



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) PI 1106315-7 A2



* B R P I 1 1 0 6 3 1 5 A 2 *

(22) Data de Depósito: 28/01/2011

(43) Data da Publicação: 14/01/2014
(RPI 2245)

(51) Int.Cl.:

C08K 5/5419

C08K 3/22

C08K 13/00

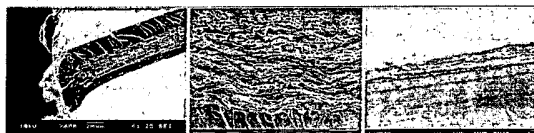
C08L 1/02

(54) Título: COMPÓSITOS OPTICAMENTE TRANSPARENTES BASEADOS EM CELULOSE BACTERIANA E BOEHMITA, SILOXANO E/OU SISTEMA BOEHMITA-SILOXANO

(73) Titular(es): FUNDAÇÃO DE AMPARO A PESQUISA DO ESTADO DE SÃO PAULO, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho-UNESP

(72) Inventor(es): HERNANE DA SILVA BARUD, JOSÉ MAURÍCIO ALMEIDA CAIUT, SIDNEY JOSÉ LIMA RIBEIRO, YOUNES MESSADDEQ

(57) Resumo: COMPÓSITOS OPTICAMENTE TRANSPARENTES BASEADOS EM CELULOSE BACTERIANA E BOEHMITA, SILOXANO E/OU SISTEMA BOEHMITA-SILOXANO. A presente invenção compreende compósitos com características multifuncionais, podendo substituir, com vantagens expressivas, principalmente a flexibilidade, o vidro em vários aplicativos, como, por exemplo, telas displays e outros. Dentre outros aspectos, o produto objeto da invenção se destaca por tornar celulose bacteriana transparente, além de ser flexível, biocompatível e substituir o vidro em 100% dos aplicativos. Dentre outros aspectos o desenvolvimento dos compósitos da invenção possibilita um aumento eficaz na transmissão óptica, tornando a transparência óptica superior a 90%, transparência essa necessária, analogamente, para o desenvolvimento de dispositivos médicos, por exemplo.



**COMPÓSITOS OPTICAMENTE TRANSPARENTES BASEADOS EM
CELULOSE BACTERIANA E BOEHMITA, SILOXANO E/OU SISTEMA
BOEHMITA-SILOXANO.**

5 CAMPO DA INVENÇÃO

A presente invenção relaciona-se com o campo técnico da Química, mais especificamente com métodos para a obtenção de materiais compósitos orgânico-inorgânicos transparentes, compósitos multifuncionais transparentes e flexíveis.

10 FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

Em vários aplicativos do estado da técnica, como telas de monitores, TV, displays e demais, são empregados com frequência o vidro, particularmente em função de sua transparência, cujo grau pode variar de acordo com os processos industriais de fabricação. Contudo, é sabido de todos que o vidro
15 não possui determinadas características como flexibilidade, por exemplo.

A possibilidade de se obter dispositivos para opto-eletrônica, por exemplo, papel eletrônico e OLEDs, usando a celulose bacteriana já é conhecida há alguns anos, entretanto, se necessita de aprimoramento, envolvendo principalmente a transmissão óptica; haja vista que a celulose
20 bacteriana só apresenta 40% de transparência (na faixa espectral do visível).

Portanto, têm sido desejável a obtenção de um material que possa substituir o vidro em 100% de seus aplicativos, porém com características de flexibilidade, transparência, alta durabilidade, biocompatibilidade e que seja confeccionado a partir de fontes renováveis.

Já foi detectado que um componente importante neste sentido seria a celulose bacteriana, contudo, uma dificuldade natural é tornar a celulose bacteriana transparente.

5 Inicialmente, os substratos mais utilizados para a preparação de dispositivos eletrônicos eram os vidros, que são materiais transparentes e com boa resistência mecânica. Entretanto, uma das limitações em se utilizar o vidro está relacionada à dificuldade em se preparar dispositivos flexíveis/dobráveis, uma vez que os vidros sofrem fraturas facilmente.

Nos últimos anos, grande enfoque tem sido dado à utilização de
10 materiais poliméricos (plásticos) como possíveis substitutos do vidro. Como alternativa, a utilização de polímeros como substratos para dispositivos optoeletrônicos possibilita a obtenção de sistemas mais leves, flexíveis e portáteis, sem perder a transparência e resistência necessárias. Diversos polímeros incluindo o polietileno tereftalato (PET), acetato de celulose (AC), poliuretana
15 (PU), policarbonato (PC), têm sido utilizados para a produção de dispositivos flexíveis.

Grande parte dos polímeros empregados hoje em dia são sintéticos ou derivados do petróleo, e requerem diversos tratamentos adicionais para gerar um substrato ideal e, na maioria das vezes, não são biocompatíveis e nem
20 biodegradáveis.

Assim, devido às excelentes propriedades, além da aparência similar ao papel, que são resumidas por transparência, alta refletividade (similar ao papel comum), flexibilidade, contraste e biodegradabilidade, a celulose bacteriana tem surgido como interessante matriz para o preparo de dispositivos flexíveis.

No que se refere à fórmula molecular, a celulose bacteriana é idêntica à celulose vegetal (CV), porém, apresenta uma rede formada por fibras nanométricas (nanoceluloses); possui maior proporção de estruturas microcristalinas (com até quatro fases diferentes), o que confere características distintas da celulose vegetal, elevada resistência mecânica, cristalinidade superior à celulose vegetal, permeabilidade a líquidos e gases e condução de corrente elétrica.

O híbrido boehmita-siloxano é um dos compósitos em escala molecular que apresenta propriedades macroscópicas resultantes do sinergismo das duas fases nanométricas componentes, como exemplo, a variação das proporções das fases possibilita o controle do índice de refração, além da transparência e homogeneidade. Estes materiais podem ser utilizados como revestimentos transparentes com elevada resistência à abrasão, obtidos por cura a baixas temperaturas. Entretanto, a resistência mecânica e flexibilidade destes híbridos são limitadas. Por outro lado, a utilização de celulose bacteriana na preparação do compósito, a partir do híbrido, confere ao sistema boehmita-siloxano resistência mecânica, flexibilidade e a possibilidade de produzir lâminas de compósito de espessura reduzida (em microns) até espessa (em milímetros).

No atual estado da técnica são conhecidos alguns trabalhos e documentos que justificam a necessidade de materiais com as características e qualidades inferidas na presente invenção.

Pode-se destacar o documento US 2005/0079386, que trata de composições, métodos e sistemas para fazer e usar papel eletrônico, sugere a

fabricação de OLEDs sobre substratos flexíveis a base de celulose, aplicados à fabricação de papel ou de displays eletrônicos similares a papel. Neste caso, os OLEDs seriam aplicados a circuitos baseados em polímeros condutores e, em seguida, a folhas de papel a base da celulose bacteriana (por exemplo, 5 produzida pela bactéria *Acetobacter xylinum*). Esses dispositivos estendem a possibilidade para diversas aplicações, tais como livros eletrônicos (“e-book”), jornais eletrônicos (“e-journal”), papéis de paredes dinâmicos, entre outros.

Portanto, devido a suas propriedades peculiares, como transparência, estrutura tridimensional formada por nanofibras, excelentes propriedades 10 mecânicas, além de ser biocompatível, a celulose bacteriana surge como um material promissor para a preparação de OLEDs.

Dentro dessa concepção, ainda citando o estado da técnica, particularmente nos documentos JP2008127510-A, WO2007049666-A1, JP2007146143-A e CN101297000-A, vêm sendo desenvolvidos compósitos 15 baseados em celulose bacteriana e resinas epóxi, resina acrílica e resina uretana empregadas visando elevar a transparência da celulose bacteriana. Nestes casos, a transparência obtida está entre 60 e 80%, menor que o obtido para o invento proposto.

Os documentos WO2008117848-A1 e JP2008242154-A mostram o uso 20 dos compósitos a partir de resinas (epóxi, acrílica e uretana) na preparação de diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs).

O documento CN101274107-A descreve a utilização de compósito de celulose bacteriana – polímero transparente – a base de poli-beta-hidroxietil ácido metaacrílico, para suporte ósseo, prótese de vasos sanguíneos e pele

artificial.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

Nos últimos anos, grande enfoque tem sido dado à utilização de materiais poliméricos (plásticos) como possíveis substitutos do vidro. Como alternativa, a utilização de polímeros como substratos para dispositivos optoeletrônicos possibilita a obtenção de sistemas mais leves, flexíveis e portáteis, sem perder a transparência e resistência necessárias.

A presente invenção relaciona-se com métodos para obtenção de compósitos com características multifuncionais, podendo substituir, com vantagens expressivas, principalmente a flexibilidade, o vidro em vários aplicativos, como, por exemplo, telas displays e outros. Dentre outros aspectos, o produto objeto da invenção se destaca por tornar celulose bacteriana transparente, além de ser flexível, biocompatível e substituir o vidro em 100% dos aplicativos.

Um objeto da presente invenção é um compósito opticamente transparente baseados em celulose bacteriana e boehmita, siloxano e/ou sistema boehmita-siloxano contendo uma membrana de celulose bacteriana e um híbrido inorgânico composto por de Bohemita: 3-glicidiloxi-propil trimetoxi-silano.

Em uma realização preferencial desta invenção, são utilizadas membranas de celulose bacteriana seca ou membrana de celulose bacteriana hidratada resultando em um compósito com transparência entre 70 e 100%.

Na mesma realização acima citada, o híbrido inorgânico apresenta uma proporção de Al:Si compreendida entre 0,01 Al: 1Si e 100 Al: 1Si,

preferencialmente 1Al: 1Si. Nesta realização, as membranas de celulose bacteriana devem possuir espessura entre 0,1 e 15 mm, para a membrana de celulose bacteriana seca e 1 e 1500 µm, para a membrana de celulose bacteriana hidratada.

5 Em outra realização da presente invenção, a solução do híbrido inorgânico apresenta concentrações entre 1 e 5M e recobre ao menos uma das superfícies da membrana de celulose bacteriana ou encontra-se incorporado nos poros da mesma.

Outro objeto desta presente invenção é o processo de obtenção de
10 compósitos opticamente transparentes baseados em celulose bacteriana e boehmita, siloxano e/ou sistema boehmita-siloxano caracterizado por conter ao menos um dos seguintes passos: produção de membrana de celulose bacteriana (CB), secagem de membrana de celulose bacteriana (CB), preparo de solução de Boehmita (Boeh), preparo de solução de 3-glicidiloxi-propil
15 trimetoxi-silano (GTPS), preparo do híbrido Boeh-GTPS, cura do híbrido Boeh-GTPS, imersão de CB em solução de Boeh-GTPS e a secagem do compósito CB/Boeh-GTPS.

Em uma realização preferencial desta invenção, tal processo caracteriza-se pelo fato da secagem da membrana de celulose bacteriana
20 ocorrer em estufa com fluxo de ar, à temperatura de 40° C, em período de 1 a 24h.

Nesta mesma realização acima citada, a cura do híbrido Boeh-GTPS ocorre em estufa à temperatura de 50° C, onde deverá ocorrer uma redução de 40% no volume inicial do híbrido.

Em outra realização desta invenção, a membrana de celulose bacteriana fica imersa em solução do híbrido Boeh-GTPS durante o período de 24h sendo que a secagem deste compósito, após as 24h, deverá ocorrer em estufa à temperatura de 40° C por 12h.

5 DESCRIÇÃO DAS FIGURAS

A FIGURA 1 mostra imagens obtidas via microscopia eletrônica de varredura do compósito celulose bacteriana – híbrido, sendo: estrutura “sandwich” (esquerda e centro), com a celulose ao centro do compósito; compósito com uma superfície de celulose bacteriana livre para interações
10 posteriores (direita);

A FIGURA 2 contém fotografias evidenciando a transparência da celulose bacteriana pura (esquerda) e do compósito celulose bacteriana – híbrido (direita).

A FIGURA 3 apresenta um molde tipo “bastidor” para a secagem das
15 membranas de celulose bacteriana e dos compósitos.

A FIGURA 4 contém fotografias onde: A - membrana de celulose bacteriana seca; B - celulose bacteriana seca/boehmita-GTPS; C - Celulose bacteriana hidratada/boehmita-GTPS, permitindo a avaliação da transparência das mesmas; D - Celulose bacteriana hidratada/boehmita-GTPS, permitindo a
20 avaliação da transparência das mesmas.

A FIGURA 5 é um gráfico dos Espectros de Transmissão Óptica de: (a) Celulose bacteriana pura; (b) compósito CBH/Boe-GPTS; (c) compósito CBS/Boe-GPTS e (d) Sistema Boe-GPTS.

A FIGURA 6 mostra imagens obtidas via microscopia eletrônica de

varredura onde: A - superfície da celulose bacteriana; B - superfície do compósito da celulose bacteriana híbrida/boehmita-GPTS; C - fratura do compósito celulose bacteriana seca/boehmita - GPTS recobrindo as duas faces da celulose bacteriana; D - fratura do compósito celulose bacteriana seca/boehmita-GPTS recobrindo apenas uma face da celulose bacteriana seca; E - fratura do compósito celulose bacteriana seca/boehmita-GPTS coberto nas duas faces; F - fratura do compósito celulose bacteriana hidratada/boehmita-GPTS; CB - Celulose Bacteriana; Boeh-GPTS - compósito boehmita-GPTS.

10 A FIGURA 7 apresenta difratogramas de raios-X para: a) celulose bacteriana; b) sistema boehmita-GPTS; c) compósito celulose bacteriana seca/boehmita-GPTS; d) compósito celulose bacteriana híbrida/boehmita-GPTS; ** - picos da boehmita.

15 A FIGURA 8 é um gráfico com as curvas TG (____) e DTG (-----) de: a) celulose bacteriana; b) sistema boehmita-GPTS; c) compósito celulose bacteriana seca/boehmita- GPTS; d) compósito celulose bacteriana hidratada/boehmita-GPTS.

20 A FIGURA 9 mostra curvas DSC de: a) celulose bacteriana; b) sistema boehmita-GPTS; c) compósito celulose bacteriana seca/boehmita-GPTS; d) compósito celulose bacteriana híbrida/boehmita-GPTS.

A FIGURA 10 mostra curva típica Tensão x Deformação de: a) celulose bacteriana; b) compósito celulose bacteriana seca/boehmita-GPTS; c) compósito celulose bacteriana híbrida/boehmita-GPTS.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

Os **“COMPÓSITOS OPTICAMENTE TRANSPARENTES BASEADOS EM CELULOSE BACTERIANA E BOEHMITA, SILOXANO E/OU SISTEMA BOEHMITA-SILOXANO”**, objetos desta invenção, descrevem a obtenção de compósitos multifuncionais baseados em celulose bacteriana e boehmita, siloxanos e/ou sistemas híbridos boehmita-siloxano, que possuem aplicações na opto-eletrônica (telas flexíveis, papel eletrônico, livro eletrônico, células solares) e em dispositivos na área médica (lentes de contato, bandagem oftalmológica, bandagem tópica e suportes de engenharia de tecido), notadamente em aplicativos nos quais seja requerida, dentre outras características, alto grau de transparência, por exemplo, em torno de 90%, conforme foram verificados em testes realizados.

Tecnicamente, materiais multifuncionais baseados em celulose bacteriana boehmita, celulose bacteriana-boehmita-siloxano, para possíveis aplicações na opto-eletrônica e/ou como dispositivo médico, foram desenvolvidos devido a crescente demanda por substratos flexíveis, transparentes e de preferência biocompatível e biodegradável, que podem tornar-se candidatos em potencial para substituição do vidro na obtenção de dispositivos ópticos.

Assim, a possibilidade de se obter dispositivos opto-eletrônicos usando a celulose bacteriana já é conhecida do estado da técnica, entretanto, se necessita de um aprimoramento, envolvendo principalmente a transmissão óptica, uma vez que a celulose bacteriana só apresenta, conforme relatado, 40% de transparência (na faixa de UV-Vis). O desenvolvimento dos novos compósitos possibilitou um aumento eficaz na transmissão óptica, tornando a

transparência superior a 90%, de acordo com a invenção.

Para tanto, a invenção emprega membranas de celulose bacteriana altamente hidratadas, com diferentes espessuras, entre 0,1mm e 15mm, ou membranas secas de celulose bacteriana com espessuras entre 1µm e 1500µm, as quais são imersas em soluções de boehmita, siloxano, boehmita-siloxano em diferentes concentrações, ou seja, entre 0,001M e 10M.

Em função da aplicação desejada, as membranas de celulose bacteriana são recobertas em ambos os lados, ou simplesmente com uma única camada conservando assim uma camada de celulose bacteriana, particularmente visando aplicações médicas.

O material assim obtido é seco preferencialmente em moldes “tipo bastidores” (Figura 3) a 40 °C, durante o período de aproximadamente 24 horas.

Os procedimentos experimentais de preparação de compósitos multifuncionais opticamente transparentes baseados em celulose bacteriana e boehmita, siloxano e/ou sistema boehmita-siloxano são exemplificados abaixo mas não se limitam a tais realizações.

Exemplo 1: Preparação do óxido hidróxido de alumínio (Boehmita).

Nesta rota sintética, 25 g (0.10 mol) de tri-sec-butóxido de alumínio (Acros Organic) foram adicionados a 200 mL de água à 83°C, sob agitação vigorosa. Após 01 hora de agitação foram adicionados 0,440 mL de HNO₃ (Synth, 65%) numa razão de 0,07 mol de HNO₃ para 1 mol de Al³⁺. Para esta razão igual à 0,07, o gel adquiria o menor volume e o sol procedente é extremamente estável em água. A temperatura foi elevada para 87°C, fazendo

com que os sub-produtos da reação (neste caso butanol) evaporassem, após 2 horas.

Exemplo 2: Preparação do híbrido Boehmita – GPTS (3-glicidiloxi-propil trimetoxi-silano).

5 Nesta rota sintética, 1 litro do sol de boehmita (concentração 0,5M, preparado como descrito no item 1) foi mantido sob agitação magnética forte, e foi adicionado a este 110 mL de GPTS. O meio foi mantido sob agitação por 3 horas e após armazenado em frasco fechado para utilização posterior.

10 Esta descrição se refere a proporção 1:1 alumínio – silício (proporção mol:mol). Diferentes proporções podem ser preparadas, desde 0,01Al : 1Si até 100Al : 1 Si, somente pela variação da proporção dos reagentes Boehmita e GPTS.

Exemplo 3: Processo de cura (envelhecimento) do híbrido Boehmita – GPTS

15 Na preparação dos compósitos multifuncionais, descritos por essa patente, é de fundamental importância a prévia cura do material híbrido antes da preparação do compósito transparente.

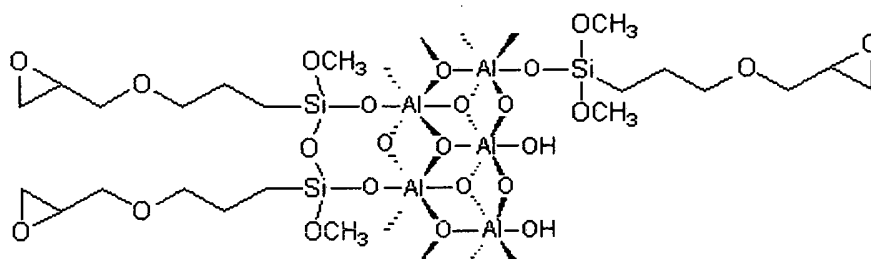
20 Neste processo, o híbrido preparado no item 2 foi levado à estufa sob a temperatura de 50°C, até que seu volume seja reduzido em 40% (volume/volume). Por exemplo, para 1000 mL adicionados inicialmente ao processo de cura, foi obtido ao final do processo 600 mL.

Ao final deste processo, o híbrido envelhecido está pronto para a preparação do material compósito.

Exemplo 4: Preparação do material compósito de Celulose Bacteriana mais híbrido Boehmita – GPTS.

O sistema Boehmita : 3-glicidiloxi-propil trimetoxi-silano (Boeh-GPTS) foi previamente sintetizado como descrito no item 2. O sistema Boeh-GPTS resultante, está na representação estrutural abaixo, e foi utilizado na preparação dos híbridos orgânicos-inorgânicos opticamente transparentes de

5 celulose bacteriana.



Em seguida foram obtidos os compósitos de Celulose Bacteriana (CB) mais híbrido Boehmita – GPTS por duas rotas:

I) A primeira rota envolve as membranas de CB secas (CBS) com tamanho médio variável de 1x1 a 100x100 cm², e espessura aproximada de 20µm. As membranas CBS foram imersas em suspensões estáveis provenientes da reação entre a Boehmita e o 3-glicidiloxi-propil trimetoxi-silano durante o período de 24 horas, e posteriormente secas com auxílio de um molde similar a um bastidor, figura 3, em estufa a 40°C, por 12 horas.

15 Dependendo da aplicação desejada os compósitos CBS/Boeh-GPTS podem ser obtidos recobrindo-se em uma ou duas faces da CBS. A espessura média dos compósitos CBS/Boeh-GPTS com recobrimento nas duas faces foi de 30 µm, contendo a seguinte razão CB 1:3 Boeh-GPTS.

II) A segunda rota refere-se a utilização de membranas de CB hidratadas (CBH) com tamanho médio variável de 1x1 a 100x100 cm², e espessura

20

aproximada de 4mm. Para retirada do excesso de água presente na CBH (99%), as membranas foram afixadas aos moldes e previamente secas em estufa com fluxo de ar a temperatura de 40°C, durante período 1 hora. Após esse período houve uma redução de cerca de 70% do volume inicial de água presente na CBH. Em seguidas as membranas CBH foram cuidadosamente imersas em suspensões estáveis provenientes da reação entre a Boehmita e o 3-glicidiloxy-propil trimetoxi-silano durante o período de 24 horas, e posteriormente secas com auxílio de um molde, em estufa a 40°C, por 12 horas. A espessura média dos compósitos CBH/Boeh-GPTS foi de 70 µm.

10 *Exemplo 5: Caracterização dos Compósitos Opticamente Transparentes baseados em celulose bacteriana e boehmita; siloxano e/ou sistema boehmita-siloxano.*

Independente da metodologia aplicada na preparação dos compósitos (via seca ou hidratada), os compósitos baseados em celulose bacteriana e no sistema Boeh-GPTS foram obtidos como membranas opticamente transparentes, macroscopicamente homogêneas e flexíveis, características desejáveis para um substrato para FOLED. A figura 4 mostra algumas fotografias referentes aos compósitos CB/Boeh-GPTS obtidos a partir das duas metodologias.

20 A figura 5 apresenta os espectros de transmissão óptica para membrana pura de CB, e os respectivos compósitos CB/Boe-GPTS. Como é observado claramente no espectro, a membrana de CB pura apresenta uma baixa transmissão óptica (ao redor de 40% na região espectral do visível), enquanto os compósitos CBS/Boeh-GPTS e CBH/Boeh-GPTS apresentam transparência

de 90% e 80%, respectivamente. Surpreendentemente, apesar do elevado teor de nanofibras, os Compósitos CB/Boeh-GPTS mantém o alto grau de transparência, como mostra a tabela 1.

Tabela 1 – Valores de Transmitância a 550 nm para todas as amostras

5 estudadas.

<i>Amostra</i>	(%) Transparência (550 nm)
CB	40
Sistema Boeh-GPTS	93
COMPÓSITO CBS/Boeh-GPTS	90
COMPÓSITO CBH/Boeh-GPTS	80

Estes resultados sugerem a predominância do efeito do tamanho das nanofibras da CB, que são cem vezes menores que o comprimento de onda na região visível do espectro eletromagnético, e por isso são praticamente livres do espalhamento da luz.

10 Apesar da excelente transparência, observa-se uma pequena perda na transmissão óptica dos compósitos quando comparados ao sistema Boeh-GPTS puro. Na literatura é bem estabelecido que materiais nanocompósitos sofrem um aumento no espalhamento da luz, resultando na perda de transparência. Esse comportamento tem sido atribuído à diferença do índice de refração (IR) nos constituintes dos nanocompósitos. Por exemplo, o compósito

15 CBS/Boeh-GPTS tem uma pequena perda de transparência de 3%, enquanto o compósito CBH/Boeh-GPTS possui uma perda na transparência de 11%. O IR da CB é 1,618 ao longo das fibras e 1,544 na direção transversal, enquanto o IR do sistema Boeh-GPTS é 1,466 a 543nm e 21°C. Ainda assim, os

compósitos CB/Boeh-GPTS resultantes são mais transparentes que a CB pura, e possuem um índice de refração de 1,489 a 543nm e 21°C, valor próximo ao observado para o sistema Boeh-GPTS, sugerindo que a transmitância dos Compósitos CB/Boeh-GPTS está mais correlacionada ao sistema Boeh-GPTS.

- 5 A diferença na transmissão óptica dos compósitos CB/Boeh-GPTS pode ser atribuída, principalmente, a presença de água nos interstícios do compósito CBH/Boe-GPTS.

Exemplo 6: Caracterização morfológica dos compósitos CB/Boeh-GTPS.

- A figura 6 traz imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)
10 obtidas para membranas de CB seca, e para os compósitos CB/Boe-GPTS, respectivamente.

- A figura 6(a) mostra a estrutura de fibras nanométricas da CB. A figura 6(b) mostra uma imagem de superfície do compósito CBH/Boeh-GPTS. A imagem revela um recobrimento homogêneo das microfibrila de CB pelo
15 sistema Boeh-GPTS, levando a uma superfície lisa, densa e praticamente sem defeitos.

As figuras 6(c-f) referem-se a imagens de secção transversal para os compósitos CBS/Boeh-GPTS e CBH/Boeh-GPTS, respectivamente.

- A figura 6(c) e 6(e) são referentes ao compósito CBS/Boeh-GPTS
20 depositados nas duas faces da CBS, enquanto a figura 6(d) mostra um compósito CBS/Boe-GPTS onde apenas uma face da CBS é recoberta.

Na figura 6 (c) e (e) observa-se claramente que o sistema Boeh-GPTS apenas recobre a microfibras de CB sem penetração nos interstícios da CB. De fato, observa-se a CB no centro do compósito, e em uma estrutura que pode

ser comparada a um “sanduíche”, ou seja, recoberta nas duas faces pelo sistema Boeh-GPTS. Por outro lado, a figura 6 (d) revela a possibilidade de se construir um compósito camada por camada (“*layer by layer*”), onde uma face refere-se a CBS e outra ao sistema Boeh-GPTS. Este é um recurso

5 extremamente interessante, principalmente quando há necessidade de uma interface biocompatível. Pois nesses compósitos a interface da CB pode permanecer intacta, permitindo sua utilização na Medicina como substituto temporário da pele ou até mesmo na preparação de lentes de contato terapêuticas transparentes. A figura 6 (f) é referente a uma imagem de fratura

10 do compósito CBH/Boeh-GPTS. A imagem revela que diferentemente dos compósitos CBS/Boeh-GPTS onde ocorre apenas o recobrimento superficial da CB, nos compósitos CBH/Boeh-GPTS o sistema Boe-GPTS é capaz de penetrar e preencher os poros presentes na membrana de CB hidratada, além de também recobrir a superfície da CB.

15 *Exemplo 7: Caracterização estrutural dos compósitos CB/Boeh-GTPS.*

A figura 7 apresenta resultados de Difratomia de raios-X para a CB, o sistema Boeh-GPTS, e os Compósitos CB/Boeh-GPTS. Assim como a CV a CB possui é constituída de celulose I. A CB apresenta dois picos largos em 15° e $22,5^\circ$ aproximadamente. Cada pico apresenta uma contribuição das difrações

20 correspondentes as fases $I\alpha$ e $I\beta$, devido à sobreposições das reflexões dos planos $100_{I\alpha}$, $110_{I\beta}$ e $010_{I\alpha}$ (110) em 15° e dos planos $110_{I\alpha}$ e $200_{I\beta}$ (200) em $22,5^\circ$ (sobreposição).

Os picos assinalados com (**) são atribuídos a boehmita na fase γ - AlOOH (JCPD n° 21-1307), e que pode está parcialmente coberto devido a

contribuição do alo amorfo picos do grupo siloxano (GPTS). Todos os compósitos CB/Boeh-GPTS possuem picos característicos da CB e do sistema Boeh-GPTS na região de 4-70 graus. Não há alterações significativas no perfil dos picos de difração dos compósitos CBS/Boeh-GPTS se comparados a CB pura. Entretanto, para o compósito CBH/Boeh-GPTS, o difratograma revela uma diminuição acentuada no pico em 15°. Este comportamento pode estar associado a fortes interações entre o sistema Boeh-GPTS e a CB, o que poderia estar restringindo a orientação do plano (110) durante o processo de secagem. Em consequência disso o pico (110) do compósito CBH/Boeh-GPTS é bem menor que o pico presente na membrana de CB pura.

Exemplo 8: Caracterização térmica dos compósitos CB/Boeh-GTPS.

As figuras 8 e 9 apresentam as curvas TG/DTG e DSC para as amostras de CB, o sistema Boeh-GPTS e Compósitos CB/Boeh-GPTS, respectivamente.

A celulose bacteriana apresenta uma perda de massa de aproximadamente 5% na faixa de temperatura entre 45-150°C. Essa perda de massa é confirmada por um evento endotérmico observado na curva DSC, e pode ser atribuída a desidratação da CB, como, por exemplo, evaporação de água adsorvida. Um evento bem acentuado com grande perda de massa (aproximadamente 65%) é observado na faixa de temperatura que compreende o intervalo de 250°C a 400°C, e com máximo em 355°C como assinalado na curva DTG. Esse evento foi também observado na curva DSC por meio de um pico exotérmico com máximo em aproximadamente 350°C, o qual está relacionado a processos de degradação da celulose como despolimerização e posterior decomposição das unidades glicosídicas, seguido da formação de

resíduos carbonáceos.

A decomposição térmica do sistema boehmita-siloxano é caracterizada por três importantes eventos. Os dois primeiros passos (30 a 250°C) com perda de massa de aproximadamente 20%, correspondem a desidratação de moléculas de água adsorvida fisicamente, assim como moléculas de água quimicamente ligadas. Esses eventos foram suportados por dois picos endotérmicos presentes da curva DSC, localizados em 105 e 190°C. O evento seguinte que ocorre entre 260-600 °C, com perda de massa de aproximadamente 30%, pode ser atribuído a eventos simultâneos, como a remoção de moléculas de água quimicamente ligadas, decomposição de compostos orgânicos oriundos do alcóxido de partida, decomposição da boehmita em alumina, seguido da subsequente desidroxilação superficial da alumina. Um pico exotérmico bastante largo, observado na curva DSC, com máximo em 390°C confirma os eventos descritos na curva TG.

Para os compósitos CB/Boeh-GPTS observa-se quatro eventos principais. Os dois primeiros entre 30-250°C com perda de massa de aproximadamente 20% são correspondentes a evaporação de água de superfície e a perda de moléculas de água quimicamente ligadas. Esses eventos foram claramente observados na curva DSC com a presença de dois picos endotérmicos em aproximadamente 90 e 190 °C.

Na faixa de temperatura entre 260-600°C observa-se uma perda de massa acentuada. Para o compósito CBS/Boeh-GPTS de aproximadamente 50% e para o compósito CBH/Boeh-GPTS 40%, esses eventos são referentes a decomposição da CB, seguida de eventos simultâneos decorrentes do

sistema Boeh-GPTS, como já descrito anteriormente. Como revela a curva TG há uma diferença no resíduo dos compósitos CB/Boeh-GPTS, sugerindo que o compósito CBH/Boeh-GPTS possui uma maior concentração do sistema Boeh-GPTS.

5 As curvas TG/DTG e DSC indicam que os compósitos CB/Boeh-GPTS apresentam excelentes propriedades térmicas, e que não houve mudança significativa na estabilidade térmica da CB com a presença do sistema Boeh-GPTS. A temperatura "onset" (T_{onset}) foi assinalada nas curvas com auxílio das curvas DTGs. De maneira geral, observa-se uma pequena diminuição na T_{onset}
10 para o compósito CBS/Boeh-GPTS de aproximadamente 7 °C, enquanto o compósito CBH/Boeh-GPTS apresenta um decréscimo de cerca de 13 °C. Esse decréscimo pode estar ocorrendo em virtude de quebras de ligações de hidrogênio da CB pela presença do sistema compósito.

Finalmente, medidas de taxa de transmissão de oxigênio para o
15 compósito CBH/Boeh-GPTS revelaram uma redução drástica na difusão de oxigênio da CB pura (1320 mL/m²/dia) para (28,83 mL/m²/dia) para o compósito CBH/Boe-GPTS. Este resultado é de extrema relevância para a preparação dos FOLEDS.

Exemplo 9: Ensaios mecânicos utilizando os compósitos CB/Boeh-GTPS.

20 A figura 10 apresenta curvas típicas de Tensão X Deformação para a membrana de CB e os compósitos CB/Boeh-GPTS. Devido a grande fragilidade não foi possível preparar filmes auto-suportáveis do sistema Boeh-GPTS.

Membranas de CB apresentam boas propriedades mecânicas. Além

disso, uma elevada resistência tem sido observada para materiais derivados da CB, devido principalmente a sua estrutura de rede nanofibrilar e ao elevado desempenho das nanofibras.

De fato valores para o módulo de tensão e deformação extraído de
5 mono filamentos da CB têm sido avaliados por meio de medidas de AFM e
RAMAN, os quais revelam valores de 78 GPa e 114 GPa, respectivamente. A
curva obtida para a membrana de CB pura apresenta um comportamento linear
inicial seguido por um comportamento plástico. O valor do módulo de Young
obtido a partir da parte linear da curva é de 12,5 GPa, e que está em
10 conformidade com resultados da literatura. A tensão de rompimento para CB é
de 112,5 MPa, enquanto a elongação é de 1,5%.

Foram observados comportamentos mecânicos distintos para os
compósitos de CB obtidos a partir de CBS e de CBH.

Com relação ao compósito CBS/Boeh-GPTS, constatou-se uma
15 diminuição razoável em suas propriedades mecânicas. A tensão máxima
determinada foi de 50,5 MPa, revelando uma redução superior a cinquenta por
cento dessa mesma propriedade na CB pura. O módulo de Young também
mostrou-se acentuadamente menor (2,8 GPa), ou seja, pelo menos quatro
vezes menor se comparado a CB pura. Por outro lado houve um aumento na
20 elongação para 2,5%. Apesar dos resultados obtidos para o compósito
CBS/Boeh-GPTS terem sido relativamente menores que a CB pura, eles
revelam um aspecto importante. Como mencionado anteriormente, o sistema
Boeh-GPTS não é capaz de formar filmes auto-suportáveis, e nesse caso a
rede nanofibrilar da CB atuou de forma eficaz como reforço na obtenção de

filmes transparentes, flexíveis e termicamente estáveis. Além do mais, os valores de tensão, deformação e Módulo de Young do compósito CBS/Boeh-GPTS são comparáveis a outros diversos polímeros orgânicos.

O compósito CBH/Boeh-GPTS apresentou valores de tensão máxima e
5 módulo de Young superiores a CB pura, da ordem de 116 MPa e 13,7 GPa, respectivamente. Enquanto a elongação foi similar a CB pura (1,3%).

O acréscimo nas propriedades mecânicas do compósito CBH/Boeh-GPTS pode ser atribuído as fortes interações ocorridas entre a CB e o sistema Boeh-GPTS.

10 Pode-se inferir ainda que a metodologia aplicada na preparação dos compósito CB/Boeh-GPTS é um fator determinante em suas propriedades mecânicas. Enquanto o híbrido compósito CBS/Boeh-GPTS é formado apenas pelo recobrimento superficial do sistema Boeh-GPTS, no compósito CBH/Boeh-GPTS tem-se uma interação mais efetiva entre a CB e o sistema Boeh-GPTS.
15 Nessa metodologia a membrana de CB hidratada possui uma estrutura porosa que permite a difusão do sistema Boeh-GPTS para dentro dos seus interstícios. Além do mais, as moléculas de água presentes no interior do compósito CBH/Boeh-GPTS estão atuando como agente plastificante levando a formação de ligações de hidrogênio entre as hidroxilas da CB, a água e o sistema Boeh-
20 GPTS.

REIVINDICAÇÕES

- 1) **COMPÓSITOS OPTICAMENTE TRANSPARENTES BASEADOS EM CELULOSE BACTERIANA E BOEHMITA, SILOXANO E/OU SISTEMA BOEHMITA-SILOXANO, CARACTERIZADO POR** conter uma membrana de
5 celulose bacteriana e um híbrido inorgânico.
- 2) **COMPÓSITOS OPTICAMENTE TRANSPARENTES BASEADOS EM CELULOSE BACTERIANA E BOEHMITA, SILOXANO E/OU SISTEMA BOEHMITA-SILOXANO, de acordo com a reivindicação 1, CARACTERIZADO PELO** fato do híbrido inorgânico ser composto de Bohemita : 3-glicidiloxy-propil
10 trimetoxi-silano (Boeh-GPTS).
- 3) **COMPÓSITOS OPTICAMENTE TRANSPARENTES BASEADOS EM CELULOSE BACTERIANA E BOEHMITA. SILOXANO E/OU SISTEMA BOEHMITA-SILOXANO, de acordo com a reivindicação 1, CARACTERIZADO POR** conter transparência de 70 a 100%.
- 15 4) **COMPÓSITOS OPTICAMENTE TRANSPARENTES BASEADOS EM CELULOSE BACTERIANA E BOEHMITA, SILOXANO E/OU SISTEMA BOEHMITA-SILOXANO, de acordo com a reivindicação 1, CARACTERIZADO PELO** fato de a membrana de celulose bacteriana ser escolhida do grupo compreendido por: membrana de celulose bacteriana seca (CBS) e membrana
20 de celulose bacteriana hidratada (CBH).
- 5) **COMPÓSITOS OPTICAMENTE TRANSPARENTES BASEADOS EM CELULOSE BACTERIANA E BOEHMITA, SILOXANO E/OU SISTEMA BOEHMITA-SILOXANO, de acordo com a reivindicação 2, CARACTERIZADO**

PELO fato da proporção Al:Si no híbrido Boeh-GTPS estar compreendida entre 0,01mol:1mol e 100mol:1mol.

- 6) **COMPÓSITOS OPTICAMENTE TRANSPARENTES BASEADOS EM CELULOSE BACTERIANA E BOEHMITA, SILOXANO E/OU SISTEMA BOEHMITA-SILOXANO**, de acordo com a reivindicação 4, CARACTERIZADO PELO fato de CBS possuir espessura preferencialmente entre 0,1 e 15 mm.
- 7) **COMPÓSITOS OPTICAMENTE TRANSPARENTES BASEADOS EM CELULOSE BACTERIANA E BOEHMITA, SILOXANO E/OU SISTEMA BOEHMITA-SILOXANO**, de acordo com a reivindicação 4, CARACTERIZADO PELO fato de CBH possuir espessura preferencialmente entre 1 e 1500 µm.
- 8) **COMPÓSITOS OPTICAMENTE TRANSPARENTES BASEADOS EM CELULOSE BACTERIANA E BOEHMITA, SILOXANO E/OU SISTEMA BOEHMITA-SILOXANO**, de acordo com a reivindicação 2, CARACTERIZADO PELO fato de a solução Boeh-GTPS apresentar concentração de 1 a 5 M.
- 9) **COMPÓSITOS OPTICAMENTE TRANSPARENTES BASEADOS EM CELULOSE BACTERIANA E BOEHMITA, SILOXANO E/OU SISTEMA BOEHMITA-SILOXANO**, de acordo com as reivindicações de 1 a 8, CARACTERIZADO POR a membrana de celulose bacteriana ser recoberta em pelo menos uma de suas superfícies pelo híbrido Boeh-GTPS.
- 10) **COMPÓSITOS OPTICAMENTE TRANSPARENTES BASEADOS EM CELULOSE BACTERIANA E BOEHMITA, SILOXANO E/OU SISTEMA BOEHMITA-SILOXANO**, de acordo com as reivindicações de 1 a 8, CARACTERIZADO PELO híbrido Boeh-GTPS ser incorporado aos poros da

membrana de celulose bacteriana.

11) Processo de obtenção de **COMPÓSITOS OPTICAMENTE TRANSPARENTES BASEADOS EM CELULOSE BACTERIANA E BOEHMITA, SILOXANO E/OU SISTEMA BOEHMITA-SILOXANO,**

5 CARACTERIZADO POR conter ao menos um dos seguintes passos:

- i. Produção de membrana de celulose bacteriana (CB);
- ii. Secagem de membrana de celulose bacteriana (CB);
- iii. Preparo de solução de Boehmita (Boeh);
- iv. Preparo de solução de 3-glicidiloxi-propil trimetoxi-silano (GTPS);
- 10 v. Preparo do híbrido Boeh-GTPS;
- vi. Cura do híbrido Boeh-GTPS;
- vii. Imersão de CB em solução de Boeh-GTPS; e
- viii. Secagem do compósito CB/Boeh-GTPS.

12) Processo de obtenção de **COMPÓSITOS OPTICAMENTE**
15 **TRANSPARENTES BASEADOS EM CELULOSE BACTERIANA E BOEHMITA, SILOXANO E/OU SISTEMA BOEHMITA-SILOXANO,** de acordo com a reivindicação 11, CARACTERIZADO POR a secagem de membrana de celulose bacteriana ocorrer em estufa com fluxo de ar, à temperatura de 40° C, em período de 1 a 24h.

20 13) Processo de obtenção de **COMPÓSITOS OPTICAMENTE TRANSPARENTES BASEADOS EM CELULOSE BACTERIANA E BOEHMITA, SILOXANO E/OU SISTEMA BOEHMITA-SILOXANO,** de acordo com a reivindicação 11, CARACTERIZADO POR a cura do híbrido Boeh-GTPS

ocorrer em estufa à temperatura de 50°C.

14) Processo de obtenção de **COMPÓSITOS OPTICAMENTE TRANSPARENTES BASEADOS EM CELULOSE BACTERIANA E BOEHMITA, SILOXANO E/OU SISTEMA BOEHMITA-SILOXANO**, de acordo com a reivindicação 13, CARACTERIZADO POR ocorrer uma redução de 40% no volume do híbrido Boeh-GTPS.

15) Processo de obtenção de **COMPÓSITOS OPTICAMENTE TRANSPARENTES BASEADOS EM CELULOSE BACTERIANA E BOEHMITA, SILOXANO E/OU SISTEMA BOEHMITA-SILOXANO**, de acordo com a reivindicação 11, CARACTERIZADO POR a imersão de CB em solução do híbrido Boeh-GTPS ocorrer pelo período de 24h.

16) Processo de obtenção de **COMPÓSITOS OPTICAMENTE TRANSPARENTES BASEADOS EM CELULOSE BACTERIANA E BOEHMITA, SILOXANO E/OU SISTEMA BOEHMITA-SILOXANO**, de acordo com a reivindicação 11, CARACTERIZADO POR a secagem do compósito CB/Boeh-GTPS ocorrer em estufa à temperatura de 40° C por 12h.

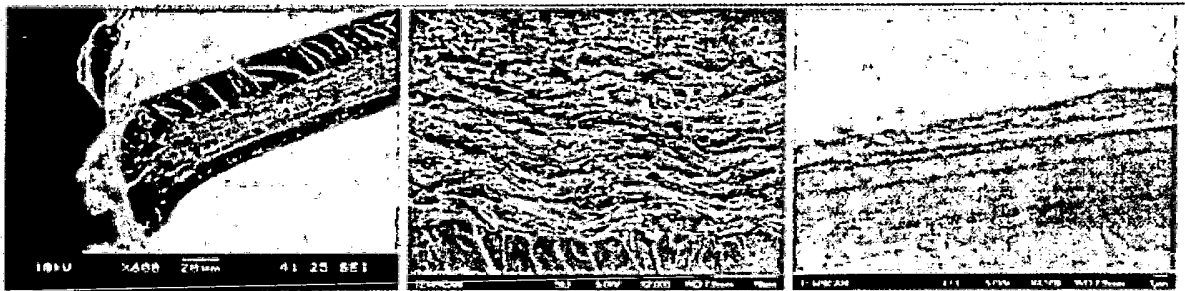


FIGURA 1

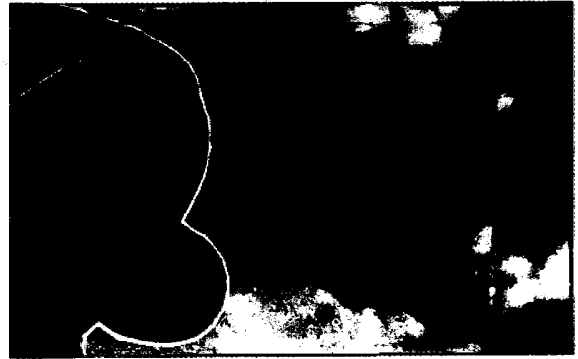


FIGURA 2

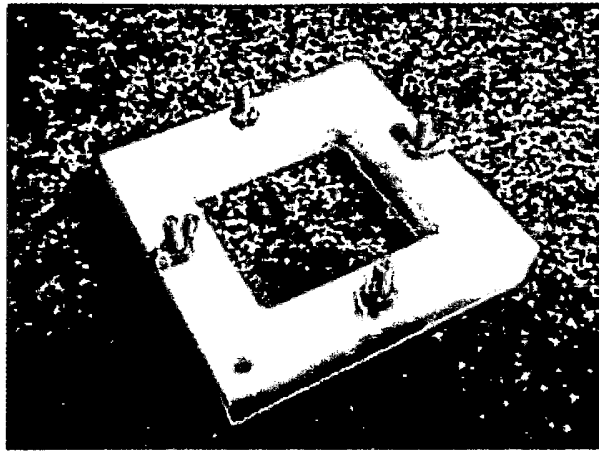


FIGURA 3

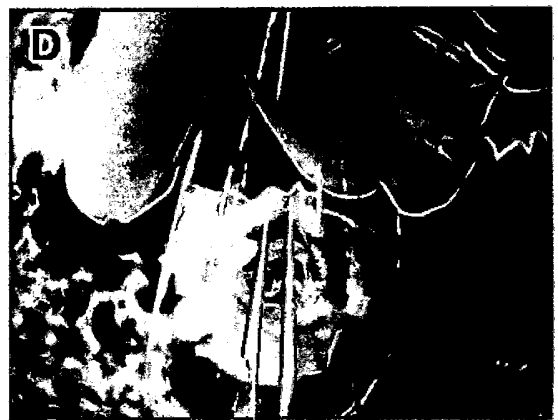
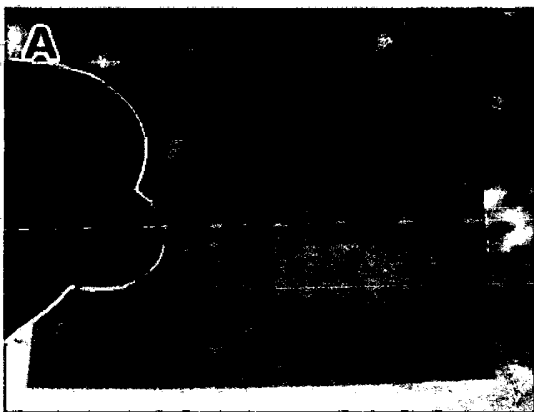


FIGURA 4

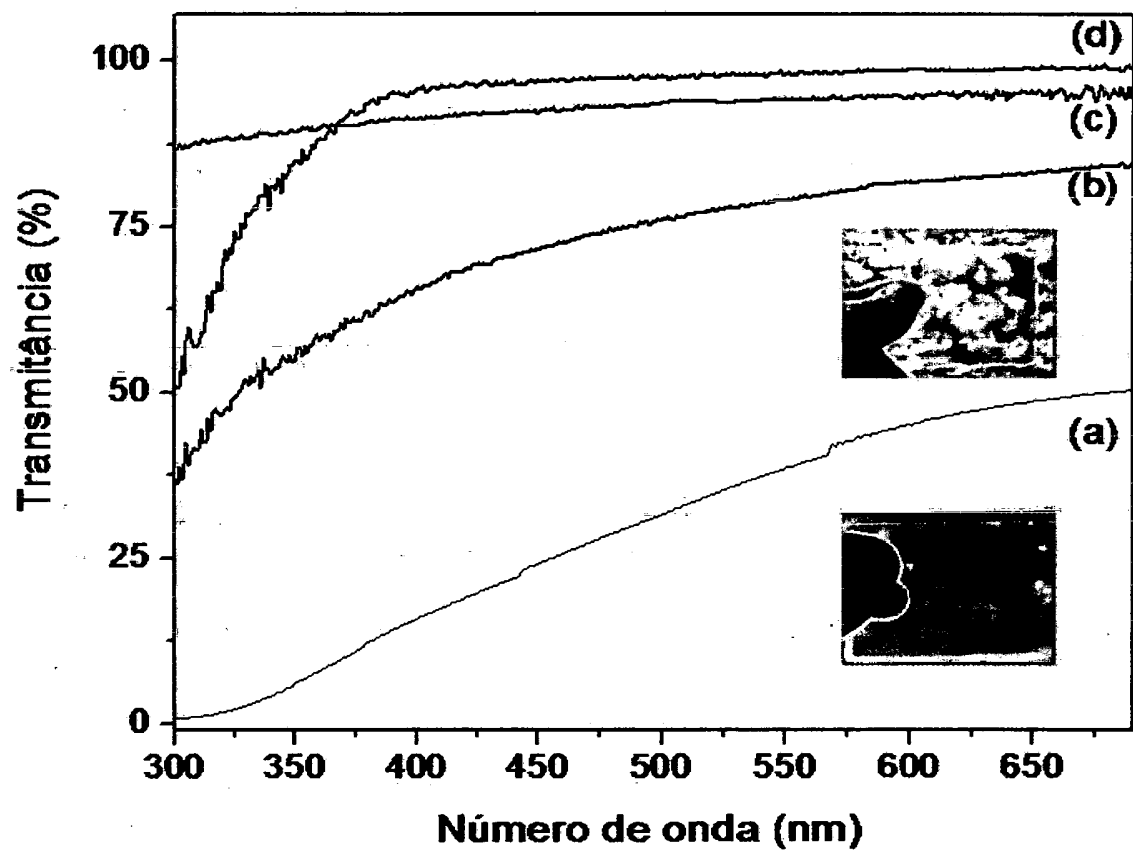


FIGURA 5

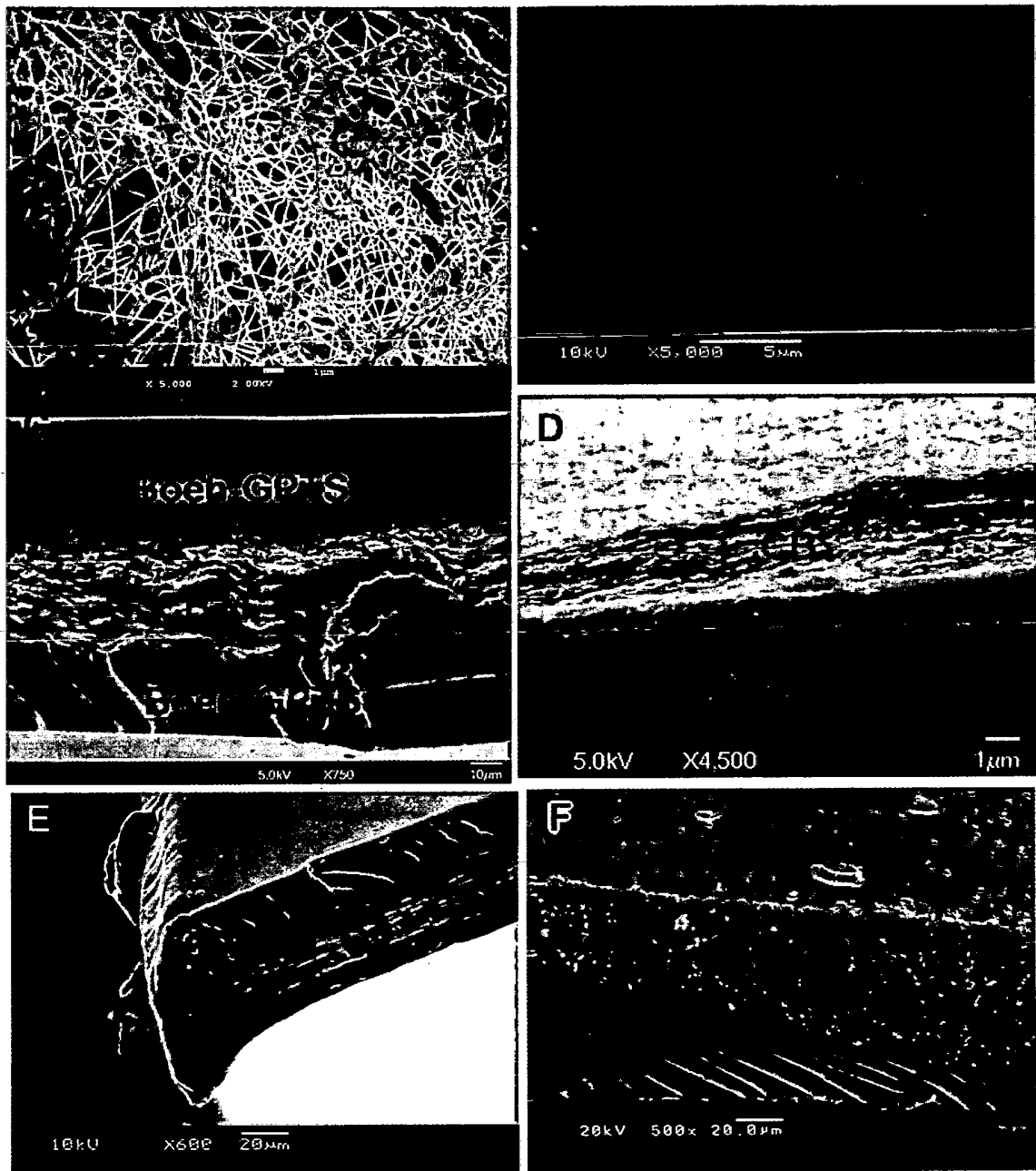


FIGURA 6

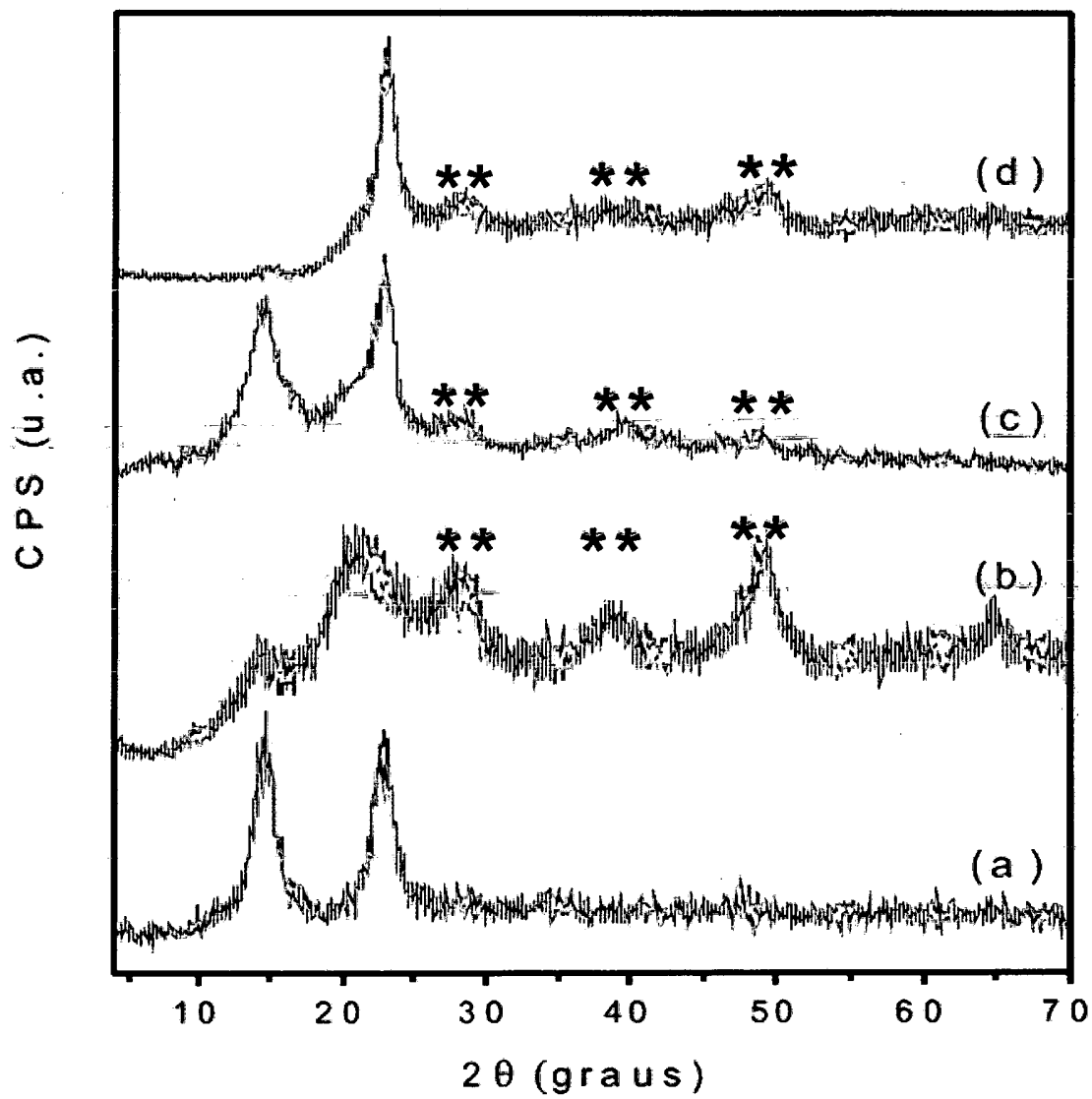
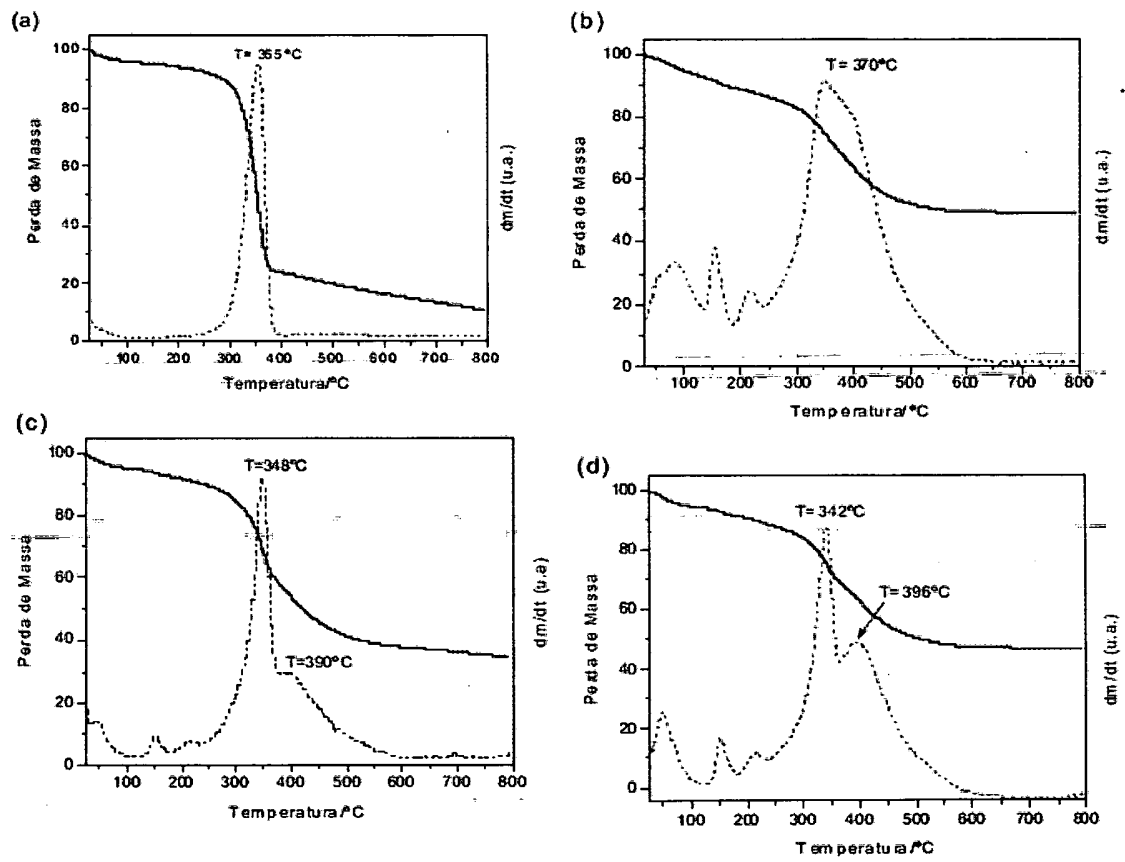
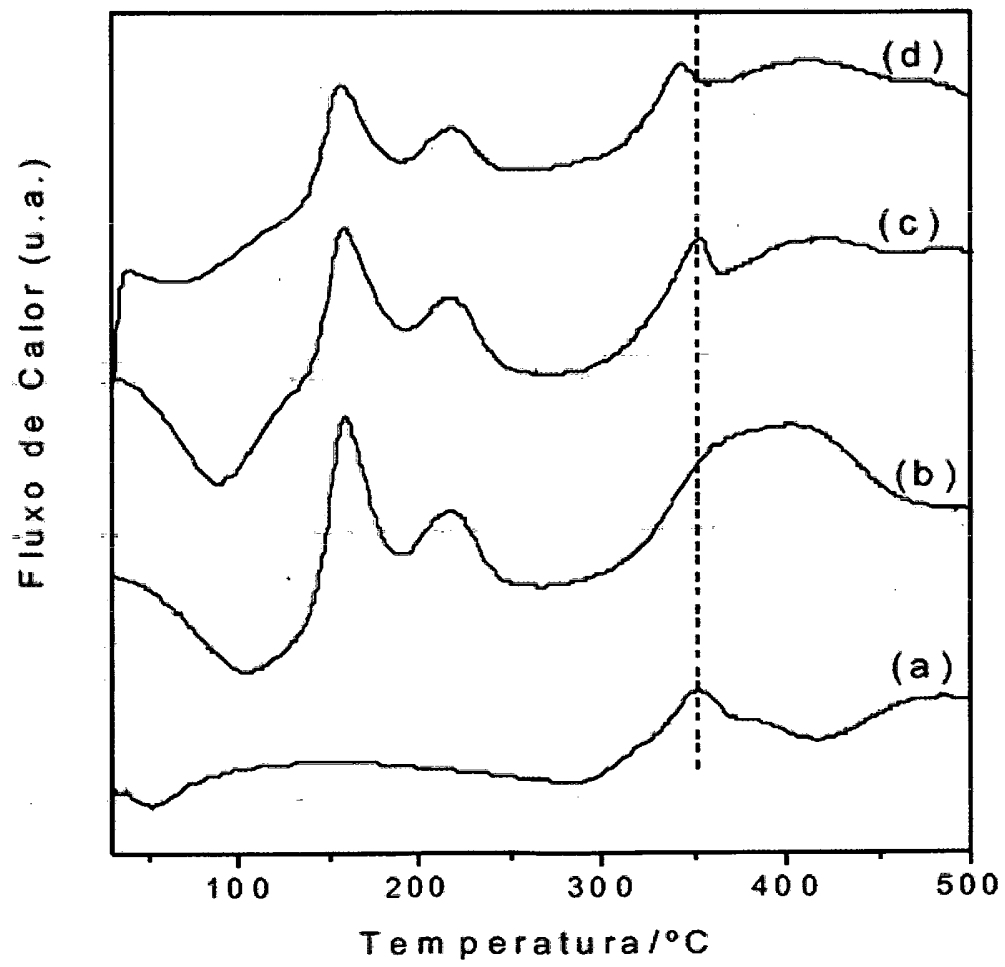
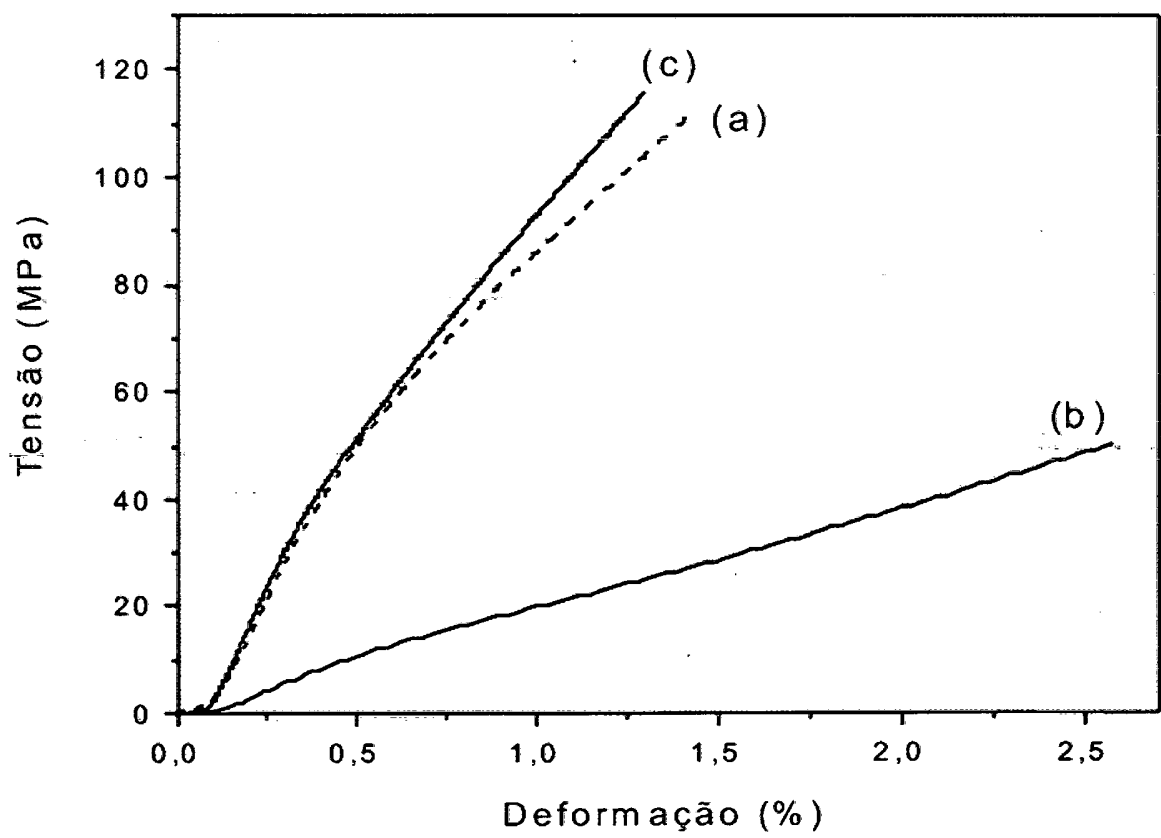


FIGURA 7

**FIGURA 8**

**FIGURA 9**

**FIGURA 10**

RESUMO

COMPÓSITOS OPTICAMENTE TRANSPARENTES BASEADOS EM CELULOSE BACTERIANA E BOEHMITA, SILOXANO E/OU SISTEMA BOEHMITA-SILOXANO. A presente invenção compreende compósitos com

5 características multifuncionais, podendo substituir, com vantagens expressivas, principalmente a flexibilidade, o vidro em vários aplicativos, como, por exemplo, telas displays e outros. Dentre outros aspectos, o produto objeto da invenção se destaca por tornar celulose bacteriana transparente, além de ser flexível, biocompatível e substituir o vidro em 100% dos aplicativos. Dentre outros

10 aspectos, o desenvolvimento dos compósitos da invenção possibilita um aumento eficaz na transmissão óptica, tornando a transparência óptica superior a 90%, transparência essa necessária, analogamente, para o desenvolvimento de dispositivos médicos, por exemplo.