

**DESEMPENHO TERMOCRÔMICO DE BLENDS DE AMIDO DE MANDIOCA
(*MANIHOT ESCULENTA* CRANTZ) E ARGILA RESIDUAL DE ALTA ALUMINA**

**THERMOCHROMIC PERFORMANCE OF BLENDS OF CASSAVA STARCH (*MANIHOT
ESCULENTA* CRANTZ) AND HIGH ALUMINA RESIDUAL CLAY**

**COMPORTAMIENTO TERMOCRÓMICO DE MEZCLAS DE ALMIDÓN DE MANDIOCA
(*MANIHOT ESCULENTA* CRANTZ) Y ARCILLA RESIDUAL CON ALTO CONTENIDO EN
ALÚMINA**

Jamilly Rocha de Araújo

Universidade Federal do Pará. Programa de pós-graduação em Ciência e Meio Ambiente

E-mail: jamillyrocha@ufpa.br.

<https://orcid.org/0000-0002-4621-8334>

Igor Alexandre Rocha Barreto

Universidade Federal do Pará. Programa de pós-graduação em Geologia e Geoquímica.

E-mail: igorrochaq@gmail.com.

<https://orcid.org/0000-0002-7048-3680>

Lucas Antônio Duarte Ribeiro

Universidade Federal do Pará. Faculdade de Engenharia Química.

E-mail: ladribeiro85@gmail.com.

<https://orcid.org/0009-0005-3035-1308>

Tirza Teixeira Brito

Universidade Federal do Pará. Faculdade de Engenharia Química.

E-mail: tirza.brito@icen.ufpa.br.

<https://orcid.org/0000-0003-3515-4432>

Marcondes Lima da Costa

Universidade Federal do Pará. Programa de pós-graduação em Geologia e Geoquímica.

E-mail: igorrochaq@gmail.com.

<https://orcid.org/0000-0002-7048-3680>

Davi do Socorro Barros Brasil

Universidade Federal do Pará. Instituto de Geociências.

E-mail: marcondeslc@gmail.com.

<https://orcid.org/0000-0002-0134-0432>

José de Arimatéia Rodrigues do Rego

Universidade Federal do Pará. Programa de pós-graduação em Ciência e Meio Ambiente.

E-mail: jr2rego@gmail.com.

<https://orcid.org/0000-0003-0891-6438>

RESUMO: Este artigo investiga o comportamento estrutural e óptico de blends binárias formadas pela combinação entre o resíduo argiloso de alta alumina (RAAA) e o amido de mandioca (*Manihot esculenta* Crantz) (AMM), submetidas a diferentes temperaturas de tratamento térmico. As análises por difração de

raios X (DRX) e colorimetria revelaram que, enquanto o AMM se degrada e carboniza a partir de 400 °C, o RAAA sofre transições mineralógicas significativas, com formação de hematita e fases refratárias. A blenda RAAA+AMM apresentou maior variação cromática e estabilidade em 800 °C, evidenciando a sinergia entre a matriz inorgânica e o biopolímero. Os resultados apontam para o potencial de pigmentos híbridos naturais, com destaque para a blenda RAAA+AMM calcinada a 800 °C como sistema mais promissor.

Palavras-chave: Pigmentos naturais; Blendas híbridas; Colorimetria; Termocromismo.

ABSTRACT: This article investigates the structural and optical behavior of binary blends formed by combining high alumina clay residue (HAAW) and cassava starch (*Manihot esculenta* Crantz) (AMM), subjected to different heat treatment temperatures. X-ray diffraction (XRD) and colorimetry analyses revealed that, while AMM degrades and carbonizes after 400 °C, RAAA undergoes significant mineralogical transitions, with the formation of hematite and refractory phases. The RAAA+AMM blend showed greater chromatic variation and stability at 800 °C, demonstrating the synergy between the inorganic matrix and the biopolymer. The results point to the potential of natural hybrid pigments, with the RAAA+AMM blend calcined at 800 °C standing out as the most promising system.

Keywords: Natural pigments; Hybrid blends; Colorimetry; Thermochromism.

RESUMEN: Este artículo investiga el comportamiento estructural y óptico de mezclas binarias formadas por la combinación de residuos de arcilla de alta alúmina (RAAA) y almidón de mandioca (*Manihot esculenta* Crantz) (AMM), sometidas a diferentes temperaturas de tratamiento térmico. Los análisis de difracción de rayos X (DRX) y colorimetría revelaron que, mientras que el AMM se degrada y carboniza a partir de 400 °C, el RAAA experimenta transiciones mineralógicas significativas, con formación de hematitas y fases refractarias. La mezcla de RAAA+AMM mostró una mayor variación de color y estabilidad a 800 °C, lo que demuestra la sinergia entre la matriz inorgánica y el biopolímero. Los resultados apuntan al potencial de los pigmentos híbridos naturales, destacando la mezcla RAAA+AMM calcinada a 800 °C como el sistema más prometedor.

Palabras clave: Pigmentos naturales; Mezclas híbridas; Colorimetría; Termocromismo.

1 INTRODUÇÃO

A crescente busca por soluções sustentáveis na indústria de pigmentos tem impulsionado o desenvolvimento de materiais naturais com propriedades ópticas e térmicas ajustáveis. Nesse cenário, o aproveitamento de resíduos minerais e biopolímeros renováveis surge como alternativa promissora para substituição de pigmentos sintéticos, frequentemente associados a impactos ambientais e custos elevados.

O resíduo argiloso de alta alumina (RAAA) é um subproduto da lavra e beneficiamento da bauxita, caracterizado por elevados teores de gibbsita, caulinita e óxidos de ferro, como goethita e hematita (BARRETO; COSTA, 2018). Sua coloração natural, que varia de tons amarelo a vermelho-escuro, está diretamente relacionada à presença desses óxidos, tornando-o um candidato viável para aplicações pigmentárias. Além disso, a transição térmica da goethita para hematita, bem como a possível formação de fases refratárias como a mulita em altas temperaturas, tornam o RAAA um sistema reativo e termicamente dinâmico (VICENZI, 1999; MELO et al., 2006).

Paralelamente, o amido de mandioca (*Manihot esculenta* Crantz) é um polímero natural amplamente disponível no Brasil, composto por amilose e amilopectina, com estrutura semicristalina e comportamento altamente sensível à temperatura (MALI et al., 2010). Embora o amido de mandioca (AMM) não atue como pigmento por si só, sua carbonização parcial em condições controladas pode influenciar a coloração do sistema, além de interagir com a matriz inorgânica, alterando propriedades morfológicas e térmicas da blenda (WOKADALA et al., 2015; FARIAS, 2022).

A combinação entre RAAA e AMM constitui uma blenda binária de natureza híbrida, com potencial de modulação estrutural e cromática. Avaliar como essa interação se comporta em diferentes temperaturas é fundamental para o desenvolvimento de pigmentos naturais com desempenho técnico e viabilidade ecológica. Ainda que o AMM não seja utilizado isoladamente como pigmento, sua inclusão nesta análise permite compreender sua contribuição térmica e óptica no sistema.

Diante disso, este capítulo tem como objetivo investigar as transformações estruturais e ópticas das amostras de AMM, RAAA e da blenda RAAA+AMM, submetidas a diferentes temperaturas críticas. Por meio das técnicas de difração de raios X (DRX) e colorimetria, busca-se compreender como o aquecimento influencia a cristalinidade e a intensidade de cor dos materiais, contribuindo para o desenvolvimento de pigmentos híbridos naturais, tecnicamente viáveis e ambientalmente sustentáveis.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 MATERIAIS

Foram utilizadas como matérias-primas o amido de mandioca (AMM), a argila residual de alta alumina (RAAA) e a blenda binária RAAA+AMM. O AMM foi adquirido em forma de fécula comercializada em supermercados de Belém-PA, proveniente de fecularias do município de Castanhal-PA.

O RAAA foi fornecido pela empresa Hydro, proveniente do decapeamento superficial da lavra piloto Ciriaco, no Platô Rondon Norte, localizado em Rondon do Pará. Essa argila apresenta alto teor de alumínio e ferro, predominando fases como gibbsita, caulinita, goethita e hematita (BARRETO; COSTA, 2018).

A blenda RAAA+AMM foi preparada na proporção 1:1 (50% em massa de cada componente), homogeneizada em estado seco, e posteriormente submetida aos tratamentos térmicos.

2.2 TRATAMENTOS TÉRMICOS

As amostras foram submetidas a tratamentos térmicos em forno mufla, com taxa de aquecimento de 10 °C/min e permanência de 60 minutos na temperatura alvo. Foram selecionadas as temperaturas 34°C, 400°C, 800°C e 1000°C. A escolha dessas temperaturas foi baseada no comportamento térmico do amido de mandioca, considerando sua desidratação, degradação e carbonização progressiva (MALI et al., 2010), e nas transições minerais do RAAA, como a conversão da goethita em hematita (VICENZI, 1999).

2.3 ANÁLISE POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

A caracterização estrutural foi realizada por meio da técnica de difração de raios X (DRX), utilizando um difratômetro com radiação CuK α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). As análises foram conduzidas no intervalo de 5° a 70° (2 θ), com passo de 0,02° e tempo de contagem de 1 s por passo. Os difratogramas obtidos foram tratados e comparados com os padrões do banco de dados PDF (Powder Diffraction File), visando identificar as fases presentes e acompanhar alterações na cristalinidade com o aumento da temperatura.

2.4 ANÁLISE COLORIMÉTRICA

A avaliação da cor instrumental foi realizada utilizando colorímetro Konica Minolta CR-400, baseado no sistema CIELab. Foram mensurados em triplicata para cada amostra os parâmetros L* (luminosidade), a* (eixo verde-vermelho) e b* (eixo azul-amarelo).

A variação de cor total (ΔE^*) foi calculada com base nos desvios em relação a um padrão branco ($L^* = 41,84$; $a^* = -2,84$; $b^* = 5,98$), conforme Equação 1 (Gennadios et al, 1996):

$$\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (1)$$

2.5 INTEGRAÇÃO DOS RESULTADOS

Os dados de DRX e colorimetria foram interpretados de forma integrada, buscando identificar correlações entre a formação ou desaparecimento de fases cristalinas e as variações cromáticas observadas.

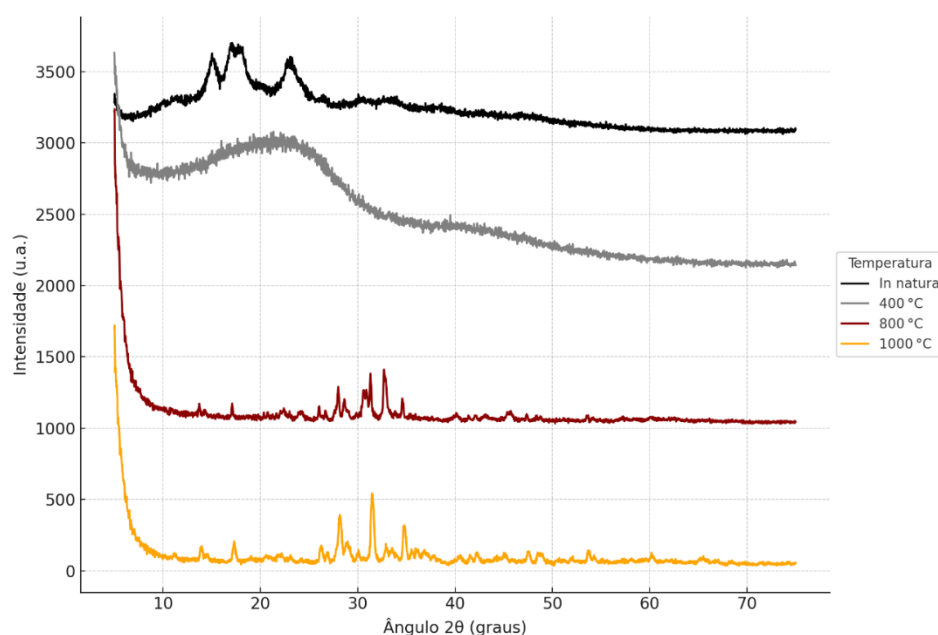
A partir dessa integração, foi possível identificar as temperaturas e composições com maior potencial pigmentante.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 AMIDO DE MANDIOCA (AMM)

3.1.1 Análise por Difração de Raios X (DRX)

Figura 1- Difratomogramas empilhados do AMM em diferentes temperaturas.



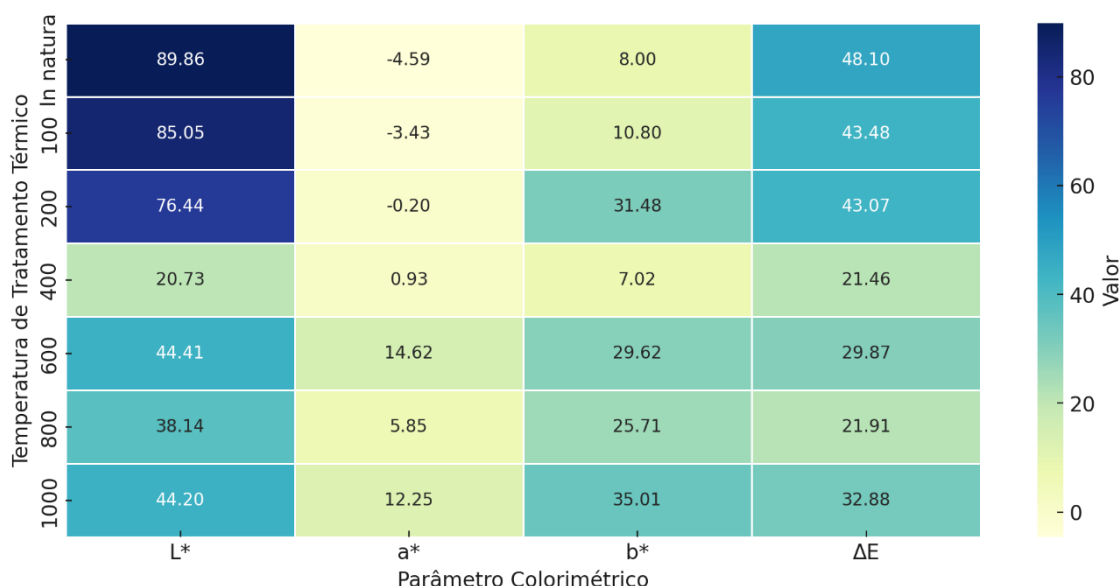
No estado in natura (34 °C), o amido de mandioca apresentou um difratograma característico de materiais semicristalinos, com a presença de dois principais picos de difração: um de baixa intensidade por volta de 15° (2θ) e outro mais definido próximo a 17° (2θ), compatíveis com a estrutura tipo C, típica de amidos extraídos de tubérculos (MALI et al., 2010).

Com o aumento da temperatura, observa-se uma redução gradual da intensidade desses picos. Em 400 °C, a maioria das reflexões associadas à cristalinidade desaparece, indicando degradação térmica da matriz polimérica. A partir de 800 °C, o padrão difratométrico do AMM torna-se completamente amorfo, sem picos definidos, evidenciando a carbonização total do material. Em 1000 °C, o resíduo é visualmente escurecido e sem estrutura cristalina detectável, confirmando a decomposição completa do biopolímero.

Esse comportamento é esperado devido à desorganização térmica da dupla hélice de amilose/amilopeptina e à formação de resíduos carbonáceos amorfos (WOKADALA et al., 2015; FARIAS, 2022). A ausência de qualquer reorganização cristalina em altas temperaturas reforça que o AMM não contribui com fases definidas quando usado como componente de blendas.

3.1.2 Análise Colorimétrica

Os valores de L^* , a^* , b^* e ΔE do AMM em diferentes temperaturas estão apresentados na Figura 2. Observa-se uma forte queda de L^* em 400 °C, acompanhada de aumento em a^* e b^* em 600 e 1000 °C, resultando em coloração mais saturada e escura nas temperaturas finais.



Em 34 °C, o AMM apresenta tonalidade branca opaca, com alto valor de L^* (claro) e baixa intensidade de a^* e b^* . Em 400 °C, ocorre uma queda abrupta da luminosidade (L^*) e uma elevação nos valores de a^* (vermelho) e b^* (amarelo), acompanhada de um aumento expressivo em ΔE . A 800 °C e 1000 °C, o material torna-se escuro e opaco, com diminuição de a^* e b^* , indicando que a coloração passa a ser dominada por resíduos carbonizados, e não mais por pigmentos estruturais.

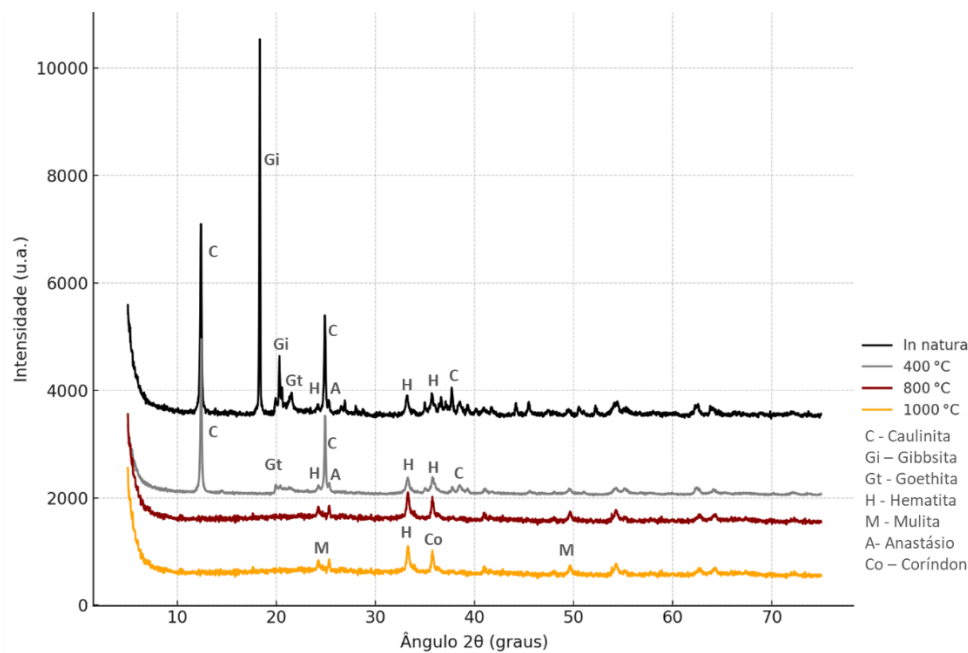
Esse padrão confirma que o AMM, isoladamente, não funciona como pigmento estável, mas sim como uma fase moduladora, capaz de alterar a coloração de sistemas híbridos por meio de carbonização parcial ou reações com a matriz inorgânica.

3.2 RESÍDUO ARGILOSO DE ALTA ALUMINA (RAAA)

3.2.1 Análise por Difração de Raios X (DRX)

O difratograma da amostra RAAA no estado in natura (34 °C) revelou um padrão compatível com materiais argilosos ricos em alumínio e ferro, com a presença de picos característicos de gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$), caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$), e quartzo (SiO_2), conforme identificado na literatura (BARRETO; COSTA, 2018; VICENZI, 1999).

Figura 3 – Difratomogramas empilhados do RAAA em diferentes temperaturas



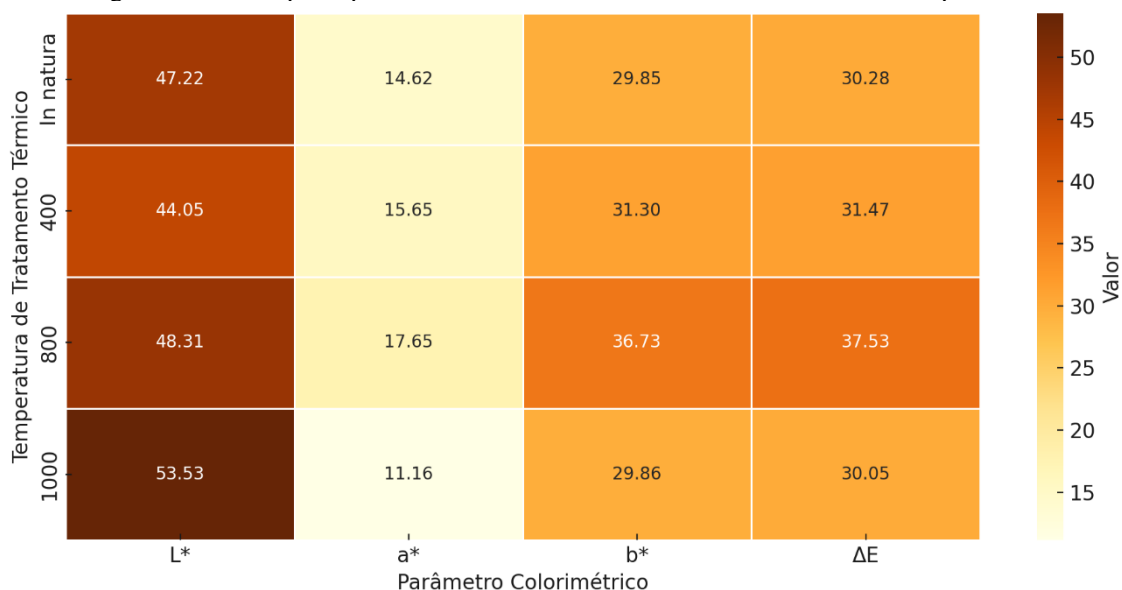
À medida que a temperatura aumenta, ocorrem transformações estruturais relevantes. Em 400 °C, observa-se a redução dos picos de gibbsita, devido à desidroxilação térmica, e o início da conversão da goethita em hematita. Na temperatura 800 °C, a hematita (Fe_2O_3) torna-se predominante, sendo identificada por picos intensos e bem definidos, associados à coloração avermelhada intensa da amostra. E em 1000 °C, há intensificação das reflexões da hematita, e aparecimento de novas fases como mulita e coríndon, sugerindo que a razão Si/Al favoreceu sua formação (MELO et al., 2006).

Esse comportamento indica que o RAAA passa por recristalizações térmicas significativas, favorecendo a formação de fases pigmentantes (hematita) com elevação da temperatura.

3.2.2 Análise Colorimétrica

Os parâmetros colorimétricos da argila RAAA em diferentes temperaturas estão apresentados na Figura 4. Observa-se que a amostra tratada a 800 °C apresentou os maiores valores de a^* e b^* , indicando coloração mais intensa e saturada. Já em 1000 °C, a redução de a^* sugere leve perda da tonalidade avermelhada.

Figura 4 – Heatmap dos parâmetros colorimétricos da RAAA em diferentes temperaturas.



A 400 °C, o aumento de a^* e b^* reflete a conversão progressiva da goethita em hematita, intensificando a tonalidade avermelhada-amarelada. O pico de ΔE ocorre em 800 °C, acompanhado pelos valores máximos de a^* (intensidade vermelha) e b^* (amarela), resultando em uma coloração ocre-avermelhada homogênea. Já em 1000 °C, os valores de a^* e b^* estabilizam ou levemente decaem, indicando uma saturação da transformação térmica, sem perda significativa da coloração adquirida.

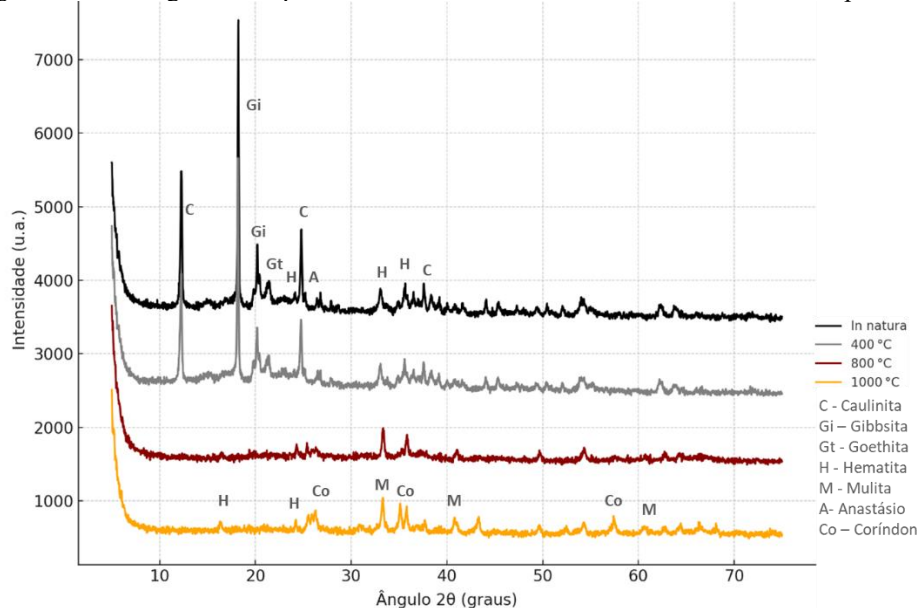
Esses resultados confirmam que o RAAA apresenta bom potencial como pigmento natural, com maior desempenho térmico-cromático entre 400 °C e 800 °C, devido à conversão mineralógica controlada dos óxidos de ferro.

3.3 BLENDA RAAA + AMM

3.3.1 Análise por Difração de Raios X (DRX)

No estado in natura (34 °C), a blenda RAAA+AMM apresentou um padrão difratométrico semelhante ao do RAAA puro, com picos de gibbsita, caulinita, goethita e quartzo, evidenciando que o AMM, neste estágio, não interfere significativamente na estrutura cristalina do sistema, como esperado para um biopolímero predominantemente amorfo (MALI et al., 2010).

Figura 5 – Difratomogramas empilhados da blenda RAAA+AMM em diferentes temperaturas.



Em 400 °C, a presença do AMM influencia o padrão do difratograma: observa-se redução acentuada da cristalinidade geral, com atenuação dos picos de goethita e gibbsita, além da formação de um halo amorfo mais pronunciado. Isso é indicativo de interação térmica entre o AMM em degradação e a matriz argilosa, potencialmente afetando o rearranjo das fases minerais.

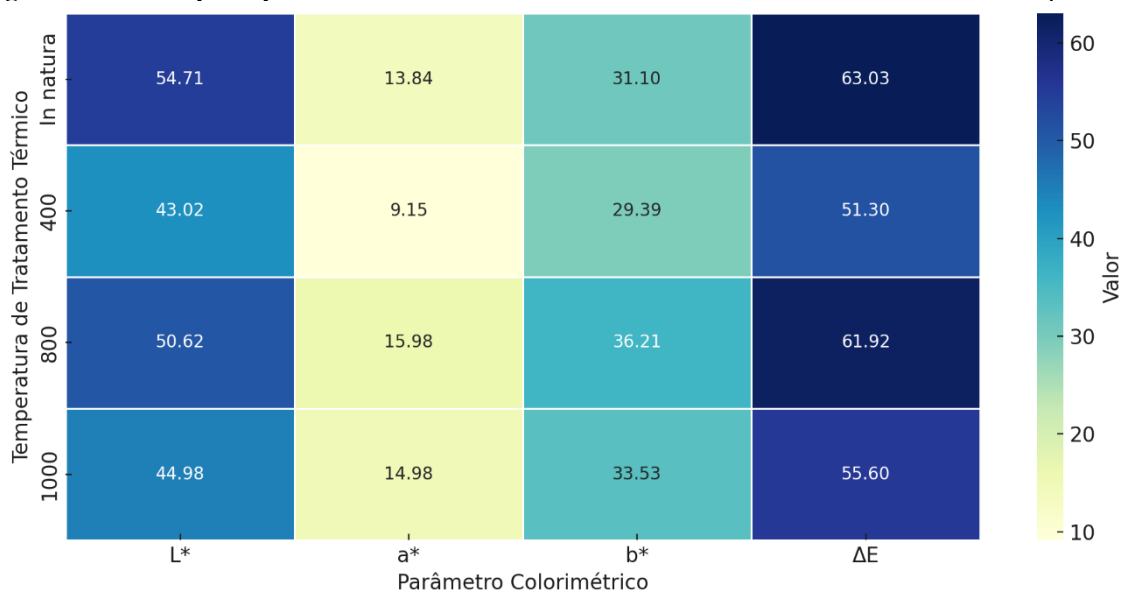
A 800 °C, os picos de hematita tornam-se dominantes, como no RAAA puro, porém com menor intensidade relativa. Esse efeito pode estar relacionado à presença de resíduos carbonáceos oriundos do AMM, que limitam parcialmente a reorganização cristalina, atuando como barreira ou mesmo interferindo na oxidação plena dos óxidos de ferro.

Em 1000 °C há a formação de novas fases cristalinas, como coríndon e mulita. O AMM atua como carga passiva, promovendo maior estabilidade térmica nas fases do RAAA sem alterar significativamente sua trajetória estrutural.

3.3.2 Análise Colorimétrica

Os dados de colorimetria da blenda RAAA+AMM mostram um padrão distinto em relação às amostras puras. Em 34 °C, a coloração é clara, porém menos saturada que a do RAAA puro, com valores de a^* e b^* reduzidos.

A Figura 6 apresenta os parâmetros colorimétricos da blenda RAAA+AMM. Observa-se que, em 800 °C, os valores de a^* e b^* atingem seus máximos, indicando coloração intensa e saturada. O ΔE também permanece elevado, refletindo grande variação de cor em relação ao padrão branco.

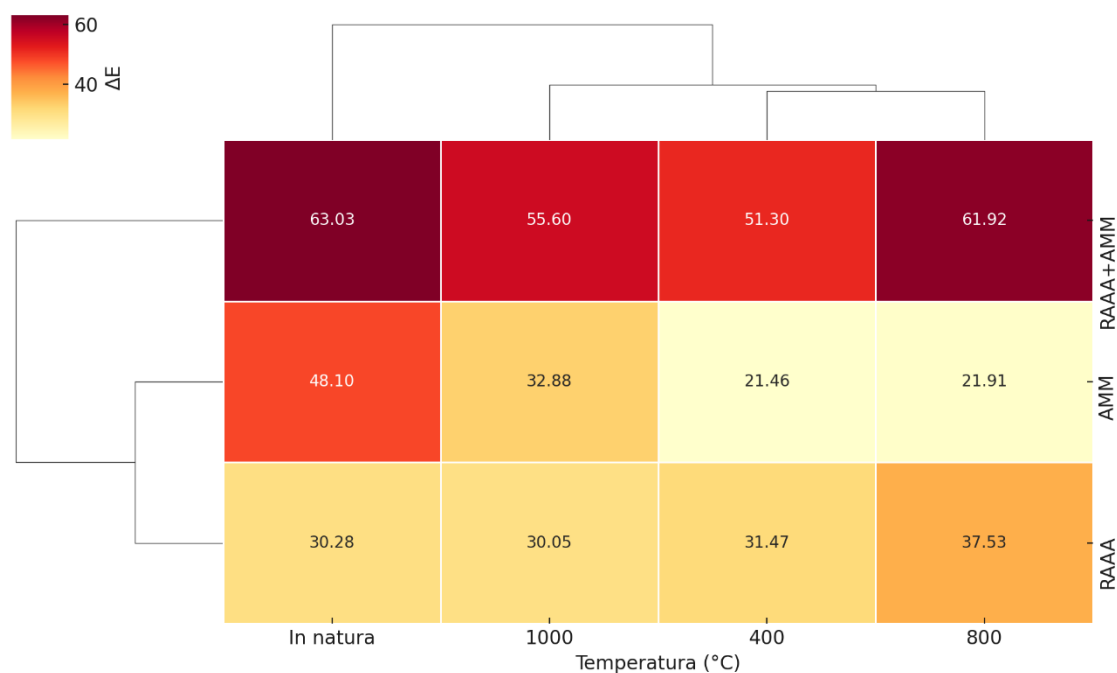
Figura 6 – Heatmap dos parâmetros colorimétricos da blenda AMM+RAAA em diferentes temperaturas.

Em 400 °C, ocorre uma queda significativa de L* e aumento moderado de ΔE, a* e b*, indicando escurecimento da amostra, causado pela carbonização parcial do AMM. Esse efeito é ainda mais pronunciado em 800 °C, onde o ΔE atinge um dos maiores valores entre todas as amostras, acompanhado por picos de a* e b* elevados. Visualmente, a amostra apresenta coloração intensa e uniforme, indicando a formação de um pigmento híbrido com características ocre-avermelhadas.

Em 1000 °C, observa-se um leve decaimento de a* e b*, possivelmente associado à carbonização completa do AMM, resultando em resíduos escuros que amortecem a tonalidade da matriz.

Os dados confirmam (Figura 7) que a blenda RAAA+AMM apresenta maior variação térmica de cor que suas fases isoladas, mas, ao mesmo tempo, atinge o maior ΔE e a coloração mais intensa em 800 °C, resultado da sinergia entre a formação de hematita e a presença residual de carbono pigmentante oriundo do AMM (FARIAS, 2022; GUATIMOSIM, 2023).

Figura 7 – Heatmap com Dendrograma de ΔE entre AMM, RAAA e RAAA+AMM, com agrupamento hierárquico das amostras e temperaturas.



4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O AMM, isoladamente, apresentou estrutura semicristalina apenas a temperatura ambiente, tornando-se amorfo e carbonizado a partir de 400 °C, sem potencial para uso como pigmento puro.

O RAAA mostrou bom desempenho pigmentante, com formação de hematita e intensificação da cor a partir de 400 °C. A maior intensidade foi observada em 800 °C, com coloração avermelhada estável. A blenda RAAA+AMM apresentou maior variação térmica, mas atingiu o maior ΔE e a cor mais intensa também em 800 °C. A presença do AMM reduziu a cristalinidade, mas favoreceu a modulação da cor, especialmente por carbonização parcial.

Conclui-se que a temperatura de 800 °C é a mais adequada para a obtenção de pigmentos naturais a partir da RAAA e da blenda RAAA+AMM, sendo esta última a que apresentou o melhor desempenho óptico entre todas as amostras analisadas.

REFERÊNCIAS

- BARRETO I. A. R., Costa M. L. 2018. Viability of Belterra clay, a widespread bauxite coverin the Amazon, as a low-cost raw material for the production of red ceramics. *Applied Clay Sciences*, 162: 252-260. <https://doi.org/10.1590/2317-4889201820180128>
- FARIAS, Amanda Vasconcelos. Caracterização das propriedades do amido da crueira de mandioca (*Manihot esculenta* Crantz) isolado por diferentes métodos de extração. Manaus, AM: Universidade Federal do Amazonas, 2022. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Amazonas.
- GENNADIOS, A.; WELLER, C.L.; HANNA, M.A.; FRONING, G.W. Mechanical and barrier properties of egg albumen films. *Journal of Food Science*, v.61, p.585-589, 1996.
- Grubb P.L.C. 1979. Genesis of bauxite deposits in the lower Amazon basin and Guianas coastal plain. *Economic geology*, 74 (4): 735-750.
- GUATIMOSIM, Tainá dos Santos. Desenvolvimento de compósito à base de argila montmorilonita modificada com óleo essencial de tomilho e amido de mandioca. 2023. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Química) – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul – Campus Feliz, Feliz, 2023.
- MALI, S.;GROSSMANN,M.V.E.;YAMASHITA, F. Filmes de amido: produção, Propriedades e potencial de utilização. *Semina: Ciências Agrárias*, Londrina, v. 31, n. 1, 2010.
- MELO, Caio César Amorim; PAZ, Simone Patrícia Aranha; ANGÉLICA, Rômulo Simões. Fases sodalita formadas a partir de caulinitas amazônicas sob condições de digestão Bayer. *Matéria* (Rio de Janeiro) , v. 3, pág. e11862, 2017.
- VICENZI, J. Efeito da adição de camota em uma massa cerâmica de argila vermelha. 1999. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 171 p.
- WOKADALA, O. C. et al. Morphology, thermal properties and crystallization kinetics of ternary blends of the polylactide and starch biopolymers and nanoclay: The role of nanoclay hydrophobicity. *Polymer*, v. 75, p. 231–244, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2015.06.058>.