

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
FACULDADE DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS

ERICA OLIVEIRA DA SILVA ALELI

BIOPLÁSTICOS DE HIDROXIPROPIL METILCELULOSE OBTIDOS POR UM
MÉTODO INOVADOR: *CASTING* CENTRÍFUGO

MANAUS - AM

2023

ERICA OLIVEIRA DA SILVA ALELI

**BIOPLÁSTICOS DE HIDROXIPROPIL METILCELULOSE OBTIDOS POR UM
MÉTODO INOVADOR: *CASTING* CENTRÍFUGO**

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-graduação em
Ciência e Engenharia de Materiais da
Universidade Federal do Amazonas,
para obtenção do título de **Mestre em
Ciência e Engenharia de Materiais.**

ORIENTADOR: PROF. DR. LIZANDRO MANZATO

COORIENTADOR: PROF. DR. CAIO GOMIDE OTONI

MANAUS - AM

2023

Ficha Catalográfica

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

A366b Aleli, Erica Oliveira da Silva
Bioplásticos de hidroxipropil metilcelulose obtidos por um método inovador: casting centrífugo / Erica Oliveira da Silva Aleli . 2023
99 f.: il.; 31 cm.

Orientador: Lizandro Manzato
Coorientador: Caio Gomide Otoni
Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) -
Universidade Federal do Amazonas.

1. HPMC - Hidroxipropil Metilcelulose. 2. Uniformidade. 3. Defeito superficial. 4. Casting centrífugo. I. Manzato, Lizandro. II. Universidade Federal do Amazonas III. Título

ERICA OLIVEIRA DA SILVA ALELI

**BIOPLÁSTICOS DE HIDROXIPROPIL METILCELULOSE OBTIDOS POR UM
MÉTODO INOVADOR: *CASTING* CENTRÍFUGO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Amazonas, como requisito para obtenção do título de **Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais**, como ênfase na linha de pesquisa em propriedades físicas, mecânicas e modelagem de materiais.

Aprovado em 17/05/2023

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Lizandro Manzato

Presidente da banca

Prof. Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso (EMBRAPA)

(Membro externo)

Prof. Dr. João de Deus Pereira de Moares Segundo (CTI Renato Archer)

(Membro externo)

A Deus, ao meu esposo, aos meus pais, ao meu irmão e à Ilda Oliveira (*in memoriam*).

AGRADECIMENTOS

Especialmente a Deus, meu Pai celestial, por me sustentar todos os dias e ser minha fonte de força e sabedoria. O propósito que me deste através desse mestrado foi suficiente por me fazer confiar em Ti acima de qualquer circunstância.

Ao meu melhor amigo e esposo Gabriel Aleli por toda paciência em me ouvir, pelo cuidado com nossa vida financeira e pelo apoio nas noites de estudo. Você tornou essa jornada mais leve e divertida. Privilegiada por te chamar de “meu marido”.

À minha mãe Eva Oliveira por cuidar de mim, por me ouvir todas as noites, por me ajudar a organizar minha festa de casamento enquanto eu precisei estudar e participar de reuniões. Nada disso seria possível se eu não tivesse o seu apoio.

Ao meu pai Eumar Vasques e ao meu irmão Ericson Oliveira pelas palavras de conforto e motivação. Grata por cada dia que estiveram ao meu lado e por todos os abraços e beijos carinhosos.

À minha sogra Cirlei Andrade por me receber tão bem em sua residência com uma alimentação digna de expressões de alegria. Grata pelas nossas longas conversas e por ter sua benção para casar com seu filho.

Ao meu orientador prof. Dr. Lizandro Manzato por ter me concedido a oportunidade de ingressar no mestrado numa área almejada por mim e me proporcionar trabalhar em seu laboratório num período caótico de pandemia. Grata pela confiança em meu trabalho, orientação, incentivo e parceria.

Ao meu coorientador prof. Dr. Caio Gomide Otoni pela minuciosa orientação e por compartilhar dos seus conhecimentos técnicos. Muito obrigada por ter me acolhido no grupo de pesquisa *Matreerials*, me proporcionando desfrutar da pura ciência e conhecer pessoas incríveis. Grata pelos organizados e-mails de sexta-feira à noite com *updates* semanais, foram inspiração para organizar meu tempo e atividades.

Às minhas amigas, Raquel Siqueira, Jayne Montefusco e Flávia Lopes por serem sensíveis à voz de Deus e pressentirem palavras de sabedoria em minha

vida. Grata por terem me apoiado nessa jornada de muitos acontecimentos, especialmente com a organização do meu tão sonhado casamento juntamente com Larissa Alves e Brenno Soares. Sem a dedicação de todos vocês, meu tempo em laboratório e estudos teria sido comprometido.

Ao meu colega de laboratório Marcus Valério pelo apoio em todos os experimentos contidos nesse projeto. Grata por ter sido um incentivador e amigo nos dias atribulados.

Aos meus colegas do grupo de pesquisa *Matreerials*, especialmente ao Rafael Resende e Amanda Sorigotti por compartilharem de seus conhecimentos científicos que me ajudou a dissertar os resultados.

Às amizades cultivadas através da pesquisa, Robson Dantas, Wanison Pessoa, Jéssica Raíssa, Francisco Xavier, Juliana Maurício, Maria Tereza, Amanda Farias, Igor Pinto, Marcella Cortes, Mateus Oliveira, Sidney Azevedo, Ingrity Sá, William Ribeiro, Paola Guglielmini, Francisco Maciel, Rodrigo Botinelly, Diogo Oliveira e Caique Assunção, pelas trocas de experiência, tempos descontraídos na copa, comemorações de conquistas e aniversários, lanches da tia Neca e pelos trabalhos desenvolvidos em conjunto.

Ao Laboratório de Síntese e Caracterização de Nanomaterias (LSCN), associado ao SisNANO 2.0 (processo CNPq 442601/2019-0), em especial, ao coordenador do laboratório, Prof. Dr. Lizandro Manzato por ter proporcionado toda a infraestrutura necessária para a realização deste e outros trabalhos.

Ao Laboratório Temático de Microscopia Ótica e Eletrônica do Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia, em especial, ao técnico Robson Dantas pelas análises de microscopia eletrônica.

Ao Laboratório de hardware do Instituto de Desenvolvimento e Tecnologia (INDT), em especial ao técnico Édson Francisco pelos ensaios mecânicos realizados.

Por fim, à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Amazonas por fomentar acesso à pesquisa e desenvolvimento por meio da Resolução 008/2021 – POSGRAD UFAM – Edição 2021-2022.

*“Porque dele, e por meio dele, e para ele
são todas as coisas. A ele seja a glória
para sempre. Amém!”*

Romanos 11:36

RESUMO

Métodos de conformação de bioplásticos têm sido estudados tanto para melhorar as propriedades físico-mecânicas dos materiais, quanto para escalar sua produção. Desse modo, o objetivo deste trabalho foi desenvolver e caracterizar filmes bioplásticos de hidroxipropil metilcelulose (HPMC) produzidos por um método inovador: *casting* centrífugo. Para isso, foi realizada uma triagem a fim de encontrar as faixas ideais dos parâmetros de processamento capazes de garantir a secagem completa dos filmes. Além de caracterizá-los quanto a uniformidade, anisotropia, comportamento sob fluxo e morfologia, por meio de técnicas analíticas, ensaios de tração, difração de raio-X (DRX), Espectroscopia no Infravermelho (FTIR), ensaios reológicos e microscopia eletrônica (MEV). Os resultados da triagem mostraram que a concentração de HPMC em 2 % (m/m) levaram a filmes secos antes de 60 min e a concentração de 5% (m/m) causou efeito Weissenberg. A temperatura de 110 °C e velocidade de rotação de 2800 r.p.m. causaram uma secagem heterogênea com aparecimento de regiões esbranquiçadas na superfície do filme. Em temperatura de 40 °C e secagem de 3 h e 45 min, filmes homogêneos foram obtidos. Nenhum filme apresentou uniformidade de espessura. Os testes mecânicos não sugeriram comportamento anisotrópico. Os espectros de FTIR não indicaram diferença espectrais entre as técnicas de *casting*. A cristalinidade do pó de HPMC puro e dos filmes produzidos por *casting* de bancada e *casting* centrífugo foram de 48%, 36% e 28%, respectivamente. De acordo com as curvas de fluxo e viscosidade todas as amostras apresentaram comportamento pseudoplástico e a viscosidade diminuiu com o aumento da temperatura. Os filmes de HPMC apresentaram instabilidade superficial semelhantes ao fenômeno conhecido como “pele de tubarão” ou “casca de laranja”. As imagens de MEV revelam que a superfície do filme de HPMC a 3,5% preparado por *casting* de bancada resultou em superfície lisa e contínua, porém a amostra preparada por *casting* centrífugo apresentou estrias. Ao final, o filme formado a 110 °C e 2800 r.p.m. resultou em superfície com fraturas e desgaste.

Palavras-chave: HPMC, uniformidade, defeito superficial, *casting* centrífugo.

ABSTRACT

Bioplastic-forming methods have been studied both to improve the physical-mechanical properties of the materials and to scale up their production. In line, the objective of this study was to develop and characterize hydroxypropyl methylcellulose (HPMC) bioplastic films produced by an innovative method: centrifugal casting. For this, the processing parameters were screened to determine the optimum range capable of ensuring complete film drying. The films were characterized as far as uniformity, anisotropy, behavior under flow, and morphology by means of analytical techniques such as tensile tests, X-ray diffractometry (XRD), infrared spectroscopy (FTIR), rheological tests, and electron microscopy (SEM). The screening showed that HPMC at 2% (w/w) led to film drying within 60 min, whereas 5% (w/w) caused Weissenberg effect. The temperature of 110 °C and rotation speed of 2800 r.p.m. caused heterogeneous drying with appearance of whitish regions on film surface. At drying temperature of 40 °C and time of 3 h and 45 min, homogeneous films were obtained. None of the films presented uniformity of thickness. The mechanical tests did not suggest anisotropic behavior. FTIR spectra indicated no spectral differences among the casting techniques. The crystallinity of the pure HPMC powder and the films produced by bench and centrifugal casting were 48%, 36% and 28%, respectively. According to the flow curves and viscosity profiles, all samples showed pseudoplastic behavior, and the viscosity decreased with increasing temperature. The HPMC films showed surface instability like the phenomenon known as "shark skin" or "orange peel". SEM images revealed that the surface of the 3.5% HPMC film prepared by bench casting was smooth and continuous, but the sample prepared by centrifugal casting showed grooves. Finally, the film formed at 110 °C and 2800 r.p.m. resulted in a surface with fractures and wear.

Key-words: HPMC, uniformity, surface defect, centrifugal casting.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Produção de bioplásticos em 2021.	26
Figura 2 - Classificação dos grupos de polímeros com base em sua fonte de produção.....	27
Figura 3 – Molécula de celulose.....	29
Figura 4 - Hidroxipropil metilcelulose.	31
Figura 5 - Representação Esquemática transição sol-gel de HPMC em água. 32	
Figura 6 - Representação esquemática dos processos de produção de filmes bioplásticos.	37
Figura 7 – Representação esquemática da técnica <i>casting</i> centrífugo horizontal.	39
Figura 8 – Representação esquemática da técnica <i>casting</i> centrífugo vertical. 39	
Figura 9 - Representação esquemática da técnica <i>casting</i> centrífugo vertical com par de moldes retangulares.....	40
Figura 10 - Equipamento de secagem dos filmes – <i>Casting</i> centrífugo.	49
Figura 11 - Representação Esquemática do método de produção dos filmes de HPMC no <i>casting</i> centrífugo.	51
Figura 12 – Representação esquemática da medição das espessuras no filme.	52
Figura 13 - Filme seco por 60 min (a – b); Filme seco por 90 min (c – d); Filme seco por 120min (e – f).	56
Figura 14 - Efeito Weissenberg na solução de 5% (m/m) de HPMC.	57
Figura 15 - Defeitos na superfície do filme formado em T:100°C e V:2400 r.p.m. (a); Secagem heterogênea do filme formado em T:110°C e V:2800 r.p.m. (b). 58	
Figura 16 – Filme formado em T: 100°C, V:2400 r.p.m. e t: 30 min (superior); T: 40°C, V:2400 r.p.m. e t: 3h45min (inferior).	59
Figura 17 – Comparação dos filmes conformados por <i>casting</i> centrífugo (superior) e <i>casting</i> de bancada (inferior) em temperatura de 40 °C.	60
Figura 18 - Curvas de fluxo de soluções aquosas contendo 2, 2,6, 3,5, 4,4 e 5% (m/m) de HPMC.	61
Figura 19 - Curvas de viscosidade de soluções aquosas contendo 2, 2,6, 3,5, 4,4 e 5% (m/m) de HPMC.	62
Figura 20. Efeitos viscoelásticos da solução de HPMC no eixo do agitador (a), no molde cilíndrico do equipamento (b) e nas superfícies dos filmes conformados por <i>casting</i> centrífugo (c), (d) e (e).	63
Figura 21 - Gráficos da viscosidade em função da temperatura para soluções poliméricas de HPMC em concentrações de (a) 2%, (b) 2,6%, (c) 3,5%, (d) 4,4%, (e) 5% (m/m).	64
Figura 22 – Início da turvação em solução de HPMC aquecido gradativamente.	65
Figura 23 - T1 e T2 em função da concentração de HPMC.....	66
Figura 24 – <i>Boxplot</i> da variação de espessura das 3 linhas horizontais e dos 24 pontos do filme.....	69
Figura 25 - Diagrama de Pareto das variáveis significativas para a resposta Amplitude.....	71

Figura 26 – Superfície de resposta e curva de contorno para a Amplitude (mm) em função do teor de sólidos e velocidade.	72
Figura 27 - Diagrama de Pareto das variáveis significativas para a resposta Coeficiente de Variação.	73
Figura 28 - Superfície de resposta e curva de contorno para o coeficiente de variação (%) em função do teor de sólidos e velocidade.....	74
Figura 29 - Superfície de resposta e curva de contorno para o coeficiente de variação (%) em função da velocidade e temperatura.....	74
Figura 30 - Superfície de resposta e curva de contorno para o coeficiente de variação (%) em função do teor de sólidos e temperatura.	75
Figura 31 – Gráfico de otimização das variáveis temperatura, velocidade e teor de sólidos com as respostas previstas de Amplitude e Coeficiente de variação.	76
Figura 32 – Curva de Tensão em função da deformação dos filmes conformados por <i>casting</i> centrífugo e <i>casting</i> de bancada.	79
Figura 33 – Espectros de FTIR do pó puro de HPMC e dos filmes produzidos por <i>casting</i> centrífugo e <i>casting</i> de bancada.	80
Figura 34 – Varreduras DRX do pó puro de HPMC e dos filmes produzidos por <i>casting</i> centrífugo e <i>casting</i> de bancada.	81
Figura 35 – Imagem MEV da superfície (superior) e da seção transversal (inferior) do filme de HPMC a 3,5% formado por <i>casting</i> de bancada à temperatura de 40 °C.	83
Figura 36 – Imagem MEV da superfície (superior) e da seção transversal (inferior) do filme de HPMC a 3,5% formado por <i>casting</i> centrífugo em T: 40 °C, V:2400 r.p.m. e t: 3 h 45 min.	84
Figura 37 - Imagem MEV da superfície do filme de HPMC a 3,5% formado por <i>casting</i> centrífugo em T:110 °C e V: 2800 r.p.m. e t: 30 min.	85

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Exemplos de polímeros termoplásticos e termofixos.	22
Tabela 2 - Valores utilizados no DCCR para três fatores.	48
Tabela 3 - Valores codificados e decodificados do DCCR.	48
Tabela 4. Valores codificados de respostas da amplitude (Y_1) e coeficiente de variação (Y_2) nas direções horizontal e vertical e dos 24 pontos de medição do filme.	68
Tabela 5. Coeficientes de regressão e análise de variância para as variáveis dependentes do delineamento composto central rotacional (DCCR) dos 24 pontos.	70
Tabela 6 – Resultados preditos e experimentais obtidos nas condições de ponto ótimo com cálculo do erro relativo.	77
Tabela 7 – Propriedades mecânicas dos corpos de prova de filmes produzidos por <i>casting</i> centrífugo e <i>casting</i> de bancada.	78
Tabela 8 – Espessuras dos corpos de prova de filmes produzidos por <i>casting</i> centrífugo e <i>casting</i> de bancada.	78
Tabela 9 – Valores de cristalinidade e largura à meia altura (FWHM) do pó puro de HPMC e dos filmes produzidos por <i>casting</i> centrífugo e <i>casting</i> de bancada.	82

LISTA DE QUADROS

Quadro 1- Filmes termoplásticos – propriedades e aplicações.	24
Quadro 2 - Diferença dos plásticos convencionais e bioplásticos biodegradáveis de base biológica.	27
Quadro 3 - Efeitos dos métodos de produção em filmes contendo HPMC.	44

LISTA DE SÍMBOLOS, ABREVIACÕES E NOMENCLATURAS

% - Porcentagem

ANOVA - Análise de variância

API - Ingrediente farmacêutico ativo

BOD - Demanda bioquímica de Oxigênio

BOPET – Poli (tereftalato de etileno) biaxialmente orientado

BOPP – Polietileno biaxialmente orientado

CAGR - Taxa de crescimento anual composta

C-H – Ligação carbono-hidrogênio

ChNF – Nanofibras de quitina

cm - Centímetros

CMC - Carboximetilcelulose

CMPW - Resíduos de processamento mínimo de cenoura

CNC - Nanocristais de celulose

CNF - Nanofibrilas de celulose

CPP – Polipropileno fundido

CV – Coeficiente de variação

DCCR - Delineamento composto central rotacional

DRX - Difração de raios X

DS - Grau de substituição

EC – Etilcelulose

EDS - Espectroscopia de raios X por dispersão em energia

EPS - Poliestireno expandido

FTIR – Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

FWHM – Largura à meia altura

h – Horas

HDPE - Polietileno de alta densidade

HPC - Hidroxipropilcelulose

HPMC – Hidroxipropil metilcelulose

HPS - Hidroxipropilamido

LDPE – Polietileno de baixa densidade

LLDPE – Polietileno Linear de Baixa Densidade

LVE - Região viscoelástica linear

m/m – Massa por massa
MC - Metilcelulose
MEV - Microscopia eletrônica de varredura
min - Minutos
MS - Substituição molar
MΩ.cm – Megaohms centímetros
°C – Grau Celsius
O-H – Grupo hidroxila
PS – Poliestireno
PA - Poliamida
PC - Policarbonato
PE - Polietileno
PET – Poli (tereftalato de etileno)
PHA – Polihidroxialcanoatos
PLA – Poli (ácido láctico)
PMMA - Poli(metacrilato de metila)
PP - Polipropileno
PUR – Poliuretano
PVC – Poli(cloreto de vinila)
RDC - Resolução de diretoria colegiada
TPS - Amido termoplástico
UR - Umidade relativa
 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ – Micro Siemens por centímetro

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	18
2. OBJETIVOS.....	20
2.1 OBJETIVO GERAL.....	20
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	20
3. REVISÃO DA LITERATURA	21
3.1 EMBALAGENS ALIMENTÍCIAS.....	21
3.1.1 Embalagens Convencionais	21
3.1.2 Embalagens sustentáveis	25
3.2 MÉTODOS DE CONFORMAÇÃO DE FILMES BIOPLÁSTICOS	32
3.2.1 <i> Casting </i>	33
3.2.2 <i> Casting </i> contínuo.....	33
3.2.3 Extrusão	34
3.2.4 Moldagem por compressão	36
3.2.5 <i> Spin Coating </i>	36
3.2.7 <i> Casting </i> Centrífugo.....	38
3.3 PROPRIEDADES DE CARACTERIZAÇÃO DE FILMES BIOPLÁSTICOS	40
3.3.1 Propriedades reológicas de soluções filmogênicas.....	40
3.3.2 Propriedades mecânicas	41
3.3.3 Anisotropia.....	42
3.3.4 Propriedades físicas	42
4. MATERIAL E MÉTODOS.....	47
4.2 TRIAGEM	47
4.3 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.....	47
4.4 PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO FILMOGÊNICA	49
4.5 CONFORMAÇÃO DO FILME – <i> CASTING </i> CENTRÍFUGO.....	49
4.6 CONFORMAÇÃO DO FILME – <i> CASTING </i> DE BANCADA	50
4.7 CARACTERIZAÇÃO DO FILME	51
4.7.1 Propriedades Reológicas das soluções filmogênicas.....	51
4.7.2 Uniformidade – espessura	52
4.7.3 Estudo da Anisotropia.....	53
4.7.4 Propriedades morfológicas	55
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	56

5.1 TRIAGEM	56
5.2 PROPRIEDADES REOLÓGICAS	60
5.3 UNIFORMIDADE	66
5.3.1 Planejamento experimental	66
5.3.2 Superfícies de resposta e curvas de contorno	71
5.3.3 Otimização e validação	76
5.4 ANISOTROPIA	77
5.4.1 Propriedades mecânicas	77
5.4.2 FTIR	80
5.4.3 DRX	81
5.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	82
6. CONCLUSÕES	86
7. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA	88

1. INTRODUÇÃO

A indústria de alimentos foi o segundo maior setor que consumiu produtos plásticos no Brasil em 2017, de acordo com a Associação Brasileira da Indústria do Plástico – ABIPLAST. Em 2020 o PE teve a maior participação no mercado global de plásticos com mais de 25% (MARKET ANALYSIS REPORT, 2021), visto que os materiais à base de petróleo são conhecidos por terem baixo custo, fácil processabilidade, baixa densidade e boas propriedades mecânicas, ópticas e de barreira (MENDES; PEDERSEN, 2021). Contudo, as embalagens plásticas não biodegradáveis descartadas indevidamente representam uma preocupação ambiental crescente, por serem extremamente duráveis, persistindo no meio ambiente até que sejam completamente degradadas. (STARK; MATUANA, 2021).

A demanda por inovações em embalagens sustentáveis devido aos problemas ambientais relacionados às embalagens convencionais tem crescido e representado um desafio para a indústria de alimentos (MENDES; PEDERSEN, 2021). Os bioplásticos têm potencial de enfrentarem alguns dos desafios mais notáveis, sendo considerados uma parte essencial da bioeconomia e com potencial de inovação significativo para diminuir a dependência de combustíveis fósseis. Isto porque são materiais derivados de matérias primas renováveis e/ou biodegradáveis (ASGHER et al., 2020; EUROPEAN BIOPLASTICS, 2018; KERÄNEN et al., 2021).

Não somente as inovações em materiais para filmes bioplásticos, mas também o processo de conformação representa fatores importantes a serem estudados de forma a reduzir o impacto ambiental gerado pelos plásticos convencionais sem onerar economicamente a indústria e o consumidor (KERÄNEN et al., 2021; WYRWA; BARSKA, 2017). O método de evaporação de solvente (*casting*) é um dos métodos de conformação mais utilizados em escala piloto ou laboratorial por ser simples e não demandar equipamentos complexos e caros; é, porém, moroso, envolvendo tipicamente longos tempo de secagem (12 a 48h) (OTONI et al., 2017). A produtividade, de fato, representa um gargalo para a implementação deste método em escala industrial.

Neste contexto, outros métodos de conformação têm sido desenvolvidos e otimizados seja para melhorar as propriedades físico-mecânicas dos materiais, seja para escalonar a produção de filmes bioplásticos. Exemplos incluem o *casting*

contínuo, a extrusão e a moldagem por compressão. Enquanto os dois últimos exemplos se dão comumente no estado fundido, seguido de resfriamento, a secagem a partir de soluções ou suspensões no primeiro representa uma etapa crítica, sendo sua cinética fortemente afetada pela temperatura e tempo de residência, parâmetros que podem afetar as propriedades dos filmes resultantes (LISITSYN et al., 2021; SUHAG et al., 2020; VELAGA; NIKJOO; VUDDANDA, 2018).

Neste trabalho é relatada a conformação de filmes em equipamento inovador que foi denominado de *casting* centrífugo. Esse método de conformação consiste na utilização da força centrífuga para secagem dos filmes em molde cilíndrico com tempo reduzido. Apesar de haver alguns artigos sobre esse método, nenhum estudo foi feito com influência da temperatura na secagem de filmes por *casting* centrífugo, e, portanto, estudos são necessários para investigar se o processo também pode funcionar para formação de filmes de outras soluções com propriedades eficientes para aplicação em embalagem de alimentos (HWANG; JANG; JIN, 2022; JIN et al., 2016).

A celulose é o biopolímero mais comumente encontrado na natureza, sendo considerada uma fonte de matéria-prima para a crescente demanda por produtos ecologicamente corretos e biocompatíveis (KLEMM et al., 2005; PETERSSON; OKSMAN, 2006). Para melhorar os problemas de solubilidade da celulose e ampliar suas aplicações, sua estrutura química pode sofrer modificações de forma a obter os derivados de celulose (TUDOROIU et al., 2021). Dentre os derivados, HPMC (também conhecida como hipromelose) é proveniente de celulose com boas propriedades filmogênicas e excelente aplicação para embalagens de alimentos. Até o momento, nenhum estudo foi feito utilizando HPMC como biopolímero para produção de filmes por *casting* centrífugo, por isso foi escolhida como o biopolímero do presente estudo (KUMAR MALIK; MITRA, 2021; LIU et al., 2021; MALHOTRA; KESHWANI; KHARKWAL, 2015).

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Conformar e caracterizar filmes bioplásticos de HPMC através de um método inovador: *casting* centrífugo.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Selecionar os parâmetros de processo no *casting* centrífugo que garantam a secagem completa dos filmes de HPMC;
- Correlacionar os parâmetros de processo com as propriedades reológicas das soluções filmogênicas;
- Elucidar a influência da temperatura de secagem e da velocidade de rotação na uniformidade dos filmes;
- Investigar a possível anisotropia mecânica nos filmes conformados como indicativo de orientação molecular preferencial no campo centrífugo;
- Caracterizar a propriedade morfológica dos filmes.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1 EMBALAGENS ALIMENTÍCIAS

Segundo a RDC 259/2002 (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2002) , embalagem é o recipiente, o pacote ou a embalagem destinada a garantir a conservação e facilitar o transporte e manuseio dos alimentos. Portanto, é um elemento essencial no comércio de mercadorias e o seu crescimento dinâmico induz ao estudo de novas metodologias no intuito de melhoria contínua no seu processo de produção, de modo a conter o alimento de maneira econômica que satisfaça os requisitos da indústria e os desejos do consumidor, mantenha a segurança dos alimentos e minimize os impactos ambientais (MARSH; BUGUSU, 2007; WYRWA; BARSKA, 2017).

As embalagens podem ser classificadas, quanto à sua utilização, em embalagens primárias, secundárias e terciárias. A embalagem primária está em contato direto com o alimento, já a embalagem secundária agrupa várias embalagens primárias com a função de protegê-las de choques e vibrações excessivas e para fornecer uma melhor organização e manipulação dos produtos. E finalmente, as embalagens terciárias agrupam as embalagens primárias ou secundárias para facilitar o seu transporte (BARLOW; MORGAN, 2013; LANDIM et al., 2016; MOLINA-BESCH; WIKSTRÖM; WILLIAMS, 2019).

As embalagens primárias são mais familiares ao público em geral por estarem em contato direto com alimento, pois, apresentam aspectos mais visíveis quanto a preservação. E, portanto, deliberam funções como: proteção, barreira a gases e umidade, extensão de vida útil, evidência de adulteração, rotulagem e entre outras. De outro modo, as embalagens secundárias e terciárias são removidas principalmente pelos varejistas, e, portanto, fazem parte do fluxo comercial e não tanto doméstico (BARLOW; MORGAN, 2013).

3.1.1 Embalagens Convencionais

Existem quatro materiais bases para a produção de embalagens para alimentos, são eles: plásticos, vidros, metais e papel. Dentre esses materiais, os plásticos são o tipo mais comumente utilizados (MARSH; BUGUSU, 2007). Segundo a Associação Brasileira de Embalagens (ABRE, 2020) , os plásticos representaram a maior participação no valor da produção, correspondente a 39,6% do total de valor

bruto, seguido pelo setor de embalagens de papel/cartão/papelão com 31,6%, metálicas com 19,9% e vidro com 4,5%. Contudo, a indústria de alimentos foi o segundo maior setor que consumiu produtos plásticos no Brasil em 2017, referindo-se a um consumo aparente de transformado plástico de 20,3%, estando abaixo do setor de construção civil que consumiu 22,5% (ABIPLAST, 2019).

Os plásticos são compostos químicos sintetizados pelos polímeros e inúmeros outros produtos químicos, por exemplo, aditivos, corantes, estabilizantes, auxiliares de processamento, entre outros (ASGHER et al., 2020); e são obtidos a partir de produtos petroquímicos resultantes do craqueamento de petróleo bruto. A estrutura e as características dos plásticos mudam, dependendo da composição e podem ser divididos em duas categorias principais: termoplásticos e termofixos. Os termoplásticos são polímeros formados por ligações fracas que amolecem quando submetidos ao calor e retornam ao estado original em temperatura ambiente, e podem ser facilmente moldados. Já os termofixos são polímeros que se solidificam irreversivelmente quando aquecidos, e, portanto, são úteis por sua resistência e durabilidade, porém não são recicláveis (EMMERIK; SCHWARZ, 2020; HALDEN, 2010; LANDIM et al., 2016). Na Tabela 1 apresenta-se alguns exemplos desses polímeros.

Tabela 1 - Exemplos de polímeros termoplásticos e termofixos.

Termoplásticos	Termofixos
PE	PUR
PP	Poliésteres insaturados
PVC	Resinas epóxi
PET	Resinas melamínicas
PS	Ésteres de vinil
EPS	Silicone
PA	Resinas de fenol - formaldeído
PC	Ureia - resinas de formaldeído
PMMA	Resinas acrílicas

Fonte: Adaptado de Plastics Europe (2020)

Uma ampla gama de termoplásticos é usada para embalagens de alimentos, como exemplo, o PET é amplamente usado para armazenar bebidas em garrafas,

substituindo o vidro. Entretanto, o plástico é usado em quase todos os setores, como em eletrônica, saúde, têxtil, construção e transporte. Em geral, os materiais à base de petróleo são conhecidos por terem baixo custo, fácil processabilidade, baixa densidade e boas propriedades mecânicas, ópticas e de barreira (MENDES; PEDERSEN, 2021).

Durante a pandemia da COVID-19, o uso dos plásticos aumentou significativamente e o tamanho do mercado global de plástico foi avaliado em US\$ 579,7 bilhões em 2020 e deve se expandir a uma CAGR de 3,4% de 2021 a 2028 (MARKET ANALYSIS REPORT, 2021). Com o fechamento de restaurantes e lojas, a situação atual mudou hábitos de vida dos cidadãos ocasionado pelo aumento de pedidos de delivery por meio de aplicativos. Em 2020 o PE teve a maior participação no mercado global de plásticos com mais de 25% (MARKET ANALYSIS REPORT, 2021).

Os filmes plásticos são considerados flexíveis na forma de sacos, sachês, bolsas e materiais de tampa flexíveis seláveis à quente. O mercado de filme plástico foi avaliado em US\$ 183,46 bilhões em 2020 e deve chegar a US\$ 220,25 bilhões até 2026, com um CAGR de 3% em relação ao período de previsão 2021-2026. O mercado global de filmes plásticos é segmentado com base no tipo de produto (PET, PVC, PP, PE). Sendo o PE usado principalmente para embalagens de filmes plásticos, sendo eles, LDPE e HDPE. Outros filmes como *Thin BOPET* e *Thick BOPET*, BOPP e CPP estão sendo impulsionados pelo setor de alimentos e bebidas, cuja demanda não é discricionária e estão em constante crescimento (MORDOR INTELLIGENCE, 2020). No Quadro 1 apresenta-se algumas aplicações para os diferentes polímeros termoplásticos.

Quadro 1- Filmes termoplásticos – propriedades e aplicações.

Polímero	Propriedades	Aplicações
PET	Superfícies claras e opticamente lisas, barreira ao oxigênio, água e dióxido de carbono, resistência ao calor para enchimento a quente, resistência química	Filmes para forno e bandejas para micro-ondas, filmes para embalagens, filmes industriais e especiais
HDPE	Resistência a solventes, maior resistência à tração do que outros PEs	Sacos de mercearia, forros de caixas de cereais, revestimentos de fios e cabos
LDPE	Resistência a ácidos, bases e óleos vegetais, boas propriedades para selagem a quente de embalagens	Sacos para limpeza a seco, jornais, pão congelado, produtos frescos e lixo doméstico, filme retrátil e extensível, revestimentos para caixas de papelão de leite e copos para bebidas quentes e frias, coberturas para fios e cabos
PP	Excelente claridade óptica em filmes BOPP, baixa transmissão de vapor d'água, inerte a ácidos, bases e a maioria dos solventes	Embalagens, eletrônicos, laminados de cozinha, móveis, painéis de teto e parede
PVC	Resistente biologicamente e quimicamente	Filmes para embalagem, revestimentos de fios e cabos, roupas impermeáveis, membranas para telhados

Fonte: Adaptada de Plackett (2011)

Além disso, o BOPP tornou-se um material de filme de alto crescimento devido à sua extrema versatilidade, sendo uma excelente alternativa ao papel encerado e ao papel alumínio. A sua orientação biaxial permite que o filme seja esticado tanto na direção vertical quanto horizontal, o que resulta em maior tenacidade maior rigidez, maior clareza, propriedades de barreira aprimoradas ao vapor de água e oxigênio,

resistência ao impacto modificada e resistência ao impacto de baixa temperatura (MORDOR INTELLIGENCE, 2020).

Contudo, as embalagens plásticas não biodegradáveis descartadas indevidamente representam uma preocupação ambiental crescente, por serem extremamente duráveis, persistindo no meio ambiente até que sejam completamente degradadas (STARK; MATUANA, 2021). Além disso, os plásticos também emitem gases poluentes desde a sua produção (LANDIM et al., 2016) até o processo de decomposição, como metano e etileno que são gases responsáveis pelo efeito estufa (ROYER et al., 2018).

3.1.2 Embalagens sustentáveis

A demanda por inovações em embalagens sustentáveis devido aos problemas ambientais relacionados às embalagens convencionais tem crescido e representado um desafio para a indústria de alimentos e, portanto, uma necessidade de materiais de embalagem alternativos que sejam renováveis, recicláveis, facilmente degradáveis e que exijam mínima ou nenhuma necessidade de descarte (MENDES; PEDERSEN, 2021; TRAJKOVSKA PETKOSKA et al., 2021).

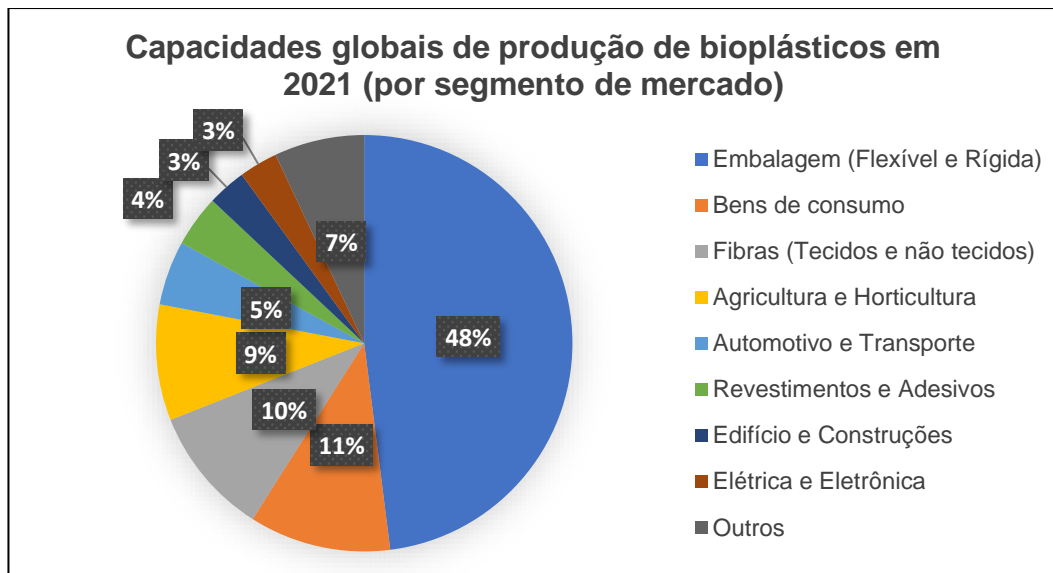
As embalagens sustentáveis de alimentos requerem perspectivas mais amplas. Por esse motivo, os materiais utilizados devem ser seguros e sem risco à saúde humana. Além disso, as tecnologias devem se adequar às necessidades do mercado em termos de desempenho, custo e preferencialmente utilizando energias que sejam renováveis e eficientes (MENDES; PEDERSEN, 2021). Muitas empresas estão buscando alternativas de materiais de embalagem mais sustentáveis baseadas em recursos renováveis devido às políticas regulatórias emergentes apoiadas por legislações rigorosas que proíbem materiais específicos derivados de combustíveis fósseis (STARK; MATUANA, 2021).

Os bioplásticos tem potencial de enfrentarem alguns dos desafios mais notáveis representados pelos plásticos convencionais, por fornecerem uma nova alternativa biodegradável e ecológica, além de promoverem o desenvolvimento sustentável em embalagens de alimentos (ASGHER et al., 2020; KERÄNEN et al., 2021). A otimização de cada produto deve ser estudada em relação ao seu processamento e aplicação futura (RIZA et al., 2019).

3.1.2.1 Bioplásticos biodegradáveis de base biológica

Os bioplásticos, no geral, representam menos de 1% dos 367 milhões de toneladas de plástico produzidos anualmente (EUROPEAN BIOPLASTICS, 2021), porém o mercado vem crescendo continuamente devido ao alto surgimento de aplicativos e alta demanda por bioprodutos. Atualmente a produção de bioplásticos é cerca de 2,42 milhões de toneladas e deve crescer até 7,59 milhões de toneladas em 2026, ultrapassando a marca de 2% pela primeira vez. E atualmente, os plásticos biodegradáveis, incluindo PLA, PHA, misturas de amido representam mais de 64% das capacidades globais de produção de bioplásticos. Por fim, a embalagem continua sendo o maior segmento de mercado para bioplásticos, com 48% do mercado total de bioplásticos em 2021, representada na Figura 1 abaixo (EUROPEAN BIOPLASTICS, 2021).

Figura 1 - Produção de bioplásticos em 2021.



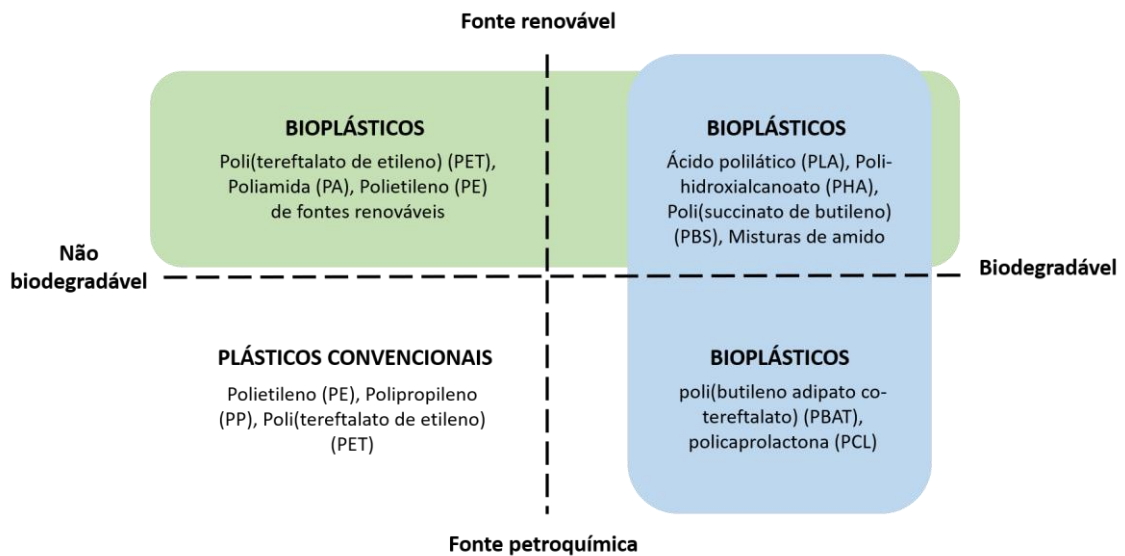
Fonte: Adaptada de European Bioplastics (2021)

À vista disso, os bioplásticos são considerados uma parte essencial da bioeconomia e com potencial de inovação significativo para diminuir a dependência de combustíveis fósseis. Isto porque são materiais derivados de matérias primas renováveis e/ou biodegradáveis (EUROPEAN BIOPLASTICS, 2018). Na Figura 2 abaixo descreve os tipos comuns de bioplásticos e como eles são classificados de acordo com sua biodegradabilidade e conteúdo de base biológica. Visto que, a

propriedade de biodegradação não depende da base de recursos de um material, ou seja, nem todos os bioplásticos de base biológica são biodegradáveis e nem todos os bioplásticos biodegradáveis são de base biológica (EUROPEAN BIOPLASTICS, 2018).

Os bioplásticos biodegradáveis de base biológica são excelentes para uso em produtos de curta duração, como embalagens, poupando o uso de recursos fósseis e, portanto, com potencial para produzir novos materiais inovadores e competitivos (EUROPEAN BIOPLASTICS, 2018). No Quadro 2 apresenta-se algumas vantagens dos bioplásticos biodegradáveis de base biológica em relação aos plásticos convencionais.

Figura 2 - Classificação dos grupos de polímeros com base em sua fonte de produção.



Fonte: Adaptada de European Bioplastics (2018)

Quadro 2 - Diferença dos plásticos convencionais e bioplásticos biodegradáveis de base biológica.

Tópicos	Plásticos convencionais	Bioplásticos
Precusores	Combustíveis fósseis	Renováveis
Disponibilidade	Finita	Abundante
Biodegradação	Não atende aos critérios	Leva 6 meses para biodegradação completa sob condições controladas de compostagem microbiana

Aplicação	Materiais de embalagem, sacolas de supermercado, garrafas, construção, têxteis, cabos elétricos, entre outros	Embalagens de alimentos biodegradáveis, talheres compostáveis, filmes comestíveis, garrafas, ferramentas biomédicas, entre outros
-----------	---	---

Fonte: adaptada de Nanda et al. (2022)

Os plásticos convencionais não atendem aos critérios de biodegradabilidade previstos pelos métodos de teste padrão estabelecidos pela *American Society for Testing and Materials* (ASTM) e *International Organization for Standardization* (ISO), como ASTM D5338-15 e ISO 14855-2:2018, que são usados para determinar a taxa e a magnitude da biodegradação aeróbica final do plástico sob condições controladas de compostagem em temperaturas termofílicas e atividade microbiana (NANDA et al., 2022). De acordo com a ASTM 6400 (BRODHAGEN et al., 2017), é exigido que haja uma conversão $\geq 90\%$ do teor carbono orgânico em CO_2 dentro de 180 dias sob condições controladas de umidade do solo, pH, nutrientes e temperatura para o material ser considerado biodegradável (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2012).

Os bioplásticos de base biológica devem ser derivados de biomassa, podendo ser produzidos diretamente a partir de polissacarídeos e proteínas ou por polimerização de monômeros derivados de biomassa, como o PLA. De outro modo, podem ser produzidos também por microrganismos, como o PHA (EUROPEAN BIOPLASTICS, 2018; REICHERT et al., 2020). E, portanto, proteínas do soro do leite, proteínas de soja e ervilha, bem como polissacarídeos como celulose e amido foram analisados quanto às suas propriedades de filme para embalagem (REICHERT et al., 2020; SID et al., 2021). A celulose é um dos biopolímeros mais utilizados como material alternativo para embalagem sustentável (REICHERT et al., 2020).

Apesar dos bioplásticos biodegradáveis de base biológica causarem um impacto positivo no meio ambiente, ainda há fortes fatores que limitam sua produção em larga escala, como sua natureza higroscópica, que faz com que absorvam água, reduzindo a integridade estrutural. Além disso, é preciso melhorar suas propriedades de tenacidade, rigidez, fragilidade, estabilidade térmica como também reduzir o custo de produção (DANG et al., 2022). Para isso vários métodos de produção e aditivos

estão sendo desenvolvidos e incorporados, respectivamente, a fim de melhorar suas propriedades. Dos quais são eles, método de ultrasonicação (MI et al., 2021), reticulação (GARAVAND et al., 2017), extrusão a alta velocidade (CALDERÓN et al., 2019), além de adição de nanopartículas (BISWAS; JEELANI; RANGARI, 2017).

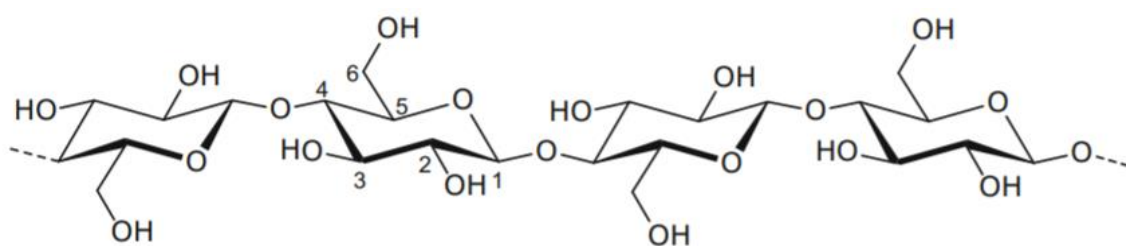
3.1.2.1.1 Celulose

A celulose, um polissacarídeo, é o biopolímero mais comumente encontrado na natureza, sendo considerada uma fonte de matéria-prima para a crescente demanda por produtos ecologicamente corretos e biocompatíveis, por ser renovável, biodegradável e possuir boas propriedades mecânicas (KLEMM et al., 2005; PETERSSON; OKSMAN, 2006).

A principal fonte de celulose é a fibra vegetal e pode se apresentar na forma pura nas plantas, no entanto, existe a polpa de madeira que é uma importante fonte no processamento de celulose (cerca de 40-50% em peso) utilizada na produção de papel. Porém, a celulose pode ser extraída de outras fontes vegetais como, bagaço de cana-de-açúcar (ASL, 2017), bambu (HASAN et al., 2019), resíduo de pimenta *Piper nigrum* L. (HOLILAH et al., 2021), bagaço de maçã (MELIKOĞLU; BILEK; CESUR, 2019) e bagaço de uva (COELHO et al., 2018). Assim como também, pode ser obtida de algas verdes (como, *Cladophora rupestris*) (SUCALDITO; CAMACHO, 2017), animais marinhos (como, ascídias) (HEINZE, 2015), fungos e bactérias (GORGIEVA; TRČEK, 2019).

A celulose é uma cadeia polimérica que consiste em várias unidades de D-glicopiranosose que são unidas por ligações glicosídicas do tipo β -(1 \rightarrow 4), dispostas em cadeias lineares (Figura 3) (GINDL; KECKES, 2005; HEINZE, 2015).

Figura 3 – Molécula de celulose



Fonte: Heinze (2015)

Além disso, a celulose apresenta-se na forma de cristais densos que possuem extensas forças de van der Waals e fortes ligações de hidrogênio, resultando em boa estabilidade e rigidez. Conseqüentemente é insolúvel em água e na maioria dos solventes orgânicos. A fim de melhorar os problemas de solubilidade da celulose e ampliar suas aplicações, a estrutura química desse polímero pode sofrer modificações químicas, físicas ou biológicas de forma a obter os derivados de celulose (TUDOROIU et al., 2021). A presença dos grupos hidroxilas nas unidades monoméricas da celulose torna mais viável a sua modificação química, dando origem aos derivados de celulose que são classificados de acordo com a reação química que é feita nos grupos hidroxilas (DOELKER, 1993; SHAGHALEH; XU; WANG, 2018).

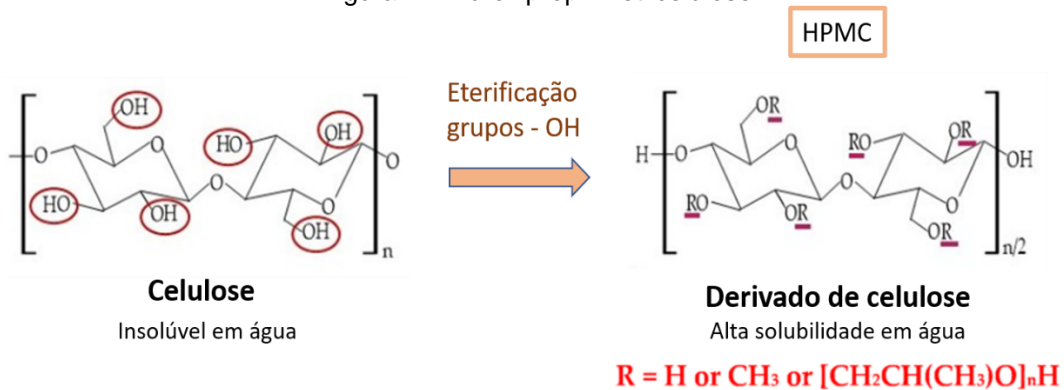
Portanto, os derivados de celulose podem ser classificados em dois grandes grupos por modificação química, que sofrem uma reação de esterificação e eterificação, sendo eles: derivados de ésteres e éteres de celulose. Porém, esses derivados também podem ser classificados em solubilidade em água, e a maioria dos éteres de celulose são solúveis em água como MC, CMC e HPMC, enquanto outros éteres (como, etilcelulose e benzilcelulose) e os ésteres de celulose são insolúveis em água (TUDOROIU et al., 2021). Uma variedade de filmes podem ser formados a partir desses derivados, e suas aplicações vão desde filmes para embalagens de alimentos até filmes comestíveis solúveis em água (KUMAR MALIK; MITRA, 2021; LIU et al., 2021; MALHOTRA; KESHWANI; KHARKWAL, 2015). Por conseguinte, os derivados de celulose, como os éteres de celulose mostram excelentes propriedades de formação de filme (PEELMAN et al., 2013).

3.1.2.1.1 Hidroxipropil metilcelulose (HPMC)

Dentre os derivados de celulose, HPMC (também conhecida como hipromelose) é um polímero sintético, hidrocoloide de éter de celulose de caráter hidrofílico, por apresentar múltiplos monômeros de D-glicose com cadeias laterais metil e hidroxipropil, contudo pertencente ao grupo dos polissacarídeos não iônicos, e é produzida por meio de reações de eterificação (IMRAN et al., 2014) (Figura 4). HPMC é feita por tratamento de celulose alcalina com óxido de propileno sob cloreto de metila (ERGUN; GUO; HUEBNER-KEESE, 2015). Ademais, a HPMC não apresenta sabor, é inodoro, atóxico (BURDOCK, 2007) e é aprovado como aditivo

para uso em alimentos pela FDA (21 CFR 172.874, 2020) e pela União Europeia (*European Parliament and Council Directive No 95/2/EC*).

Figura 4 - Hidroxipropil metilcelulose.



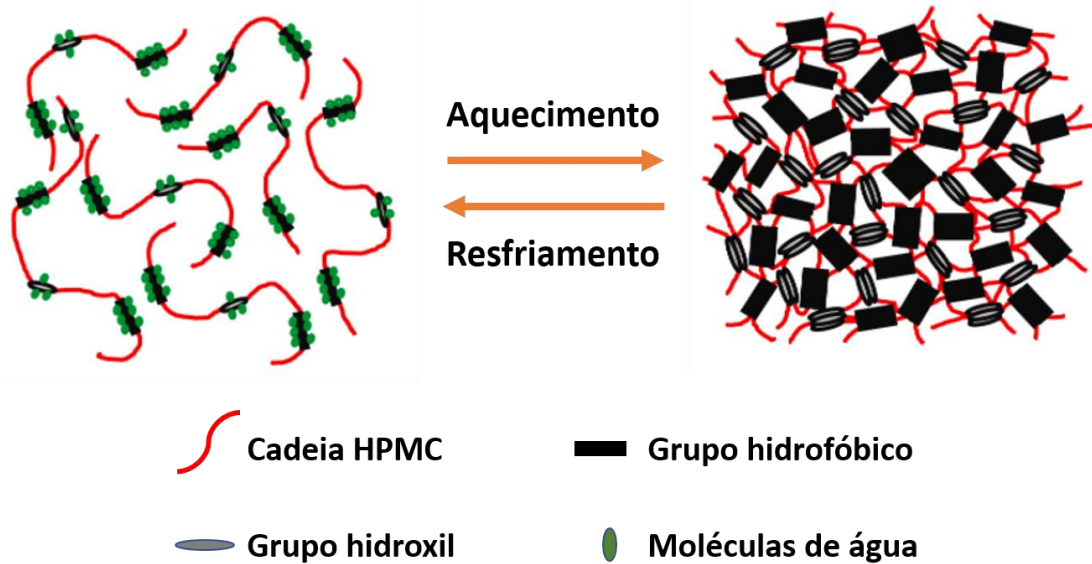
Fonte: Adaptada de Tudoroiu et al. (2021)

A HPMC apresenta muitos DS, que conferem a esse biopolímero diferentes pesos moleculares e características físico-químicas (propriedades reológicas e natureza cristalina). Quanto menor o DS e MS mais hidrofílica é a molécula de HPMC. E dentre os diversos fornecedores de HPMC, as amostras METHOCEL são geralmente codificadas após designação química (E, F, J ou K) e o número após a designação refere-se à viscosidade desse polímero dissolvido em água a 2% a 20°C. Após a designação de viscosidade, a letra “C” representa um multiplicador de 100, e a letra “M” representa um multiplicador de 1000 (TUNDISI et al., 2021).

O DS na HPMC e a temperatura influenciam as interações intermoleculares, como o início da turbidez durante aquecimento, temperatura de gelificação térmica de soluções aquosas e viscosidade (GREIDERER et al., 2011).

A solubilidade de HPMC em meio aquoso aumenta a baixas temperaturas, portanto à medida que as temperaturas aumentam, a HPMC torna-se insolúvel em água e forma-se um gel termicamente reversível (FAHS et al., 2010; GHADERMAZI et al., 2019; YANG et al., 2022). A absorção de calor pode quebrar os aglomerados de água, que é a cinética de transição sol-gel e conseqüentemente expõe os grupos metil e hidroxila à água circundante e causa um aumento significativo no volume (Figura 5) (WANG et al., 2021a). HPMC é solúvel sobre toda a faixa de pH biológico e a solubilidade não é afetada por força iônica por não carregar grupos ionizáveis em sua estrutura (TUNDISI et al., 2021).

Figura 5 - Representação Esquemática transição sol-gel de HPMC em água.



Fonte: Adaptada de Wang et al. (2021a)

A patente US 2958607 “*Water-soluble thermoplastic cellulose ether compositions and films prepared therefrom*”, de 1958, revelou pela primeira vez a versatilidade de HPMC como polímero que pode ser extrudado ou dissolvido para formar filmes (TUNDISI et al., 2021).

Estudos feitos com HPMC mostraram os filmes com propriedades mecânicas melhores ou comparáveis aos obtidos por amido, colágeno e gelatina, como também aspecto homogêneo em sua morfologia (NASCIMENTO DA SILVA et al., 2019) e filmes com alto brilho produzidos por *casting* (KLANGMUANG; SOTHORNVIT, 2016a). Ademais, filmes produzidos com HPMC apresentam excelente aplicação para embalagem de alimentos (WANG et al., 2021a, 2022; ZHENG et al., 2022).

3.2 MÉTODOS DE CONFORMAÇÃO DE FILMES BIOPLÁSTICOS

Um fator essencial para se obter informações críticas relacionadas aos mecanismos de formação de filmes, é conhecer a estrutura química dos biopolímeros, como por exemplo a solubilidade destes em água e etanol. É muito importante para a seleção do solvente e até mesmo para mistura de ingredientes ativos na solução, para que haja uma compatibilidade entre os ingredientes e resultar no desenvolvimento de uma solução filmogênica homogênea (HAN, 2013; SUHAG et al., 2020).

A formação de filmes a partir de polissacarídeos é baseada na quebra de cadeias poliméricas e na criação de novas ligações hidrofílicas, ligações de hidrogênio e forças de van der Waals. E são geralmente produzidos de duas maneiras: processos úmidos e secos (LISITSYN et al., 2021; SUHAG et al., 2020). No processo úmido, os componentes são misturados com um solvente e posteriormente secos para obtenção do filme, representado principalmente pelo método *casting*. No entanto, *Spin coating* é um outro método comumente citado na literatura para formação de filmes aplicados principalmente nas indústrias biomédicas e eletrônicas (MÜLLER-BUSCHBAUM et al., 2006). De outro modo, no processo seco utiliza-se tratamento térmico da solução filmogênica produzida com baixa quantidade de solvente, e pode ser representado pelos métodos de extrusão, moldagem por compressão, moldagem por injeção, entre outros (LISITSYN et al., 2021).

3.2.1 Casting

O método de evaporação de solvente (*casting*) é um dos métodos de conformação mais utilizados em escala piloto ou laboratorial por ser simples e não demandar equipamentos complexos e caros; é, porém, moroso, envolvendo tipicamente longo tempo de secagem (12 a 48h) (OTONI et al., 2017). A produtividade, de fato, representa um gargalo para a implementação deste método em escala industrial., além do controle de espessura impreciso (variações locais na espessura) (JEYA JEEVAHAN et al., 2020). Os filmes também podem ser secos por energia infravermelha ou micro-ondas, porém propriedades físico-químicas e mecânicas podem sofrer alterações (DANGARAN; TOMASULA; QI, 2009).

Materiais com baixa adesão são comumente usados como formas para secagem da solução filmogênica, como teflon (SHARMA; SINGH, 2016), placa de vidro (DE MOURA et al., 2008), placa de Petri (ROTTA et al., 2011), placa de acrílico (CAO; LIU; WANG, 2018) e placas de policarbonato (FISHMAN et al., 2004). O aço inoxidável também já foi usado como forma, apesar de não ser comum (OTHMAN; ADAM; MAT YASIN, 2020).

3.2.2 Casting contínuo

O método *Casting* pode ser aprimorado através de uma linha de produção contínua, sendo realizado em transportadores de correia de aço ou em linha de revestimento (OTONI et al., 2017). Em linha de revestimento faz-se uso de material descartável, sendo os mais comuns os filmes de poliéster (DEBEAUFORT; VOILLEY, 2009) e a escolha do material é uma etapa importante para garantir um desempenho correto da formação do filme (GAMBONI et al., 2021).

A vantagem dessa técnica além de melhor uniformidade na superfície, é o tempo de secagem mais baixo devido a utilização de câmara de secagem que proporciona uma melhor transferência de calor (OTONI et al., 2017). Porém, é uma técnica que exige manuseio minucioso da temperatura, pois temperaturas altas podem afetar propriedades químicas e físicas do filme devido a termossensibilidade dos biopolímeros na solução. Leite et al., (2020) fez um estudo com produção de filmes de bionanocompósitos de gelatina/NC em linha de revestimento e relataram que os filmes sofreram degradação em temperaturas acima de 80°C, devido à secagem extrema e rápida. Por consequência, a secagem é uma etapa crítica no processo de evaporação de solvente, por afetar as propriedades do filme (SUHAG et al., 2020; VELAGA; NIKJOO; VUDDANDA, 2018).

3.2.3 Extrusão

O processo de extrusão é um outro tipo de método para produção de filmes poliméricos em escala industrial, com grandes variedades de espessura e sendo considerada uma técnica promissora para produção de polímeros sintéticos e bioplásticos (HUNTRAKUL et al., 2020; LA FUENTE et al., 2022). A extrusão forma filmes por processo termomecânico sem adição de solvente (HUNTRAKUL et al., 2020), mas pode funcionar melhor com um teor mínimo de solvente (como a água) e por isso também é chamado de processo seco (SUHAG et al., 2020).

O cilindro extrusor pode ser dividido em três etapas de processamento: (1) zona de alimentação, onde a matéria-prima granular de baixa densidade é inserida no cilindro e levemente comprimida; (2) zona de amassamento com compressão adicional e aumento da temperatura, pressão e densidade do material; e (3) zona de aquecimento, onde há um aumento da taxa de cisalhamento, temperatura e pressão, além de maior textura, densidade e propriedades funcionais do produto final. E por

fim, depois de sair da matriz o produto é puxado para fora da extrusora com velocidade constante e solidificado com o molde desejado (BARBOSA-CÁNOVAS et al., 2017). As técnicas de moldagem por sopro, moldagem por injeção e moldagem por compressão são metodologias usadas após a extrusão para obtenção dos filmes (BARBOSA-CÁNOVAS et al., 2017; JEYA JEEVAHAN et al., 2020).

Em estudos com amido de milho para utilização como biopolímero em filme comestível, o processo de extrusão é usado como pré-tratamento para gerar modificação física do amido, de forma que resulte em filmes com melhores propriedades mecânicas e de barreira. Devido ao processo de extrusão proporcionar condições de alto cisalhamento e alta temperatura (CALDERÓN-CASTRO et al., 2018; FITCH-VARGAS et al., 2019). No entanto, o amido pode sofrer degradação dos materiais e a plastificação torna-se necessária para produzir materiais extrudados com propriedades termoplásticas que não possibilitem a degradação térmica no processo de moldagem (HUNTRAKUL et al., 2020).

Filmes produzidos pelo método de extrusão apresentam propriedades físicas e mecânicas diferentes comparadas ao método *casting*. De acordo com os resultados obtidos por La Fuente et al. (2022), os materiais obtidos por *casting* apresentaram mais transparência e menor espessura (~100µm) e os materiais extrudados apresentaram mais opacidade e maior espessura (~1000µm). E de acordo com os mesmos autores, a resistência a tração e os valores de Módulo de Young foram maiores para o filme *casting*, concluindo ter resultado em uma matriz polimérica diferente nos dois processos; sugerindo que a extrusão pode favorecer um alinhamento da cadeia na direção do fluxo, resultando num material mais flexível.

As variáveis do processo de extrusão podem ocasionar efeitos nas propriedades do filme, como exemplo a variação da velocidade da rosca de extrusão pode influenciar na homogeneidade, taxa de cisalhamento e tensão de cisalhamento, além de controlar também o tempo de residência do material no equipamento (SUHAG et al., 2020).

Apesar do método de extrusão ser inviável para produção de filmes com a utilização de certos biopolímeros não tolerantes à temperatura do processo. Estudos vem sendo desenvolvidos para fabricação de embalagens de amido, como amido modificado (LA FUENTE et al., 2022), blendas de amido/proteína (OCHOA-YEPES et

al., 2019), nanocompósitos à base de TPS e CNFs (FOURATI et al., 2020) e TPS incorporadas com antocianinas (VEDOVE; MANIGLIA; TADINI, 2021).

3.2.4 Moldagem por compressão

É uma técnica descontínua que consiste na aplicação da solução filmogênica em um molde aquecido que é fechado e submetido a pressão para forçar a solução a entrar em contato com todas as áreas do molde, dando ao material a forma desejada. Devido a combinação de altas pressões, temperaturas, tempos curtos e baixos teores de umidade causa a transformação de biopolímero-plastificante em fluido viscoelástico (BARBOSA-CÁNOVAS et al., 2017). Essa técnica pode ser combinada com o processo de extrusão feito previamente para a mistura dos ingredientes e também implementada como uma operação unitária contínua para controle de temperatura, tamanho, forma e umidade (CEBALLOS et al., 2020; KRISHNA; NINDO; MIN, 2012).

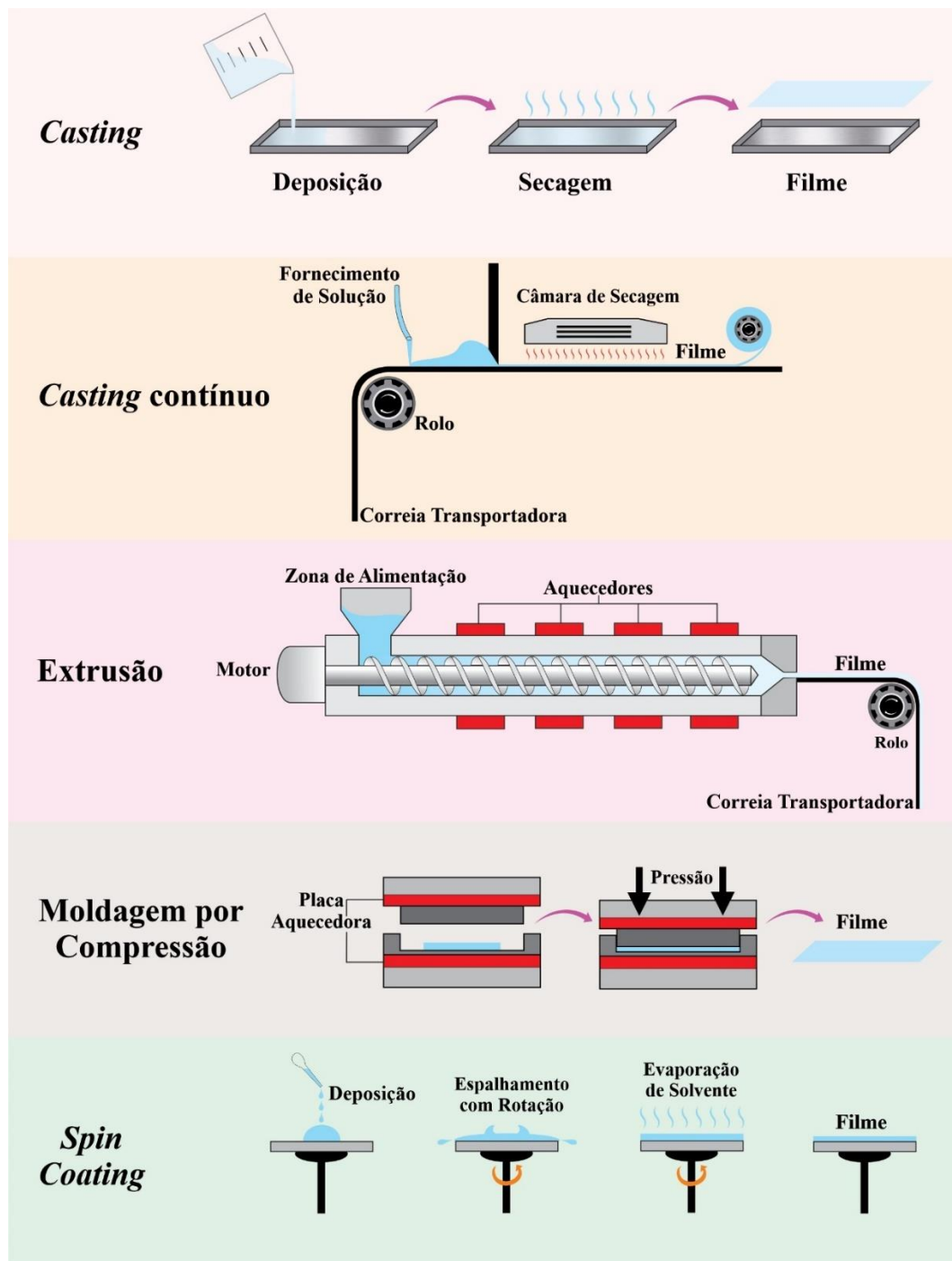
3.2.5 Spin Coating

É uma técnica utilizada para formação de filmes finos e ultrafinos poliméricos, na qual a solução é colocada sobre um substrato que é girado sob rotações por minuto a fim de espalhar o fluido por força centrífuga (MOUHAMAD et al., 2014). A espessura final do filme e outras propriedades irão depender da natureza do processo (viscosidade, taxa de secagem, teor de sólidos, tensão de superfície, entre outros) (TYONA, 2013).

Devido a importância em aplicações como filmes fotorresistentes na indústria de semicondutores e revestimentos protetores em microeletrônica e óptica, essa técnica é experimentalmente investigada para polímeros sintéticos (MÜLLER-BUSCHBAUM et al., 2006). Porém, pode ser vista como uma técnica interessante para desenvolver estruturas de embalagens multicamadas ou revestimentos ativos para estruturas de embalagens de alimentos. Por exemplo, essa técnica tem sido usada para desenvolver filmes finos de nanocelulose (HERRERA et al., 2016), filmes multicamadas de proteína do glúten de trigo/PLA (ROCCA-SMITH et al., 2019), filmes à base de isolado de proteína de amaranto/CNC (LÓPEZ-RUBIO et al., 2020) e filmes nanocompósitos de PLA/CNC (SHOJAEIARANI et al., 2020).

A boa uniformidade de filmes finos, espessura de filme bem controlada e fácil operação são as principais razões pelas quais *spin coating* é frequentemente escolhido como uma maneira conveniente de preparar filmes finos de polímeros para o estudo da morfologia da superfície do polímero (LUA et al., 2007a). Na Figura 6 a seguir encontra-se uma representação esquemática dos métodos de conformação de filmes bioplásticos.

Figura 6 - Representação esquemática dos processos de produção de filmes bioplásticos.



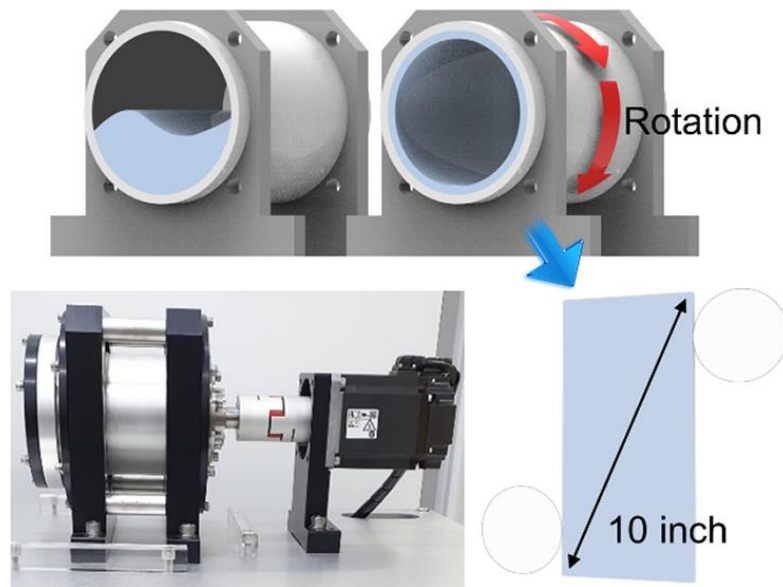
3.2.7 Casting Centrífugo

O processo *casting* centrífugo apresenta o mesmo princípio de funcionamento que o processo de *spin coating*, por se basearem em uma secagem por força centrífuga. Porém, no *casting* centrífugo, a solução sobe pela parede do molde cilíndrico com o aumento da velocidade de rotação. O processo foi usado para fabricação de Material com Classificação Funcional (sigla *FGM* do inglês), sendo considerada a técnica mais simples e econômica para a produção de componentes de engenharia de grande porte, como tubos, eixos e buchas. O processo foi patenteado pela primeira vez por A.G. Echardt em 1809 e foi usada pela primeira vez para fins industriais a fim de produzir tubos de ferro fundido. Com base no eixo de rotação do molde cilíndrico, o processo pode ser classificado como *casting* centrífugo horizontal e *casting* centrífugo vertical (PRADEEP; RAMESHKUMAR, 2021).

Estudos estão sendo desenvolvidos na produção de filmes utilizando essa técnica de secagem por centrifugação. Hwang; Jang; Jin (2022) fabricaram filmes bionanocompósito de CNF e ChNF por *casting* centrífugo horizontal e concluíram ser uma técnica escalonável à medida que aumenta o tamanho do molde cilíndrico, além de obterem filmes com excelente uniformidade de espessura e opticamente transparentes, apresentaram também propriedades mecânicas que foram quase equivalentes à técnica *casting* de bancada. Na Figura 7. está representada uma ilustração esquemática do equipamento utilizado para produção dos filmes com comprimento de 10 polegadas e rotacionados em 1500 r.p.m. por 2 h na produção da primeira camada e então rotacionados novamente a 1500 r.p.m. por 2 h para evaporação completa do solvente (HWANG; JANG; JIN, 2022).

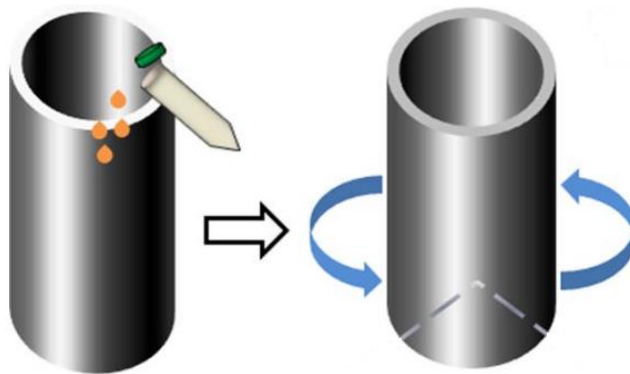
Lee et al. (2016) desenvolveram filmes de fibroína de seda utilizando o processo de *casting* centrífugo em tubo de alumínio (diâmetro interno 8 cm, diâmetro externo 9 cm, comprimento 10 cm). Os resultados mostraram superfície dos filmes mais lisa, aparência mais compacta e homogênea, maior elasticidade, melhor resistência à tração e transparência ao serem comparados com o *casting* de bancada. Na Figura 8. está representada uma ilustração esquemática do equipamento utilizado para produção dos filmes rotacionados em 1000 r.p.m. por 3 h (LEE et al., 2016).

Figura 7 – Representação esquemática da técnica *casting* centrífugo horizontal.



Fonte: Adaptada de Hwang; Jang; Jin (2022).

Figura 8 – Representação esquemática da técnica *casting* centrífugo vertical.

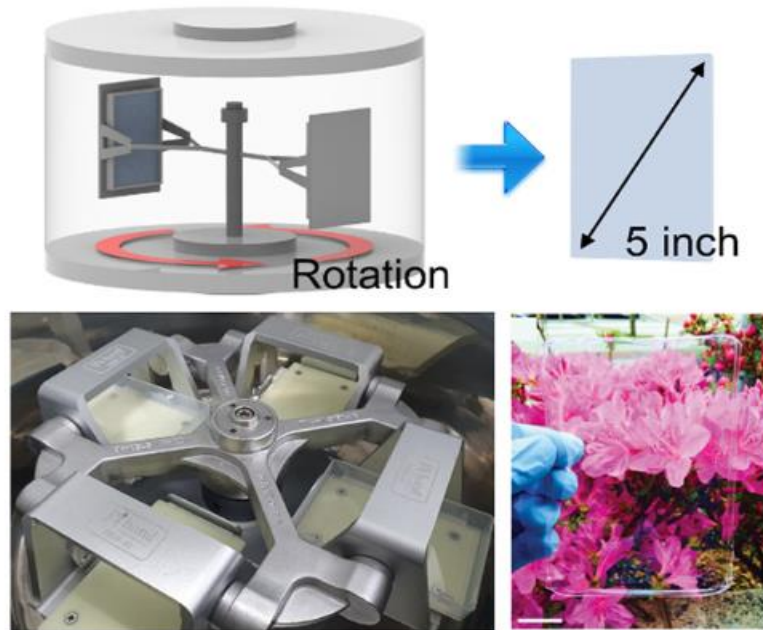


Fonte: Adaptada de Lee et al. (2016).

Ambos os equipamentos com a técnica de secagem por centrifugação não tiveram influência da temperatura para secagem dos filmes, à vista disso os filmes foram formados em temperatura ambiente (HWANG; JANG; JIN, 2022; LEE et al., 2016).

Outro artigo utilizou a técnica de secagem por centrifugação para formação de filme de ChNF, porém o equipamento diferenciou-se por conter um par de moldes retangulares voltados um para o outro, representado na Figura 9. Os resultados mostraram produção de filmes uniformes com espessura controlada (JIN et al., 2016).

Figura 9 - Representação esquemática da técnica *casting* centrífugo vertical com par de moldes retangulares.



Fonte: Adaptada de Hwang; Jang; Jin (2022).

3.3 PROPRIEDADES DE CARACTERIZAÇÃO DE FILMES BIOPLÁSTICOS

3.3.1 Propriedades reológicas de soluções filmogênicas

A viscosidade e o comportamento do fluxo são parâmetros importantes que afetam o processamento e a formação de filme (TEDESCO et al., 2021), pois pode afetar a espessura, uniformidade da camada filmogênica, propriedades mecânicas e design de aplicação (MA et al., 2017). A viscosidade depende da concentração, do tipo de HPMC e temperatura da solução. Altas viscosidades podem causar dificuldade na dispersão de ingredientes e eliminação de bolhas de ar visíveis, também podendo causar descontinuidade no filme final (PERESSINI et al., 2003).

Propriedades reológicas de HPMC resultam em um comportamento pseudoplástico ($n < 1$), na qual há uma redução da viscosidade aparente em função da taxa de deformação (WANG et al., 2018); isso pode ser devido à expansão molecular e ao aumento das distâncias intermoleculares em temperaturas mais altas (ZHANG et al., 2021b). Portanto, a temperatura pode influenciar no comportamento do fluido de HPMC durante testes de grande deformação (CHEN, 2007).

Klangmuang; Sothornvit (2016b) comprovaram por análise multivariada a correlação das propriedades reológicas com as propriedades mecânicas e permeabilidade ao vapor de água dos filmes de HPMC, concluindo ser essas propriedades reológicas essenciais para produção de um filme com propriedades específicas para aplicação em embalagens.

3.3.2 Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas são características essenciais para garantir a proteção do alimento no manuseio e transporte, portanto essas propriedades geralmente são avaliadas por três parâmetros, resistência à tração, alongamento na ruptura e módulo de Young (ZIBAEI et al., 2021). A resistência à tração é relacionada a força de coesão entre as cadeias, enquanto o alongamento na ruptura mede a sua plasticidade, que é a capacidade de um filme se estender antes de quebrar e o módulo de elasticidade (módulo de Young) é o valor de rigidez do filme (GALUS; LENART, 2013). Essas propriedades são normalmente medidas por ensaios de tração de tensão uniaxial em uma seção de filme isolado.

Geralmente, HPMC apresenta boas propriedades mecânicas (GHADERMAZI et al., 2019). De acordo com estudos feitos por Otoni et al. (2018a), os filmes à base de Methocel E4M foram notavelmente mais resistentes, extensíveis e com maior resistência à tração comparados aos baseados em grades de menores pesos moleculares, devido sua estrutura apresentar cadeias mais longas.

As propriedades mecânicas dos filmes podem ser influenciadas pelo método de secagem e por alguns fatores como, a composição da solução filmogênica, temperatura, condições físicas e químicas (JAHDKARAN et al., 2021; JEEVAHAN; CHANDRASEKARAN, 2020). Essas propriedades estão relacionadas ao arranjo e orientação das cadeias poliméricas na rede, que dependem da alocação e da densidade das interações intermoleculares e intramoleculares (SABERI et al., 2017). Quando as propriedades mecânicas do filme são fracas, esses resultados reduzem a eficácia do filme como barreira a gases e vapor de água (NAVARRO-TARAZAGA; MASSA; PÉREZ-GAGO, 2011).

3.3.3 Anisotropia

Os polímeros são amorfos ou semicristalinos e, portanto, são materiais inicialmente isotrópicos (tem as mesmas propriedades em todas as direções). Contudo, as variáveis do processo podem influenciar o comportamento final da estrutura do filme, causando orientação molecular preferencial nos polímeros, tornando-os anisotrópicos (onde as propriedades diferem com a direção) (WARD, 1997). Por exemplo, dois importantes processos industriais, como fiação e extrusão resultam em orientação molecular predominantemente ao longo da direção da máquina (DROBNY, 2014; YU; WILKES, 1996). Entretanto, os filmes podem ser não orientados, orientados uniaxialmente ou orientados biaxialmente (CALAFUT, 2012).

A orientação de grupos atômicos e cadeias moleculares podem ser estimadas a partir de razões dicróicas do infravermelho polarizado (IR) de certas bandas de absorção quando a direção de seu momento de transição é conhecida, sendo considerado um método adequado para medir o comportamento de orientação da cadeia de filmes poliméricos semicristalinos (WARD, 1997). Além de que as técnicas por testes mecânicos, espectroscopia de espalhamento Raman e DRX têm sido usadas para mais observações da orientação molecular (BELLAN; CRAIGHEAD, 2008). Espectroscopia de espalhamento Raman aprimorada com MEV são técnicas usadas para caracterização da superfície de HPMC (PEDLEY; DAVIES, 2009). Pedley; Davis (2009) desenvolveram um estudo da orientação molecular das cadeias de HPMC em filmes finos formados pela técnica de *spin coating*, resultando em maior orientação paralela das bandas O-H e C-H à superfície do substrato.

3.3.4 Propriedades físicas

3.3.4.1 Espessura

A espessura do filme depende do método de preparação e das condições de secagem (como temperatura de secagem, velocidade e tempo entre outros) (KOKOSZKA et al., 2010). Kokoszka et al. (2010) estudaram diferentes proporções filmogênicas com *whey protein* isolado e glicerol e observaram que quanto maior é o tempo necessário para secagem, mais organizada e densa é a rede proteica, e, portanto, a espessura tende a ser menor do que em uma rede menos organizada e

densa. Existem métodos para se obter uma espessura controlada, o mais popularmente conhecido é a dispersão de um volume constante em uma superfície (GALUS; LENART, 2013). A espessura do filme também é afetada pela composição filmogênica e a interação entre os componentes e pela quantidade da solução formadora de filme (SOOD; SAINI, 2022).

A espessura dos filmes finos influencia fortemente a permeabilidade do vapor de água em produtos de embalagem de alimentos. A permeabilidade do vapor de água aumenta à medida que a espessura do filme aumenta, e, ademais, a espessura é um parâmetro crucial no cálculo das propriedades mecânicas (GALUS; LENART, 2013; SHOJAEIARANI et al., 2020).

Contudo, é importante obter a uniformidade nos filmes pois outras propriedades de caracterização dependem da espessura (HAGENMAIER; SHAW, 1990). A caracterização das formulações, como a viscosidade da solução filmogênica é uma característica crucial para uniformidade dos filmes, pois solução com viscosidade muito alta torna-se complicada a sua dispersão e eliminação de bolhas, causando descontinuidade nos filmes (PERESSINI et al., 2003); a uniformidade dos filmes também pode ser afetada pelos parâmetros do processo de produção (HAGENMAIER; SHAW, 1990; VOROTILOV; PETROVSKY; VASILJEV, 1995). No Quadro 3 está representado os efeitos dos métodos de produção em filmes contendo HPMC.

Quadro 3 - Efeitos dos métodos de produção em filmes contendo HPMC.

Composição do filme	Método de produção	Efeitos do método de produção	Referência
HPMC / QUITOSANA	<i>Casting</i> (secagem em placa de Petri a 20°C por 24h)	Filmes de HPMC apresentaram maior transparência (transmitância de ca. 94%)	(ROTTA et al., 2009a, 2009b)
HPMC / HPS	<i>Casting</i> (secagem em placa de Petri a 37°C por 7h)	Os filmes de HPMC apresentaram uma superfície relativamente lisa	(WANG et al., 2016b)
HPMC	<i>Casting</i> (secagem em superfície de vidro (300 mm x 200 mm x 5 mm) usando um aplicador de filmes a -18, 25, 40, 55 e 70°C)	Os filmes de HPMC eram lisos, claros e incolores, no entanto, alguns filmes eram mais duros e rígidos devido ao grau de viscosidade mais alto; quando secos à temperatura ambiente eram facilmente destacados da superfície de vidro; com o aumento da temperatura os filmes apresentaram alguns poros; e a 70°C os filmes aderiram fortemente à superfície de vidro, mas ainda destacáveis.	(PERFETTI et al., 2010)

HPMC / CMPW / Celulose microcristalina	<i>Casting</i> (secagem em placa de PET a 25°C por 24h)	Os filmes produzidos por <i>casting</i> apresentaram atributos mecânicos melhores comparados ao <i>casting</i> contínuo; filmes produzidos por <i>casting</i> contínuo apresentam bolhas de vapor de água dentro da estrutura do biocompósito; e ambos os métodos produziram filmes com comportamento isotrópico.	(OTONI et al., 2018b)
	<i>Casting</i> contínuo (secagem a 120°C por 30 min)		
HPMC / API	Extrusão à quente (velocidade de rotação do parafuso de 200 r.p.m. e 100 r.p.m.) + filmes preparados por secagem ao ar da solução	Os polímeros HPMC perderam até 5% de água abaixo de 100°C após aquecimento e são termicamente estáveis até \cong ca. 300°C. Os filmes de HPMC amoleceram a 180°C.	(MA et al., 2013)
HPMC / HPC	Extrusão à quente (velocidade da rosca de 50 r.p.m. à temperatura de 130°C)	Houve um aumento de rigidez dos filmes com aumento da concentração de HPMC	(BHAGURKAR et al., 2019)

HPMC / AMIDO	Moldagem por compressão (a 160°C por 120 s + resfriamento por 180 s)	A espessura do filme diminuiu com a incorporação de HPMC; houve aparecimento de uma estrutura bifásica e quanto maior o teor de HPMC, menos resistente o filme; os filmes de HPMC eram mais brilhosos comparados com <i>casting</i> .	(ORTEGA-TORO et al., 2014)
HPMC / EC	<i>Spin coating</i> (filmes preparados à 3000 r.p.m. por 30 s a 23°C + aquecimento a 50 e 100°C)	Filmes de HPMC resultaram em menor espessura e com o aumento da concentração de EC produziu filmes mais espessos; os filmes eram lisos e homogêneos.	(LUA et al., 2007b)

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1 MATERIAL

HPMC (Methocel E4M) fornecido pela *International Flavors & Fragrances (IFF)* e água ultrapura (resistividade = 18,2 M Ω .cm; condutividade elétrica = 0,05 μ S.cm⁻¹).

4.2 TRIAGEM

Foi realizada uma triagem para encontrar as faixas ideais dos parâmetros de processamento capazes de garantir secagem completa dos filmes: velocidade de rotação (r.p.m.), temperatura de secagem (°C), tempo de secagem (min), teor de HPMC (%) na solução filmogênica e volume de solução utilizado em cada batelada (mL). A estruturação dos testes iniciou-se com três filmes preparados a partir de 150 mL de soluções a 1% (m/m) de HPMC em água submetidas a secagem centrífuga em velocidade de rotação de 1200 r.p.m. a temperatura de 120°C a 60, 90 e 120 min. As combinações que levaram à secagem incompleta dos filmes ou que resultaram em filmes quebradiços foram descartadas. Por fim, separadamente realizou-se comparação de filmes formados a 110 °C e V:2800 r.p.m., 100 °C e 40 °C a 2400 r.p.m.

4.3 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Foi desenvolvido um planejamento fatorial composto central para três variáveis independentes, considerando as faixas definidas na etapa anterior: teor de sólidos (2 a 5 % (m/m)), temperatura (100 a 120 °C) e velocidade de rotação (2000 a 2800 r.p.m.). Os níveis de estudo (Tabela 2) foram calculados conforme DCCR (RODRIGUES; LEMMA, 2014). A concentração de HPMC inicial foi estabelecida em 2% (m/m), pois concentrações menores não levaram a filmes secos antes de 60 min, tempo considerado longo e a partir do qual não se formaram filmes destacáveis da parede do molde cilíndrico.

Tabela 2 - Valores utilizados no DCCR para três fatores.

Fatores	Níveis					
	Código	-1,68	-1	0	1	1,68
Teor de sólidos (%)	x1	2	2,6	3,5	4,4	5
Temperatura (°C)	x2	100	104	110	116	120
Velocidade (r.p.m.)	x3	2000	2162	2400	2638	2800

A partir dos fatores e níveis mostrados, foi desenvolvido um DCCR, ou seja, um fatorial completo 2^3 , incluindo 6 pontos axiais e 3 repetições no ponto central, totalizando 17 ensaios (Tabela 3).

Tabela 3 - Valores codificados e decodificados do DCCR.

Ensaio	Valores Codificados			Valores decodificados		
	x1	x2	x3	x1	x2	x3
1	-1	-1	-1	2,6	104	2162
2	1	-1	-1	4,4	104	2162
3	-1	1	-1	2,6	116	2162
4	1	1	-1	4,4	116	2162
5	-1	-1	1	2,6	104	2638
6	1	-1	1	4,4	104	2638
7	-1	1	1	2,6	116	2638
8	1	1	1	4,4	116	2638
9	-1,68	0	0	2	110	2400
10	1,68	0	0	5	110	2400
11	0	-1,68	0	3,5	100	2400
12	0	1,68	0	3,5	120	2400
13	0	0	-1,68	3,5	110	2000
14	0	0	1,68	3,5	110	2800
15	0	0	0	3,5	110	2400
16	0	0	0	3,5	110	2400
17	0	0	0	3,5	110	2400

A variação de espessura foi a variável resposta avaliada no planejamento experimental, de forma a medir a uniformidade nos filmes.

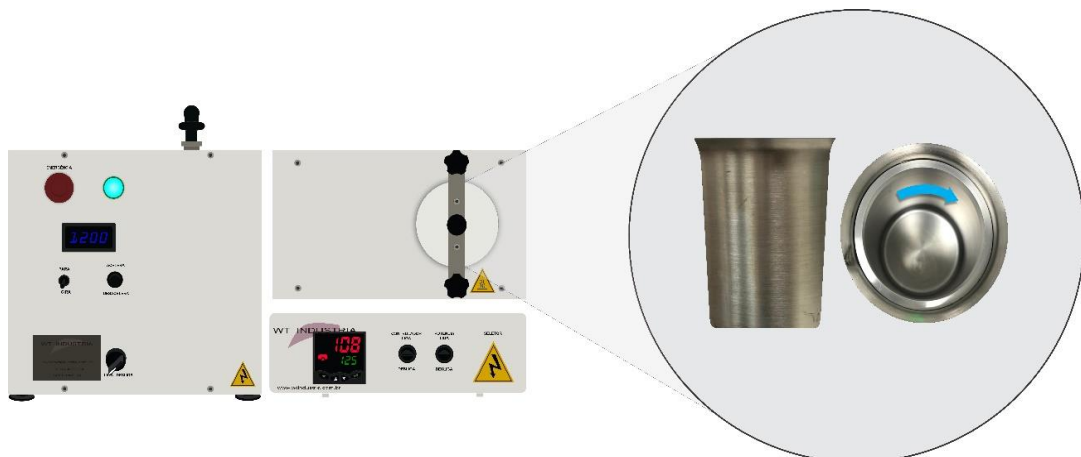
4.4 PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO FILMOGÊNICA

Cinco soluções foram preparadas em meio aquoso em concentrações de 2 a 5% (m/m) de HPMC da seguinte forma: HPMC foi disperso em água ultrapura e agitado por 18 h em agitador mecânico numa velocidade de rotação de 300 r.p.m. a 25°C e em misturador rotativo à vácuo (Twister Evolution Venturi) para retirada das bolhas de ar introduzidas pela agitação vigorosa (Figura 11). Soluções acima de 3% necessitaram também de repouso de 24h para completa retirada das bolhas.

4.5 CONFORMAÇÃO DO FILME – *CASTING* CENTRÍFUGO

O equipamento *casting* centrífugo (WT – Industria, São Carlos – SP) consiste na presença de um molde cilíndrico (diâmetro interno 10 cm, diâmetro externo 11,5 cm, comprimento 14 cm) com capacidade máxima de 1200 mL, com controle de temperatura variando da temperatura ambiente (25°C) a 300°C e velocidade de rotação de 50 a 3200 r.p.m. O molde é feito de aço inoxidável e possui uma haste interna para conter a solução no momento que estiver sob rotação centrífuga. Apresenta uma tampa para processo de produção em sistema fechado, porém é possível manusear o equipamento sem a mesma, pois o sensor que dá início ao processo é pelos dois parafusos contidos paralelamente na parte superior do equipamento (Figura 10).

Figura 10 - Equipamento de secagem dos filmes – *Casting* centrífugo.

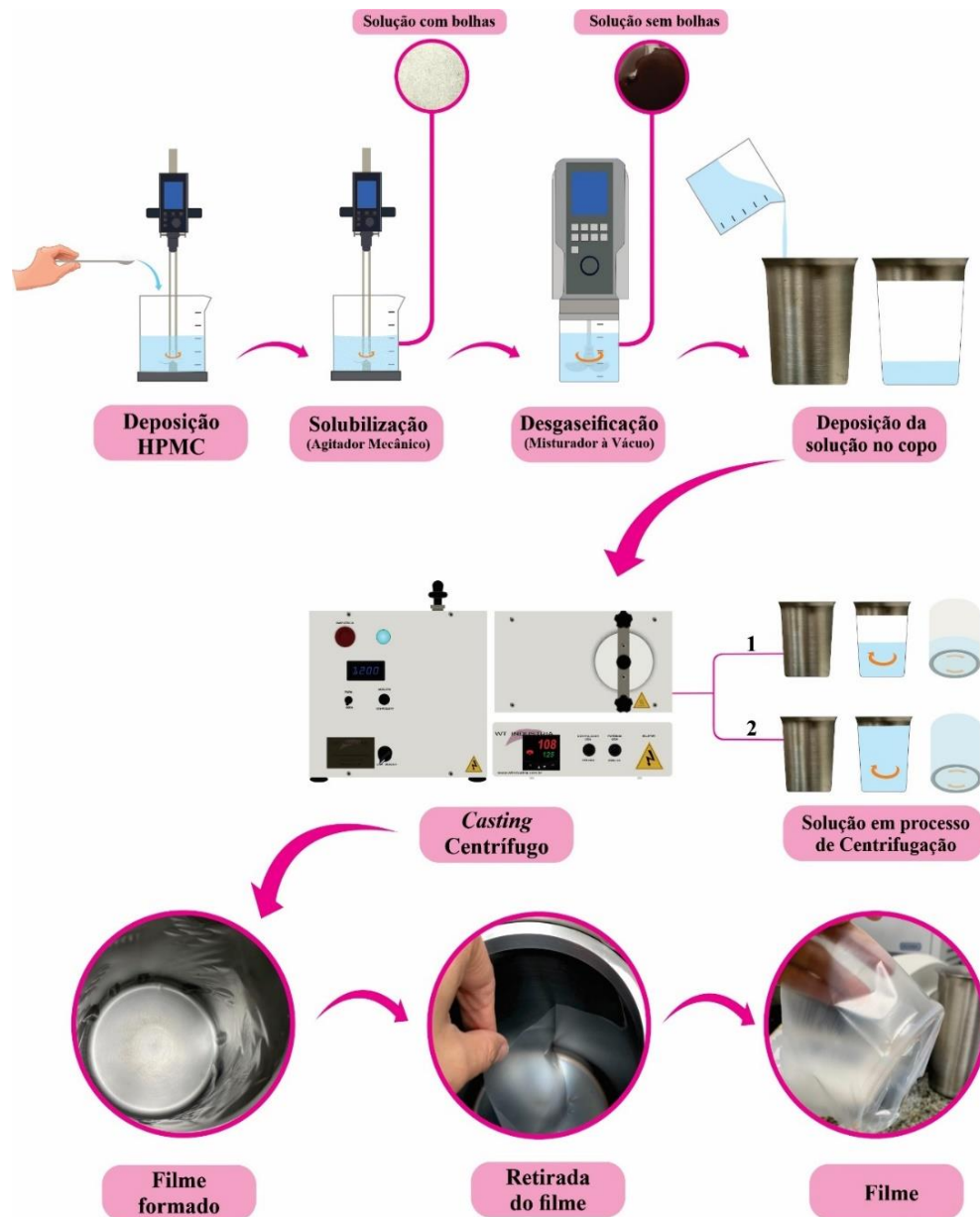


A solução filmogênica (50 mL) foi despejada no molde cilíndrico do equipamento lentamente para evitar a formação de bolhas. Os parâmetros do equipamento (temperatura e velocidade de rotação) foram ajustados de acordo com o DCCR. A secagem foi realizada em sistema semiaberto com adaptação no equipamento e o tempo de secagem foi medido por cronômetro digital. Após o término da secagem, permitiu-se resfriar o molde cilíndrico até a temperatura ambiente antes do destacamento dos filmes formados por meio de um corte superficial e com a ajuda de uma espátula (Figura 11). Para os ensaios de tração, os filmes foram formados de soluções filmogênicas aquosas contendo 3,5% (m/m) de HPMC em temperatura de 40°C e velocidade de rotação de 2400 r.p.m. por um tempo estimado de 3 h e 45min. Antes de todas as caracterizações, os filmes foram armazenados por 48 h a $50 \pm 10\%$ de UR e a 25 ± 2 °C em incubadora BOD.

4.6 CONFORMAÇÃO DO FILME – *CASTING* DE BANCADA

Os filmes foram formados através da evaporação do solvente de soluções filmogênicas aquosas contendo 3,5% (m/m) de HPMC, conforme DCCR, as quais foram espalhadas sobre uma placa retangular de aço inoxidável com a mesma área do molde cilíndrico (14 x 32 cm²) e secas a 40 °C por 24 h em incubadora BOD. Antes de todas as caracterizações, os filmes foram armazenados por 48 h a $50 \pm 10\%$ de UR e a 25 ± 2 °C em incubadora BOD.

Figura 11 - Representação Esquemática do método de produção dos filmes de HPMC no casting centrífugo.



4.7 CARACTERIZAÇÃO DO FILME

4.7.1 Propriedades Reológicas das soluções filmogênicas

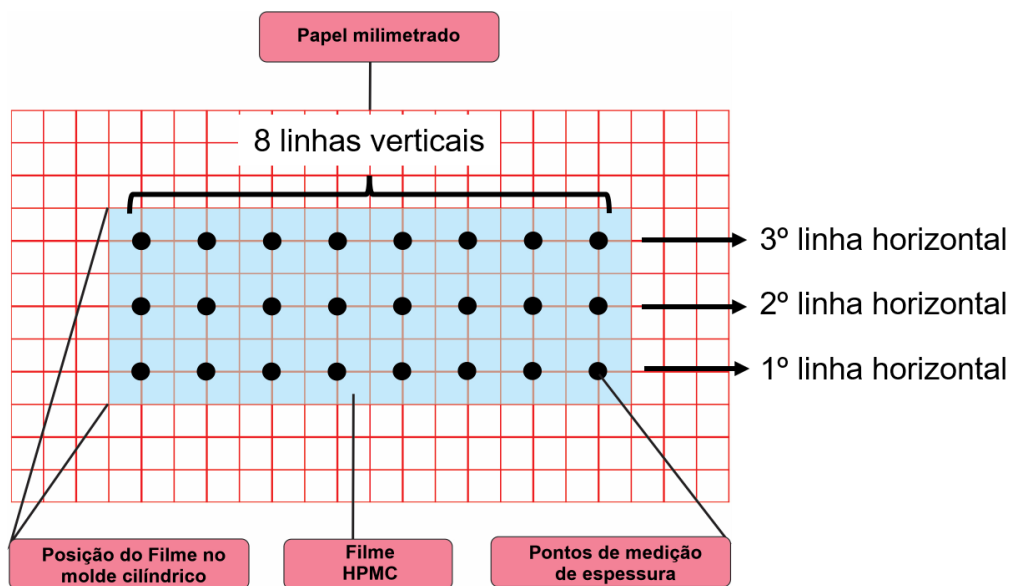
Soluções com diferentes concentrações de HPMC foram preparadas nas mesmas concentrações previstas pelo DCCR e, então, o comportamento sob fluxo

das soluções foram determinadas por curvas de fluxo e curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento em escala logarítmica. Esta análise foi realizada por reometria rotacional em reômetro MCR – 72 (Anton Paar) operando com geometria de cone/placa 50-1 (com diâmetro de 50 mm, ângulo de cone $\alpha = 1^\circ$) e em taxas de cisalhamento variando entre 0,01 e 1000 s^{-1} , a 25 °C. Em seguida, foram realizados os testes de varredura para acompanhar o comportamento de fluxo dependente da temperatura de 25 a 120 °C.

4.7.2 Uniformidade – espessura

A espessura dos filmes foi determinada usando um micrômetro digital MKT - 1342 com precisão de 0,001 mm. As medidas foram realizadas em 8 linhas verticais e 3 linhas horizontais, totalizando 24 pontos diferentes utilizando papel milimetrado como auxílio das medidas, que foram expressas em mm (Figura 12). A 1ª linha horizontal representa a parte inferior do filme localizada na base do molde cilíndrico, a 2ª linha horizontal representa o meio do filme e a 3ª linha horizontal representa a parte superior do filme localizada próxima a superfície do molde cilíndrico.

Figura 12 – Representação esquemática da medição das espessuras no filme.



A uniformidade foi estudada pela variação de espessura, na qual foram calculadas as médias aritméticas e desvios-padrão das espessuras nas linhas verticais e/ou horizontais. A resposta foi discutida em função da Amplitude (Y_1) e

Coeficiente de Variação (Y_2) (Equação 1 e 2), que foram expressas em mm e %, respectivamente.

$$Y_1 = \text{espessura máxima} - \text{espessura mínima} \quad (1)$$

$$Y_2 = \left(\frac{\text{Desvio Padrão}}{\text{Média}} \right) \times 100 \quad (2)$$

A partir dos resultados avaliou-se um modelo matemático para Y_1 e Y_2 de modo que foram calculados o coeficiente de regressão e submetidos a ANOVA com nível de significância de 5% ($p < 0,05$), e então foram elaborados a superfície de resposta e curvas de contorno.

4.7.3 Estudo da Anisotropia

4.7.3.1 Ensaio de tração

Os ensaios de tração foram realizados de acordo com a ASTM D882-18. Os testes foram realizados em seis corpos de prova (três ortogonais e três paralelos ao campo centrífugo) cortados em seções retangulares de 100 mm de comprimento e 25 mm de largura (AKHTAR et al., 2013). Estes corpos de prova foram tracionados a uma velocidade constante de 10 mm.min⁻¹ por duas garras inicialmente separadas por 50 mm (d_0) em máquina universal de ensaios mecânicos (Instron, modelo 5564) equipada com célula de carga de 2 kN.

A resistência à tração (σ_T) foi calculada dividindo-se a força máxima suportada (F) pela área da seção transversal média inicial do corpo de prova (A_0) (Equação 3); a elongação na ruptura (ε_R) foi calculada dividindo-se a distância entre as garras no momento da ruptura (d) pelo comprimento inicial do corpo de prova (d_0) e multiplicando por 100 (Equação 4); e o módulo de Young (E) foi calculado traçando uma tangente à porção linear inicial da curva tensão-deformação, selecionando qualquer ponto desta reta e dividindo a resistência à tração pela distância entre as garras no momento da ruptura (Equação 5).

A área da seção transversal (A_0) foi medida pela largura do corpo de prova multiplicada por sua espessura, determinada pela média aritmética de três pontos ao longo de seu comprimento, ambas medidas com paquímetro e micrômetro digital, respectivamente. Os resultados obtidos dos corpos de prova dos filmes produzidos por *casting* centrífugo foram comparados com os produzidos por *casting* de bancada.

$$\sigma T = F/A_0 \quad (3)$$

$$\varepsilon R = \left[\frac{d-d_0}{d_0} \right] \cdot 100 \quad (4)$$

$$E = \lim_{d \rightarrow 0} \frac{\sigma}{d} \quad (5)$$

4.7.3.2 Propriedades estruturais

4.7.3.2.1 Difração de raios X (DRX)

As medidas de difração de raios X dos filmes foram realizadas em difratômetro Bruker, modelo D2Phaser, com radiação de cobre ($Cu\alpha = 1,5606 \text{ \AA}$). O ângulo 2θ foi escaneado de 5° a 60° com passo de $0,02^\circ$, corrente de 10 mA e tensão de 30 kV. Os difratogramas foram normalizados subtraindo-se o fundo da porta amostra vazia. O grau de cristalinidade foi estimado, utilizando-se o *software OriginLab 2018 SR1 b9.1.195*, de acordo com o método de Nara; Komiya (1983). As áreas cristalinas e amorfa foram obtidas por integração. A Equação 4 foi utilizada para o cálculo do teor de cristalinidade (C%).

$$C\% = \frac{A_a}{(A_a + A_c)} \times 100 \quad (6)$$

onde, A_a é a área referente à porção amorfa e A_c é aquela referente à cristalina.

4.7.3.2.2 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A análise dos grupos funcionais presentes no filme foi realizada empregando-se um Espectrofotômetro Infravermelho com dispositivo de Reflectância Total Atenuada (ATR) da marca Agilent Technologies modelo Cary 630, do LSCN, no IFAM.

A análise foi realizada no modo transmitância na faixa de 4.000 a 650 cm^{-1} , com resolução de 8 cm^{-1} e acúmulo de 128 varreduras.

4.7.4 Propriedades morfológicas

4.7.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia dos filmes foi avaliada através de análises de MEV, em um microscópio Tescan Vega 3 em alto vácuo equipado com EDS no Laboratório Temático de Microscopia e Nanotecnologia – LTMN, localizada no Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia - INPA. Foram selecionadas regiões diferentes de 1 cm^2 dos filmes. Antes da aquisição das imagens, foi realizada a eletrodeposição de uma fina camada de ouro em atmosfera inerte.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 TRIAGEM

Os filmes secos por 90 e 120 min apresentaram características quebradiças além de terem aderido à parede do molde, tendo sido difícil destacá-los. O filme seco por 60 min formou-se apenas na parte superior do molde, porém saiu com mais facilidade e não ficou quebradiço (Figura 13). No entanto, optou-se por trabalhar com tempo máximo de secagem de 60 minutos, já que tempos maiores consumiriam mais energia e promoveriam a aderência do filme à parede do molde. Assim, foram feitos testes em temperaturas variando de 15/15 min até 60 min, na qual elegeu-se o tempo de 30 min, visando a economia de tempo e energia para formação dos filmes de HPMC.

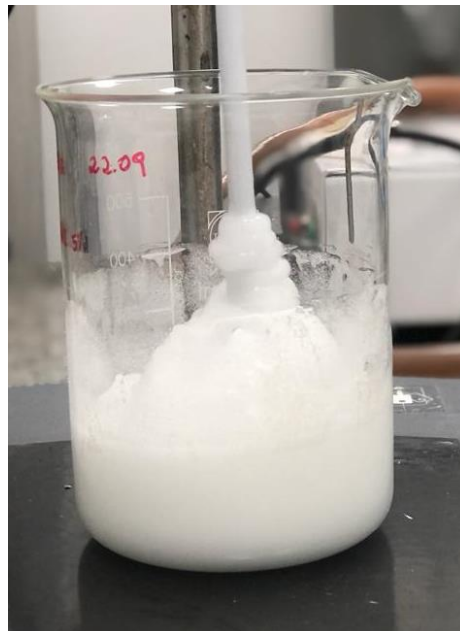
Figura 13 - Filme seco por 60 min (a – b); Filme seco por 90 min (c – d); Filme seco por 120min (e – f).



Os parâmetros temperatura de secagem, velocidade de rotação e volume da solução foram escolhidos também por meio da triagem. A temperatura de secagem foi testada de 80 a 140°C, pois foram as faixas apropriadas para formar os filmes em até 60 min. O volume da solução foi testado em 50, 100 e 150 mL, portando o volume de 50 mL foi suficiente para cobrir toda a parede do molde.

A faixa de teor de sólidos de HPMC usada para o estudo foi de 1 a 5% (m/m) e quanto maior o teor de sólidos mais viscosa é a solução e, portanto, a 5% (m/m) o material subia no eixo do agitador mecânico (efeito Weissenberg) (Figura 14) dificultando a mistura dentro do recipiente, sendo considerada o parâmetro máximo de estudo. A concentração de HPMC inicial foi estabelecida em 2% (m/m), pois concentrações menores não levaram a filmes secos antes de 60 min, tempo considerado longo e a partir do qual não se formaram filmes destacáveis da parede do molde cilíndrico.

Figura 14 - Efeito Weissenberg na solução de 5% (m/m) de HPMC.



A velocidade de rotação foi testada de 800 a 2800 r.p.m., porém a velocidade de 800 r.p.m. não foi suficiente para a solução subir até o topo do molde. A velocidade tem influência na variação de temperatura do processo, além de poder ocasionar a formação de defeitos no filme de acordo com a Figura 15 a.

Figura 15 - Defeitos na superfície do filme formado em T:100°C e V:2400 r.p.m. (a); Secagem heterogênea do filme formado em T:110°C e V:2800 r.p.m. (b).



Com o aumento da temperatura de secagem e aumento da velocidade de rotação, os filmes de HPMC resultaram em secagem heterogênea (Figura 15 b), com aparência esbranquiçada em um lado da superfície do filme. Observou-se que os filmes são mais espessos e secos na parte superior do molde do que na parte inferior. Portanto, não apresentaram uniformidade, que foram estudadas com mais profundidade por mensuração da variação de espessura e análise estatística para medir o grau de significância das variáveis independentes. Além de que, os filmes ficaram aderidos à superfície do molde, embora ainda fossem destacáveis.

Na Figura 16 observa-se tanto a influência da temperatura na aparência quanto no tempo de secagem dos filmes de HPMC. A 40 °C é necessário um tempo de 3 horas e 45 min para formação completa do filme, enquanto a 100 °C o filme é formado em 30 minutos. Porém, aparentemente o filme seco a 40 °C é mais homogêneo em

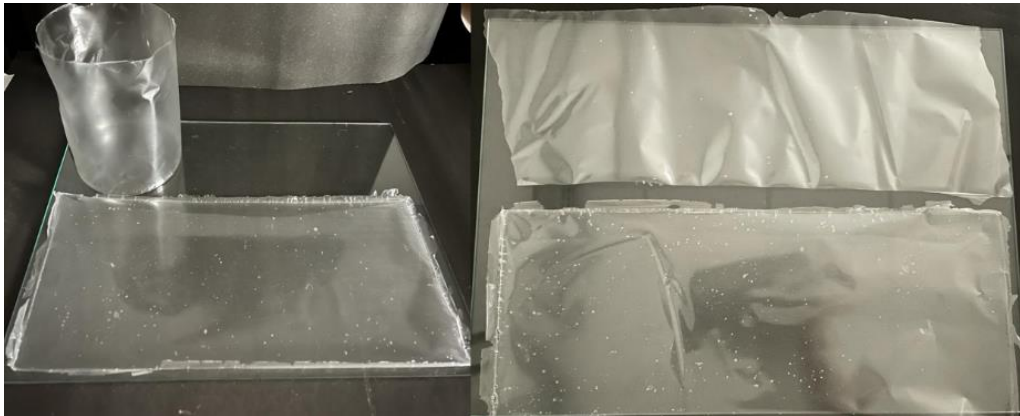
sua superfície e, em vista disso, os corpos de prova foram preparados nessa temperatura para caracterização mecânica dos filmes.

Figura 16 – Filme formado em T: 100°C, V:2400 r.p.m. e t: 30 min (superior); T: 40°C, V:2400 r.p.m. e t: 3h45min (inferior).



Todavia, os filmes formados pelos 17 ensaios da tabela DCCR apresentaram muitos defeitos e regiões esbranquiçadas. Para que os testes mecânicos fossem realizados, novos parâmetros de formação de filmes foram testados para que pudessem ser formados filmes com menores defeitos em sua superfície. Experimentalmente, observou-se que com a diminuição da temperatura para 40°C, os filmes não apresentaram regiões esbranquiçadas. De acordo com a ASTM D882-18, as amostras de teste devem ser selecionadas de modo que a espessura seja uniforme dentro de 10% da espessura média ao longo do comprimento da amostra entre as garras no caso de amostras de 0,25 mm ou menos de espessura (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2018).

Figura 17 – Comparação dos filmes conformados por *casting* centrífugo (superior) e *casting* de bancada (inferior) em temperatura de 40 °C.

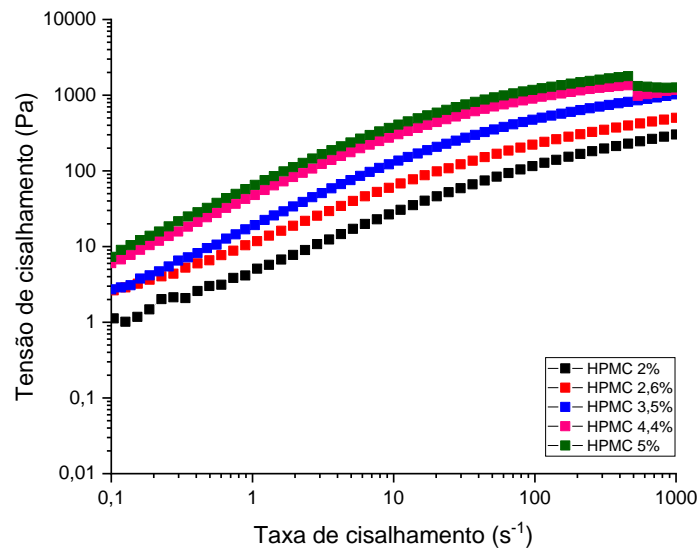


Na Figura 17. nota-se que os filmes formados por *casting* centrífugo apresentaram poucas bolhas em sua superfície e obteve melhor espalhamento, diferentemente do filme formado por *casting* de bancada, devido a alta viscosidade que dificultou o espalhamento da solução na placa. Hwang; Jang; Jin (2022) relataram que o filme SCNF processado por *casting* centrífugo obteve uniformidade e planicidade de filme melhores em comparação com o filme obtido por *casting* de bancada.

5.2 PROPRIEDADES REOLÓGICAS

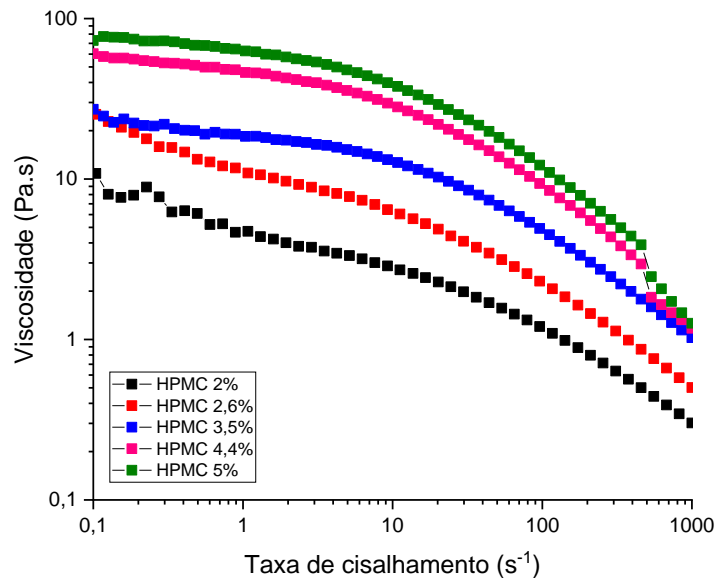
Na Figura 18. está representada a curva de fluxo para as concentrações 2, 2,6, 3,5, 4,4 e 5% de HPMC com comportamento de afinamento por cisalhamento para todas as amostras. Observa-se que para as concentrações 4,4 e 5% houve pequeno decréscimo a 536 s^{-1} , esse resultado pode ter sido causado pela formação de filme fino na geometria cone/placa devido perda de umidade durante o teste de rampa de fluxo (POLAMAPLLY et al., 2019).

Figura 18 - Curvas de fluxo de soluções aquosas contendo 2, 2,6, 3,5, 4,4 e 5% (m/m) de HPMC.



A Figura 19. mostra que soluções mais concentradas apresentam maior viscosidade, o que é esperado. Para todas as soluções a viscosidade diminuiu com o aumento da taxa de cisalhamento, o que significa que todas as amostras exibiram comportamentos de diluição por cisalhamento (ZHANG et al., 2021a). As viscosidades em baixa taxa de cisalhamento são elevadas, pois não há capacidade de desenovelar as cadeias por haver alta resistência ao fluxo ainda (BRETAS, 2005). Com o aumento da taxa de cisalhamento, as cadeias moleculares são gradativamente desenoveladas, orientadas na direção do cisalhamento, e, portanto, apresentam um comportamento pseudoplástico com a diminuição da viscosidade (típico em soluções poliméricas) (MEZGER, 2014, 2018; ZHANG et al., 2021a).

Figura 19 - Curvas de viscosidade de soluções aquosas contendo 2, 2,6, 3,5, 4,4 e 5% (m/m) de HPMC.



Na faixa de baixo cisalhamento ainda é possível observar que abaixo da velocidade de cisalhamento 1 s^{-1} as curvas de viscosidade das concentrações 3,5, 4,4 e 5% (m/m) apresentaram uma planicidade com valores quase constantes de viscosidade, referente a valores platô de viscosidade de cisalhamento zero, que representa o desempenho do fluxo do fluido, ou seja, a resistência do material à deformação (MEZGER, 2018; ZHU et al., 2021). Já as soluções 2 e 2,6% diminuíram continuamente como aumento da taxa de cisalhamento.

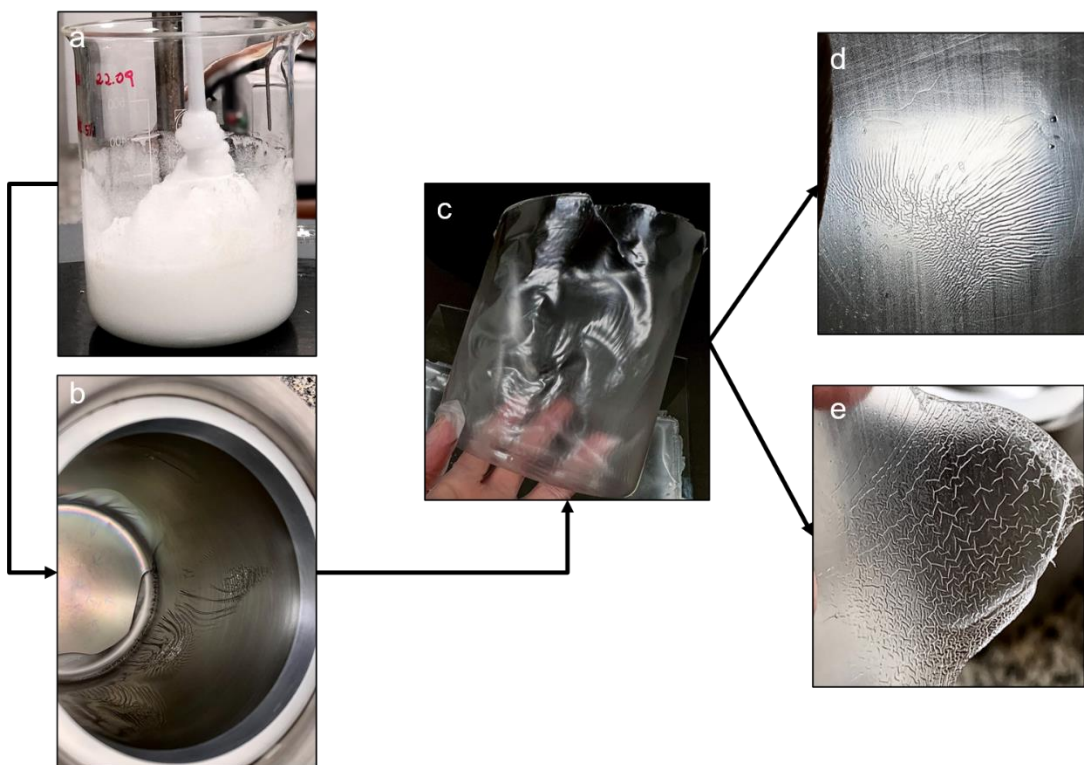
Consequentemente, manusear soluções em maiores concentrações exige muita cautela, devido à alta viscosidade e, portanto, foi necessário maior tempo de permanência em agitador à vácuo e repouso de 24h para completa retirada das bolhas. Com relação ao resultado de formação de filmes, não houve muita influência para filmes formados no *casting centrífugo* devido a alta velocidade espalhar a solução no copo cilíndrico sem muita resistência. Porém, para filmes formados por *casting* de bancada houve dificuldade no espalhamento e formação de bolhas (Figura 17).

Os filmes de HPMC apresentaram algumas ondulações em sua superfície como representado na Figura 20. Líquidos viscoelásticos fluem sob carga como um líquido viscoso, mas ao estarem submetidos a uma alta taxa de cisalhamento caracterizam-se como um corpo sólido elástico, causando instabilidade superficial semelhante ao

fenômeno conhecido como “pele de tubarão” ou “casca de laranja” (KULIKOV; HORNUNG; WAGNER, 2009). Essa instabilidade superficial é um efeito elástico na qual o polímero é submetido a uma tensão de cisalhamento que força as moléculas enroladas aleatoriamente a se orientarem, mais comumente na direção do fluxo (KULIKOV; HORNUNG; WAGNER, 2009; QENOS, 2015).

Filme tubular de LLDPE processados por extrusão apresentam essa instabilidade superficial que afetam tanto o aspecto visual quanto as propriedades mecânicas pelo aparecimento dessas micro rugosidades e “pele de tubarão”. E para garantir a uniformidade e homogeneidade do filme, auxiliares de processamento são adicionados ao polímero de forma a proporcionar escorregamento entre o polímero fundido e a camada do auxiliar de processamento. Deste modo, não se formam tensões locais elevadas na superfície e o polímero extrudado não apresenta “pele de tubarão” (SOFIA et al., 2016).

Figura 20. Efeitos viscoelásticos da solução de HPMC no eixo do agitador (a), no molde cilíndrico do equipamento (b) e nas superfícies dos filmes conformados por *casting* centrífugo (c), (d) e (e).

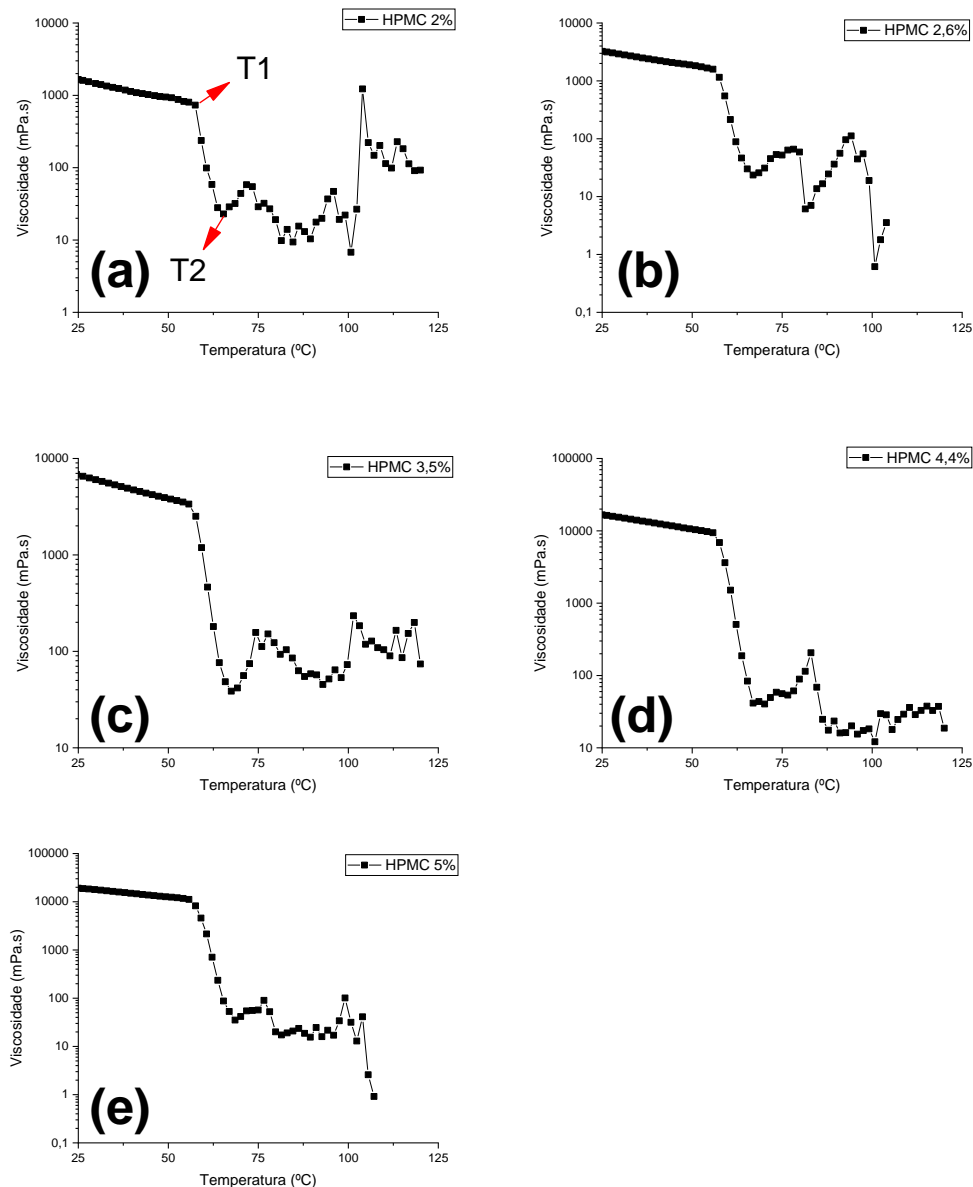


Para melhores detalhes de propriedades viscoelásticas seria necessário avaliar G' e G'' dependente da temperatura para investigar o comportamento de gelificação, a velocidade de formação da rede de gel e características estruturais e a temperatura

no ponto exato de cruzamento entre os dois módulos. (WANG et al., 2018, 2021b). Ao representar G'' em função da temperatura, é possível identificar as regiões onde ocorrem as movimentações das cadeias de polímero, ou seja, as transições de relaxação (SOFIA et al., 2016).

Observa-se em todos os gráficos na Figura 21. que a viscosidade diminuiu com o aumento da temperatura à uma taxa de cisalhamento constante de 50 1/s. Acima de 100 °C os valores de viscosidade foram desconsiderados, pois a amostra evaporou completamente na geometria de análise no reômetro. Para todas as soluções de HPMC, a viscosidade aumenta com a concentração de polímero.

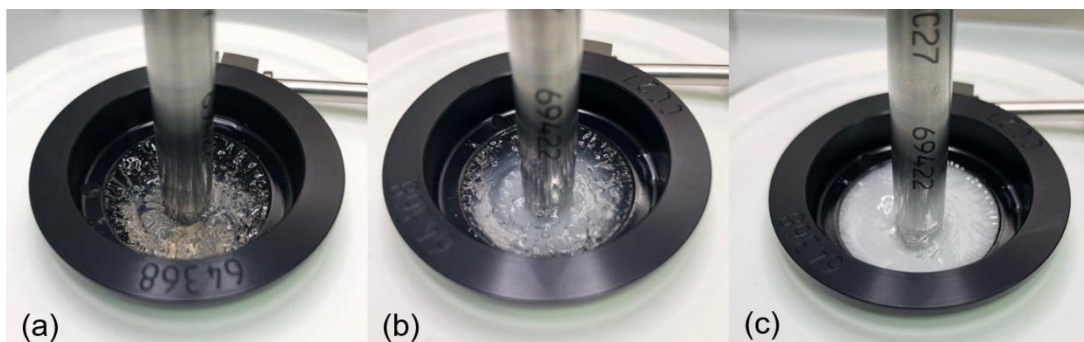
Figura 21 - Gráficos da viscosidade em função da temperatura para soluções poliméricas de HPMC em concentrações de (a) 2%, (b) 2,6%, (c) 3,5%, (d) 4,4%, (e) 5% (m/m).



Analisando mais detalhadamente, a viscosidade diminuiu suavemente até temperatura denominada T1 (Figura 21. (a)), fenômeno em que as moléculas de celulose estão sendo hidratadas e emaranhadas (FORD, 1999). Em seguida a temperatura cai repentinamente até temperatura T2 (Figura 21. (a)) formando um platô. (FORD, 1999; SILVA et al., 2008).

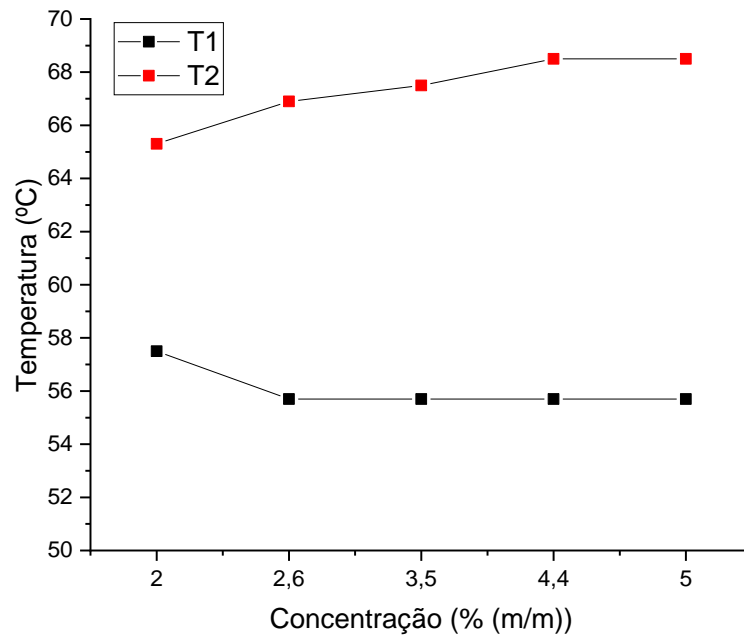
Na Figura 22. observa-se que à medida que a temperatura aumenta nota-se o início da turvação na solução. Resultados semelhantes foram encontrados por Hussain; Keary; Craig (2002), com início da turvação em ca.42 °C, porém o comportamento foi observado apenas visualmente. Silva et al. (2008) analisou esse ponto de turvação por curva de transmitância e obteve o valor em ca.68 °C para as concentrações de 1, 2 e 5% de HPMC. Na Figura 23. é possível observar melhor as temperaturas T1 e T2 obtidas.

Figura 22 – Início da turvação em solução de HPMC aquecido gradativamente.



Na Figura 23. os resultados mostraram que T1 foi independente da concentração de polímero para todas as amostras estudadas. E T2 apresenta uma pequena variação com a concentração, mas a dependência é fraca, variando entre 65,3 a 68,5°C.

Figura 23 - T1 e T2 em função da concentração de HPMC.



Nota-se que as propriedades de HPMC são dependentes da temperatura, e, portanto, HPMC é considerado um gel térmico (YANG et al., 2022). A temperatura T1 é 57,5 °C na concentração 2% e depois permanece constante em 55,7 °C, e a partir dessa temperatura a viscosidade atinge várias ordens de magnitude possivelmente associadas aos fenômenos de hidrofobicidade, turvação e formação do gel (SILVA et al., 2008).

5.3 UNIFORMIDADE

5.3.1 Planejamento experimental

Os resultados obtidos para a média das espessuras dos filmes de acordo com o planejamento experimental realizado (DCCR) podem ser observados na Tabela 4. As variáveis respostas foram calculadas nas direções horizontal e vertical e dos 24 pontos totais (representado esquematicamente na Figura 12).

A uniformidade dos filmes pode ser visualizada pela porcentagem de homogeneidade, e o Coeficiente de Variação pode ser utilizado como medida da homogeneidade, que é uma medida relativa de dispersão. A princípio considera-se que quanto menor o coeficiente de variação, mais homogêneo são os dados e teoricamente, menos variação de espessura no filme. Portanto, numericamente se

coeficiente de variação for menor ou igual a 15%, há uma baixa dispersão (dados homogêneos). Dados entre 15% e 30%, média dispersão. E por fim, se o coeficiente de variação for maior que 30%, há uma alta dispersão (dados heterogêneos). Outra variável resposta utilizada para estudo da homogeneidade é a Amplitude, que é a diferença entre o maior e menor valor de espessura, não importando todos os demais valores do conjunto de dados, com a intenção de expor a presença de valores extremos (chamados *outliers*). Valores de amplitude muito elevadas indicam uma grande variação entre os limites dos valores de espessura, enquanto menores amplitudes indicam um equilíbrio entre esses limites.

A partir da Tabela 4 nota-se que o coeficiente de variação resultou em porcentagens acima de 15% nos 17 ensaios, independente da direção de medição, e, portanto, todos os filmes formados não apresentaram uniformidade de espessura. Todavia, o coeficiente de variação resultante nas linhas horizontais obteve valores maiores, confirmado pelo aparecimento de defeitos horizontais no filme, como mostrados na Figura 15. Dados que podem ser visualizados melhor pelo diagrama *boxplot* (Figura 24).

Nas linhas verticais há menor variação tanto da amplitude quanto do coeficiente de variação, caracterizando menor variação de espessura nessa direção. Apesar disso, a força centrífuga que força a solução a subir pela parede do molde cilíndrico, conduz a aglomeração da solução e torna o filme mais espesso na parte superior. Os 3 ensaios repetidos na condição central (ensaio 15, 16 e 17) resultaram em valores muito próximos, sendo considerado um parâmetro importante para avaliar a reprodutibilidade do processo (RODRIGUES; LEMMA, 2014).

Os 24 pontos retratam todos os pontos de medição do filme, à vista disso representam a uniformidade ao longo de todo o filme e não apenas em uma única direção. Nessa coluna observa-se que o coeficiente de variação resultou em alta dispersão dos dados com valores acima de 30% e maior quantidade *outliers*.

Tabela 4. Valores codificados de respostas da amplitude (Y_1) e coeficiente de variação (Y_2) nas direções horizontal e vertical e dos 24 pontos de medição do filme.

Ensaio	x_1	x_2	x_3	24 pontos		3 Linhas horizontais		8 Linhas verticais	
				Y_1 (mm)	Y_2 (%)	Y_1 (mm)	Y_2 (%)	Y_1 (mm)	Y_2 (%)
1	-1	-1	-1	0,049	43,876	0,036	45,111	0,014	26,826
2	1	-1	-1	0,229	76,048	0,044	42,312	0,012	14,946
3	-1	1	-1	0,078	46,249	0,049	59,229	0,016	30,150
4	1	1	-1	0,179	56,098	0,057	61,887	0,016	26,386
5	-1	-1	1	0,057	57,862	0,135	70,814	0,043	34,107
6	1	-1	1	0,152	57,498	0,111	51,653	0,034	23,659
7	-1	1	1	0,078	66,143	0,098	55,901	0,042	36,695
8	1	1	1	0,108	52,33	0,074	50,004	0,030	29,041
9	-1,68	0	0	0,036	47,145	0,066	72,463	0,024	38,196
10	1,68	0	0	0,243	65,411	0,037	39,023	0,013	19,320
11	0	-1,68	0	0,078	70,302	0,113	67,274	0,034	32,269
12	0	1,68	0	0,051	39,598	0,067	61,832	0,022	28,415
13	0	0	-1,68	0,161	74,914	0,030	48,158	0,009	23,623
14	0	0	1,68	0,083	61,403	0,147	62,900	0,042	26,690
15	0	0	0	0,087	47,182	0,066	46,888	0,025	25,733
16	0	0	0	0,06	45,343	0,047	46,483	0,017	25,360
17	0	0	0	0,107	53,507	0,077	53,327	0,027	25,663

Y_1 : Amplitude;

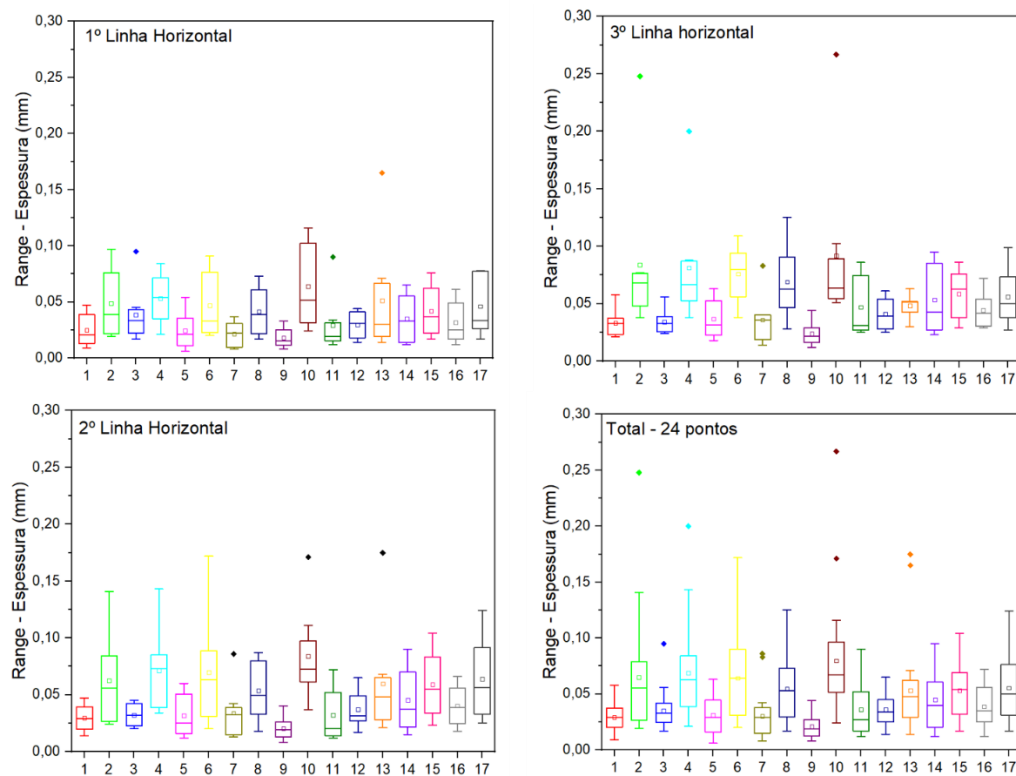
Y_2 : Coeficiente de Variação.

Na Figura 24. observa-se a heterogeneidade dos dados de espessura nas 3 linhas horizontais e nos 24 pontos. Uma das técnicas utilizadas para analisar um conjunto de dados univariados é o *boxplot*. O *boxplot* é uma representação comumente empregada para visualizar sua dispersão e assimetria e conseqüentemente na identificação de *outliers* (SCHWERTMAN; OWENS; ADNAN, 2004).

A maior quantidade de *outliers* está presente no boxplot de 24 pontos e altos limites superiores de espessura nos ensaios 2, 4, 6, 8 e 10, devido maiores teores de sólidos na solução polimérica de HPMC com 4,4 e 5 % (m/m). Resultado que será confirmado na Tabela 5. de acordo com nível de significância do teor de sólidos ($p < 0,0001$) para Amplitude.

Menores discrepâncias apareceram na 3ª linha horizontal visto que a força centrífuga arrasta a solução para o topo, que conduziu a uma menor variação de espessura. Observa-se ainda *outliers* nos ensaios 2, 4 e 10 influenciado também pelo alto teor de sólidos na solução. E na 2ª linha horizontal nota-se altos limites superiores de espessura nos ensaios 2, 4 e 6 estando atrelada aos defeitos resultantes na superfície do filme.

Figura 24 – *Boxplot* da variação de espessura das 3 linhas horizontais e dos 24 pontos do filme.



Através dos resultados obtidos foram calculados os coeficientes de regressão (Tabela 5) apenas dos 24 pontos, direcionando o estudo da uniformidade ao longo de todo o filme. Esses dados foram submetidos a análises estatísticas seguido de análise de variância (ANOVA) com 95% de confiança.

Observa-se que para a amplitude (Y_1), as variáveis teor de sólidos (x_1) e velocidade (x_3) do termo linear e teor de sólidos (x_1^2) do termo quadrático foram estatisticamente significativos ao nível de significância de 5% ($p < 0,05$). E para o coeficiente de variação (Y_2), apenas as variáveis temperatura (x_2) do termo linear, velocidade (x_3^2) do termo quadrático e teor de sólidos e velocidade ($x_1.x_3$) do termo de interação foram estatisticamente significativos ao nível de significância de 5% ($p < 0,05$).

Tanto para Y_1 quanto para Y_2 , a porcentagem de variação explicada (R^2) apresentou valores razoáveis, 77,36% e 53,26%, respectivamente, pois quanto mais próximo de 100% melhor o ajuste dos dados experimentais ao modelo matemático proposto. Ainda assim, a falta de ajuste não foi significativa, o que pode simbolizar apenas a necessidade de estudo de outros fatores ou ajuste dos níveis.

Tabela 5. Coeficientes de regressão e análise de variância para as variáveis dependentes do delineamento composto central rotacional (DCCR) dos 24 pontos.

Fatores ^a	Coeficiente de regressão		p-valor Y_1	p-valor Y_2
	Amplitude (mm) Y_1	Coeficiente de Variação (%) Y_2		
<i>Constante</i>	0,365	400		
<i>Linear</i>				
x_1	-0,103	84,3	< 0,0001	0,062
x_2	-	-0,814	-	0,039
x_3	-0,000083	-0,342	0,029	0,699
<i>Quadrático</i>				
x_1^2	0,0236	-	0,042	-
x_2^2	-	-	-	-
x_3^2	-	0,000095	-	0,028
<i>Interação</i>				
$x_1.x_2$	-	-	-	-
$x_1.x_3$	-	-0,0331	-	0,024
$x_2.x_3$	-	-	-	-
R^2	77,36%	53,26%		
Falta de ajuste	0,234	0,425		

^a x_1 : Teor de sólidos, x_2 : Temperatura e x_3 : Velocidade.

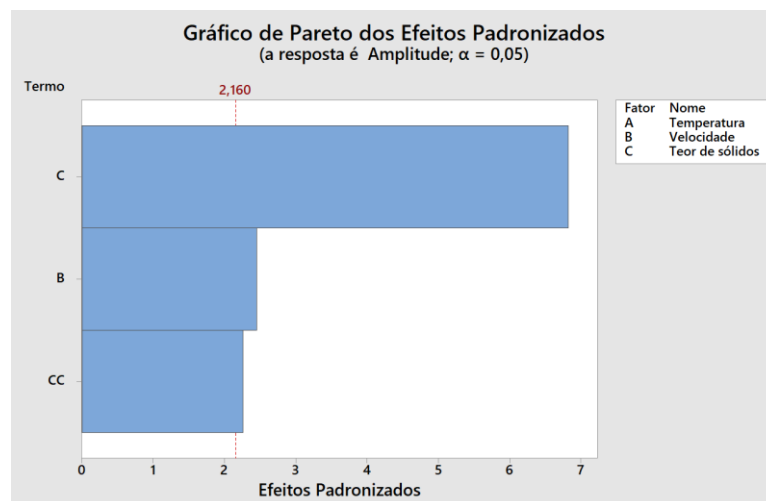
5.3.2 Superfícies de resposta e curvas de contorno

A partir dos resultados obtidos é possível então construir a superfície de resposta e curvas de contorno, as quais foram apresentadas pelas respostas de amplitude e coeficiente de variação nos itens a seguir.

5.3.2.1 Amplitude (Y_1)

No Diagrama de Pareto, representado na Figura 25, as barras que cruzam a linha de referência, que está em 2,160, são estatisticamente significativas. É possível concluir que o maior efeito para a variação de espessura é o teor de sólidos porque a sua barra C se estende para mais além da linha de referência.

Figura 25 - Diagrama de Pareto das variáveis significativas para a resposta Amplitude.

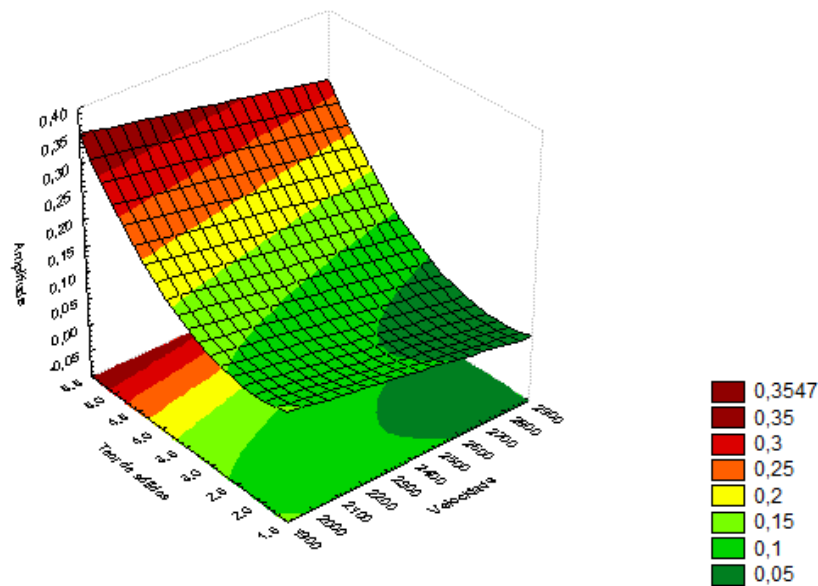


. Foi necessário remover termos não significativos para aumentar a precisão das predições do modelo matemático. E, portanto, a equação a seguir descreve a amplitude prevista pelo modelo matemático em função das variáveis codificadas, contendo apenas os termos estatisticamente significativos.

$$Y_1 = 0,365 - 0,1030x_1 + 0,0236x_1^2 - 0,000083x_3 \quad (7)$$

Contudo, a superfície de resposta e curva de contorno da Figura 26. representa um modelo quadrático que a faixa ótima para o teor de sólidos é de 1,5 a 2,5% (m/m) e velocidade de rotação é de 2400 a 2900 r.p.m.

Figura 26 – Superfície de resposta e curva de contorno para a Amplitude (mm) em função do teor de sólidos e velocidade.



Observa-se no gráfico que a zona onde a amplitude é mais baixa é em alta velocidade de rotação e menor teor de sólidos. Altas viscosidades podem causar descontinuidade no filme final (PERESSINI et al., 2003). Uma solução menos viscosa produz filme mais fino, porém mais uniforme. No entanto, a não uniformidade do filme pode ser ocasionada aplicando velocidade de rotação mais alta, dependendo do tipo de fluido (HUANG; CHOU, 2003).

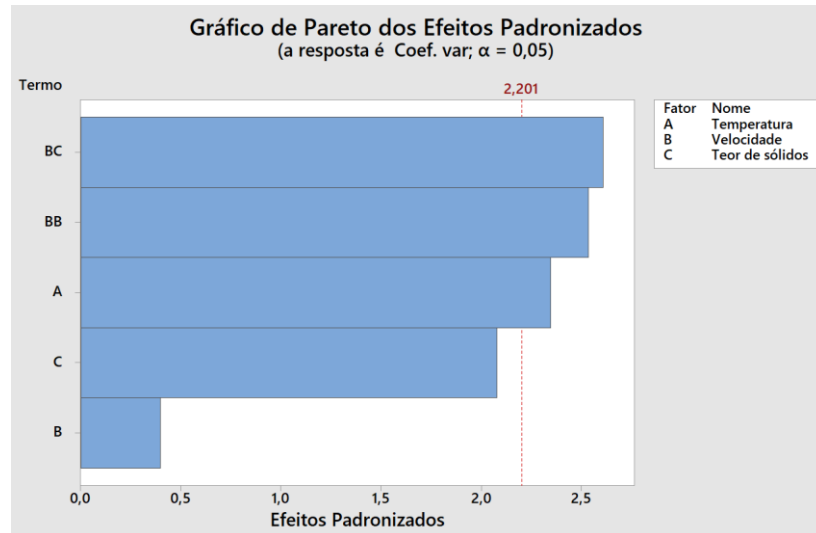
Com alta velocidade de rotação a solução se move ao longo da superfície interna do molde devido à grande força motriz e, portanto, ocorre seu espalhamento “mais uniforme”. (MUKUNDA; RAO A; RAO, 2010). Entretanto, a velocidade, também, tem influência na formação de irregularidades na superfície do filme (Figura 20. (b) ao (e)). À vista disso, esses efeitos na superfície podem ser formados devido o fluido HPMC apresentar um comportamento não newtoniano e estar submetido a um processo de formação de filme com alta velocidade de rotação e, desta forma, resultar num acentuamento da parte elástica, tornando as redes moleculares menos flexíveis e mais rígidas (MEZGER, 2018).

5.3.2.2 Coeficiente de Variação (Y_2)

No Diagrama de Pareto para o coeficiente de variação mostra que as variáveis lineares velocidade e teor de sólidos não foram significativas, diferente dos resultados

obtidos para a resposta de amplitude. Na Figura 27. as variáveis que foram estatisticamente significativas foram as variáveis de interação com velocidade e teor de sólidos, porém com menos efeito na variação de espessura do que para a resposta de amplitude. A temperatura de secagem também apresentou significância.

Figura 27 - Diagrama de Pareto das variáveis significativas para a resposta Coeficiente de Variação.



Apesar da velocidade e o teor de sólidos não serem termos significativos, foram necessários na construção do modelo matemático para tornar o modelo hierárquico, já que essas duas variáveis apresentaram significância com interação entre elas. E, portanto, a equação a seguir descreve o coeficiente de variação previsto pelo modelo matemático em função das variáveis codificadas.

$$Y_2 = 400 + 84,3x_1 - 0,814x_2 - 0,342x_3 + 0,000095x_3^2 - 0,0331x_1x_3 \quad (8)$$

Contudo, a superfície de resposta e curva de contorno das Figuras 28 e 29 representam um modelo quadrático. Na Figura 28. a faixa ótima para o teor de sólidos está abaixo de 2% (m/m) e velocidade de rotação está entre 2000 e 2200 r.p.m. e a Figura 29 a faixa ótima da temperatura está entre 110 e 122 °C e velocidade de rotação está entre 2100 a 2500 r.p.m. Por fim, na Figura 30. está representada uma superfície de resposta de modelo linear com faixa ótima na temperatura entre 112 a 122 °C e teor de sólidos abaixo de 2%.

Figura 28 - Superfície de resposta e curva de contorno para o coeficiente de variação (%) em função do teor de sólidos e velocidade.

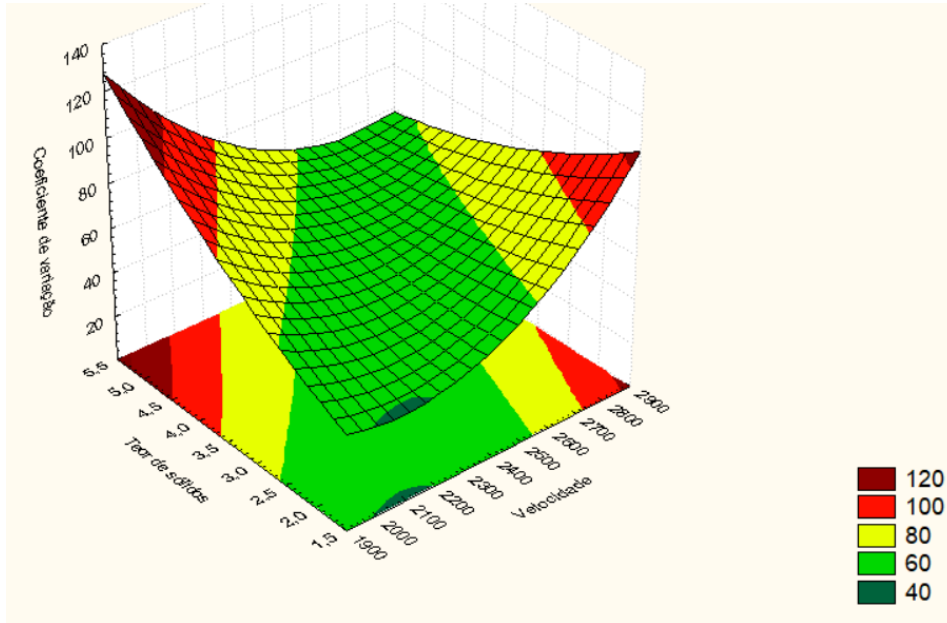


Figura 29 - Superfície de resposta e curva de contorno para o coeficiente de variação (%) em função da velocidade e temperatura.

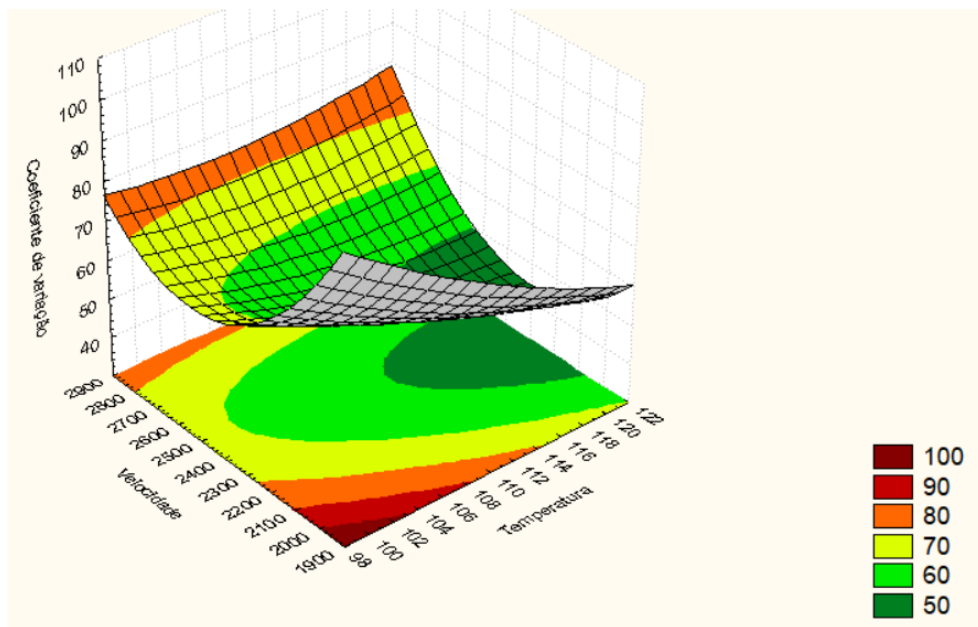
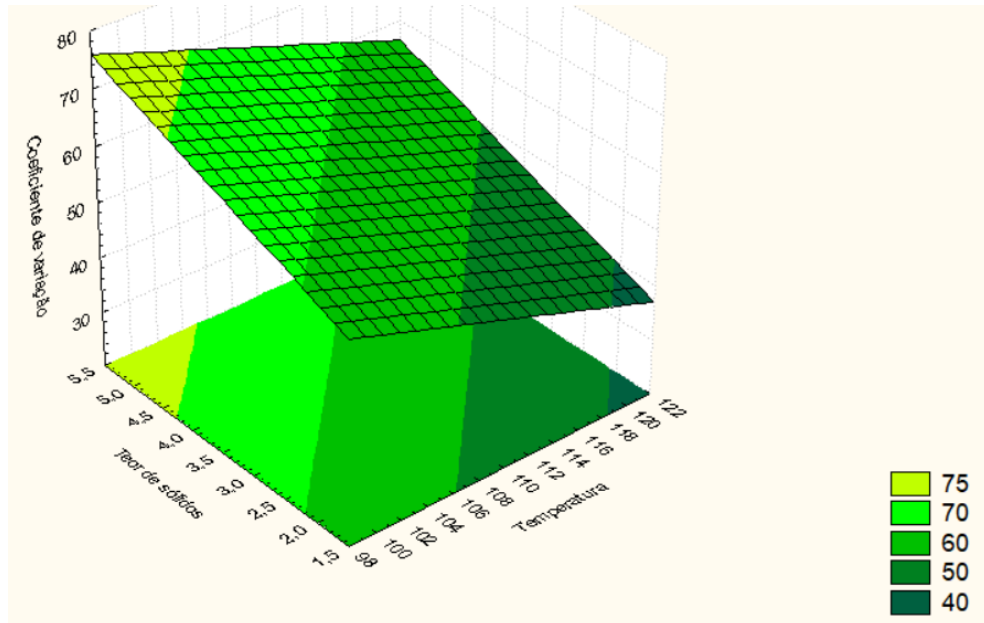


Figura 30 - Superfície de resposta e curva de contorno para o coeficiente de variação (%) em função do teor de sólidos e temperatura.



A partir da superfície de resposta apresentada nas Figuras 28 e 29, o ponto ótimo para o teor de sólidos encontrou-se condizente com o resultado encontrado na resposta de amplitude. No entanto, na Figura 28 a velocidade de rotação divergiu um pouco da resposta de amplitude.

Ainda que a temperatura de secagem a 40 °C resulte em menor aparecimento das regiões esbranquiçadas na superfície do filme, na Figura 29. retrata que quanto maior a temperatura, menor o coeficiente de variação. Esse resultado pode estar submetido ao comportamento do fluido de HPMC, que quanto mais alta for a temperatura, mais flexível e móvel o comportamento das moléculas e, desta forma menor é o acentuamento da parte elástica que proporciona defeitos no filme (MEZGER, 2018).

É importante ressaltar que o ajuste dos parâmetros à equação foi muito baixo ($R^2 = 53,26\%$), isso pode significar a necessidade de estudo de novos fatores e/ou níveis que afetam a variação de espessura. Outros fatores como, tempo de rotação (WANG; YEN, 1995), perturbação do fluxo de ar (LIU et al., 2022), estabilidade de bolhas na solução (TAKASHIGE; KANAI; YAMADA, 2004) e aditivos (MIGLER et al., 2001) já foram variáveis estudadas para uniformidade de espessura e eliminação de defeitos em filmes.

5.3.3 Otimização e validação

Baseado no planejamento experimental, as variáveis dependentes estudadas (amplitude e coeficiente de variação) geraram perfis preditos, na qual foi possível obter-se a função desejabilidade (Figura 31), ou seja, filmes com menores valores de amplitude e coeficiente de variação (caracterizando menos heterogeneidade em suas espessuras). A partir dessa função, o valor de desejabilidade global máximo ($R^2 = 0,93$) para produção de filmes de HPMC foram: Temperatura de secagem: 120°C, Velocidade de rotação: 2335 r.p.m., Teor de sólidos de HPMC: 2,72%. Mediante esses parâmetros, esperou-se encontrar os seguintes resultados para as variáveis respostas: 0,065 mm para amplitude e 39,33% para coeficiente de variação.

Entretanto, os experimentos realizados para fazer a validação foram executados em triplicata, e seus valores médios e desvio padrão apresentados na Tabela 6. Assim, como também, apresentados os valores preditos para cada variável independente e o erro relativo.

Figura 31 – Gráfico de otimização das variáveis temperatura, velocidade e teor de sólidos com as respostas previstas de Amplitude e Coeficiente de variação.

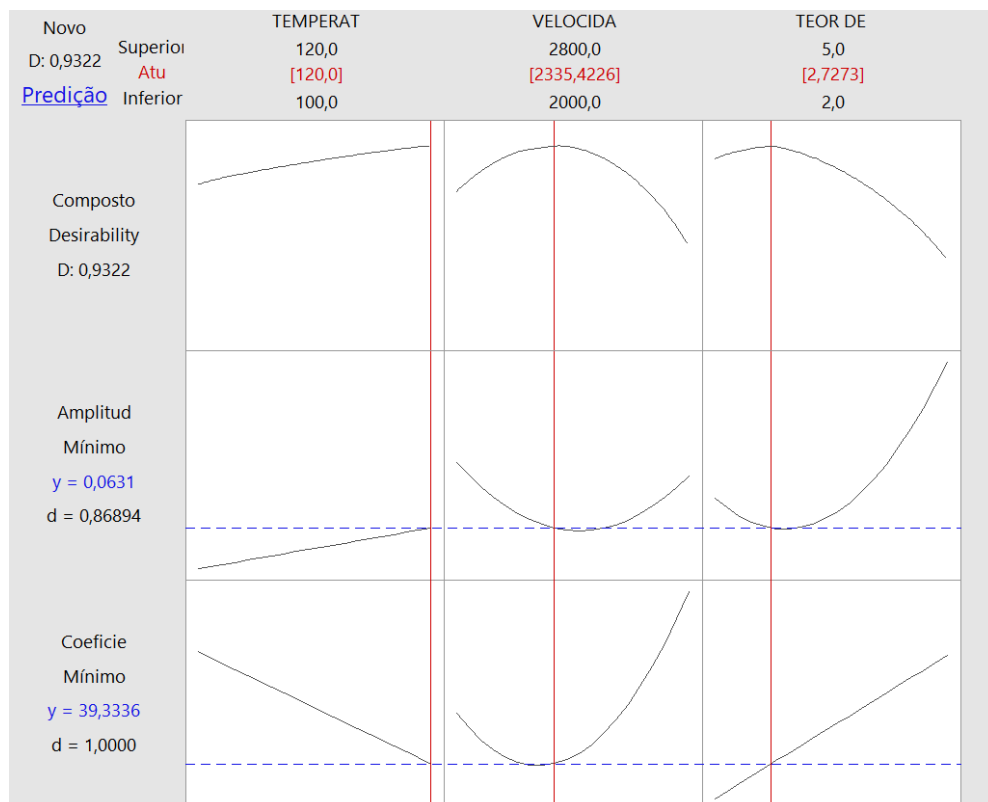


Tabela 6 – Resultados preditos e experimentais obtidos nas condições de ponto ótimo com cálculo do erro relativo.

Variáveis independentes	Valor predito	Valor experimental ^a	Erro relativo ^b (%)
Amplitude (A)	0,065 mm	0,063 ± 0,003	- 4,76
Coeficiente de Variação (C.V)	39,33%	50,00 ± 5,990	27,15

^a Valores obtidos nas condições ótimas: Temperatura: 120°C, Velocidade: 2355 r.p.m., Teor de sólidos: 2,72%

^b Erro relativo: [(valor experimental – valor predito) / valor experimental] x 100.

Pode-se observar que o erro relativo obteve melhor resultado para amplitude, visto que o modelo matemático se ajustou melhor estatisticamente para essa variável resposta com $R^2 = 77,36\%$.

A partir dos resultados, foi possível observar que os filmes de HPMC formados no *casting* centrífugo não apresentaram uniformidade de espessura, devido a secagem heterogênea e conseqüente rigidez heterogênea. Vorotilov; Petrovsky; Vasiljev (1995), citou que fluidos não-newtonianos submetidos a certas condições podem formar filmes não uniformes; por exemplo: pelo processo de centrifugação por *spin coating*, devido o fluxo turbulento na periferia do disco giratório pode produzir um aumento do coeficiente de transferência de massa levando ao aumento da espessura do filme na borda.

5.4 ANISOTROPIA

5.4.1 Propriedades mecânicas

Na Tabela 7. destaca-se as propriedades mecânicas dos filmes formando por *casting* centrífugo e *casting* de bancada. As análises foram feitas em função de diferentes espessuras, pois ambos os filmes formados não resultaram em boa uniformidade. Os corpos de prova foram analisados em triplicata para cada direção (paralela e ortogonal) e foram feitas combinações de corpos de prova com espessuras iguais ou próximas para comparação dos resultados dos ensaios mecânicos (CP1-CP1; CP2-CP2 e CP3-CP3). A Tabela 8. mostra a média aritmética e desvio padrão das espessuras de cada corpo de prova nas direções paralela e ortogonal.

Os resultados de resistência à tração variaram de 35,8 a 56,1 MPa. Os resultados de alongação na ruptura variaram de 8,9 a 22,3 % e os resultados de

módulo de Young variaram de 0,4 a 1,0 GPa. A resistência à tração e módulo de Young se assemelharam a resultados de Prakash et al. (2012) a 3% de HPMC, sendo 47,6 MPa e 0,6 GPa, respectivamente.

Tabela 7 – Propriedades mecânicas dos corpos de prova de filmes produzidos por *casting* centrífugo e *casting* de bancada.

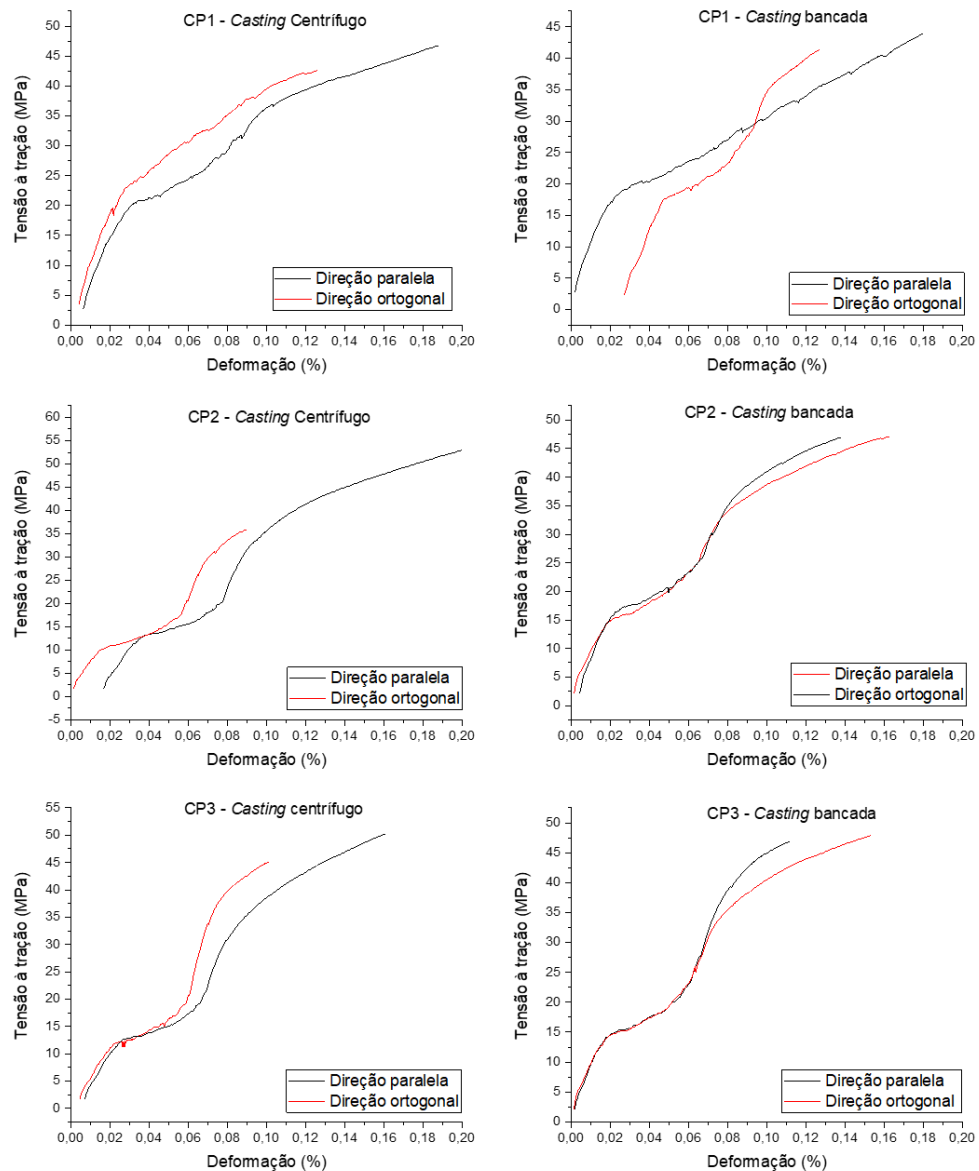
Parâmetro	Amostra	Casting	
		centrífugo	bancada
σ_T - Direção paralela (MPa)	CP1	46,7	43,9
	CP2	56,1	46,9
	CP3	50,2	46,9
σ_T - Direção ortogonal (MPa)	CP1	42,7	41,3
	CP2	35,8	47,1
	CP3	45,1	47,9
ϵ_R - Direção paralela (%)	CP1	18,7	18
	CP2	22,3	13,8
	CP3	16	11,1
ϵ_R - Direção ortogonal (%)	CP1	12,5	12,7
	CP2	8,9	16,2
	CP3	10,2	15,3
E - Direção paralela (GPa)	CP1	0,6	0,9
	CP2	0,4	0,7
	CP3	0,6	0,7
E - Direção ortogonal (GPa)	CP1	0,9	0,4
	CP2	1,0	0,8
	CP3	0,5	0,7

Tabela 8 – Espessuras dos corpos de prova de filmes produzidos por *casting* centrífugo e *casting* de bancada.

Amostra	Espessura (mm)		Direção
	Casting centrífugo	Casting bancada	
CP1	0,029 ± 0,001	0,028 ± 0,003	Direção paralela
CP2	0,046 ± 0,005	0,036 ± 0,002	
CP3	0,048 ± 0,005	0,037 ± 0,003	
CP1	0,023 ± 0,001	0,034 ± 0,003	Direção ortogonal
CP2	0,047 ± 0,014	0,036 ± 0,001	
CP3	0,049 ± 0,008	0,038 ± 0,001	

O material “amorfo orientado” deve ter propriedades mecânicas que são muito melhores do que os material amorfo regular (GRUBB; JELINSKI, 1997). À vista disso, na Figura 32. observa-se que todas as curvas apresentaram um perfil semelhante, e no *casting* centrífugo a resistência à tração é maior na direção paralela do que na direção ortogonal, porém há pouca diferença nos valores e, portanto, não sugeriram comportamento anisotrópico. Ademais, os corpos de prova apresentaram a deformação elástica definida, apresentando o limite de escoamento, assim como também, a fase plástica mostra sinais de alongamento com pouca intensidade.

Figura 32 – Curva de Tensão em função da deformação dos filmes conformados por *casting* centrífugo e *casting* de bancada.

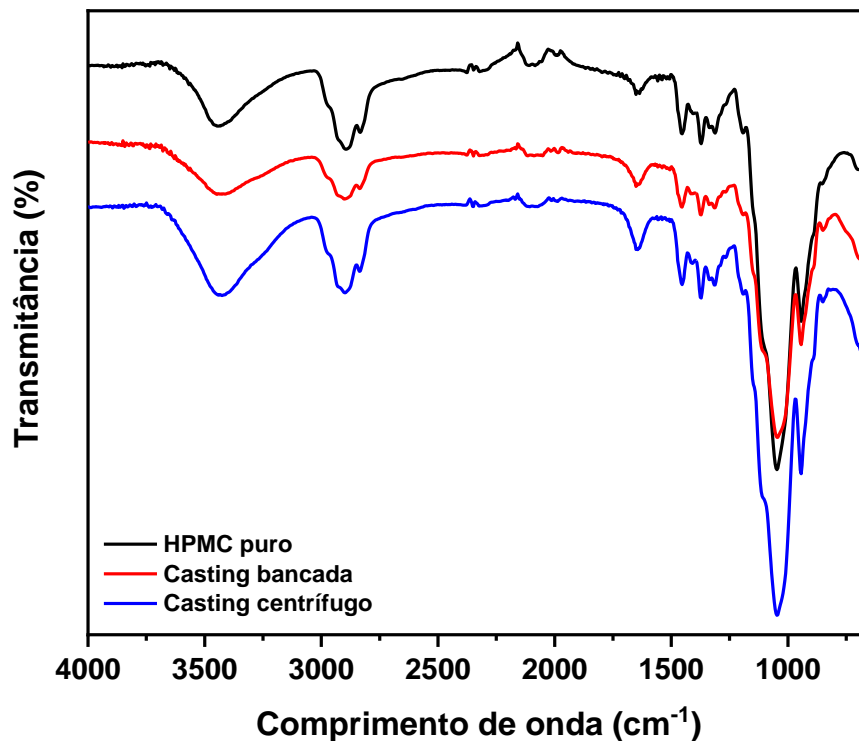


Devido às condições do processo, as cadeias moleculares de HPMC nos filmes podem adquirir orientação em direção ao fluxo no processo de centrifugação e conseqüentemente resultar em propriedades anisotrópicas mecânicas. Além do mais, a orientação molecular pode ser observada por meio das técnicas de Espectroscopia de espalhamento Raman, DRX e MEV, juntamente com FTIR para caracterização dos grupos funcionais (BELLAN; CRAIGHEAD, 2008; PEDLEY; DAVIES, 2009).

5.4.2 FTIR

Os espectros resultantes na Figura 33. não apresentaram diferença de bandas, uma vez que se trata do mesmo polímero, apresentando os mesmos grupos funcionais. Realizou-se uma comparação para avaliar se os parâmetros do *casting* centrífugo (temperatura e velocidade) poderiam influenciar na estrutura do material.

Figura 33 – Espectros de FTIR do pó puro de HPMC e dos filmes produzidos por *casting* centrífugo e *casting* de bancada.



O espectro mostra banda larga em 3448 cm^{-1} e está relacionada a uma vibração de alongamento no grupo hidroxila (SANGAPPA et al., 2009) e pode simbolizar maior ocorrência de ligação de hidrogênio. Na técnica *casting* centrífugo o filme teve maior quantidade fisio-adsorvida de água, muito provavelmente atribuída ao rápido método de secagem, uma vez que a solução fica confinada dentro de um sistema semiaberto sujeita a acúmulo de água condensada.

O pico 2903 cm^{-1} corresponde a vibração de alongamento da ligação C-H (SILVA et al., 2019). A banda 1651 cm^{-1} foi atribuída à água na região amorfa (DING; ZHANG; LI, 2015). Os picos em 1312 e 1457 cm^{-1} resultaram das ligações de estiramento de C-H de grupos metil de flexão assimétrica (AKINOSHO; HAWKINS; WICKER, 2013; DING; ZHANG; LI, 2015). E como pode ser visto, o pico mais intenso apareceu em 1051 cm^{-1} que é atribuído às vibrações de anéis cíclicos contendo ligações éter C-O em moléculas de HPMC (GIANG et al., 2022).

5.4.3 DRX

Na Figura 34. o difratograma do pó HPMC puro mostra apenas duas regiões de difração distintas onde a primeira é centrada em $9,38^\circ$ e a segunda em $19,52^\circ$ cuja cristalinidade é de 47,81%. Resultados semelhantes foram encontrados por Wang et al. (2016a), Bashir et al. (2020) e Perfetti et al. (2012) com regiões semelhantes em $7,9^\circ$ e $20,3^\circ$, $8,12^\circ$ e $20,2^\circ$ e $10,4^\circ$ e $20,8^\circ$, respectivamente. Quanto menor o número de picos cristalinos confirma-se a natureza semicristalina do pó de HPMC (BASHIR et al., 2020). Na Tabela 9. encontra-se os resumos dos dados de largura a meia altura dos filmes investigados.

Figura 34 – Varreduras DRX do pó puro de HPMC e dos filmes produzidos por *casting* centrífugo e *casting* de bancada.

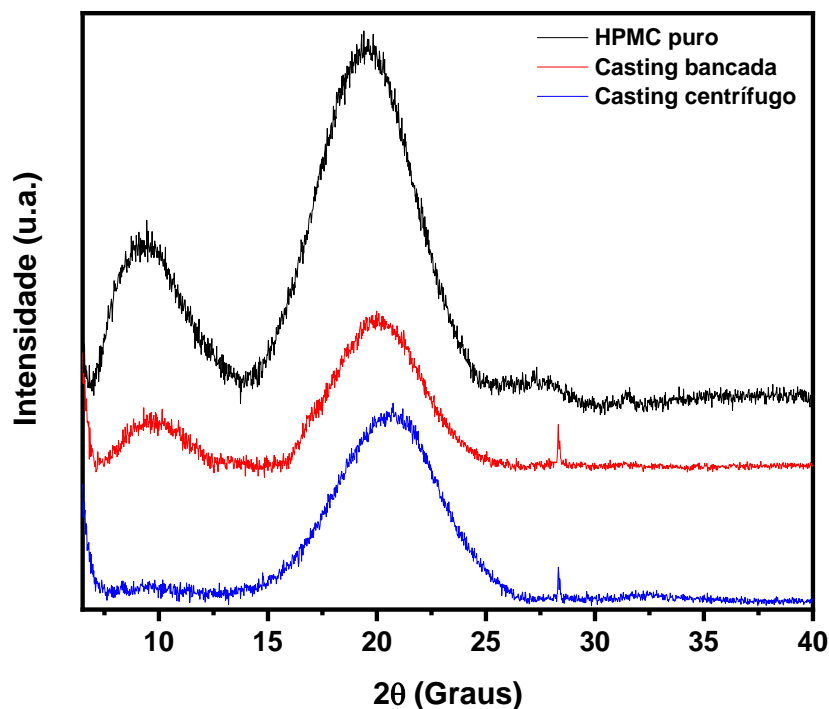


Tabela 9 – Valores de cristalinidade e largura à meia altura (FWHM) do pó puro de HPMC e dos filmes produzidos por *casting* centrífugo e *casting* de bancada.

Amostra	HPMC puro	<i>Casting</i> bancada	<i>Casting</i> centrífugo
Cristalinidade (%)	47,81	35,62	27,69
FWHM (20°)	5,28	4,89	5,41

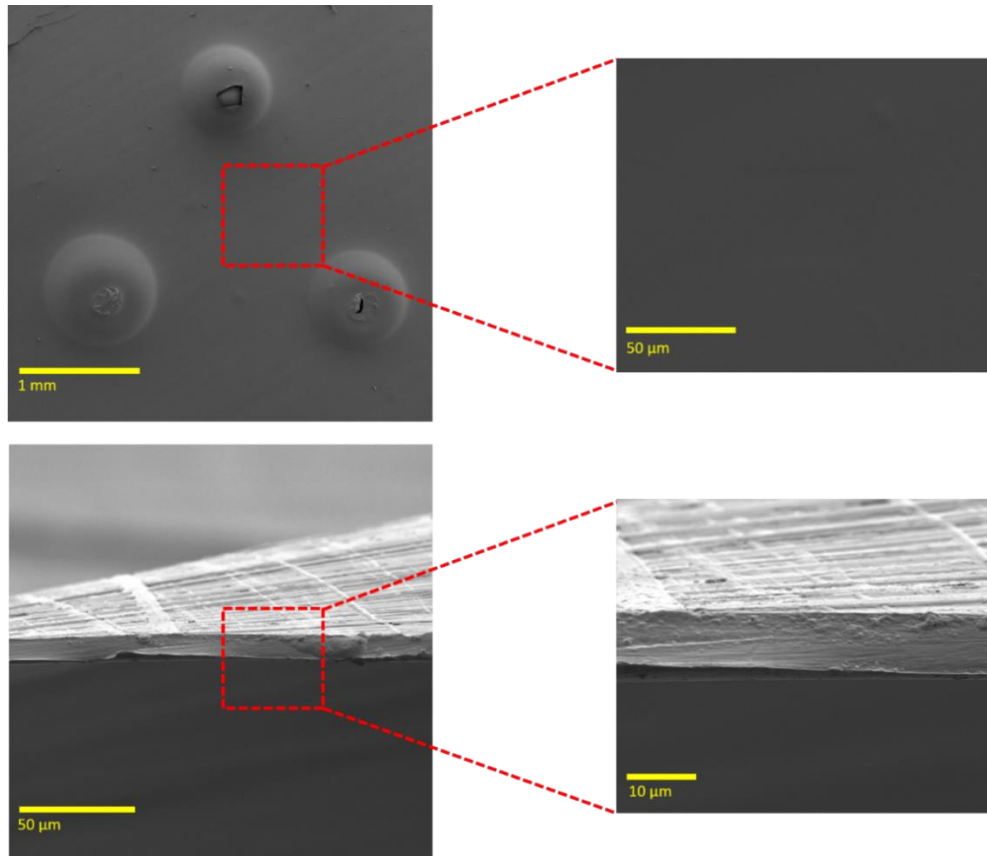
Essas mesmas regiões foram encontradas para o filme produzido por *casting* de bancada, porém com menor intensidade; e com o aparecimento do pico em 28,3°, com cristalinidade de 35,62%.

Conforme observado na sessão de infravermelho o filme fabricado por *casting* centrífugo possui maiores intensidades tanto nas bandas de O-H quanto nas bandas de vibração de água, o que pode ocasionar uma amorfização do filme e conseqüente a diminuição da sua cristalinidade para 27,69% e a ausência de difração nos ângulos entre 6 e 12°.

5.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A temperatura foi uma variável importante na formação dos filmes, pois temperaturas acima de 40 °C causaram o aparecimento de regiões esbranquiçadas com secagem não uniforme, conforme Figura 16. Apesar do aparecimento de algumas bolhas na superfície, a temperatura de 40 °C foi ideal para proporcionar uma secagem homogênea tanto no *casting* de bancada quanto no *casting* centrífugo.

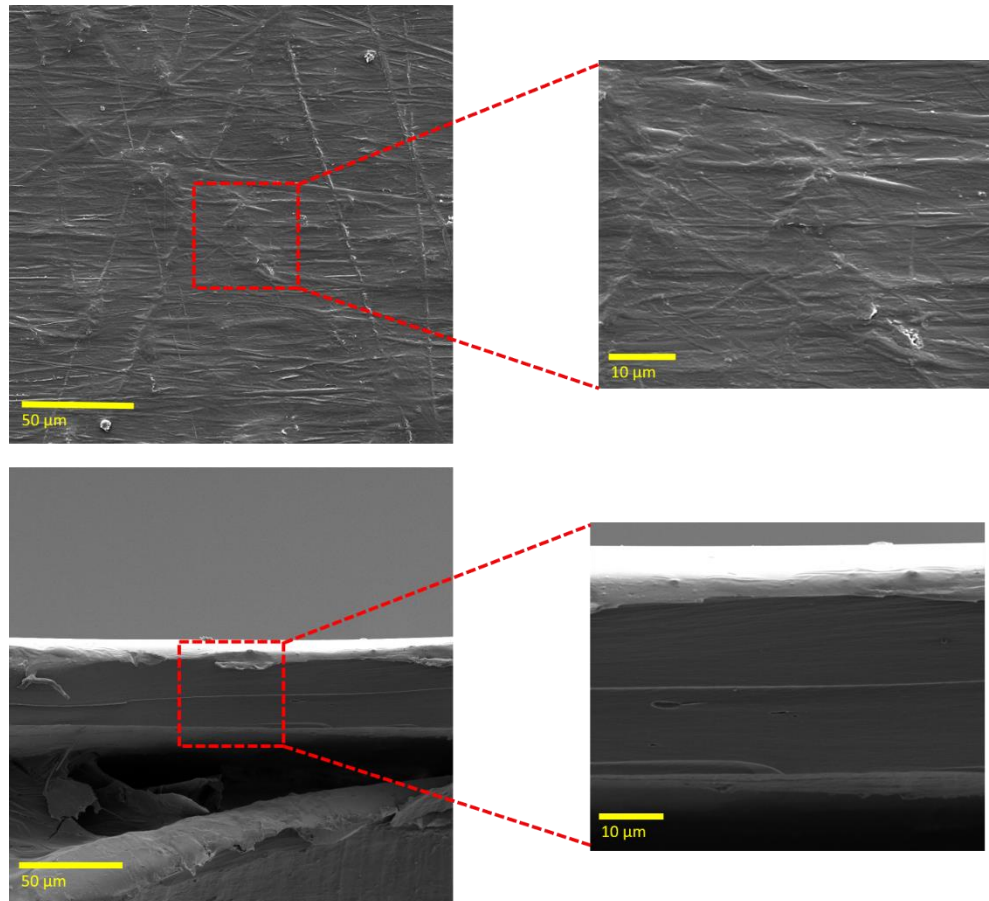
Figura 35 – Imagem MEV da superfície (superior) e da seção transversal (inferior) do filme de HPMC a 3,5% formado por *casting* de bancada à temperatura de 40 °C.



Observa-se na parte superior da Figura 35 que a superfície do filme de HPMC a 3,5% preparado por *casting* de bancada resultou em superfície lisa e contínua (AKHTAR; AİDER, 2018; LEE et al., 2016). Porém, há presença de bolhas devido a alta viscosidade da solução, que teve muita resistência ao deslizar na placa de inox. A presença de bolhas atrapalha na secagem homogênea dos filmes, além de causar não uniformidade de espessura (PERFETTI et al., 2010). Na parte inferior mostra a sessão transversal do filme representada em uma amostra de 1 cm², com aparência uniforme e sem poros.

Na parte inferior da Figura 36 observa-se que os filmes de HPMC a 3,5% preparado por *casting* centrífugo na sessão transversal exibiram uma superfície relativamente lisa e contínua. Apesar da solução de HPMC ter melhor espalhamento no molde cilíndrico, a superfície do filme (parte superior da Figura 36) apresentou estrias em toda a amostra.

Figura 36 – Imagem MEV da superfície (superior) e da seção transversal (inferior) do filme de HPMC a 3,5% formado por *casting* centrífugo em T: 40 °C, V:2400 r.p.m. e t: 3 h 45 min.

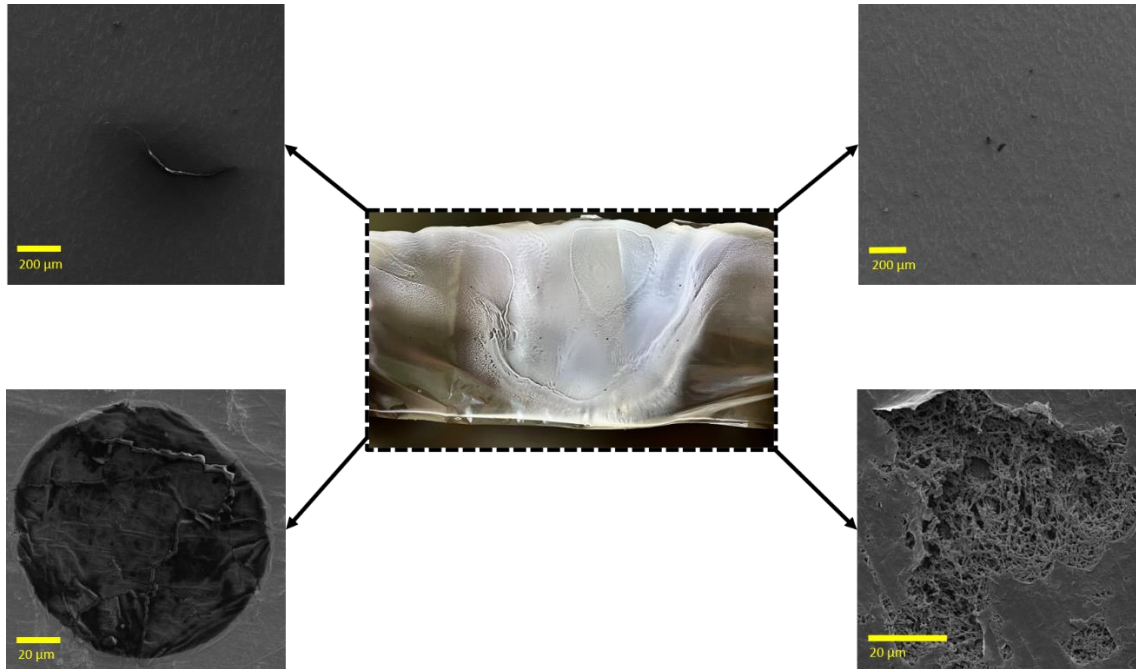


Essa característica na superfície foi proporcionada pela condição do processo de secagem devido à alta velocidade de rotação que conduziu a uma orientação preferencial da solução na direção do fluxo. Nota-se maiores quantidades de estrias na direção horizontal, todavia ainda é observado estrias em direções diagonais e verticais. Dentro do molde cilíndrico, a solução é forçada a rotacionar na direção do fluxo, contudo também é arrastada até o topo do molde, sucedendo o aparecimento de estrias em direções aleatórias.

Esses resultados se comparados com os resultados de ensaios mecânicos, não houve diferença de resistência à tração nos filmes secos por *casting* de bancada e centrífugo e, portanto, sem orientação preferencial. Todavia, muitos fatores influenciaram esses resultados, principalmente o polímero apresentar característica viscoelástica, conduzindo ao aparecimento de defeitos ao longo de sua superfície e resultando na não uniformidade com heterogeneidade dos dados de espessura nas 3 linhas horizontais ao longo do filme.

Na Figura 37 observa-se a influência da temperatura e da velocidade de rotação na superfície do filme formado a 110 °C e 2800 r.p.m. se comparado com a superfície do filme da Figura 36. ainda se nota o aparecimento de estrias, porém com bastante defeitos na estrutura.

Figura 37 - Imagem MEV da superfície do filme de HPMC a 3,5% formado por *casting* centrífugo em T:110 °C e V: 2800 r.p.m. e t: 30 min.



Observa-se fraturas e desgaste na superfície, além de arranhaduras que pode ter sido da forte aderência do filme ao molde cilíndrico. A presença de furos na superfície fraturada pode ser devido ao ar aprisionado no filme durante a etapa de evaporação, apesar da desgaseificação e repouso da solução (BILBAO-SÁINZ et al., 2010). Esse filme é bastante quebradiço e extremamente duro nas regiões esbranquiçadas. Na parte inferior à direita da Figura 37 também é possível observar a estrutura interna do filme com alto volume poroso.

6. CONCLUSÕES

Os resultados de triagem revelaram que a concentração de HPMC em 2 % (m/m) levaram a filmes secos antes de 60 min e a máxima concentração de HPMC em 5% (m/m) dificultou a mistura causando efeito de subida no eixo do agitador. O volume de 50 mL foi suficiente para cobrir toda a parede do molde cilíndrico no processo da centrifugação. A velocidade de rotação de 800 r.p.m. não foi suficiente para a solução subir até o topo do molde.

A temperatura de 110 °C e velocidade de rotação de 2800 r.p.m. causaram uma secagem heterogênea com aparecimento de área esbranquiçada na superfície do filme, além de dificultar destaque do filme do molde. Esperou-se formar filmes em tempo reduzido abaixo de 60 min, porém em temperatura de 40 °C e secagem de 3 horas e 45 min, filmes homogêneos foram obtidos.

As curvas de fluxo e viscosidade apresentaram comportamento pseudoplástico e a viscosidade diminuiu com o aumento da taxa de cisalhamento para todas as amostras.

Os filmes de HPMC apresentaram algumas ondulações em sua superfície, sendo considerada uma instabilidade superficial semelhante ao fenômeno conhecido como “pele de tubarão” ou “casca de laranja”.

A viscosidade diminuiu suavemente com o aumento da temperatura e em seguida a temperatura caiu repentinamente formando um platô. E à medida que a temperatura aumentou observou-se o início da turvação na solução.

A partir do planejamento experimental, o coeficiente de variação resultou em porcentagens acima de 15% e, portanto, todos os filmes formados não apresentaram uniformidade de espessura. Nas linhas verticais há menor variação tanto da amplitude quanto do coeficiente de variação, caracterizando menor variação de espessura nessa direção. Para Y_1 e Y_2 , a porcentagem de variação explicada (R^2) apresentou valores de 77,36% e 53,26%, respectivamente.

O valor de desejabilidade global máximo ($R^2 = 0,93$) para produção de filmes de HPMC foram: Temperatura de secagem: 120°C, Velocidade de rotação: 2335 r.p.m. e

Teor de sólidos de HPMC: 2,72%. O erro relativo para amplitude e coeficiente de variação foi de - 4,76% e 27,15%, respectivamente.

Para os testes mecânicos, os resultados de resistência à tração variaram de 35,8 a 56,1 MPa. Os resultados de alongação na ruptura variaram de 8,9 a 22,3 % e os resultados de módulo de Young variaram de 0,4 a 1,0 GPa. As curvas apresentaram um perfil semelhante, e no *casting centrífugo* a resistência à tração foi maior na direção paralela do que na direção ortogonal, porém com pouca diferença nos valores e, portanto, não sugeriram comportamento anisotrópico.

Os espectros de FTIR não apresentaram diferença de bandas entre as técnicas de *casting*. Porém, a banda larga em 3448 cm^{-1} na técnica *casting centrífugo* o filme teve maior quantidade fisio-adsorvida de água, muito provavelmente atribuída ao rápido método de secagem.

O difratograma do pó HPMC puro mostra apenas duas regiões de difração distintas onde a primeira é centrada em $9,38^\circ$ e a segunda em $19,52^\circ$. Essas mesmas regiões foram encontradas para o filme produzido por *casting* de bancada, porém com menor intensidade; A cristalinidade do pó de HPMC puro e dos filmes produzidos por *casting* de bancada e *casting centrífugo* foram de 48%, 36% e 28%, respectivamente.

As imagens de MEV revelam que a superfície do filme de HPMC a 3,5% preparado por *casting* de bancada resultou em superfície lisa e contínua com presença de algumas bolhas. No entanto, a superfície do filme de HPMC a 3,5% preparado por *casting centrífugo* apresentou estrias em toda a amostra. O filme formado a $110\text{ }^\circ\text{C}$ e 2800 r.p.m. resultou em superfície com fraturas e desgaste, além de arranhaduras que pode ter sido da forte aderência do filme ao molde cilíndrico.

7. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

ABIPLAST. **Perfil 2019 da ABIPLAST**. [s.l: s.n.].

ABRE. **ESTUDO ABRE MACROECONÔMICO DA EMBALAGEM E CADEIA DE CONSUMO**. Disponível em: <<https://www.abre.org.br/dados-do-setor/2020-2/>>. Acesso em: 15 mar. 2022.

AKHTAR, M. J. et al. Fabrication and physicochemical characterization of HPMC films with commercial plant extract: Influence of light and film composition. **Food Hydrocolloids**, v. 31, n. 2, p. 420–427, jun. 2013.

AKHTAR, M.-J.; AİDER, M. Study of the Barrier and Mechanical Properties of Packaging Edible Films Fabricated with Hydroxypropyl Methylcellulose (HPMC) Combined with Electro-Activated Whey. **Journal of Packaging Technology and Research**, v. 2, n. 3, p. 169–180, out. 2018.

AKINOSHO, H.; HAWKINS, S.; WICKER, L. Hydroxypropyl methylcellulose substituent analysis and rheological properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 98, n. 1, p. 276–281, 2013.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D6400 - Standard specification for labeling of plastics designed to be aerobically composted in municipal or industrial facilities**. West Conshohocken: [s.n.].

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. D882 - 18: Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting 1. 2018.

ASGHER, M. et al. **Bio-based active food packaging materials: Sustainable alternative to conventional petrochemical-based packaging materials**. **Food Research International** Elsevier Ltd, , 1 nov. 2020.

ASL, S. A. ; M. M. ; L. M. Synthesis and characterization of carboxymethyl cellulose from sugarcane bagasse. **Journal of Food Processing and Technology**, v. 8, 2017.

BARBOSA-CÁNOVAS, G. V et al. **Edible Films and Coatings: Fundamentals and Applications Introduction to Food Process Engineering**. [s.l.] Taylor & Francis Group, 2017.

BARLOW, C. Y.; MORGAN, D. C. **Polymer film packaging for food: An environmental assessment**. **Resources, Conservation and Recycling**, 2013.

BASHIR, S. et al. Hydroxypropyl Methylcellulose-Based Hydrogel Copolymeric for Controlled Delivery of Galantamine Hydrobromide in Dementia. **Processes**, v. 8, n. 11, p. 1350, 25 out. 2020.

BELLAN, L. M.; CRAIGHEAD, H. G. Molecular orientation in individual electrospun nanofibers measured via polarized Raman spectroscopy. **Polymer**, v. 49, n. 13–14, p. 3125–3129, 23 jun. 2008.

BHAGURKAR, A. M. et al. Effects of formulation composition on the characteristics of mucoadhesive films prepared by hot-melt extrusion technology. **Journal of Pharmacy and Pharmacology**, v. 71, n. 3, p. 293–305, 1 mar. 2019.

BILBAO-SÁINZ, C. et al. Composite edible films based on hydroxypropyl methylcellulose reinforced with microcrystalline cellulose nanoparticles. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 58, n. 6, p. 3753–3760, 24 mar. 2010.

BISWAS, M. C.; JEELANI, S.; RANGARI, V. Influence of biobased silica/carbon hybrid nanoparticles on thermal and mechanical properties of biodegradable polymer films. **Composites Communications**, v. 4, p. 43–53, 1 jun. 2017.

BRETAS, R. E. S. ; D. M. A. **Reologia de Polímeros Fundidos** . 2ª ed. ed. São Carlos: EdUFSCar: [s.n.].

BRODHAGEN, M. et al. Policy considerations for limiting unintended residual plastic in agricultural soils. **Environmental Science and Policy**, v. 69, p. 81–84, 1 mar. 2017.

BURDOCK, G. A. **Safety assessment of hydroxypropyl methylcellulose as a food ingredient**. **Food and Chemical Toxicology**, dez. 2007.

CALAFUT, T. Polypropylene Films. Em: **Plastic Films in Food Packaging: Materials, Technology and Applications**. [s.l.] Elsevier Inc., 2012. p. 17–20.

CALDERÓN, B. A. et al. Evaluating the Influence of Specific Mechanical Energy on Biopolymer Blends Prepared via High-Speed Reactive Extrusion. **ACS Applied Polymer Materials**, v. 1, n. 6, p. 1410–1419, 14 jun. 2019.

CALDERÓN-CASTRO, A. et al. Effect of extrusion process on the functional properties of high amylose corn starch edible films and its application in mango (*Mangifera indica* L.) cv. Tommy Atkins. **Journal of Food Science and Technology**, v. 55, n. 3, p. 905–914, 1 mar. 2018.

CAO, L.; LIU, W.; WANG, L. Developing a green and edible film from Cassia gum: The effects of glycerol and sorbitol. **Journal of Cleaner Production**, v. 175, p. 276–282, 20 fev. 2018.

CEBALLOS, R. L. et al. Effect of yerba mate extract on the performance of starch films obtained by extrusion and compression molding as active and smart packaging. **Carbohydrate Polymers**, v. 244, 15 set. 2020.

CHEN, H.-H. Rheological properties of HPMC enhanced Surimi analyzed by small- and large-strain tests: I. The effect of concentration and temperature on HPMC flow properties. **Food Hydrocolloids**, v. 21, n. 7, p. 1201–1208, out. 2007.

COELHO, C. C. S. et al. Cellulose nanocrystals from grape pomace: Production, properties and cytotoxicity assessment. **Carbohydrate Polymers**, v. 192, p. 327–336, 15 jul. 2018.

DANG, B. T. et al. **Current application of algae derivatives for bioplastic production: A review**. **Bioresource Technology** Elsevier Ltd, , 1 mar. 2022.

DANGARAN, K.; TOMASULA, P. M.; QI, P. Structure and Function of Protein-Based Edible Films and Coatings. Em: **Edible Films and Coatings for Food Applications**. [s.l.] Springer New York, 2009. p. 25–56.

DE MOURA, M. R. et al. Properties of novel hydroxypropyl methylcellulose films containing chitosan nanoparticles. **Journal of Food Science**, v. 73, n. 7, set. 2008.

DEBEAUFORT, F.; VOILLEY, A. Lipid-Based Edible Films and Coatings. Em: **Edible Films and Coatings for Food Applications**. [s.l.] Springer New York, 2009. p. 135–168.

DING, C.; ZHANG, M.; LI, G. Preparation and characterization of collagen/hydroxypropyl methylcellulose (HPMC) blend film. **Carbohydrate Polymers**, v. 119, p. 194–201, mar. 2015.

DOELKER, E. Cellulose derivatives. Em: **Biopolymers I**. Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, 1993. p. 199–265.

DROBNY, J. G. Processing Methods Applicable to Thermoplastic Elastomers. Em: **Handbook of Thermoplastic Elastomers**. [s.l.] Elsevier, 2014. p. 33–173.

EMMERIK, T.; SCHWARZ, A. Plastic debris in rivers. **WIREs Water**, v. 7, n. 1, 29 jan. 2020.

ERGUN, R.; GUO, J.; HUEBNER-KEESE, B. Cellulose. Em: **Encyclopedia of Food and Health**. [s.l.] Elsevier Inc., 2015. p. 694–702.

EUROPEAN BIOPLASTICS. **What are bioplastics?** Disponível em: <<https://www.european-bioplastics.org/bioplastics/>>. Acesso em: 31 mar. 2022.

EUROPEAN BIOPLASTICS. **Bioplastics market data**. Disponível em: <https://www.european-bioplastics.org/wp-content/uploads/2016/02/Report_Bioplastics-Market-Data_2018.pdf>. Acesso em: 31 mar. 2022.

FAHS, A. et al. Hydroxypropyl methylcellulose (HPMC) formulated films: Relevance to adhesion and friction surface properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 80, n. 1, p. 105–114, 25 mar. 2010.

FISHMAN, M. L. et al. Extrusion of pectin and glycerol with various combinations of orange albedo and starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 57, n. 4, p. 401–413, 22 set. 2004.

FITCH-VARGAS, P. R. et al. Effect of a corn starch coating obtained by the combination of extrusion process and casting technique on the postharvest quality of tomato. **Revista Mexicana de Ingeniería Química**, p. 789–801, 2019.

FORD, J. L. Thermal analysis of hydroxypropylmethylcellulose and methylcellulose: powders, gels and matrix tabletsInternational. **Journal of Pharmaceutics**. [s.l.: s.n.].

FOURATI, Y. et al. One-step processing of plasticized starch/cellulose nanofibrils nanocomposites via twin-screw extrusion of starch and cellulose fibers. **Carbohydrate Polymers**, v. 229, 1 fev. 2020.

GALUS, S.; LENART, A. Development and characterization of composite edible films based on sodium alginate and pectin. **Journal of Food Engineering**, v. 115, n. 4, p. 459–465, 2013.

GAMBONI, J. E. et al. Selection of the conveyor belt material for edible film production by a continuous casting process. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 24, 2021.

GARAVAND, F. et al. Improving the integrity of natural biopolymer films used in food packaging by crosslinking approach: A review. **International Journal of Biological Macromolecules** Elsevier B.V., , 1 nov. 2017.

GHADERMAZI, R. et al. **Effect of various additives on the properties of the films and coatings derived from hydroxypropyl methylcellulose—A review. Food Science and Nutrition** Wiley-Blackwell, , 1 nov. 2019.

GIANG, H. N. et al. Effect of additives on fabrication and properties of hydroxypropyl methylcellulose-based hydrogels. **Polymer Bulletin**, 2022.

GINDL, W.; KECKES, J. All-cellulose nanocomposite. **Polymer**, v. 46, n. 23, p. 10221–10225, 14 nov. 2005.

GORGIEVA, S.; TRČEK, J. Bacterial cellulose: Production, modification and perspectives in biomedical applications. **Nanomaterials**. MDPI AG, , 1 out. 2019.

GREIDERER, A. et al. Characterization of hydroxypropylmethylcellulose (HPMC) using comprehensive two-dimensional liquid chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 1218, n. 34, p. 5787–5793, 26 ago. 2011.

GRUBB, D. T.; JELINSKI, L. W. **Fiber Morphology of Spider Silk: The Effects of Tensile Deformation**. [s.l: s.n.].

HAGENMAIER, R. D.; SHAW, P. E. **Moisture Permeability of Edible Films Made with Fatty Acid and (Hydroxy propyl) methylcellulose** Food Chem. [s.l: s.n.]. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/sharingguidelines>>.

HALDEN, R. U. Plastics and Health Risks. **Annual Review of Public Health**, v. 31, n. 1, p. 179–194, 1 mar. 2010.

HAN, J. H. Edible Films and Coatings: A Review. Em: **Innovations in Food Packaging: Second Edition**. [s.l.] Elsevier Ltd., 2013. p. 213–255.

HASAN, M. et al. Micro Crystalline Bamboo Cellulose Based Seaweed Biodegradable Composite Films for Sustainable Packaging Material. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 27, n. 7, p. 1602–1612, 1 jul. 2019.

HEINZE, T. Cellulose: Structure and Properties. Em: [s.l: s.n.]. p. 1–52.

HERRERA, M. A. et al. Environmental friendly and sustainable gas barrier on porous materials: Nanocellulose coatings prepared using spin- and dip-coating. **Materials and Design**, v. 93, p. 19–25, 5 mar. 2016.

HOLILAH, H. et al. Hydrothermal assisted isolation of microcrystalline cellulose from pepper (*Piper nigrum* L.) processing waste for making sustainable bio-composite. **Journal of Cleaner Production**, v. 305, 10 jul. 2021.

HUANG, Y.-Y.; CHOU, K.-S. Studies on the spin coating process of silica films. **Ceramics International**, v. 29, n. 5, p. 485–493, jan. 2003.

HUNTRAKUL, K. et al. Effects of pea protein on properties of cassava starch edible films produced by blown-film extrusion for oil packaging. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 24, 1 jun. 2020.

HUSSAIN, S.; KEARY, C.; CRAIG, D. Q. M. A thermorheological investigation into the gelation and phase separation of hydroxypropyl methylcellulose aqueous systems. **Polymer**, p. 5623–5628, 2002.

HWANG, H.; JANG, S.; JIN, J. Large-area transparent biocomposite films based on nanocellulose and nanochitin via horizontal centrifugal casting. **Carbohydrate Polymers**, v. 281, 1 abr. 2022.

IMRAN, M. et al. Controlled release of nisin from HPMC, sodium caseinate, poly-lactic acid and chitosan for active packaging applications. **Journal of Food Engineering**, v. 143, p. 178–185, 2014.

JAHDKARAN, E. et al. The effects of methylcellulose coating containing carvacrol or menthol on the physicochemical, mechanical, and antimicrobial activity of polyethylene films. **Food Science & Nutrition**, v. 9, n. 5, p. 2768–2778, 18 maio 2021.

JEEVAHAN, J.; CHANDRASEKARAN, M. Influence of Nanocellulose Additive on the Film Properties of Native Rice Starch-based Edible Films for Food Packaging. **Recent Patents on Nanotechnology**, v. 13, n. 3, p. 222–233, 28 jan. 2020.

JEYA JEEVAHAN, J. et al. Scaling up difficulties and commercial aspects of edible films for food packaging: A review. **Trends in Food Science & Technology**, v. 100, p. 210–222, 1 jun. 2020.

JIN, J. et al. Chitin Nanofiber Transparent Paper for Flexible Green Electronics. **Advanced Materials**, v. 28, n. 26, p. 5169–5175, 1 jul. 2016.

KERÄNEN, O. et al. Restructuring existing value networks to diffuse sustainable innovations in food packaging. **Industrial Marketing Management**, v. 93, p. 509–519, 1 fev. 2021.

KLANGMUANG, P.; SOTHORNVIT, R. Combination of beeswax and nanoclay on barriers, sorption isotherm and mechanical properties of hydroxypropyl methylcellulose-based composite films. **LWT - Food Science and Technology**, v. 65, p. 222–227, 2016a.

KLANGMUANG, P.; SOTHORNVIT, R. Combination of beeswax and nanoclay on barriers, sorption isotherm and mechanical properties of hydroxypropyl methylcellulose-based composite films. **LWT - Food Science and Technology**, v. 65, p. 222–227, 2016b.

- KLEMM, D. et al. Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material. **Angewandte Chemie - International Edition**, 30 maio 2005.
- KOKOSZKA, S. et al. Water vapour permeability, thermal and wetting properties of whey protein isolate based edible films. **International Dairy Journal**, v. 20, n. 1, p. 53–60, jan. 2010.
- KRISHNA, M.; NINDO, C. I.; MIN, S. C. Development of fish gelatin edible films using extrusion and compression molding. **Journal of Food Engineering**, v. 108, n. 2, p. 337–344, jan. 2012.
- KULIKOV, O. L.; HORNUNG, K.; WAGNER, M. H. Novel processing additives for extrusion and injection of polymers. Em: **Advances in Polymer Processing: From Macro- To Nano- Scales**. [s.l.] Elsevier, 2009. p. 438–475.
- KUMAR MALIK, G.; MITRA, J. Zinc Oxide Nanoparticle Synthesis, Characterization, and Their Effect on Mechanical, Barrier, and Optical Properties of HPMC-Based Edible Film. **Food and Bioprocess Technology**, 2021.
- LA FUENTE, C. I. A. et al. Casting and extrusion processes to produce bio-based plastics using cassava starch modified by the dry heat treatment (DHT). **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 75, 1 jan. 2022.
- LANDIM, A. P. M. et al. Sustentabilidade quanto às embalagens de alimentos no Brasil. **Polimeros**, v. 26, p. 82–92, 2016.
- LEE, M. C. et al. Fabrication of silk fibroin film using centrifugal casting technique for corneal tissue engineering. **Journal of Biomedical Materials Research - Part B Applied Biomaterials**, v. 104, n. 3, p. 508–514, 1 abr. 2016.
- LEITE, L. S. F. et al. Scaled-up production of gelatin-cellulose nanocrystal bionanocomposite films by continuous casting. **Carbohydrate Polymers**, v. 238, 15 jun. 2020.
- LISITSYN, A. et al. Approaches in Animal Proteins and Natural Polysaccharides Application for Food Packaging: Edible Film Production and Quality Estimation. **Polymers**, 2021.
- LIU, Q. et al. Influence of Airflow Disturbance on the Uniformity of Spin Coating Film Thickness on Large Area Rectangular Substrates. **Coatings**, v. 12, n. 9, p. 1253, 26 ago. 2022.
- LIU, Y. et al. A review of cellulose and its derivatives in biopolymer-based for food packaging application. **Trends in Food Science and Technology**. Elsevier Ltd, , 1 jun. 2021.
- LÓPEZ-RUBIO, A. et al. Strategies to improve the properties of amaranth protein isolate-based thin films for food packaging applications: Nano-layering through spin-coating and incorporation of cellulose nanocrystals. **Nanomaterials**, v. 10, n. 12, p. 1–12, 1 dez. 2020.

LUA, Y. Y. et al. Surface characterizations of spin-coated films of ethylcellulose and hydroxypropyl methylcellulose blends. **Langmuir**, v. 23, n. 8, p. 4286–4292, 10 abr. 2007a.

LUA, Y. Y. et al. Surface characterizations of spin-coated films of ethylcellulose and hydroxypropyl methylcellulose blends. **Langmuir**, v. 23, n. 8, p. 4286–4292, 10 abr. 2007b.

MA, D. et al. Development of a HPMC-based controlled release formulation with hot melt extrusion (HME). **Drug Development and Industrial Pharmacy**, v. 39, n. 7, p. 1070–1083, jul. 2013.

MA, F. et al. Rheological properties of polysaccharides from *Dioscorea opposita* Thunb. **Food Chemistry**, v. 227, p. 64–72, 15 jul. 2017.

MALHOTRA, B.; KESHWANI, A.; KHARKWAL, H. NATURAL POLYMER BASED CLING FILMS FOR FOOD PACKAGING. **International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences**, 2015.

MARKET ANALYSIS REPORT. Plastic Market Size, Share & Trends Analysis Report By Product (PE, PP, PU, PVC, PET, Polystyrene, ABS, PBT, PPO, Epoxy Polymers, LCP, PC, Polyamide), By Application, By End-use, By Region, And Segment Forecasts, 2021 - 2028. **The global plastic market**, p. 1–230, 2021.

MARSH, K.; BUGUSU, B. Food packaging - Roles, materials, and environmental issues: Scientific status summary. **Journal of Food Science**, abr. 2007.

MELIKOĞLU, A. Y.; BILEK, S. E.; CESUR, S. Optimum alkaline treatment parameters for the extraction of cellulose and production of cellulose nanocrystals from apple pomace. **Carbohydrate Polymers**, v. 215, p. 330–337, 1 jul. 2019.

MENDES, A. C.; PEDERSEN, G. A. **Perspectives on sustainable food packaging:– is bio-based plastics a solution?** **Trends in Food Science and Technology**. Elsevier Ltd, , 1 jun. 2021.

MEZGER, T. G. **The Rheology Handbook: 4th Edition**. [s.l.] Vincentz Network, 2014.

MEZGER, T. G. **Reologia Aplicada**. Áustria: Antoon Paar GmbH, 2018.

MI, T. et al. **Ultrasonication effects on physicochemical properties of biopolymer-based films: A comprehensive review**. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**. Taylor and Francis Ltd., , 2021.

MIGLER, K. B. et al. Visualizing the elimination of sharkskin through fluoropolymer additives: Coating and polymer–polymer slippage. **Journal of Rheology**, v. 45, n. 2, p. 565–581, mar. 2001.

MINISTÉRIO DA SAÚDE. **REGULAMENTO TÉCNICO PARA ROTULAGEM DE ALIMENTOS EMBALADOS. RESOLUÇÃO DE DIRETORIA COLEGIADA – RDC Nº 259, DE 20 DE SETEMBRO DE 2002**, 2002. Disponível em: <<https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/inspecao/produtos-vegetal/legislacao->

1/biblioteca-de-normas-vinhos-e-bebidas/resolucao-rdc-no-259-de-20-de-setembro-de-2002.pdf/view>. Acesso em: 15 mar. 2022

MOLINA-BESCH, K.; WIKSTRÖM, F.; WILLIAMS, H. **The environmental impact of packaging in food supply chains—does life cycle assessment of food provide the full picture?** *International Journal of Life Cycle Assessment* Springer Verlag, , 28 jan. 2019.

MORDOR INTELLIGENCE. **GLOBAL PLASTIC FILM MARKET**. India: [s.n.]. Disponível em: <[https://samples.mordorintelligence.com/67233/Sample%20-%20Global%20Plastic%20Film%20Market%20\(2021%20-%202026\)%20-%20Mordor%20Intelligence1618396604939.pdf](https://samples.mordorintelligence.com/67233/Sample%20-%20Global%20Plastic%20Film%20Market%20(2021%20-%202026)%20-%20Mordor%20Intelligence1618396604939.pdf)>. Acesso em: 31 mar. 2022.

MOUHAMAD, Y. et al. Dynamics of polymer film formation during spin coating. *Journal of Applied Physics*, v. 116, n. 12, 28 set. 2014.

MUKUNDA, P. G.; RAO A, S.; RAO, S. S. Influence of rotational speed of centrifugal casting process on appearance, microstructure, and sliding wear behaviour of Al-2Si cast alloy. *Metals and Materials International*, v. 16, n. 1, p. 137–143, 2010.

MÜLLER-BUSCHBAUM, P. et al. Thin casein films as prepared by spin-coating: influence of film thickness and of pH. *Biomacromolecules*, v. 7, n. 6, p. 1773–80, 1 jun. 2006.

NANDA, S. et al. **Innovations in applications and prospects of bioplastics and biopolymers: a review**. *Environmental Chemistry Letters* Springer Science and Business Media Deutschland GmbH, , 1 fev. 2022.

NARA, B. S.; KOMIYA, A. T. Studies on the Relationship Between Water-saturated State and Crystallinity by the Diffraction Method for Moistened Potato Starch. *Starch/Staerke*, v. 35, p. 407–410, 1983.

NASCIMENTO DA SILVA, M. et al. Physical and morphological properties of hydroxypropyl methylcellulose films with curcumin polymorphs. *Food Hydrocolloids*, v. 97, 1 dez. 2019.

NAVARRO-TARAZAGA, M. L.; MASSA, A.; PÉREZ-GAGO, M. B. Effect of beeswax content on hydroxypropyl methylcellulose-based edible film properties and postharvest quality of coated plums (Cv. Angeleno). *LWT - Food Science and Technology*, v. 44, n. 10, p. 2328–2334, dez. 2011.

OCHOA-YEPES, O. et al. Influence of process (extrusion/thermo-compression, casting) and lentil protein content on physicochemical properties of starch films. *Carbohydrate Polymers*, v. 208, p. 221–231, 15 mar. 2019.

ORTEGA-TORO, R. et al. Properties of starch-hydroxypropyl methylcellulose based films obtained by compression molding. *Carbohydrate Polymers*, v. 109, p. 155–165, 30 ago. 2014.

OTHMAN, N. A.; ADAM, F.; MAT YASIN, N. H. **Reinforced bioplastic film at different microcrystalline cellulose concentration**. *Materials Today: Proceedings*. Anais...Elsevier Ltd, 2020.

OTONI, C. G. et al. Recent Advances on Edible Films Based on Fruits and Vegetables—A Review. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 16, n. 5, p. 1151–1169, 1 set. 2017.

OTONI, C. G. et al. On the effects of hydroxyl substitution degree and molecular weight on mechanical and water barrier properties of hydroxypropyl methylcellulose films. **Carbohydrate Polymers**, v. 185, p. 105–111, 1 abr. 2018a.

OTONI, C. G. et al. Optimized and scaled-up production of cellulose-reinforced biodegradable composite films made up of carrot processing waste. **Industrial Crops and Products**, v. 121, p. 66–72, 1 out. 2018b.

PEDLEY, M. E.; DAVIES, P. B. A polarised ATR study of structural orientation in dry and humid thin HPMC films. **Vibrational Spectroscopy**, v. 49, n. 2, p. 229–236, 18 mar. 2009.

PEELMAN, N. et al. **Application of bioplastics for food packaging**. **Trends in Food Science and Technology**, ago. 2013.

PERESSINI, D. et al. Starch-methylcellulose based edible films: Rheological properties of film-forming dispersions. **Journal of Food Engineering**, v. 59, n. 1, p. 25–32, 2003.

PERFETTI, G. et al. Characterization of physical and viscoelastic properties of polymer films for coating applications under different temperature of drying and storage. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 384, n. 1–2, p. 109–119, 15 jan. 2010.

PERFETTI, G. et al. Thermo-physical characterization of Pharmacoat® 603, Pharmacoat® 615 and Mowiol® 4-98. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 109, n. 1, p. 203–215, 2 jul. 2012.

PETERSSON, L.; OKSMAN, K. Biopolymer based nanocomposites: Comparing layered silicates and microcrystalline cellulose as nanoreinforcement. **Composites Science and Technology**, v. 66, n. 13, p. 2187–2196, out. 2006.

PLACKETT, D. **Biopolymers: New Materials for Sustainable Films and Coatings**. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <<https://www.wiley.com/en-gb/Biopolymers:+New+Materials+for+Sustainable+Films+and+Coatings-p-9780470683415>>. Acesso em: 6 mar. 2022.

POLAMAPLLY, P. et al. 3D printing and characterization of hydroxypropyl methylcellulose and methylcellulose for biodegradable support structures. **Polymer**, v. 173, p. 119–126, 31 maio 2019.

PRADEEP, A. D.; RAMESHKUMAR, T. **Review on centrifugal casting of functionally graded materials**. *Materials Today: Proceedings*. **Anais...Elsevier Ltd**, 2021.

PRAKASH, Y. et al. **Microstructural Parameters of HPMC/PVP Polymer Blends Using Wide Angle X-Ray Technique** *Journal of Research Updates in Polymer Science*. [s.l.: s.n.].

QENOS. **GENERAL PROPERTIES-TECHNICAL GUIDE**. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <[http://www.qenos.com/internet/home.nsf/\(LUIImages\)/TG1GenProp/\\$File/TG1GenProp.pdf](http://www.qenos.com/internet/home.nsf/(LUIImages)/TG1GenProp/$File/TG1GenProp.pdf)>. Acesso em: 7 nov. 2022.

REICHERT, C. L. et al. **Bio-based packaging: Materials, modifications, industrial applications and sustainability**. *PolymersMDPI AG*, , 1 jul. 2020.

RIZA, M. et al. **Optimization of biodegradable plastic production using response surface methodology**. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. *Anais...*IOP Publishing Ltd, 10 dez. 2019.

ROCCA-SMITH, J. R. et al. Toward Sustainable PLA-Based Multilayer Complexes with Improved Barrier Properties. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, v. 7, n. 4, p. 3759–3771, 18 fev. 2019.

RODRIGUES, M. I.; LEMMA, A. F. **Planejamento de Experimentos e Otimização de Processos** . 3ª edição ed. Campinas, SP: 2014.

ROTTA, J. et al. Determination of structural and mechanical properties, diffractometry, and thermal analysis of chitosan and hydroxypropylmethylcellulose (HPMC) films plasticized with sorbitol. *Materials Science and Engineering C*, p. 619–623, 2009a.

ROTTA, J. et al. Parameters of color, transparency, water solubility, wettability and surface free energy of chitosan/hydroxypropylmethylcellulose (HPMC) films plasticized with sorbitol. *Materials Science and Engineering C*, v. 29, n. 2, p. 619–623, 1 mar. 2009b.

ROTTA, J. et al. Determination of structural and mechanical properties, diffractometry, and thermal analysis of chitosan and hydroxypropylmethylcellulose (HPMC) films plasticized with sorbitol. *CIENCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS*, v. 2, p. 450–455, 2011.

ROYER, S.-J. et al. Production of methane and ethylene from plastic in the environment. *PLOS ONE*, v. 13, n. 8, p. e0200574, 1 ago. 2018.

SABERI, B. et al. Physical and mechanical properties of a new edible film made of pea starch and guar gum as affected by glycols, sugars and polyols. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 104, p. 345–359, 1 nov. 2017.

SANGAPPA et al. Spectroscopic and thermal studies of 8 MeV electron beam irradiated HPMC films. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, v. 267, n. 14, p. 2385–2389, 1 jul. 2009.

SCHWERTMAN, N. C.; OWENS, M. A.; ADNAN, R. A simple more general boxplot method for identifying outliers. *Computational Statistics & Data Analysis*, v. 47, n. 1, p. 165–174, ago. 2004.

SHAGHALEH, H.; XU, X.; WANG, S. Current progress in production of biopolymeric materials based on cellulose, cellulose nanofibers, and cellulose derivatives. *RSC Advances*, v. 8, n. 2, p. 825–842, 2018.

SHARMA, L.; SINGH, C. Sesame protein based edible films: Development and characterization. **Food Hydrocolloids**, v. 61, p. 139–147, 1 dez. 2016.

SHOJAEIARANI, J. et al. Spin coating method improved the performance characteristics of films obtained from poly(lactic acid) and cellulose nanocrystals. **Sustainable Materials and Technologies**, v. 26, 1 dez. 2020.

SID, S. et al. **Bio-sourced polymers as alternatives to conventional food packaging materials: A review**. **Trends in Food Science and Technology** Elsevier Ltd, , 1 set. 2021.

SILVA, M. N. et al. Physical and morphological properties of hydroxypropyl methylcellulose films with curcumin polymorphs. **Food Hydrocolloids**, 2019.

SILVA, S. M. C. et al. Aggregation and gelation in hydroxypropylmethyl cellulose aqueous solutions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 327, n. 2, p. 333–340, 15 nov. 2008.

SOFIA, M. et al. **Estudo comparativo do efeito dos auxiliares de processamento em extrusão de filmes de poliolefinas**. [s.l: s.n.].

SOOD, A.; SAINI, C. S. Red pomelo peel pectin based edible composite films: Effect of pectin incorporation on mechanical, structural, morphological and thermal properties of composite films. **Food Hydrocolloids**, v. 123, 1 fev. 2022.

STARK, N. M.; MATUANA, L. M. Trends in sustainable biobased packaging materials: a mini review. **Materials Today Sustainability**, v. 15, 1 nov. 2021.

SUCALDITO, M. R.; CAMACHO, D. H. Characteristics of unique HBr-hydrolyzed cellulose nanocrystals from freshwater green algae (*Cladophora rupestris*) and its reinforcement in starch-based film. **Carbohydrate Polymers**, v. 169, p. 315–323, 1 ago. 2017.

SUHAG, R. et al. **Film formation and deposition methods of edible coating on food products: A review**. **Food Research International** Elsevier Ltd, , 1 out. 2020.

TAKASHIGE, M.; KANAI, T.; YAMADA, T. Thickness Uniformity of Double Bubble Tubular Film Process for Producing Biaxially Oriented PA 6 Film. **International Polymer Processing**, v. 19, n. 1, p. 47–55, 1 mar. 2004.

TEDESCO, M. P. et al. Production of oral films based on pre-gelatinized starch, CMC and HPMC for delivery of bioactive compounds extract from acerola industrial waste. **Industrial Crops and Products**, v. 170, 15 out. 2021.

TRAJKOVSKA PETKOSKA, A. et al. **Edible packaging: Sustainable solutions and novel trends in food packaging**. **Food Research International** Elsevier Ltd, , 1 fev. 2021.

TUDOROIU, E. E. et al. **An overview of cellulose derivatives-based dressings for wound-healing management**. **Pharmaceuticals** MDPI, , 1 dez. 2021.

TUNDISI, L. L. et al. Hydroxypropyl methylcellulose: Physicochemical properties and ocular drug delivery formulations. **European Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 159, 1 abr. 2021.

TYONA, M. D. A theoretical study on spin coating technique. **Advances in materials Research**, v. 2, n. 4, p. 195–208, 25 dez. 2013.

VEDOVE, T. M. A. R. D.; MANIGLIA, B. C.; TADINI, C. C. Production of sustainable smart packaging based on cassava starch and anthocyanin by an extrusion process. **Journal of Food Engineering**, v. 289, 1 jan. 2021.

VELAGA, S. P.; NIKJOO, D.; VUDDANDA, P. R. Experimental Studies and Modeling of the Drying Kinetics of Multicomponent Polymer Films. **AAPS PharmSciTech**, v. 19, n. 1, p. 425–435, 1 jan. 2018.

VOROTILOV, K.; PETROVSKY, V.; VASILJEV, V. Spin coating process of sol-gel silicate films deposition: Effect of spin speed and processing temperature. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 5, n. 3, p. 173–183, 1995.

WANG, C.-T.; YEN, S.-C. Theoretical analysis of film uniformity in spinning processes. **Chemical Engineering Science**, v. 50, n. 6, p. 989–999, mar. 1995.

WANG, T. et al. Preparation and properties of a novel thermo-sensitive hydrogel based on chitosan/hydroxypropyl methylcellulose/glycerol. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 93, p. 775–782, dez. 2016a.

WANG, Y. et al. Morphology and properties of thermal/cooling-gel bi-phasic systems based on hydroxypropyl methylcellulose and hydroxypropyl starch. **Composites Part B: Engineering**, v. 101, p. 46–52, 15 set. 2016b.

WANG, Y. et al. On the investigation of thermal/cooling-gel biphasic systems based on hydroxypropyl methylcellulose and hydroxypropyl starch. **Industrial Crops and Products**, v. 124, p. 418–428, 15 nov. 2018.

WANG, Y. et al. Hydroxypropyl methylcellulose and hydroxypropyl starch: Rheological and gelation effects on the phase structure of their mixed hydrocolloid system. **Food Hydrocolloids**, v. 115, 1 jun. 2021a.

WANG, Y. et al. Hydroxypropyl methylcellulose and hydroxypropyl starch: Rheological and gelation effects on the phase structure of their mixed hydrocolloid system. **Food Hydrocolloids**, v. 115, 1 jun. 2021b.

WANG, Y. et al. Hydroxypropyl methylcellulose hydrocolloid systems: Effect of hydroxypropyl group content on the phase structure, rheological properties and film characteristics. **Food Chemistry**, v. 379, 15 jun. 2022.

WARD, I. M. **Structure and Properties of Oriented Polymers**. Dordrecht: Springer Netherlands, 1997.

WYRWA, J.; BARSKA, A. **Innovations in the food packaging market: active packaging**. **European Food Research and Technology** Springer Verlag, , 1 out. 2017.

YANG, N. et al. Rheological behaviors and texture properties of semi-interpenetrating networks of hydroxypropyl methylcellulose and gellan. **Food Hydrocolloids**, v. 122, 1 jan. 2022.

YU, T.-H.; WILKES, G. L. Orientation determination and morphological study of high density polyethylene (HDPE) extruded tubular films: effect of processing variables and molecular weight distribution. **POLYMER**, v. 37, n. 21, p. 4675–4687, 1996.

ZHANG, L. et al. Effect of curdlan on the rheological properties of hydroxypropyl methylcellulose. **Foods**, v. 10, n. 1, 1 jan. 2021a.

ZHANG, W. et al. **Improving the performance of edible food packaging films by using nanocellulose as an additive. International Journal of Biological Macromolecules** Elsevier B.V., , 1 jan. 2021b.

ZHENG, M. et al. Development of hydroxypropyl methylcellulose film with xanthan gum and its application as an excellent food packaging bio-material in enhancing the shelf life of banana. **Food Chemistry**, v. 374, 16 abr. 2022.

ZHU, J. et al. Foaming and rheological properties of hydroxypropyl methylcellulose and welan gum composite system: The stabilizing mechanism. **Food Hydrocolloids**, v. 112, 1 mar. 2021.

ZIBAEI, R. et al. **Applications of emerging botanical hydrocolloids for edible films: A review. Carbohydrate Polymers** Elsevier Ltd, , 15 mar. 2021.