

*DIA MUNDIAL DOS MATERIAIS 2009*  
*PRÉMIO SPM*

# PRODUÇÃO DE BIOBATERIAS A PARTIR DE MEMBRANAS OBTIDAS PELA TÉCNICA DE ELECTROFIAÇÃO

A.C. BAPTISTA\*, J.P. BORGES, I. FERREIRA

CENIMAT/I3N, Departamento de Ciência dos Materiais, Faculdade de Ciências e Tecnologia, FCT,  
Universidade Nova de Lisboa, 2829-516 Caparica, Portugal.

\*ana.baptista@fct.unl.pt

**RESUMO:** O presente trabalho visa a produção de biobaterias a partir de membranas obtidas pela técnica de electrofiação. Com este trabalho pretendeu-se desenvolver um dispositivo electroquímico (biobateria) capaz de gerar energia eléctrica a partir de biofluidos, como a transpiração e o sangue, e com capacidade de satisfazer as necessidades de dispositivos electrónicos de baixo consumo. Para o desenvolvimento das biobaterias, começou-se por produzir as membranas de acetato de celulose por electrofiação. Estas membranas são utilizadas como suporte físico (substrato) e separador, sendo os eléctrodos depositados sob a forma de filme fino, em ambas as faces da membrana, formando o dispositivo electroquímico. O comportamento electroquímico da membrana foi analisado por voltametria cíclica, pretendendo-se averiguar a existência de possíveis reacções electroquímicas. De um modo geral, verificou-se que a produção de energia depende não só dos materiais que formam o ânodo e o cátodo, como também da espessura da membrana. Com o intuito de demonstrar as potencialidades, para a aplicação em causa, estes dispositivos foram testados sobre a pele suada, apresentando valores de tensão e corrente bastante promissores.

**Palavras chave:** biobaterias, membranas celulósicas, electrofiação, filmes finos

**ABSTRACT:** This research work envisages the production of bio-batteries based on electrospun membranes. The present work aims at the development of an electrochemical device (bio-battery) able to generate electrical power from body fluids, like sweat or blood, to supply small power consumption electronic devices. To the development of these bio-batteries, cellulose acetate membranes were made with a matrix of nanofibers produced by electrospinning. The cellulose acetate membrane works both as support and as a separator. Thin films were deposited on both surfaces of the membrane to form the electrodes of the electrochemical device. The electrochemical behavior of membranes was analysed by cyclic voltammetry in order to evaluate the electrochemical reactions. The power generated by these devices depends not only on the materials used as electrodes, but also on the membrane thickness. In order to demonstrate the great potential of these electrochemical devices, bio-batteries prototypes were tested in a sweated skin, demonstrating promising voltage and current values.

**Keywords:** bio-batteries, cellulose-based membranes, electrospinning, thin films.

## 1. INTRODUÇÃO

Na tentativa de criar sistemas tecnológicos autónomos, auto-suficientes e menos dispendiosos, o actual interesse por MEMS (micro-electro-mechanical systems) e bioMEMS tem vindo a crescer sucessivamente. Com a integração dos MEMS em circuitos electrónicos, a necessidade de desenvolver sistemas de alimentação eléctrica em microsistemas tornou-se um grande desafio a ser ultrapassado [1].

A evolução na miniaturização dos dispositivos tem possibilitado um decréscimo dos requisitos eléctricos dos mesmos. Tal facto permite que sejam alimentados com fontes de ali-

mentação de menor potência, abrindo um campo de aplicabilidade para as baterias de filme fino. Estas têm como principal vantagem a de poderem ser produzidas por processos similares aos dispositivos electrónicos, possibilitando a sua integração no próprio dispositivo [2,3]. Por outro lado, também a necessidade de criar dispositivos electroquímicos capazes de gerar energia eléctrica a partir de substâncias presentes no meio ambiente, tem vindo a despertar o interesse da comunidade científica. Com o objectivo de transformar a energia presente nas actividades diárias em energia eléctrica, muitas soluções têm vindo a ser encontradas, de modo a satisfazer as necessidades relativas à miniaturização e flexibilidade de dispositivos portáteis [4].

## 1.1 Contextualização

### 1.1.1 Miniaturização e Flexibilidade dos dispositivos

A preocupação ambiental no desenvolvimento de sistemas de conversão de energia é sentida cada vez mais na actual sociedade. Torna-se, portanto, essencial a criação de dispositivos de baixo custo e mais ecológicos para fazer face a estas necessidades [2]. Um filme fino é definido pela sua reduzida dimensão, cuja espessura não ultrapassa a dezena dos micrómetros. A aplicação de materiais na forma de filme fino permite uma miniaturização do dispositivo final, reduzindo a quantidade de material utilizado, a energia consumida durante o processo de fabrico e, conseqüentemente, a redução dos custos de produção [5].

O desempenho dos dispositivos é dependente das propriedades dos materiais que são utilizados. Os nanomateriais, na forma de filme fino, possuem propriedades eléctricas e ópticas interessantes sendo largamente aplicados na área da microelectrónica [2]. A produção de dispositivos electroquímicos mais pequenos mas, simultaneamente, com boa capacidade de produção de energia eléctrica é uma das metas de investigação nesta área. Em consequência, a aplicação de materiais na forma de filmes finos, nos eléctrodos de dispositivos geradores de energia, foi adquirindo uma relevância cada vez maior. A concepção de dispositivos electroquímicos de filme fino tem outras vantagens, para além da produção de dispositivos auto-alimentados, estes podem ainda ser flexíveis, quando produzidos sobre um substrato que o permita. Tal facto, abre um novo campo de aplicabilidade aos dispositivos electrónicos flexíveis e descartáveis [6].

### 1.1.2 A evolução das Biobaterias

O interesse por dispositivos geradores de energia que utilizem compostos presentes no corpo humano não é recente. Muitos são os estudos efectuados, com o intuito de desenvolver células de combustível que possam utilizar a glucose ou outros compostos provenientes do metabolismo humano, para gerar energia eléctrica suficiente para alimentar determinados implantes médicos [7, 8]. De um modo geral, as células de combustível são semelhantes a baterias, na medida em que estas produzem corrente directamente a partir de processos electroquímicos sem a combustão directa de um combustível. No entanto, ao contrário das baterias que requerem o armazenamento de uma quantidade de energia, as células de combustível conseguem operar de indefinidamente desde que a sua fonte de combustível esteja disponível [9].

As células de combustível que utilizam enzimas como eléctrodos (denominadas por *biofuel cells*) são normalmente utilizadas em condições de temperatura e pH restritos, para não provocar a sua desnaturação. O maior desafio destes dispositivos é a sua aplicação na alimentação prolongada ou até mesmo permanente de aparelhos como pacemakers e biosensores de diagnóstico médico, utilizando o sangue como fonte de glucose [10].

No entanto, a estabilidade limitada e a compatibilidade desconhecida da maioria dos biocatalisadores, leva à utilização de metais nobres como eléctrodos (catalisadores abióticos ou

não biológicos). A opção de utilizar eléctrodos abióticos surge como uma alternativa mais favorável e aconselhável na aplicação em implantes médicos, como por exemplo a platina e o carbono activado. Estes catalisadores exibem, geralmente, menores velocidades reaccionais que os enzimáticos mas a sua maior estabilidade torna-os preferíveis quando se pretendem aplicações prolongadas [7].

Um sistema de alimentação para um biossensor de diagnóstico, descartável, na área da saúde, foi desenvolvido por Ki Bang Lee [1]. Utilizando uma tecnologia pouco dispendiosa, foi possível produzir uma bateria em papel, activada pela presença de urina. A urina é composta maioritariamente por água, resíduos metabólicos (como a ureia e o ácido úrico), sais (como o cloreto de sódio) e outros compostos orgânicos. A maioria destes compostos pode ser utilizada para diagnóstico de determinadas doenças. A bateria de papel desenvolvida é composta por uma camada de cobre, papel de filtro dopado com cloreto de cobre e uma camada de magnésio. Posteriormente, foi adicionada a ambas as faces uma camada de plástico e a montagem foi laminada a 120°C. O Mg e o CuCl funcionam como ânodo e cátodo, respectivamente, e a camada de Cu actua simplesmente como colector de corrente. Ao adicionar um pouco de urina, os seus compostos dissolvem-se e reagem produzindo energia eléctrica. Para este estudo experimental, a bateria apresenta uma tensão de 1,47 V e uma potência máxima de 105 mW, utilizando uma resistência de 1k $\Omega$  [1].

Em 2007, Pushparaj [6] e a sua equipa de investigadores desenvolveram dispositivos flexíveis em papel, para armazenamento de energia. Este estudo baseou-se no desenvolvimento de um nanocompósito, com cerca de 10  $\mu$ m de espessura, que integra eléctrodo e separador numa única estrutura. A combinação de celulose como separador, e nanotubos de carbono (CNTs) como cátodo, proporciona a flexibilidade e porosidade necessárias aos dispositivos. Ao longo deste estudo, é sugerido o desenvolvimento de uma biobateria, que tira partido dos electrólitos naturais encontrados nos biofluidos, como a transpiração, sangue ou urina, para activar o dispositivo. Como colectores de corrente, Au e Ti são depositados na forma de filme fino. A utilização do suor como electrólito, por exemplo, permite obter uma tensão de operação de 2.4V e uma capacidade de 12F/g.

Uma outra alternativa, apresentada por este grupo de investigadores, é a utilização de um líquido iónico (RTIL – Room Temperature Ionic Liquid) como electrólito, devido à sua natureza iónica. A celulose é dissolvida no RTIL e posteriormente, é vertida sobre os CNTs. Após solidificação, o nanocompósito formado é imerso em etanol, de forma a extrair o excesso de RTIL. Este artigo sugere a aplicação destes dispositivos quer em condensadores (combinação de dois nanocompósitos), quer em baterias (com a incorporação de um filme de lítio). Para um condensador, foi obtida uma potência de 1.5 kW.kg<sup>-1</sup> e uma tensão de operação de 2.3 V [6].

Recentemente, em 2009, um grupo de cientistas da Universidade de Uppsala, apresentou uma bateria flexível de base celulósica, que pretende alimentar dispositivos médicos de baixo consumo, na presença de uma solução salina.

Neste estudo, foi desenvolvido um compósito, que consiste numa matriz de fibras celulósicas revestida por uma camada de polipirrol (um polímero condutor), que funciona como eléctrodo. Uma folha de papel é utilizada como separador e impregnada com uma solução de NaCl, de 2M. Este separador encontra-se entre os dois nanocompósitos desenvolvidos como eléctrodos. Como contactos utilizaram-se duas folhas de platina. Este grupo de investigadores continua o estudo no sentido de otimizar este dispositivo [11].

### 1.1.3 O desenvolvimento de novos separadores

Nos últimos anos, muitos são os avanços verificados no âmbito da tecnologia de novas baterias. No sentido de melhorar estes sistemas electroquímicos, desenvolveram-se estudos de modo a criar tipos de separadores mais funcionais. Um separador consiste numa membrana, localizada entre o ânodo e o cátodo, que previne o contacto eléctrico entre eles (curto-circuito)[12]. Para possuir uma condutividade mais elevada, o separador deverá ser bastante permeável aos iões. Desta forma, uma membrana porosa, homogénea e com elevada estabilidade electroquímica, será um forte candidato a separador numa bateria ou célula de combustível [13,14].

Assim sendo, é de todo o interesse encontrar soluções mais eficientes para o uso de separadores. Uma alternativa, mais económica, é a produção de separadores pela técnica de electrofiação. Actualmente, a técnica de electrofiação é um dos métodos de produção de nanofibras mais comum e utilizado. Esta técnica permite produzir fibras com diâmetro controlado, desde nanómetros a micrómetros. Para além disso, esta técnica é simples, não necessita de equipamento sofisticado, e é bastante fácil de utilizar [15, 16]. As fibras produzidas por esta técnica são tipicamente denominadas por nonwovens. Ao contrário dos separadores comuns, os nonwovens apresentam uma grande porosidade e, conseqüentemente, uma elevada permeabilidade, permitindo aumentar a capacidade de uma bateria [17,18].

O estudo de matrizes de nanofibras poliméricas de troca iónica tornou-se numa opção bastante vantajosa para aplicação em separadores para baterias. As membranas de troca iónica são normalmente derivadas de materiais poliméricos e possuem uma elevada porosidade. O transporte dos iões, através das membranas, é caracterizado pela existência de interacções fortes entre as espécies permeáveis e a estrutura molecular do polímero. Esta interacção deve-se, sobretudo, à existência de grupos propícios à troca iónica na estrutura polimérica, o que permite a permeabilidade ou migração dos iões de acordo com a sua carga específica [12].

### 1.2 Inovação e aplicabilidade do estudo efectuada

A celulose é o polímero natural mais abundante na natureza, apresentando-se insolúvel à maioria dos solventes orgânicos. A existência de grupos hidróxilo, na sua estrutura, permite a obtenção de diferentes derivados celulósicos, devido à sua elevada reactividade química [19]. É de longa data o interesse da indústria farmacêutica na celulose e em alguns dos seus ésteres, como o acetato de celulose, para aplicação em sistemas de libertação controlada de fármacos [20].

Assim sendo, a biocompatibilidade do acetato de celulose e a sua fraca solubilidade na maioria dos solventes aquosos, tornaram-no na escolha indicada para constituir a matriz de nanofibras poliméricas pretendida para o presente trabalho.

A matriz de nanofibras, produzida pela técnica de electrofiação a partir de uma solução de acetato de celulose, para além de suporte físico (substrato), é utilizada como separador e meio para conduzir os iões, sendo, os eléctrodos, na forma de filme fino, depositados em ambas as faces da membrana.

A elevada flexibilidade adquirida pelo dispositivo, a pequena espessura obtida (<150µm) e a biocompatibilidade proporcionada pelos materiais escolhidos, permitiu o desenvolvimento de um dispositivo inovador e bastante versátil. A possibilidade de utilizar biofluidos como a transpiração e o sangue, na produção de energia eléctrica, através de biobaterias, constituiu o grande enfoque deste trabalho.

## 2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 2.1 Produção de uma membrana de acetato de celulose por electrofiação

Uma solução de 15-21% (p/p) de acetato de celulose ( $M_w \sim 61,000 - 40\%$  em grupos acetil - distribuído por Fluka) em acetona/etanol (0-30% em etanol) foi introduzida numa seringa de 5 ml e colocada na montagem de electrofiação – figura 1. Foi seleccionado um caudal que variou entre os 0,1 e os 1,5 ml.h<sup>-1</sup>. O caudal aplicado é proporcional à velocidade a que o êmbolo da seringa é empurrado, forçando a saída da solução polimérica e a formação de uma gota na ponta da agulha. Posteriormente, foi aplicada uma tensão, entre os 5 e os 30 kV na ponta da agulha de modo a carregar as partículas poliméricas. Deste modo, é gerado um campo eléctrico entre a ponta da agulha e o colector rotatório (ligado à terra), que se encontra entre 10 e 25 cm de distância. A partir de uma determinada tensão aplicada, as forças electrostáticas repulsivas que actuam sobre a superfície da gota superam a tensão superficial da solução formando-se um jacto. O jacto, carregado electricamente, é acelerado para a superfície com menor potencial isto é, em direcção ao colector. O solvente é evaporado ao longo do trajecto, ficando uma matriz de nanofibras poliméricas depositada no colector.

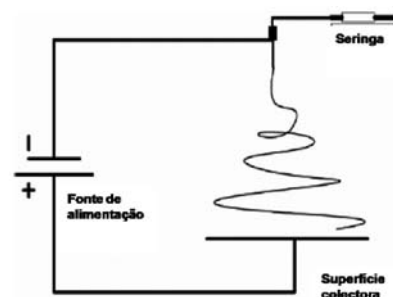


Fig.1. Esquema de uma montagem de electrofiação (adaptado de [21]).

A duração do processo depende da espessura da membrana pretendida. Esta membrana constituirá o separador e o meio condutor de iões nos dispositivos desenvolvidos ao longo deste estudo. De modo a averiguar os diâmetros e a unifor-

midade das fibras produzidas, as amostras foram analisadas por SEM (*Scanning Electronic Microscopy*) – modelo Zeiss DSM-96.

## 2.2 Deposição de filmes finos para formação dos eléctrodos

Sobre ambas as faces da membrana foram depositados filmes finos de modo a formar os eléctrodos (ânodo e cátodo) do dispositivo.

A evaporação térmica resistiva foi utilizada para depositar metais e óxidos metálicos. Numa câmara de vácuo, o material a evaporar foi colocado num cadinho em posição frontal ao porta-amostras (figura 2). O sistema é mantido em vácuo secundário (inferior a  $1 \times 10^{-5}$  mbar) durante o processo de deposição. Faz-se passar uma corrente eléctrica pelo cadinho que induz a fusão do material, por efeito de Joule. Quando o material atinge o ponto de ebulição é evaporado e, dependendo do livre percurso médio, atinge a superfície do substrato, onde condensa formando um filme fino no estado sólido. A espessura do filme obtido varia entre 500 Å e 500 nm.

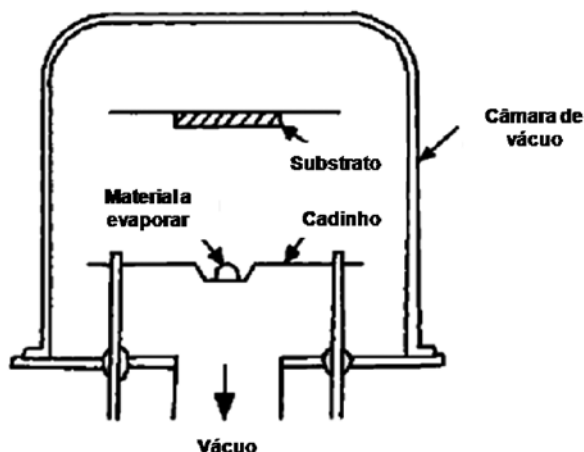


Fig. 2. Esquema do interior da câmara de vácuo de um sistema de Evaporação Térmica Resistiva (adaptado de [22]).

A pulverização catódica (*sputtering*) foi utilizada para depositar TCOs (Transparent Conductive Oxides). Estes óxidos, para além de serem condutores, são transparentes, o que permitirá uma aplicação mais abrangente na área da microelectrónica, não visando exclusivamente as aplicações biotecnológicas. Na produção dos filmes de GZO (óxido de zinco dopado com gálio) foi utilizado um alvo de  $ZnO/Ga_2O_3$  num sistema de *sputtering* de radiofrequência assistida por magnetão. O alvo a depositar e o substrato contendo as amostras em estudo são colocados, dentro da câmara de vácuo, em posição frontal e a uma distância entre 5 a 15 cm (figura 3). Dentro da câmara, que se encontra em vácuo (da ordem de  $7 \times 10^{-6}$  mbar), introduz-se um gás de processo (inerte), neste caso o argón. Aplica-se um sinal eléctrico (pulsado) capaz de ionizar o gás introduzido na câmara. O princípio físico deste processo baseia-se no bombardeamento de partículas ionizadas (de alta energia) sobre o alvo, removendo o material à sua superfície que, por acção de um campo eléctrico, se vai depositar no substrato.

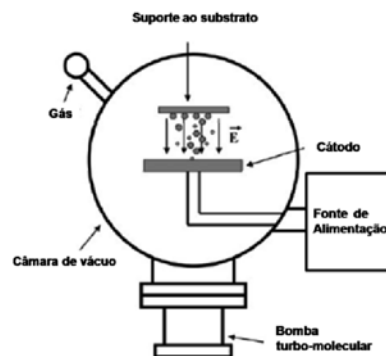


Fig. 3. Esquema do interior da câmara de vácuo de um sistema de *sputtering* (adaptado de [23]).

Para cada deposição efectuada, e a acompanhar o substrato polimérico, um substrato de vidro foi adicionado ao porta-substratos. Este último, por apresentar uma superfície regular, torna-se preferível para determinar a espessura do filme depositado. As espessuras dos filmes foram determinadas recorrendo ao uso de um perfilómetro (*Veeco Dektak3*).

## 2.6 Ensaio electroquímicos

A amostra a analisar (membrana ou o dispositivo), com cerca de 1 cm<sup>2</sup> de área, foi colocada entre os dois contactos de ouro e o conjunto introduzido numa célula electroquímica do estado sólido. A adição de solução é efectuada em pequenas quantidades, cerca de 0,1 ml, sobre a amostra, antes da colocação dos contactos de ouro. Para proceder aos ensaios, foi adoptada uma configuração de dois eléctrodos. Isto é, o eléctrodo de referência e o contra-eléctrodo são conectados de modo a formar um único eléctrodo, sendo o potencial medido e controlado entre o eléctrodo de trabalho e o de referência (que também é o contra-eléctrodo). O comportamento electroquímico da membrana, ou dispositivo, foi caracterizado através da técnica de voltametria cíclica. Estes ensaios foram realizados num potenciostato (*600TM - Gamry Instruments*).

Em diferentes etapas deste trabalho, as membranas foram analisadas por FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy), com o intuito de identificar as ligações químicas nelas presentes e possíveis alterações após contacto com a solução electrolítica utilizada. Estas medições foram realizadas num espectrofotómetro *FT-IR 6700-Thermo Electron Corporation*.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1 Produção de uma membrana de nanofibras de acetato de celulose

Para a produção da membrana de nanofibras, foi utilizada uma solução de 15-21% de acetato de celulose em etanol/acetona.

Os parâmetros relativos ao processo de electrofiação, como a variação do caudal de saída da solução, a distância entre a agulha e o colector e a tensão aplicada podem afectar quer a uniformidade das fibras, quer os seus diâmetros. Deste modo, realizou-se um estudo prévio destes parâmetros de forma a conduzir à produção de fibras de diâmetro uniforme e livres

de defeitos. As membranas de acetato de celulose foram produzidas a uma temperatura próxima dos 25°C e a uma percentagem de humidade entre 40% e 46%. O tempo de electrofiação reflecte-se na espessura das membranas produzidas. Assim, foram considerados 3 tempos diferentes de deposição – 30, 60 e 120 minutos (tabela 1). A medição da espessura das membranas foi efectuada com o auxílio de um medidor digital de espessuras, considerando a média de 10 valores recolhidos em diferentes zonas da membrana. A partir destas 3 diferentes espessuras, e da possível combinação entre elas, foi efectuada o estudo da sua influência no comportamento electroquímico da membrana (secção 3.3.2).

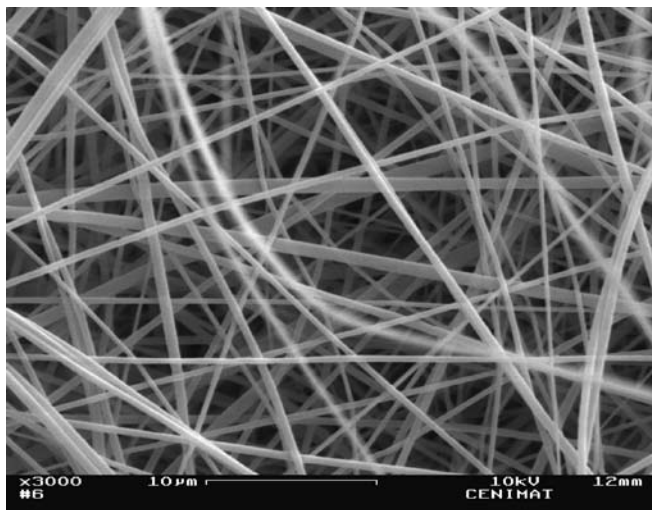
**Tabela 1.** Espessura média das membranas produzidas por electrofiação em função do tempo de deposição.

Tempo de deposição (min)	Espessura ( $\mu\text{m}$ )
30	9,8 $\pm$ 6,4
60	13,8 $\pm$ 1,9
120	26,7 $\pm$ 10,9

### 3.2 Caracterização das fibras produzidas por electrofiação

#### 3.2.1 Caracterização morfológica das fibras

A avaliação da morfologia das membranas, nomeadamente quanto à existência de imperfeições, uniformidade e diâmetro das fibras, foi efectuada por microscopia electrónica de varrimento de alta resolução.

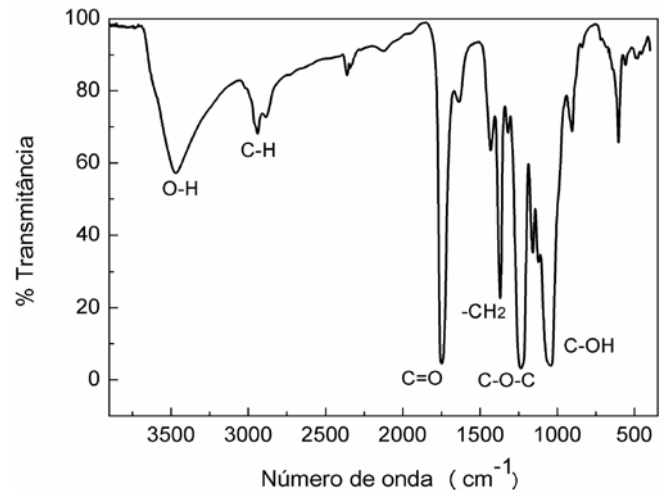


**Fig. 4.** Imagem de SEM de uma amostra de nanofibras de acetato de celulose produzida por electrofiação.

A figura 4 apresenta a imagem de SEM da membrana seleccionada para utilizar nos dispositivos electroquímicos a estudar. A imagem mostra que as nanofibras de acetato de celulose produzidas por electrofiação apresentam uma forma regular e homogénea, assim como uma superfície lisa. As fibras produzidas, com diâmetros médios que rondam os 600 nm, apresentam uma baixa dispersão de diâmetros. De realçar ainda que a porosidade é elevada, pelo que a razão área superficial/volume é também elevada o que se torna vantajoso para a ocorrência de reacções electroquímicas.

#### 3.2.2 Análise de FTIR da membrana de nanofibras

O espectro de infravermelho das membranas de acetato de celulose produzidas é apresentado na figura 5. Atendendo a que na estrutura química do acetato de celulose existem ligações glicosídicas, grupos acetil e grupos hidróxilo é espectável que o espectro de infravermelho confirme a presença destas ligações e revele as respectivas frequências de vibração.



**Fig. 5.** Espectro de infravermelho obtido para as membranas de acetato de celulose

Neste espectro é possível identificar a banda característica atribuída às vibrações de distensão das ligações O-H. A banda referente às vibrações de distensão das ligações O-H aparece, normalmente, entre os 3600 e os 3700  $\text{cm}^{-1}$  [24]. No entanto, a banda identificada neste espectro encontra-se por volta dos 3470  $\text{cm}^{-1}$ , o que indica que estes grupos fazem parte duma ligação de hidrogénio, encontrando-se desviada para comprimentos de onda menores.

A 2940  $\text{cm}^{-1}$ , identificam-se as bandas características das vibrações de distensão das ligações C-H alifáticas. O grupo carbonilo surge a 1747  $\text{cm}^{-1}$ , caracterizado pela banda referente às vibrações de distensão da ligação C=O. A 1370  $\text{cm}^{-1}$  revela-se a banda relativa às deformações  $-\text{CH}_2$ , e a 1235  $\text{cm}^{-1}$  a banda característica da distensão assimétrica da ligação C-O-C, típica dos ésteres. Por fim, a 1039  $\text{cm}^{-1}$  é identificada a vibração de distensão da ligação C-OH, característica dos álcoois primários presentes na estrutura da celulose.

### 3.3 Análise electroquímica da membrana de nanofibras

Para estudar o seu comportamento electroquímico, a membrana de nanofibras foi sujeita a ensaios de voltametria cíclica (VC). A influência sobre a corrente de parâmetros como a espessura da membrana e a velocidade de varrimento do potencial foi também estudada.

#### 3.3.1 Estudo do comportamento electroquímico da membrana

De modo a avaliar o comportamento electroquímico da membrana, foram realizados ensaios de VC com esta seca (virgem) e com a adição de uma solução aquosa de NaCl a 0,9% (p/p). Para este estudo, a membrana com cerca de 25  $\mu\text{m}$  de espessura

ra foi colocada entre dois eléctrodos de ouro. Com esta montagem foram realizados ensaios de corrente versus tensão, num equipamento de voltametria cíclica. Este ensaio teve por finalidade observar o comportamento da membrana na ausência e na presença de uma solução salina similar à composição do soro fisiológico. A solução salina referida, de baixa concentração, permite simular alguns dos compostos quer do suor, quer do plasma sanguíneo e assim avaliar quando à viabilidade de aplicação destas membranas em dispositivos electroquímicos de produção de energia a partir de fluidos orgânicos. No momento da preparação da montagem da célula electroquímica, foi adicionada 0,1 ml da solução sobre a membrana.

Os voltamogramas obtidos estão representados na figura 6. Uma alteração do comportamento electrónico é verificada devido à incorporação de iões e de moléculas de solvente na estrutura da membrana. Para a membrana seca verifica-se uma densidade de corrente bastante baixa, na ordem  $20 \text{ nA.cm}^{-2}$ . Porém, com a adição de uma pequena porção de NaCl a densidade de corrente aumenta, surgindo inflexões na curva, em gamas simétricas de valores de tensão (aproximadamente  $\pm 0,1 \text{ V}$  e  $\pm 0,6 \text{ V}$ ) que sugerem a existência de reacções de oxidação-redução.

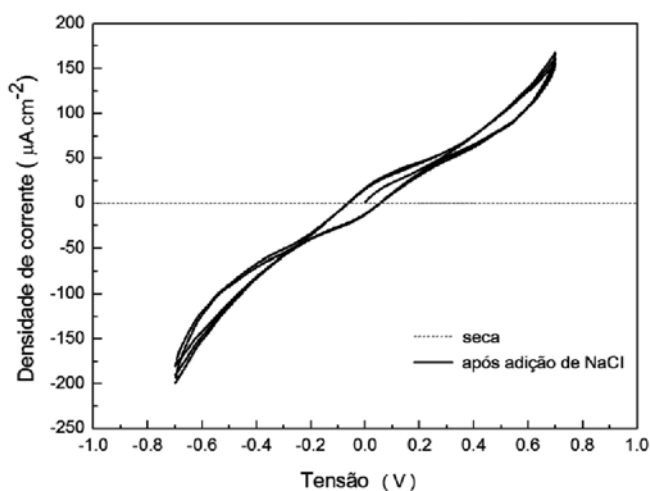


Fig. 6. Voltamograma da membrana de nanofibras de AC seca e após adição de NaCl. Representação dos 3 primeiros ciclos de cada ensaio a uma velocidade de varrimento de potencial de  $40 \text{ mV/s}$ .

Muitos fenómenos devem ser considerados com a introdução da solução iónica. Dependendo da natureza destes fenómenos, diferentes reacções podem ocorrer. Esta solução ao penetrar na membrana, para além da migração dos iões que favorece o transporte electrónico, proporciona a ocorrência de interacções específicas entre estes e as cadeias poliméricas. Realizando uma breve análise sobre a forma dos voltamogramas e a localização dos picos, é possível inferir sobre a natureza das reacções que se identificam. As reacções detectadas a valores de tensão mais elevados ( $-0,6 \text{ V}$  e  $+0,6 \text{ V}$ ) são típicas de um processo quasi-reversível, devido à separação significativa dos picos, e à ligeira diminuição destes após vários ciclos. Normalmente, este tipo de sistemas é controlado pela transferência de carga [25]. Estas reacções devem-se, provavelmente, a interacções entre a membrana e os eléctrodos (na presença da solução), ou mesmo entre os iões presentes

na solução e o próprio eléctrodo. Quanto às inflexões que surgem a  $-0,1 \text{ V}$  e  $0,1 \text{ V}$ , sugerem um processo reversível, envolvendo, provavelmente, reacções que ocorrem no seio da estrutura polimérica devido à presença dos iões. Estes picos merecem um estudo um pouco mais aprofundado. De modo a averiguar a ocorrência de possíveis fenómenos relacionados com a reacção da superfície dos eléctrodos de ouro e os iões adicionados, foi realizado um ensaio de voltametria cíclica, em que estes eléctrodos se encontravam mergulhados numa solução de NaCl a  $0,9\%$ .

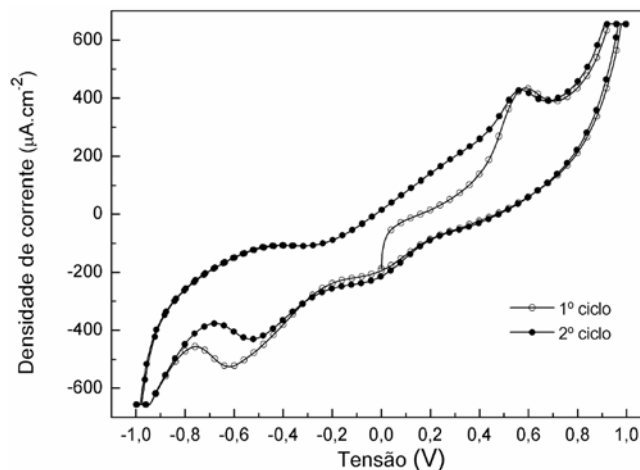


Fig. 7. Voltamograma obtido para os eléctrodos de ouro mergulhados numa solução de NaCl a  $0,9\%$ . O ensaio foi realizado a uma velocidade de varrimento de potencial de  $80 \text{ mV/s}$ .

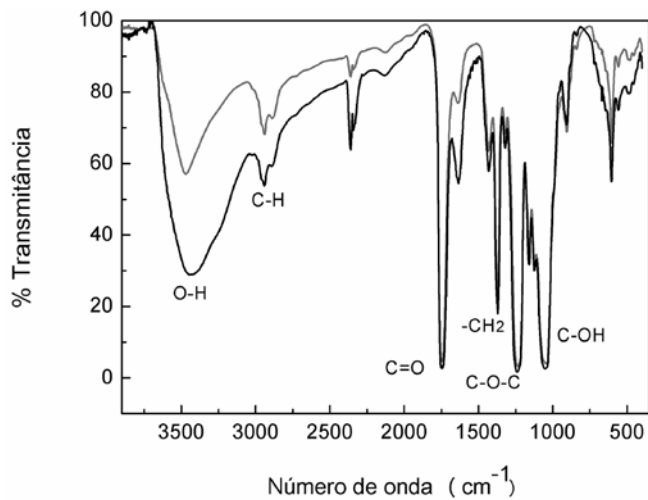
Este ensaio mostra o aparecimento de dois picos simétricos por volta dos  $-0,6 \text{ V}$  e  $+0,6 \text{ V}$  (figura 7). A acompanhar estas reacções, um filme escuro depositou-se à superfície dos eléctrodos. Este facto leva a considerar a formação dos sais aurícos, possivelmente o  $\text{AuCl}_3$ , um dos óxidos mais estáveis do ouro (estado de oxidação  $3+$ ), originados pelo ataque dos cloretos.

Embora a figura 6 sugira a ocorrência destas mesmas reacções na superfície dos eléctrodos, identificadas a valores de tensão de  $-0,6 \text{ V}$  e  $+0,6 \text{ V}$ , a sua contribuição não parece ser tão significativa como a apresentada na figura 7. Independentemente deste factor, é expectável existir um efeito da resistência de contacto entre a membrana e os eléctrodos.

A figura 6 evidencia uma total sobreposição dos voltamogramas, incluindo as inflexões nas curvas a  $\pm 0,1 \text{ V}$ , dos sucessivos ciclos. Este tipo de comportamento verifica-se, provavelmente, porque a transferência electrónica é acompanhada por uma compensação de transferência iónica, permitindo a preservação da estrutura do polímero [26]. Esta característica poderá ser vantajosa para a aplicação pretendida, uma vez que sugere estabilidade electroquímica, assim como a preservação da estrutura do separador.

Após submetida a 10 ciclos de voltametria, nas mesmas condições, a membrana foi analisada por FTIR. A figura 8 compara o espectro obtido com o da membrana virgem. Os espectros evidenciam uma total sobreposição dos picos de absorção entre a membrana virgem e a que foi impregnada com uma solução de NaCl e sujeita 10 ciclos de voltametria. Porém, a banda a  $3470 \text{ cm}^{-1}$  e a  $1635 \text{ cm}^{-1}$ , características das

ligações –OH, apresentam um acréscimo na intensidade o que pode estar relacionado com a absorção de água da solução introduzida. Os resultados demonstram que há preservação dos grupos funcionais presentes na membrana de acetato de celulose após a realização dos testes referidos anteriormente, indicando a ausência de reacções irreversíveis.



**Fig. 8.** Espectro de infravermelho obtido para a membrana de acetato de celulose no seu estado virgem (a cinzento) e após 10 ciclos de voltametria cíclica com adição de uma solução de 0,9% de NaCl (a preto).

Os estudos subsequentes consistem numa análise mais aprofundada sobre o comportamento electroquímico da membrana na presença desta solução. Porém, é de realçar que uma compreensão exaustiva dos fenómenos electroquímicos não é fundamental, nem essencial, para o objectivo principal deste trabalho. Considerando que as reacções redox são a fonte mais provável de electrões e que estes ocorrem no interior da membrana, em especial na superfície das fibras, é expectável que quanto maior for a quantidade de fibras maior será a corrente obtida. Assim, torna-se fundamental estudar a influência da espessura da membrana.

### 3.3.2 Estudo da influência da espessura da membrana

Com o intuito de avaliar a influência da espessura da membrana no comportamento electroquímico da mesma, foram realizados ensaios de voltametria cíclica, em que se conjugaram membranas de AC com diferentes espessuras, conforme o indicado na tabela 2.

**Tabela 2.** Diagrama dos ensaios efectuados para o estudo electroquímico da influência da espessura da membrana. Estes ensaios consistiram na conjugação de membranas com diferentes tempos de deposição durante o processo de electrofiação.

Ensaio	Conjugação de membranas com diferentes tempos de electrofiação (min)	Espessura resultante da conjugação das membranas (μm)
1	1 membrana de 120	26,7± 10,9
2	2 membranas de 30 + 2 membranas de 60	47,6±16,6
3	1 membrana de 30 + 1 membrana 60 + 2 membranas de 120	77,2±30,1
4	5 membranas de 120	133,5±54,5

Os voltamogramas resultantes apresentaram um andamento semelhante ao apresentado na figura 6, na presença de uma solução electrolítica. De um modo geral, foi possível verificar um aumento da densidade de corrente com o aumento da espessura da membrana. A tabela 3 apresenta os valores de densidade de corrente curto-circuito,  $J_{sc}$ , verificado para as diferentes membranas.

**Tabela 3.** Valores de densidade de corrente curto-circuito,  $J_{sc}$ , obtidos para as membranas de diferentes espessuras.

Espessura da membrana (μm)	$J_{sc}$ (μA.cm⁻¹)
26,7	19,1
47,6	50,8
77,2	61,3
133,5	124,7

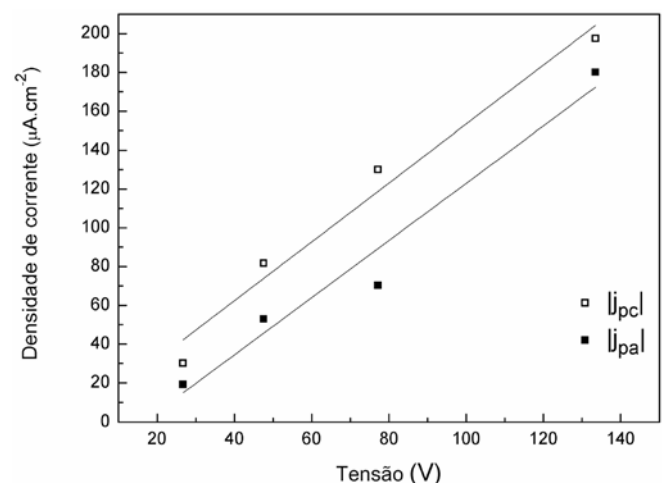
Com o aumento da espessura verifica-se um aumento gradual no valor da densidade de corrente curto-circuito. Os picos, associados a possíveis reacções redox, tornam-se mais evidentes com o aumento da espessura da membrana. Estes surgem a potenciais no intervalo de -0,2 e 0,2 V e estão relacionados com as interacções entre os iões e a estrutura do polímero. Os valores da densidade de corrente aumentam com o aumento da espessura da membrana. Este facto pode explicar-se com o aumento da área superficial para a ocorrência das reacções redox o que, conseqüentemente, melhora o transporte e a transferência de cargas.

A figura 9 mostra a variação da densidade de corrente associada aos picos anódico (oxidação) e catódico (redução) para as diferentes espessuras de membrana. Observa-se uma dependência linear entre os valores de corrente obtidos e a espessura. Estes resultados permitem definir as seguintes relações empíricas, válidas para os intervalos de espessura analisados:

$$|j_{pc}| = 1,517 \times \text{espessura} + 1,674 \text{ em que } R^2=0,949 \quad \text{Equação 1}$$

$$|j_{pc}| = 1,475 \times \text{espessura} + 24,55 \text{ em que } R^2=0,962 \quad \text{Equação 2}$$

Com  $|j_p|$  em μA.cm⁻² e a espessura em μm. Sendo  $R^2$  o coeficiente de correlação entre as variáveis.



**Fig. 9.** Variação dos valores absolutos de densidade de corrente do pico anódico ( $|j_{pa}|$ ) e catódico ( $|j_{pc}|$ ) em função da espessura da membrana.

### 3.3.3 Estudo da influência da velocidade de varrimento do potencial

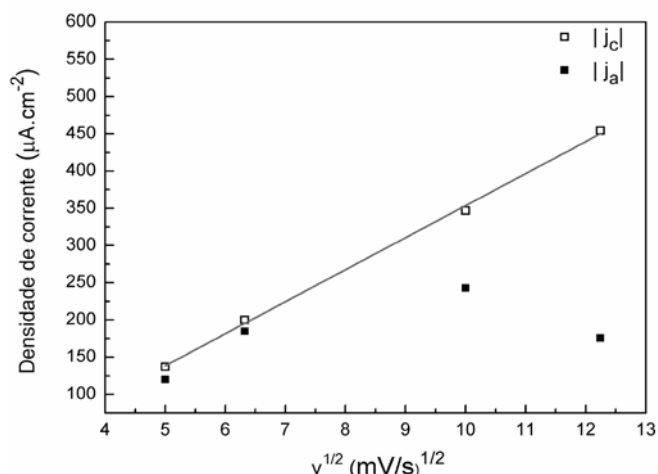
Nos ensaios de voltametria cíclica, um dos factores com maior influência é a velocidade de varrimento do potencial aplicado, esta pode ser demasiado elevada ou demasiado lenta não permitindo, por razões diferentes, detectar todas as reacções electroquímicas. Pretendeu-se averiguar a influência deste parâmetro no comportamento electroquímico de uma membrana de nanofibras de acetato de celulose. Para estes ensaios, foi escolhida uma membrana de 133,5  $\mu\text{m}$  de espessura, à qual se adicionou 0,1 ml de uma solução aquosa de NaCl.

Os voltamogramas resultantes apresentaram um andamento semelhante ao apresentado na figura 6, na presença de uma solução electrolítica. A tabela 4 apresenta os valores de densidade de corrente curto-circuito,  $J_{sc}$ , obtidos para os ensaios realizados a diferentes velocidades de varrimento de potencial (25, 40, 100 e 150 mV/s.).

**Tabela 4.** Valores de densidade de corrente curto-circuito,  $J_{sc}$ , obtidos para ensaios realizados a diferentes velocidades de varrimento de potencial.

Velocidade de varrimento de potencial (mV/s)	$J_{sc}$ ( $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-1}$ )
25	86,13
40	123,09
100	197,04
150	202,32

Da análise da tabela 4, verifica-se um aumento gradual do valor da densidade de corrente curto-circuito à medida que a velocidade de varrimento de potencial aumenta. Uma análise dos voltamogramas resultantes, permite constatar um aumento evidente dos valores de densidade de corrente com o aumento da velocidade de varrimento. Este facto pode explicar-se com o aumento do número de electrões transferidos durante o processo electroquímico. É importante referir que, no intervalo de tensões de -0,2V a 0,2V, os picos anódico e catódico que surgem apresentam um comportamento distinto com o aumento da velocidade de varrimento. O valor absoluto da densidade de corrente dos picos, catódico e anódico, em função da raiz quadrada da velocidade de varrimento do potencial, está representado na figura 10. Relativamente ao valor absoluto da densidade de corrente do pico catódico, verifica-se a existência de uma relação linear. Este comportamento é concordante com os sistemas reversíveis, devido a uma maior velocidade de transferência electrónica, sendo o processo controlado por difusão das cargas.



**Fig. 10.** Gráfico de Randles-Sevcik representando a variação do valor absoluto da densidade de corrente do pico catódico ( $j_{pc}$ ) e anódico ( $j_{pa}$ ) em função da raiz quadrada das diferentes velocidades de varrimento de potencial.

Estes resultados permitem definir a seguinte relação empírica, válida para os intervalos de velocidades analisados:

$$|j_{pc}| = 43,019 \times v^{1/2} - 76,590 \text{ em que } R^2=0,949 \quad \text{Equação 3}$$

Com  $|j_p|$  em  $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  e a  $v$  em mV/s. Sendo  $R^2$  o coeficiente de correlação entre as variáveis.

Porém, o mesmo comportamento não se constata para os valores absolutos da densidade de corrente do pico anódico. É possível verificar-se uma variação linear para velocidades mais baixas e um decréscimo nos valores da densidade de corrente ( $|j_{pa}|$ ) para 150 mV/s. A possibilidade da velocidade ser demasiado rápida pode levar a outro tipo de fenómenos reaccionais, desviando-se da reversibilidade. No entanto, seria de todo o interesse continuar o estudo para outras velocidades de varrimento, de modo a obter mais resultados que nos permitissem tirar conclusões acerca desse fenómeno. De modo a confirmar a reversibilidade do processo electroquímico, foi determinado o rácio das densidades de corrente dos picos catódico e anódico ( $j_{pc}/j_{pa}$ ). A tabela 5 apresenta a relação destes valores com o aumento da velocidade de varrimento do potencial.

**Tabela 5.** Variação do rácio das densidades de corrente dos picos anódico e catódico ( $j_{pc}/j_{pa}$ ) em função da velocidade de varrimento do potencial.

Velocidade de varrimento de potencial (mV/s)	$ j_{pc}/j_{pa} $
25	1,14
40	1,08
100	1,43
150	2,56

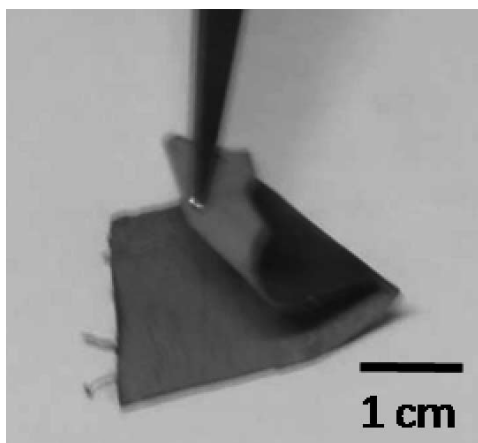
Para reacções reversíveis, o rácio  $j_{pc}/j_{pa}$  deve ser próximo do valor unitário. Analisando os valores obtidos, verifica-se um afastamento do seu valor unitário com o aumento da velocidade de varrimento de potencial, sobretudo para as velocidades mais elevadas, de 100 e 150 mV/s. Este facto indica que, ou as reacções redox são demasiado lentas, ou existem reacções



químicas secundárias a elas acopladas [26]. Assim, para velocidades superiores a 100 mV/s é possível prever a existência de reacções secundárias, as quais envolvem as espécies reduzidas. Este facto é corroborado pela ausência de correlação linear entre o valor absoluto da densidade de corrente do pico anódico com a velocidade.

### 3.4 Caracterização dos filmes finos depositados

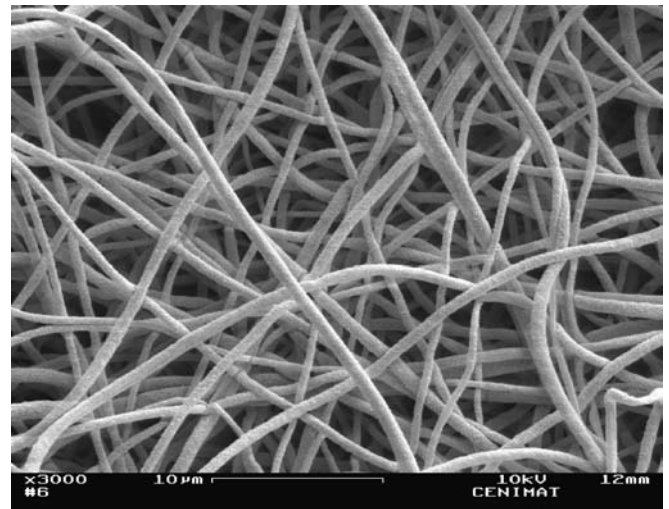
Após verificar que as membranas de AC promovem a ocorrência de reacções electroquímicas, na presença de uma solução electrolítica, quando se encontram entre dois eléctrodos de ouro, torna-se importante verificar qual o seu comportamento utilizando eléctrodos com potenciais redox diferentes. Esses eléctrodos foram depositados na forma de filmes finos, em ambas as faces das membranas. Numa etapa inicial, optou-se por utilizar dois dos materiais mais baratos e abundantes, o cobre como cátodo e o alumínio como ânodo. A grande vantagem da combinação dos filmes finos com as nanofibras poliméricas é a obtenção de uma elevada área catalítica, combinada com uma grande flexibilidade, facilitando a produção de dispositivos muito finos e flexíveis, tornando a sua aplicação bastante versátil (figura 11).



**Fig. 11.** Fotografia de uma estrutura desenvolvida. Uma das faces da membrana de nanofibras de acetato de celulose (com 26,7  $\mu\text{m}$  de espessura) é revestida por um filme fino de Cobre, e a face oposta por um filme fino de Alumínio.

#### 3.4.1 Caracterização morfológica das fibras revestidas

Um dos aspectos importantes na utilização de filmes finos como eléctrodos é a formação de filmes contínuos que permitam obter um bom contacto eléctrico. Esse aspecto poderia ser problemático uma vez que as fibras não formam uma superfície lisa, como se pode constatar pela imagem de SEM da figura 12. Assim, após deposição dos filmes sobre as membranas, verificou-se a baixa resistividade do contacto ( $<100\Omega$ ) formado, usando um multímetro. De modo a entender o funcionamento do metal sobre as fibras, houve necessidade de se proceder à sua análise morfológica através da técnica de SEM.



**Fig. 12.** Imagens de SEM de uma amostra de nanofibras de acetato de celulose revestidas por uma camada de cobre.

A figura 12 apresenta um revestimento uniforme e homogéneo das fibras. De um modo geral, a porosidade e a flexibilidade da membrana foram preservadas, revelando um ligeiro aumento nos diâmetros das fibras. É importante notar o facto de que apenas as fibras mais à superfície da membrana são revestidas. Prova disso, é que quando revestidas as duas faces opostas da membrana, não se observa o fenómeno de curto-circuito entre os dois materiais que compõem os eléctrodos. Este aspecto é muito importante porque só assim é possível utilizar as membranas na produção de dispositivos electroquímicos flexíveis.

#### 3.4.2 Análise electroquímica dos dispositivos em estudo

De forma a estudar a influência dos materiais que compõem o ânodo e o cátodo, foram testadas diferentes combinações de eléctrodos. A biocompatibilidade dos materiais utilizados deve ser previamente estudada para a selecção dos metais a utilizar como eléctrodos. No entanto, dificilmente se prevê os efeitos da sua aplicação a longo prazo. Como se trata de um estudo em fase inicial, foram feitas determinadas restrições quanto à utilização de alguns materiais.

Numa etapa inicial, optou-se por utilizar dois dos materiais mais baratos e abundantes, o cobre como cátodo e o alumínio como ânodo. Metais como o ouro, o titânio e a platina, embora possuam elevada biocompatibilidade, nesta etapa não são uma escolha viável, por se tratar de uma opção dispendiosa. Porém, foram testadas estruturas com prata para formar um dos eléctrodos. Este metal já é utilizado em diversas aplicações cirúrgicas e revela uma elevada compatibilidade com o organismo [27]. A prata e outros óxidos metálicos, como  $\text{WO}_3$  e  $\text{V}_2\text{O}_5$ , foram estudados devido à sua elevada estabilidade e biocompatibilidade. Os óxidos referidos são, actualmente, conjugados com outros metais formando ligas utilizadas em diversos implantes [27, 28]. É importante referir que, a maioria destes metais nobres sofrem, facilmente, fenómenos de corrosão, não considerados ao longo deste estudo. Como se trata de uma fase bastante primitiva, não se considerou relevante, porém é um fenómeno que, futuramente, será considerado [28].

Deste modo, foram testadas diferentes combinações, de metais e de óxidos metálicos, de modo a formar os eléctrodos de um dispositivo flexível. Para o efeito, realizaram-se ensaios de voltametria cíclica. Adicionou-se ao dispositivo em estudo, 0,1 ml da solução de NaCl a 0,9% (p/p). A membrana, que compõe os dispositivos em análise, possui uma espessura de 53,4  $\mu\text{m}$  e é revestida por filmes finos que formam os eléctrodos.

Como alternativa aos filmes finos, para a formação dos eléctrodos também se utilizaram redes metálicas ultrafinas e flexíveis, que combinam metais como níquel e cobalto ou ouro, níquel e cobre. Estas redes foram colocadas sobre uma das faces da membrana, sendo a face oposta revestida por um filme fino de cobre. Tal como nos ensaios anteriores, foi adicionado 0,1 ml de uma solução 0,9% de NaCl (p/p), e colocou-se a estrutura entre dois eléctrodos de ouro.

A tabela 6 resume os valores de densidade de corrente curto-circuito e de tensão em circuito aberto obtidos para diferentes combinações de eléctrodos. Estes valores foram retirados dos voltamogramas obtidos. As estruturas estudadas revelaram um comportamento electroquímico distinto entre si, demonstrando bastante estabilidade e reprodutibilidade, na maioria dos casos.

**Tabela 6.** Valores de densidade de corrente curto-circuito ( $J_{sc}$ ) e de tensão em circuito aberto ( $V_{oc}$ ) para as diferentes combinações de eléctrodos estudadas. Os eléctrodos marcados com (\*) referem-se a redes ultrafinas e flexíveis, os restantes tratam-se de filmes finos.

Estrutura	$J_{sc}$ ( $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	$V_{oc}$ (V)
Cu/membrana/Al	12,41	0,32
Ag/membrana/Al	52,21	0,28
NiCo*/membrana/Cu	37,89	0,14
AuNiCu*/membrana/Cu	11,54	0,18
CuNiAu*/membrana/Cu	16,54	0,19

### 3.5 Demonstração do conceito

Na tentativa de consolidar o trabalho desenvolvido, foi simulada uma aplicação de um dispositivo sobre a pele. A tabela 7 apresenta os valores de corrente curto-circuito e tensão em circuito aberto, obtidos para duas estruturas em estudo.

**Tabela 7.** Valores de corrente curto-circuito ( $I_{sc}$ ) e de tensão em circuito aberto ( $V_{oc}$ ) para duas estruturas em estudo. O eléctrodo marcado com (\*) refere-se a uma rede ultrafina e flexível, os restantes tratam-se de filmes finos.

Estrutura	$I_{sc}$ ( $\mu\text{A}$ )	$V_{oc}$ (V)
Ag/membrana/Al	54	0,62
AuNiCu*/membrana/Al	105	0,53

Os dispositivos em teste tiveram como base uma membrana de nanofibras de acetato de celulose, com cerca de 1  $\text{cm}^2$  e 47,6  $\mu\text{m}$  de espessura. A primeira estrutura em estudo foi Ag/membrana/Al, e ambos os eléctrodos metálicos foram depositados sobre a forma de filme fino. Na segunda estrutura, AuNiCu/membrana/Al, foi utilizada uma rede ultrafina e flexível

como eléctrodo (AuNiCu), sendo o alumínio depositado na forma de filme fino. Em ambos os casos, o dispositivo em estudo foi colocado sobre a pele suada, realizando-se a medição do valor da corrente curto-circuito e da tensão em circuito aberto, com o auxílio de um multímetro. Cada terminal do multímetro estabeleceu contacto com os eléctrodos do dispositivo.

A figura 13 apresenta uma fotografia de uma medição. O dispositivo foi aplicado sobre a pele suada, utilizando a pele como contacto. O dispositivo em teste apresentou um valor de tensão constante de 0,57V.



**Fig. 13.** Fotografia da medição do valor de tensão de um dispositivo, utilizando a pele como contacto.

## 4. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

Este trabalho culminou com o desenvolvimento de um dispositivo electroquímico a partir de uma membrana de acetato de celulose produzida por electrofiação. As fibras, produzidas por esta técnica, de forma regular e uniforme, apresentam diâmetros médios de 600 nm. A elevada porosidade desta membrana que, consequentemente, lhe confere uma elevada permeabilidade, permite aumentar a sua área catalítica, tornando-a vantajosa para aplicações em baterias. A membrana celulósica produzida facilita o transporte dos iões pelo interior da sua estrutura, promovendo interacções entre estes e grupos hidróxilos presentes na estrutura do acetato de celulose. O comportamento electroquímico da membrana produzida foi analisado por voltametria cíclica, o que permitiu identificar possíveis reacções electroquímicas. Após adição de uma pequena porção de NaCl a 0,9% (p/p), os voltamogramas obtidos revelaram que a membrana produzida apresenta um comportamento electroquímico estável e reprodutível em ciclos subsequentes. A solução salina, de baixa concentração, utilizada ao longo deste trabalho, pretendeu simular alguns dos compostos quer do suor, quer do plasma sanguíneo e assim avaliar quando à viabilidade de aplicação destas membranas em dispositivos electroquímicos de produção de energia a partir de fluidos orgânicos.

A partir da análise electroquímica efectuada foi possível identificar dois picos, por volta de -0,1 V e 0,1 V, correspondentes a processos de oxidação-redução, provavelmente, relacionadas com a interacção entre os iões introduzidos e a estrutura polimérica. Os resultados de corrente obtidos para as estruturas analisadas variam desde 10 nA até 0,6 mA, para

uma área de  $1\text{cm}^2$ . A influência da espessura da membrana e da velocidade de varrimento de potencial na densidade de corrente foi igualmente estudada. Este estudo permitiu retirar informações quanto à reversibilidade do processo, levando a prever a existência de reacções químicas acopladas ao processo redox.

Numa etapa posterior, em faces opostas da membrana, foram depositados os eléctrodos na forma de filmes finos. Diferentes combinações foram testadas, apresentado comportamentos electroquímicos distintos entre si. A estrutura que comporta prata e alumínio como eléctrodos prevê-se que seja a mais promissora, apresentando um  $J_{sc}$  de  $52,21\ \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  e um  $V_{oc}$  de  $0,28\ \text{V}$ , para uma área de  $1\ \text{cm}^2$ . De um modo geral, verifica-se que a produção de energia depende não só dos materiais que formam o ânodo e o cátodo, como também da espessura da membrana.

Com o intuito de demonstrar as potencialidades destes dispositivos, alguns deles foram testados sobre a pele suada, apresentado valores de tensão e corrente bastante promissores.

Este trabalho demonstrou ser inovador quanto ao conceito e aplicabilidade. Uma estrutura única de nanofibras, para além de suporte físico (substrato), é utilizada como separador e meio para conduzir os iões sendo, numa fase posterior, depositados os eléctrodos sob a forma de filme fino, o que lhe confere uma elevada flexibilidade e permite a redução da dimensão do dispositivo. Estes dispositivos electroquímicos visam uma vasta gama de aplicações na área da microelectrónica, proporcionando a alimentação de dispositivos de baixo consumo. De um modo geral, a sua aplicação e integração em microsistemas surge, em respostas às actuais necessidades, sentidas no campo da electrónica flexível e descartável.

Embora se trate de um estudo inicial, este trabalho sugere uma grande potencialidade e versatilidade em termos de aplicação. No entanto, ainda é necessário aprofundar o estudo dos eléctrodos, os fenómenos de corrosão e degradação do dispositivo, assim como realizar testes de biocompatibilidade, de forma a otimizar o funcionamento dos dispositivos.

Considerando o aproveitamento de biofluidos, como o sangue, este conceito, poderá providenciar a alimentação de pequenos implantes médicos, como pacemakers, sondas de imagiologia, dispositivos auditivos, assim como proporcionar energia necessária para activação de músculos atrofiados. Também na indústria alimentar, este tipo de dispositivos pode ser utilizado na alimentação de sensores responsáveis pela detecção de actividade biológica ou a presença de determinadas substâncias nos alimentos.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a disponibilidade e cooperação do Professor Doutor Rui Silva pela realização das análises de SEM, assim como à Professora Doutora Elvira Fortunato e Professor Doutor Rodrigo Martins pela disponibilização dos meios necessários à concretização deste trabalho.

## REFERÊNCIAS

- [1] Ki Bang Lee, Urine-activated paper batteries for biosystems, *J. Micromech. Microeng.*, 15 (2005), S210-S214
- [2] Arun Patil et al., Review: Issue and challenges facing rechargeable thin film lithium batteries, *Materials Research Bulletin*, 43 (2008), 1913–1942
- [3] Linden D. and Reddy T., *Handbook of Batteries*, McGraw-Hill Handbooks, 3rd Edition, (2002)
- [4] Steven R. Anton and Henry A. Sodano, A review of power harvesting using piezoelectric materials: 2003–2006, *Smart Mater. Struct.*, 16 (2007), R1-R21
- [5] Kiyotaka, Makoto Kitabatake and Hideaki Adachi, *Thin Films Material Technology: sputtering of compound materials*, William Andrew, Inc. (2004)
- [6] Pushparaj et al., Flexible energy storage devices based on nanocomposite paper, *PNAS*, 104, 34 (2007), 13574–13577
- [7] S. Kerzenmacher, Energy harvesting by implantable abiotically catalyzed glucose fuel cells, *Journal of Power Sources*, 182 (2008), 1-17
- [8] Dmitri Ivnitcki, Brittany Branch, Plamen Atanassov and Christopher Applett, Glucose oxidase anode for biofuel cell based on direct electron transfer, *Electrochemistry Communications*, 8 (2006), 1204-1210
- [9] James Larminie, *Fuel Cell Systems Explained*, Second Edition, Wiley (2003)
- [10] R. A. Bullen, T.C. Arnot, J.B. Lakeman and F.C. Walsh, Biofuel cells and their development, *Biosensors and Bioelectronics*, 21 (2006), 2015–2045
- [11] Gustav Nysröm, Aamir Razaq, Maria Strømme, Leif Nyholm and Albert Mihranyan, Ultrafast all-polymer paper-based batteries, *Nano Letters*, 9 (2009), 3635–3639
- [12] Pankaj Arora and Zhengming Zhang, Battery Separators, *Chemical Reviews*, Vol. 104 (2004), 10, 4419–4462
- [13] Seeram Ramakrishna et al, Electrospun nanofibers: solving global issues, *Materialstoday*, 9 (2006), 3, 40-50
- [14] Sung Woo Lee et al., Electrochemical properties and cycle performance of electrospun poly(vinylidene fluoride)-based fibrous membrane electrolytes for Li-ion polymer battery, *Journal of Power Sources*, 163 (2006), 41-46
- [15] Jian Fang, HaiTao Niu, Tong Lin and XunGai Wang, Applications of electrospun nanofibers, *Chinese Science Bulletin*, 53 (2008), 53, 15, 2265-2286

- [16] W.E. Teo and S. Ramakrishna, A review on electrospinning design and nanofibre assemblies, *Nanotechnology*, 17 (2006), R89-R106
- [17] Sung-Seen Choi et al, Electrospun PVDF nanofiber web as polymer electrolyte or separator, *Electrochimica Acta*, 50 (2004), 339-343
- [18] Tae-Hyung Cho et al., Battery performances and thermal stability of polyacrylonitrile nano-fiber-based nonwoven separators for Li-ion battery, *Journal of Power Sources*, 181 (2008), 155–160
- [19] Jinqing Que et al., Synthesis and charge/discharge properties of cellulose derivatives carrying free radicals, *Polymer*, 49 (2008), 1490-1496
- [20] Anant Shanbhag Brian Barclay, Joanna Koziara and Padmaja Shivanand, Application of cellulose acetate butyrate-based membrane for osmotic drug, *Delivery Cellulose*, 14 (2007), 65-71
- [21] H. An, C. Shin and G.G. Chase, Ion exchanger using electrospun polystyrene nanofibers, *Journal of Membrane Science*, 283 (2006), 84-87
- [22] Andreas Greiner and Joachim H. Wendorff, Electrospinning: A Fascinating Method for the Preparation of Ultrathin Fibers, *Angew. Chem. Int. Ed.* (2007), 46, 5670-5703
- [23] D. Beckel, Thin films for micro solid oxide fuel cells, *Journal of Power Sources*, 173 (2007), 325-345
- [24] Heinz Becker, *ORGANIKUM – Química Orgânica Experimental*, Capítulo 2, 2ª edição (1997), Fundação Calouste Gulbenkian
- [25] Joseph Wang, *Analytical Electrochemistry*, 2<sup>nd</sup> edition (2000), Wiley-VCH
- [26] Allen J. Bard, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd edition (2001), John Wiley & Sons, Inc.
- [27] J. R. Davis, *Handbook of materials for biomedical devices*, chapter 3, ASM International (2003)
- [28] Gholam Abbas Nazri, *Lithium Batteries: science and technology*, Chapter 22, Springer Science (2009)