

**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 hematites 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 Ciríaco, 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.

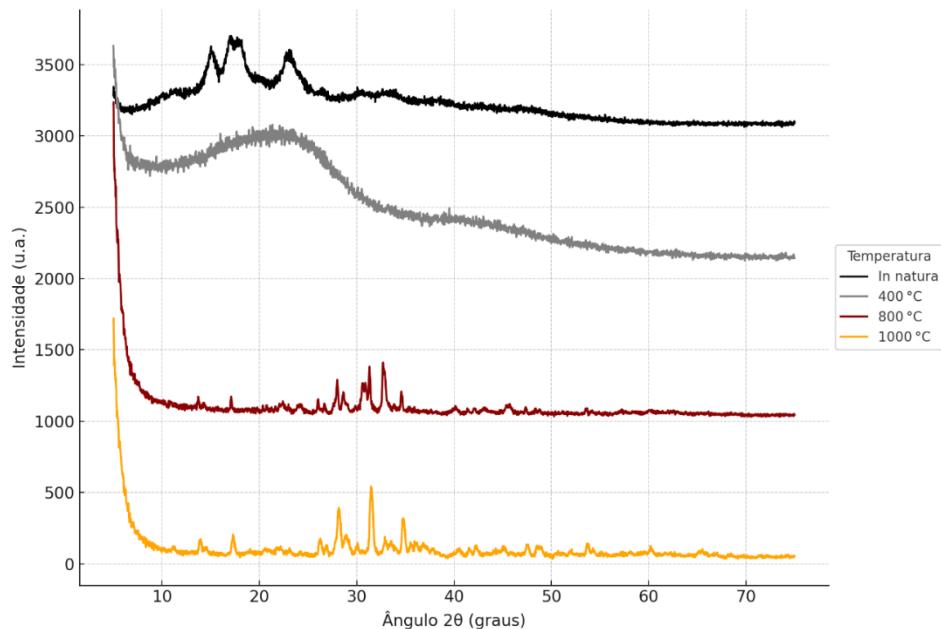
A partir dessa integração, foi possível identificar as temperaturas e composições com maior potencial pigmentante.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 AMIDO DE MANDIOCA (AMM)

3.1.1 Análise por Difração de Raios X (DRX)

Figura 1- Difratogramas empilhados do AMM em diferentes temperaturas.



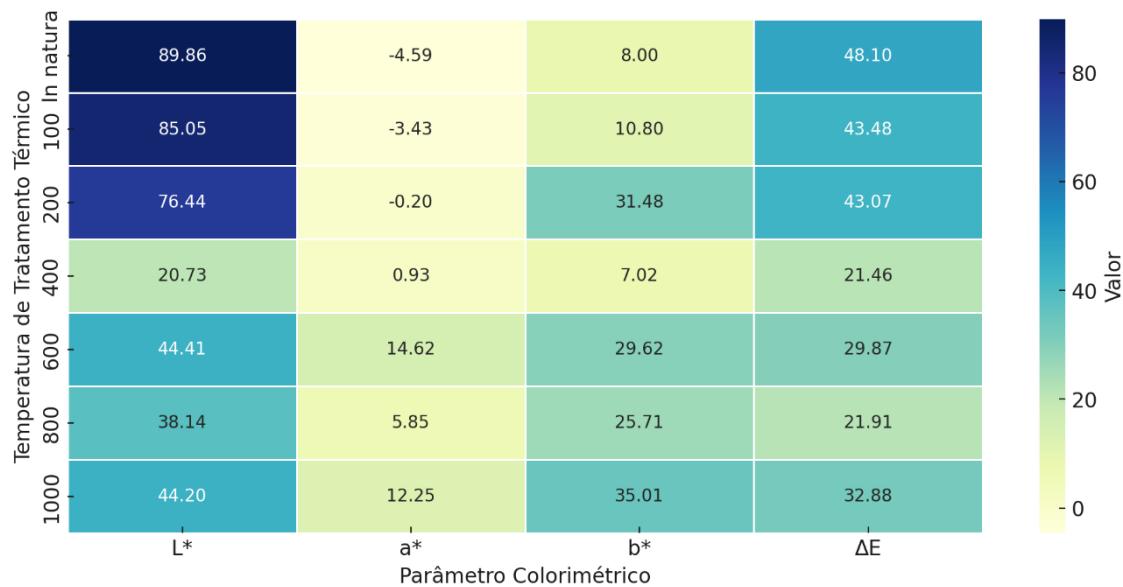
No estado in natura (34°C), o amido de mandioca apresentou um difratograma característico de materiais semicristalinos, com a presença de dois principais picos de difração: um de baixa intensidade por volta de 15° (2θ) e outro mais definido próximo a 17° (2θ), compatíveis com a estrutura tipo C, típica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

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.

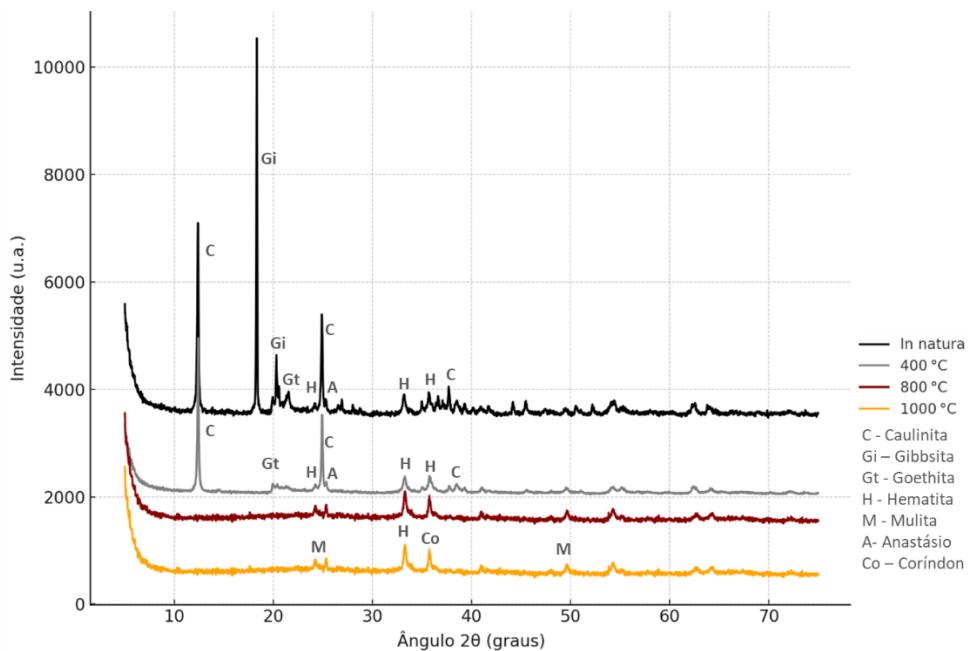
Esse padrão confirma que o AMM, isoladamente, não funciona como pigmento estável, mas sim como uma fase moduladora, capaz de alterar a coloração de sistemas híbridos por meio de carbonização parcial ou reações com a matriz inorgânica.

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 – Difratogramas empilhados do RAAA em diferentes temperaturas



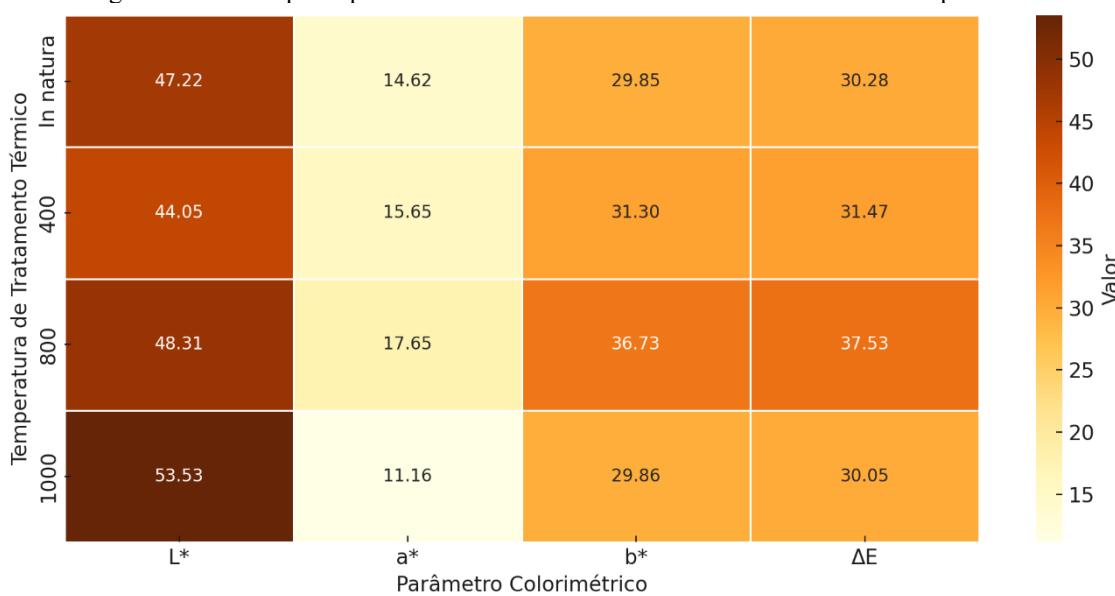
À medida que a temperatura aumenta, ocorrem transformações estruturais relevantes. Em 400 °C, observa-se a redução dos picos de gibbsita, devido à desidroxilação térmica, e o início da conversão da goethita em hematita. Na temperatura 800 °C, a hematita (Fe_2O_3) torna-se predominante, sendo identificada 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 corídon, 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.

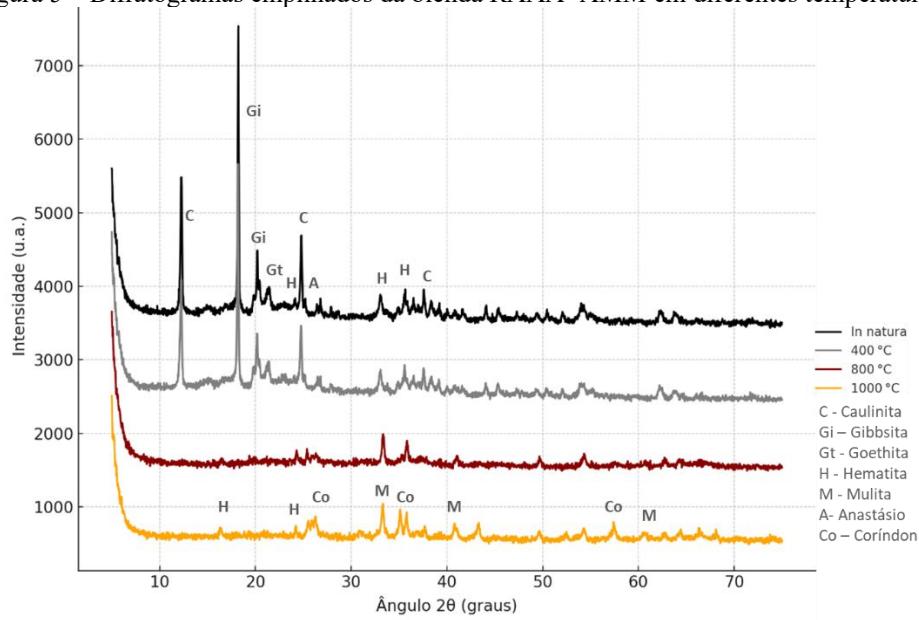
Esses resultados confirmam que o RAAA apresenta bom potencial como pigmento natural, com maior desempenho térmico-cromático entre 400 °C e 800 °C, devido à conversão mineralógica controlada dos óxidos de ferro.

3.3 BLENDAS 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 – Difratogramas 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 amorfado 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.

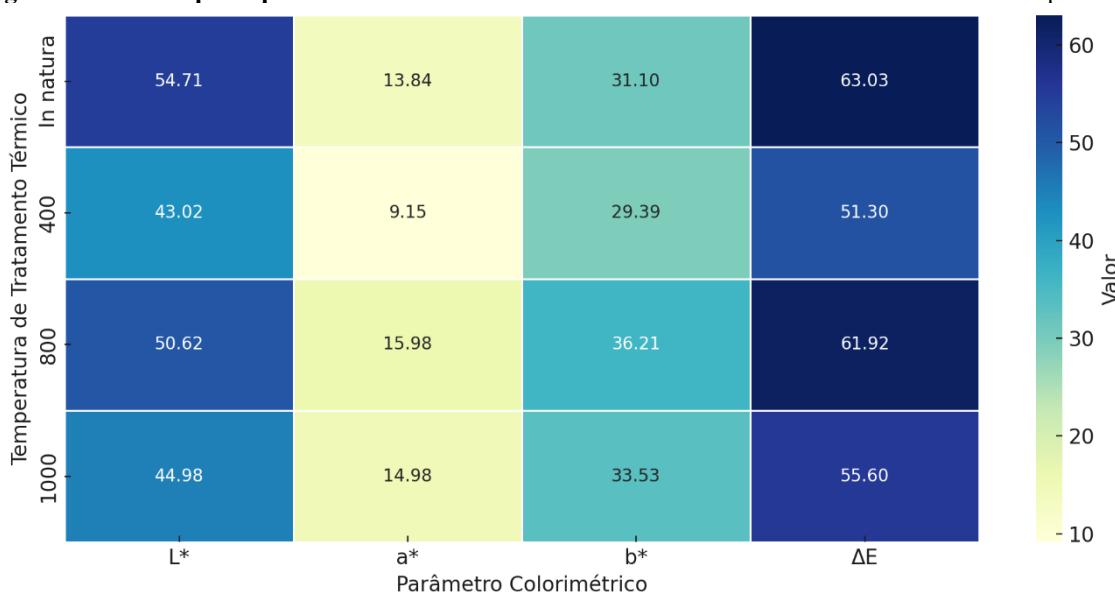
Em 1000 °C há a formação de novas fases cristalinas, como coríndon e mulita. O AMM atua como carga passiva, promovendo maior estabilidade térmica nas fases do RAAA sem alterar significativamente sua trajetória estrutural.

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.

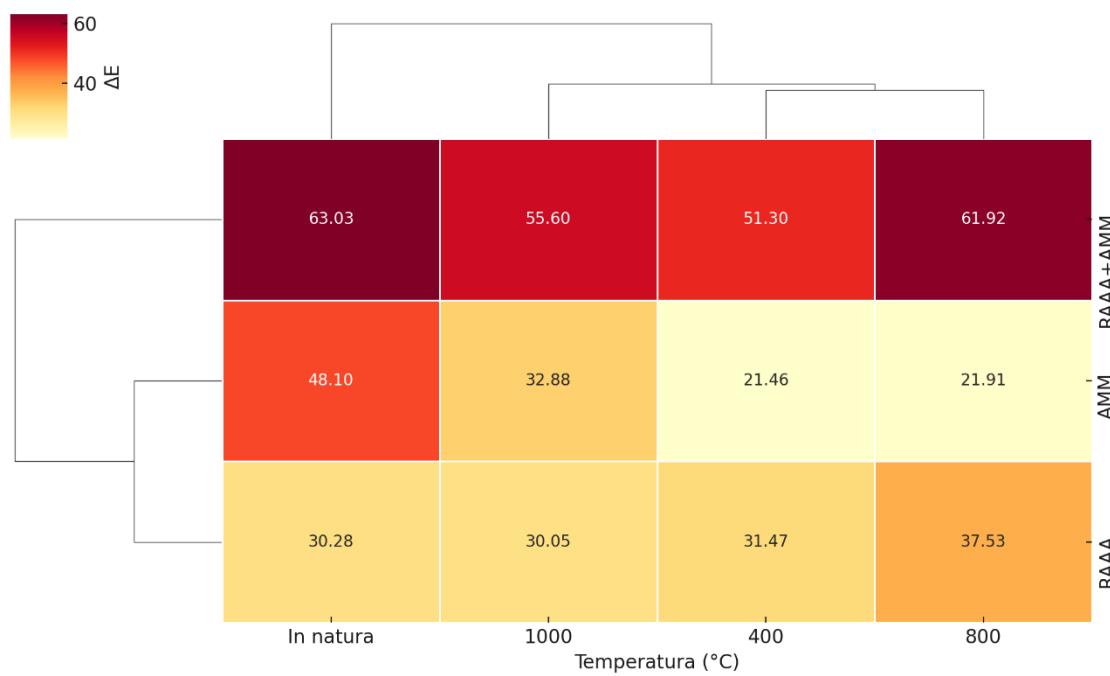


Em 400 °C, ocorre uma queda significativa de L* e aumento moderado de ΔE, a* e b*, indicando escurecimento da amostra, causado pela carbonização parcial do AMM. Esse efeito é ainda mais pronunciado em 800 °C, onde o ΔE atinge um dos maiores valores entre todas as amostras, acompanhado por picos de a* 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>.