentemente identificada em todas as frações analisadas e na maioria das amostras, o que é atribuído à sua ocorrência natural em granulometrias finas e à sua densidade próxima à do meio de separação (iodeto de metileno, ~3,3 g/cm³).

Observações por MEV indicaram que a litioforita se forma nas bordas da espessartina, sugerindo processos de substituição mineral que resultam em partículas intercrescidas e dificultam a liberação e separação por densidade.

A ineficácia da separação por densidade foi evidenciada pela presença de minerais de alta densidade (como pirolusita e criptomelano) em frações flutuadas e de minerais de baixa densidade (como quartzo e caolinita) em frações afundadas, indicando problemas significativos de liberação mineral e intercrescimento de fases.

A proximidade da densidade da litioforita ao ponto de corte do meio denso e os problemas de intercrescimento mineral foram os fatores-chave que comprometeram a eficiência da separação, apesar de ter ocorrido alguma segregação.

Os resultados deste estudo são fundamentais para a compreensão da mineralogia desses depósitos e destacam a necessidade de investigar estratégias de beneficiamento complementares ou combinadas para otimizar a recuperação desses minerais.

6. AGRADECIMENTOS

Agradeço ao CETEM e colaboradores pelo suporte e infraestrutura analítica, ao CNPq pela bolsa de iniciação científica, e aos meus orientadores pelo apoio durante toda a pesquisa.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BALARAM, V. et al. "Lithium: A Review of Applications, Occurrence, Exploration, Extraction, Recycling, Analysis, and Environmental Impact." **Geoscience Frontiers**, vol. 15, no. 5, 1 May 2024, pp. 101868-101868, <https://doi.org/10.1016/j.gsf.2024.101868>. Acesso em 20 jul. 2025.

CHUKHROV, F.V. et al. "THE NATURE and GENESIS of LITHIOPHORITE." **International Geology Review**, vol. 27, no. 3, Mar. 1985, pp. 348-361, <https://doi.org/10.1080/00206818509466422>. Acesso 20 jul. 2025.

International Energy Agency. *Critical Minerals Market Review 2023*. Dec. 2023. Acesso 20 jul. 2025.

OSTWALD, J. "Two Varieties of Lithiophorite in Some Australian Deposits." **Mineralogical Magazine**, vol. 48, no. 348, 1 Sept. 1984, pp. 383-388, <https://doi.org/10.1180/minmag.1984.048.348.08>. Acesso em 20 jul. 2025.

POST, J.E. "Manganese Oxide Minerals: Crystal Structures and Economic and Environmental Significance." **Proceedings of the National Academy of Sciences**, vol. 96, no. 7, 30 Mar. 1999, pp. 3447-3454, <https://doi.org/10.1073/pnas.96.7.3447>. Acesso em 20 jul. 2025.