

# **RESSALVA**

**Atendendo solicitação do(a)  
autor(a), o texto completo deste  
documento será  
disponibilizado somente a  
partir de 01/11/2026.**

**CAIO CÉSAR GONÇALVES SILVA**

**Integração Fotobiohíbrida: Potencializando a Transferência de Elétrons  
em Microalgas com Semicondutores e Mediadores Redox**

Tese de Doutorado apresentada ao Conselho do Programa de Pós-graduação em Biotecnologia, do Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, campus Araraquara, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Biotecnologia.

**Orientador:** Prof. Dr. Saulo Santesso Garrido  
**Co-Orientadora:** Prof<sup>a</sup>. Dra. Maria Valnice Boldrin

**Araraquara-SP**  
**Outubro 2025**

S586i

Silva, Caio César Gonçalves

Integração Fotobiohíbrida : potencializando a transferência de elétrons em microalgas com semicondutores e mediadores redox / Caio César Gonçalves Silva. -- Araraquara, 2025

148 p.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Química, Araraquara

Orientadora: Saulo Santesso Garrido

Coorientadora: Maria Valnice Boldrin Zanoni

1. Bioeletroquímica. 2. Fotossíntese. 3. Biotecnologia. 4. Semicondutores. 5. Bioeletricidade. I. Título.

### **IMPACTO POTENCIAL DESTA PESQUISA**

Esta tese impulsionou tecnologias limpas ao integrar sistemas fotobioeletroquímicos com nanomateriais avançados e unidades fotossintéticas naturais (cloroplastos e microalgas). Essa abordagem fotobiohíbrida resultou em sensores ambientais inovadores para detecção de contaminantes e em rotas eficientes de conversão da energia solar em eletricidade e combustíveis limpos. Os avanços dialogam com os ODS, contribuindo para a qualidade da água, energia renovável, inovação tecnológica e mitigação climática, além de gerar impacto científico, social e educacional no desenvolvimento sustentável. Em síntese, esta tese estabelece bases sólidas para novas aplicações em bioeletrônica e bioenergia, oferecendo caminhos promissores para enfrentar os desafios do século XXI relacionados à energia limpa e à preservação ambiental.

### **POTENTIAL IMPACT OF THIS RESEARCH**

This thesis advanced clean technologies by integrating photo-bioelectrochemical systems with advanced nanomaterials and natural photosynthetic units (chloroplasts and microalgae). This photobiohybrid approach yielded innovative environmental sensors for contaminant detection and efficient pathways for converting solar energy into electricity and clean fuels. The achievements align with the SDGs, contributing to water quality, renewable energy, technological innovation, and climate change mitigation, while also generating scientific, social, and educational impact on sustainable development. In summary, this thesis establishes solid foundations for new applications in bioelectronics and bioenergy, offering promising pathways to address 21st-century challenges related to clean energy and environmental preservation.

**CERTIFICADO DE APROVAÇÃO**


TÍTULO DA TESE: "Integração Fotobiohíbrida: Potencializando a Transferência de Elétrons em Microalgas com Semicondutores e Mediadores Redox"

**AUTOR: CAIO CÉSAR GONÇALVES SILVA**  
**ORIENTADOR: SAULO SANTESSO GARRIDO**  
**COORIENTADORA: MARIA VALNICE BOLDRIN**  
**COORIENTADOR: FELIPE CONZUELO FERNANDEZ**

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Doutor em Biotecnologia, pela Comissão Examinadora:



Prof. Dr. SAULO SANTESSO GARRIDO (Participação Presencial)  
Departamento de Bioquímica e Química Orgânica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara



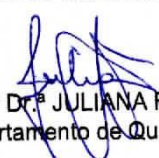
Prof.ª Dr.ª HIDEKO YAMANAKA (Participação Presencial)  
Departamento de Química Analítica, Físico-Química e Inorgânica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara



Prof.ª Dr.ª ADALGISA RODRIGUES DE ANDRADE (Participação Presencial)  
Departamento de Química / Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras - USP - Ribeirão Preto



Dr.ª GRAZIELA CRISTINA SEDENHO (Participação Presencial)  
Instituto de Química / Universidade de São Paulo - USP - São Carlos



Prof.ª Dr.ª JULIANA FERREIRA DE BRITO (Participação Presencial)  
Departamento de Química Analítica, Físico-Química e Inorgânica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara

Araraquara, 31 de outubro de 2025

## **DADOS CURRICULARES**

### **IDENTIFICAÇÃO**

**Nome:** Caio César Gonçalves Silva

**Nome em citações bibliográficas:** SILVA, C. C. G.; Silva, C. C. G.; Caio C. G. Silva; C. C. G. Silva.

### **1. FORMAÇÃO ACADÊMICA/ TITULAÇÃO**

#### **Doutorado em Biotecnologia**

UNESP - Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Araraquara/SP.

Período: 09/2021 – 10/2025

Título da dissertação: Integração Fotobiohíbrida: Potencializando a Transferência de Elétrons em Microalgas com Semicondutores e Mediadores Redox

Orientador: Dr. Saulo Santesso Garrido

Co-orientadora: Dr<sup>a</sup>. Maria Valnice Boldrin Zanoni

Bolsa: CAPES-PROEX

#### **Doutorado Estágio Pesquisa no Exterior**

ITQB-NOVA – Instituto de Tecnologia Química e Biológica da Universidade Nova de Lisboa, Lisboa- Portugal

Período: 04/2023 – 09/2023

Título: “Development of photobiohybrid systems based on the interaction of microalgae with WO<sub>3</sub> electrodes modified with polydopamine films for the production of improved photobiocurrents”

Supervisor no exterior: Dr. Felipe Conzuelo

Bolsa: PROPG- nº 44/2022

Período: 04/2024 – 10/2024

Título: “Application of microalgae-based biophotoelectrodes for CO<sub>2</sub> conversion and H<sub>2</sub> production”

Supervisor no exterior: Dr. Felipe Conzuelo

Bolsa: CAPES-PrInt- nº 63/2023

### **Estágio Pesquisa no Exterior- Curta Duração**

Período: 08/2022 – 10/2022

Local: Facultad de Química y Biología da Universidad de Santiago de Chile, Santiago-Chile

Supervisor no exterior: Dr. Ricardo Andrés Salazar González

Fomento: FAPESP (processo nº 19/13113-4)

### **Mestrado em Biotecnologia**

UNESP - Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Araraquara/SP.

Período: 04/2019 – 09/2021

Título da dissertação: Síntese e caracterização de eletrodos de W/WO<sub>3</sub> modificados com filme de polidopamina para a imobilização de cloroplastos visando aplicações em sistemas fotobioeletroquímicos

Orientador: Dr. Saulo Santesso Garrido

Co-orientadora: Dra. Maria Valnice Boldrin

Bolsa: CAPES-PROEX

### **Graduação em Biotecnologia**

UFU - Universidade Federal de Uberlândia, Patos de Minas/MG

Período: 09/2013 - 06/2019

Título do trabalho de conclusão de curso: Polished silver solid amalgam electrodes in electroanalytical determination of carbamates pesticides: The methomyl case.

Orientadora: Dr<sup>a</sup>. Djenaine De Souza.

## 2. PUBLICAÇÕES

### 2.1. Artigos completos publicados em periódicos:

**Silva, C.C.G.**, MARTINS, G., LUÍS, A., ROJAS, H. D. R., ROVISCO, A., MARTINS, R., FORTUNATO, E., PEREIRA, I. A. C., ZANONI, M. V. B., GARRIDO, S. S., and CONZUELO, F., A Microalgae-based Hybrid Biophotocathode for Efficient Use of Light Energy, **ACS Electrochemistry** 2025, 1, 7, 1184–1193. (Capa)

**SILVA, C.C.G.**, DIAS, M. C., ROJAS, H. D. R., SILVA, L. M., GARRIDO, S.S., and ZANONI, M.V.B. Photobioelectrochemical sensor based on WO<sub>3</sub> modified by chloroplast as a platform for simazine detection in environmental waters, **Microchem J**, 2025, 218, 115374.

PEREZ, M. G., ESPINOZA, L. C., **SILVA, C. C. G.**, ZANONI, M. V. B., BOLLO, S., and GONZÁLEZ, R. S. Assessment of Ti, Ir, Ta, and Ru influence on mixed Metal Oxide Electrodes for Photoelectrochemical Generation of Persulfate: Impact on Sulfamethoxazole Degradation, **Chemosphere** 2024, 364, 143049.

**SILVA, C.C.G.**, TORQUATO, L. D. M., ARAÚJO, B. C., ROJAS, H. D. R., ZANONI, M.V.B., GARRIDO, S.S., Assessment of WO<sub>3</sub> electrode modified with intact chloroplasts as a novel biohybrid platform for photocurrent improvement, **Bioelectrochemistry** 2022, 147, 108-177.

**SILVA, C.C.G.**, SILVA, L.M., SILVA, B.C., GARRIDO, S.S, ZANONI, M.V.B e SOUZA, D. D. Cathodic stripping voltammetric determination of  $\beta$ -cyfluthrin, a pyrethroid insecticide, using polished silver solid amalgam electrode. **Journal of Solid State Electrochem** v 24, p. 1819–1826, 2020.

FILHO, D. G.; **SILVA, C. C. G.**; SOUZA, D. D. Pesticides determination in foods and natural waters using solid amalgam-based electrodes: challenges and trends. **Talanta**, v. 212, p. 120756, 2020.

**SILVA, C. C. G.**, SOUZA, Djenaine de. Polished silver solid amalgam electrode and cationic surfactant as tool in electroanalytical determination of methomyl pesticide. *Talanta*, v. 189, p. 389-396, 2018.

## **2.2. Resumos publicados em anais de congressos:**

**SILVA, C.C.G.**, BUENO, M. L., FALONE, M. F., LIMA, L. F., ARAÚJO, W. R., ZANONI, M.V.B., and BELUOMINI, M. A. “Whole-cell photobiohybrid sensor based on *S. elongatus* for selective detection of atrazine in environmental waters” In: XXV Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 2025, Águas de Lindóia- SP.

**SILVA, C.C.G.**, GARRIDO, S. S., ZANONI, M.V.B., and CONZUELO, F. “Microalgae-based biophotoelectrode for technological applications” In: 1st Industrial Biotechnology & Synthetic Biology School, 2025, Campinas- SP.

**SILVA, C.C.G.**, GARRIDO, S. S., ZANONI, M.V.B., and CONZUELO, F. “Matriz de polidopamina como estratégia para melhorar a performance de biofotoanodos baseados em microalgas” In: XXVI Congresso SIBAE, 2024, Lisboa- Portugal.

**SILVA, C.C.G.**, ROJAS, H. D. R., GARRIDO, S. S., ZANONI, M.V.B., and CONZUELO, F. “Boosting microalgae-based biophotoanode performance for enhanced energy conversion under low-power illumination” In: 7<sup>th</sup> Photobiology School, 2024, Bressanone/Brixen- Itália.

DIAS, M. C., **SILVA, C.C.G.**, GARRIDO, S. S., ZANONI, M. V. B., and CONZUELO, F. “Performance of chloroplast-based biophotoelectrode in herbicide detection” In: XXIV Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 2023, Porto Alegre-RS.

**SILVA, C.C.G.**, SCHUHMANN, W., ZANONI, M. V. B., GARRIDO, S. S., and CONZUELO, F. “Strategies to improve the charge transfer performance of

microalgae-based biophotoelectrodes” In: XXIV Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 2023, Porto Alegre-RS.

**SILVA, C.C.G.**; DIAS, M. C., GARRIDO, S.S., e ZANONI, M.V.B. “Immobilization of chloroplasts on WO<sub>3</sub> electrode modified with polydopamine aiming applications in photobioelectrochemical sensors” In: VI Workshop INCT-DATREM, 2023, Araraquara-SP.

**SILVA, C.C.G.**; DIAS, M. C., GARRIDO, S.S., e ZANONI, M.V.B. “Photobiohybrid platform based on the immobilization of chloroplasts on WO<sub>3</sub> electrode modified with polydopamine for herbicide detection” In: 74<sup>th</sup> Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, 2023, Lyon-França.

**SILVA, C.C.G.**; DIAS, M. C., GARRIDO, S.S e ZANONI, M.V.B “Photobiohybrid platform based on the immobilization of chloroplasts on WO<sub>3</sub> electrode modified with polydopamine for herbicide detection” In: 74<sup>th</sup> Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, 2023, Lyon-França.

**SILVA, C.C.G.**; GARRIDO, S.S e ZANONI, M.V.B “Construção de biossensor fotoeletroquímico baseados em fotossistema 1, enzima fotossintética, visando o monitoramento e a conversão de CO<sub>2</sub> em produtos economicamente viáveis. ” In: III Workshop INCT DATREM,2020, Araraquara-SP.

**SILVA, C.C.G.**; SILVA, L.M.; ZANONI, M.V.B. e SOUZA, D. D “Electrochemical sensor for β-cyfluthrin, a pyrethroid insecticide, by cathodic stripping voltammetry at p-AgSAE electrode”. In: XXII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica - XXII SIBEE, 2019, Ribeirão Preto-SP.

**SILVA, C. C. G.**; MARTINS, F.C.O.L. e SOUZA, D. D. “Estudo do mecanismo redox e determinação eletroanalítica do pesticida metomil em alimentos in-natura. ” In: 19º Encontro Nacional de Química Analítica e 7º Congresso Iberoamericano de Química Analítica,2018, Caldas Novas-GO.

GONÇALVES, L. M.; **SILVA, C. C. G.** e SOUZA, D. D. “Electroanalytical methodology for the simultaneous analysis of Pb<sup>+2</sup> and Cd<sup>+2</sup> ions using p-AgSAE”. In: XXXII Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química- XXXI ERSBQ, 2018, Juiz de Fora-MG.

**SILVA, C.C.G.**; e SOUZA, D. D “Metodologia eletroanalítica para a quantificação do pesticida metomil em amostras ambientais”. In: XXI Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica - XXI SIBEE, 2017, Natal-RN.

PAULA, M. Jr.; **SILVA, C. C. G.** e SOUZA, D. D. “Determinação eletroanalítica de bht, antioxidante sintético, em amostras alimentícias”. In: 1º Workshop em Engenharia de Alimentos- “Ciência e Tecnologia de alimentos: um benefício para a região do Alto Paranaíba”,2017, Patos de Minas-MG.

GONÇALVES, L. M.; SOARES, M. G.; **SILVA, C. C. G.** e SOUZA, D. D. “Uso de p-AgSAE para a detecção de metais pesados: o caso do Pb<sup>+2</sup>”. In: 1º Workshop em Engenharia de Alimentos- “Ciência e Tecnologia de alimentos: um benefício para a região do Alto Paranaíba”,2017, Patos de Minas-MG.

**SILVA, C.C.G.**; e SOUZA, D. D “Determinação Eletroanalítica de metomil em amostras complexas”. In: 2º Encontro Nacional de Química Biotecnológica e Agroindustrial- 2º ENQ-BIOTEC, 2017, Ribeirão Preto-SP.

**SILVA, C.C.G.**; e SOUZA, D. D “Avaliação do mecanismo redox e determinação eletroanalítica do pesticida metomil”. In: XXXI Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química- XXXI ERSBQ, 2017, Itajubá-MG.

GONÇALVES, L. M.; SOARES, M. G.; **SILVA, C. C. G.** e SOUZA, D. D. “Metodologia eletroanalítica para detecção de Pb<sup>+2</sup> empregando-se p-AgSAE”. In: XXXI Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química- XXXI ERSBQ, 2017, Itajubá-MG.

SOARES, M. G.; GONÇALVES, L. M.; **SILVA, C. C. G.** e SOUZA, D. D. “ O uso do eletrodo sólido de amálgama de prata na quantificação de íons metálicos: O caso do íon  $Cd^{+2}$ ”. In: XXXI Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química- XXXI ERSBQ, 2017, Itajubá-MG.

PAULA, M. Jr.; **SILVA, C. C. G.** e SOUZA, D. D. “Uso de eletrodo sólido de amálgama de prata na determinação analítica de antioxidante em alimentos.” In: XXXI Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química- XXXI ERSBQ, 2017, Itajubá-MG.

**SILVA, C. C. G.** e SOUZA, D. D. “Detecção e quantificação do pesticida metomil em amostras de sistemas ambientais e alimentícios”. In: 2º Simpósio de Tecnologia e Ciência ,2016, Patos de Minas-MG.

**SILVA, C. C. G.** e SOUZA, D. D. “Identificação e quantificação do pesticida fenpropimorfe, desregulador endócrino, em amostras de alimentos e águas naturais”. In: 2º Simpósio de Tecnologia e Ciência, 2016, Patos de Minas-MG.

**SILVA, C.C.G.;** FILHO, D. G. e SOUZA, D. D “Detecção voltamétrica de pesticidas morfolínicos”. In: XXXI Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química- XXX ERSBQ, 2016, Uberlândia-MG.

### **3. Outros:**

#### **2016 – 2017:**

Bolsista de Iniciação científica:

Instituto de Química;

Universidade Federal de Uberlândia, UFU, Brasil;

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup>. Djenaine de Souza;

Bolsista da: Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG);

Projeto: “Construção, caracterização e aplicação de eletrodos sólidos de amalgamas para estudos mecanísticos e determinação analítica de pesticidas

promotores de desregulação endócrina. Aplicação em amostras de interesse ambiental”.

**2017 – 2018:**

Bolsista de Iniciação científica:

Instituto de Química;

Universidade Federal de Uberlândia, UFU, Brasil;

Orientador: Prof. Dr. Diego Leoni Franco;

Bolsista do: Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq);

Projeto: “Modificação de eletrodos com ácido 4-mercaptofenilpropiônico para desenvolvimento de biossensores enzimáticos aplicados na área alimentícia”.

**2018 - 2019:**

Bolsista de Iniciação científica:

Instituto de Química;

Universidade Federal de Uberlândia, UFU, Brasil;

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Djenaine De Souza;

Bolsista do: Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq);

Projeto: “Utilização de eletrodos sólidos de amalgama de prata (p-AgSAE) na determinação eletroanalítica de contaminantes em hortifrutigranjeiros: Inseticidas piretróides”.

Supervisão científica de aluna de Iniciação Científica Marina Ceccon Dias, no período de 19/10/2022 a 31/05/2023.

Estágio supervisionado à docência na disciplina de Eletroanalítica para o curso de graduação em Química, no Instituto de Química da UNESP com carga horária de 90 horas, no período 1º semestre de 2022.

Estágio supervisionado à docência na disciplina de Análise Instrumental para o curso de graduação em Engenharia Química, no Instituto de Química da UNESP com carga horária de 90 horas, no período 1º semestre de 2022.

Participou como membro da organização da “1ª Escola de Verão do IQ/UNESP” que ocorreu em Araraquara-SP, no período de 15/01/2024 á 18/01/2024.

Participou da 17ª PTASchool of Electrochemistry e do 4º Workshop sobre Eletroquímica, do Sensoriamento à Conversão e Armazenamento de Energia, no Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo-SP.

Participou da 7<sup>th</sup> Photobiology School- for the European Society of Photobiology (ESP), at the University of Padova, Brixen/Bressanone-Italy, no período de 16/06/2024 á 22/06/2024.

Participou da organização no curso “Development of biophotoelectrodes: towards water decontamination”, no Instituto de Química da UNESP, no período de 08/10/2023 a 11/10/2023.

Participou da organização do evento “IQ DE PORTAS ABERTAS”, no Instituto de Química da UNESP, no período de 08/2022 a 11/2022.

Participou como membro da organização do evento “Pint of Science Brasil”, que ocorreu em Araraquara-SP, 11/2022.

Monitor da disciplina de Química Analítica nos cursos de graduação em Biotecnologia e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Uberlândia - Campus Patos de Minas, no período de 10/10/2014 a 24/02/2015, perfazendo 12 horas semanais, sob a orientação da Professora Dr<sup>a</sup>. Djeneine de Souza;

Participou da organização, colaborou e ministrou um mini-curso no evento “Métodos eletroanalíticos para identificação e quantificação de moléculas de

interesse ambiental, biológico e industrial”, na Universidade Federal de Uberlândia - Campus de Patos de Minas, sob a coordenação da professora Dr<sup>a</sup>. Djenaine De Souza, no período de 08/08/2018 a 10/08/2018.

Bolsista no projeto **“Caminhando pela Bioquímica: Desenvolvimento e aplicação de metodologias pedagógicas para ensino de Bioquímica”**, coordenado pelo professor Dr. Robson José de Oliveira Junior, promovido pelo Instituto de Biotecnologia (IBTEC) da Universidade Federal de Uberlândia, vinculado ao programa 'PROSSIGA/PROCOR - Programa de Combate à Retenção e Evasão', realizado no período de 08/08/2016 a 30/11/2016;

Participou do minicurso “METODOS ELETROANALÍTICOS APLICADO A ANALISE EM SISTEMAS ALIMENTÍCIOS, BIOLÓGICOS E AMBIENTAIS”, Universidade Federal de Uberlândia- Campus de Patos de Minas, no período de 18 a 20 de março de 2015. (Carga horária 12h)

Realizou estágio extracurricular no Grupo De Eletroanalítica de Araraquara (GEAR), no Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” campus de Araraquara, sob a orientação da professora Dr<sup>a</sup>. Maria Del Pilar Taboada Sotomayor no período de 20/03/2017 até 31/03/2017, com carga horária total de 80 horas de atividade.

Realizou estágio extracurricular no Laboratório de Eletroanalítica Aplicado a Biotecnologia e a Engenharia de Alimentos (LEABE), Universidade Federal de Uberlândia- Campus de Patos de Minas, sob a orientação da professora Dr<sup>a</sup>. Djenaine De Souza no período de 01/08/2014 até 31/12/2014, com carga horária total de 240 horas de atividade.

Participou curso de extensão universitária na modalidade difusão: 1<sup>a</sup> Escola de Inverno em Química Analítica na Agricultura e no Ambiente, ocorrido no Centro de Energia Nuclear na Agricultura- CENA/USP, na cidade de Piracicaba- SP, período do curso 12/07/2016 a 15/07/2016.

Participou como membro da coordenação administrativa do Diretório Acadêmico “César Mansueto Giulio Lattes”, inscrito sob CNPJ de número 20.894.951/0001-69, no período de junho de 2014 a julho de 2015.

Participou como voluntário do “**Treinamento de discentes para atividades do Programa Pomar**”, promovido pela Faculdade de Engenharia Química (FEQUI) da Universidade Federal de Uberlândia, vinculado ao programa “**Propostas de Desenvolvimento da Fruticultura e da Olericultura no Alto Paranaíba – POMAR**”, realizado no período de 09/04/2018 a 09/10/2018, sob a coordenação de Rodrigo Aparecido Moraes de Souza, com carga horária de 240 horas.

Participou do curso de extensão online “Competências Profissionais, Emocionais e Tecnológicas para Tempos de Mudança”, no período de 24/08/2020 e 30/08/2020 com carga horária total de 4 horas.

## DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a Deus pelo dom da vida, aos meus pais Nelson e Vanilde, aos meus irmãos Marcos e Fabíola e à minha tia Lúcia por todos os sacrifícios e apoio sempre para que eu chegasse ao fim desta árdua jornada.

“A persistência é o caminho do êxito.” (Charles Chaplin)

“O que vale na vida não é o ponto de partida e sim a caminhada.  
Caminhando e semeando, no fim terás o que colher.” (Cora Coralina)

“Aqueles que passam por nós, não vão sós, não nos deixam sós. Deixam um  
pouco de si, levam um pouco de nós” (O Pequeno Príncipe, Antoine de  
Saint-Exupéry)

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus pelo cuidado, pela proteção e por me abençoar todos os dias com um novo amanhecer, dando-me força nos momentos difíceis, coragem e sabedoria.

Aos meus pais, Vanilde e Nelson, aos meus irmãos Marcos e Fabíola, e à minha tia Lúcia, sou infinitamente grato por todo o sacrifício, apoio e cuidado que têm comigo. Vocês são minha força e fonte de inspiração. Amo vocês.

À minha família, pelo apoio e por entender os momentos em que eu não pude estar com vocês.

Aos meus queridos amigos Daniele Freitas, Amanda Brandão, Octavio Augusto, Ailton Pereira, Carol Brasil e Leticia Schiavon, que, apesar da distância física, sempre estão presentes, prontos para ouvir, me fazer sorrir e ajudar nos dias difíceis.

Aos meus amigos que a vida acadêmica me presenteou, Lucas Silva, Lorraine Marins, Weida Rodrigues, Kallyni Irikura, Hernán Dario Rojas-Mantilla, Mariel Godoy e Saidy Cristina, pelo suporte científico e emocional em cada etapa desta jornada. As conversas, cafés e almoços compartilhados tornaram o caminho mais leve, alegre e inspirador.

Aos amigos feitos no *power jump* que estarão sempre em meu coração, Iara Quitério, Renata Assis, Raquel Gasdag, Fernanda Daderio, Wendel Veltri, Matheus Yan e Mariana Valerio.

Ao professor Doutor Saulo Santesso Garrido, pela paciência, pela disposição e pelo incentivo que tornaram possível a conclusão desta dissertação.

À professora Doutora Maria Valnice Boldrin, pela paciência na orientação, colaboração, ensinamentos e discussões sempre pertinentes e instigantes, que levaram à execução deste trabalho.

Ao Dr. Felipe Conzuelo, líder do grupo de pesquisa *Bioelectrochemistry and Electrobiotechnology Lab*, por todos os ensinamentos, discussões e momentos de descontração durante meu período de intercâmbio em Lisboa.

Ao Dr. Ricardo Andreas Salazar, líder do *Laboratorio de Electroquímica del Medio Ambiente-LEQMA*, que me recebeu com tanto carinho e disposição em seu laboratório de pesquisa para um estágio internacional de curta duração em Santiago.

A minha grande amiga Djenaine de Souza, por todo o apoio desde o começo da minha trajetória acadêmica. Minha grande tutora, obrigada por todas as oportunidades, dedicação e ensinamentos, profissionais e pessoais, que levarei comigo por toda a minha vida.

Aos meus amigos e colegas do grupo de Eletroanalítica de Araraquara (GEAR). Obrigado pela amizade construída, pelo suporte, pelas discussões científicas e pelos momentos de descontração durante os cafés.

A todos os técnicos pelas análises realizadas e discussões dos resultados, bem como aos funcionários e servidores do Instituto de Química.

A todos os membros da Seção Técnica de Pós-Graduação pela dedicação, profissionalismo, eficiência no desempenho de suas funções e sempre marcado pela presteza e competência permitindo a condução das etapas desta Tese e para o bom funcionamento das atividades acadêmicas.

Agradeço à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior CAPES (processo 88887.817461/2023-00) pela concessão da bolsa durante todo o período de realização deste doutorado.

Ao Instituto Nacional de Tecnologias Alternativas para Detecção, Avaliação Toxicológica e Remoção de Contaminantes Emergentes e Radioativos - INCT-Datrem (CNPq 465571/2014-0 e FAPESP 2014/50945-4), pelo suporte técnico proporcionado.

Meus sinceros agradecimentos a todos que de alguma forma doaram um pouco de si para que a conclusão deste trabalho se tornasse possível. Muito obrigado!

## RESUMO

No Capítulo 1, foi apresentada a fundamentação teórica sobre os desafios ambientais associados à poluição por pesticidas e à necessidade de soluções energéticas limpas, que motivam o desenvolvimento de sistemas fotobioeletroquímicos (PBEs) integrando organismos fotossintéticos a materiais nanoestruturados. Esta tese teve como objetivo investigar diferentes estratégias biohíbridas para superar as limitações de transferência de elétrons nesses sistemas e explorar aplicações tanto no monitoramento ambiental quanto na conversão sustentável de energia. No Capítulo 2, foi desenvolvido um biossensor baseado em cloroplastos imobilizados em eletrodos de trióxido de tungstênio ( $\text{WO}_3$ ) modificados com polidopamina (PDA). O sensor apresentou resposta linear entre 0,005 e 10,0  $\mu\text{M}$  para o herbicida simazina, com limite de detecção de 0,002  $\mu\text{M}$  (0,410 ppb), desempenho equivalente ao de métodos cromatográficos e maior sustentabilidade (índice AGREE 0,78). No Capítulo 3, a pesquisa avançou para biofotoeletrodos híbridos contendo microalgas imobilizadas em  $\text{WO}_3$ /PDA, que atingiram fotocorrentes de até 24  $\mu\text{A cm}^{-2}$  sob baixa intensidade luminosa, confirmando a contribuição celular ativa. Como prova de conceito, o sistema foi acoplado a um biocátodo de formato desidrogenase, possibilitando a conversão fotoassistida de  $\text{CO}_2$  em formiato, evidenciando o potencial dos PBEs na valorização de carbono. No Capítulo 4, buscou-se intensificar a transferência eletrônica em microalgas por meio da funcionalização com nanopartículas de ouro (AuNPs). A estratégia baseada no cultivo em meio suplementado com AuNPs resultou em aumento expressivo da fotocorrente, associado ao efeito plasmônico em 525 nm, sem comprometer a viabilidade, o crescimento e o conteúdo pigmentário das células. Em conjunto, os resultados comprovam que a integração de cloroplastos, microalgas e nanomateriais em eletrodos semicondutores permite o desenvolvimento de plataformas analíticas e energéticas sustentáveis, capazes de unir alta sensibilidade, biocompatibilidade e eficiência na detecção de poluentes e na conversão de energia solar em eletricidade e produtos químicos de interesse.

**Palavras-chave:** sistemas fotobioeletroquímicos; cloroplastos; microalgas; polidopamina; nanopartículas de ouro; simazina

## ABSTRACT

Chapter 1 presents a theoretical foundation for the environmental challenges associated with pesticide pollution and the need for clean energy solutions, which motivates the development of photobioelectrochemical (PBE) systems that integrate photosynthetic organisms with semiconductor materials and nanomaterials. This thesis aimed to investigate various biohybrid strategies for overcoming electron transfer limitations in these systems and explore their applications in both environmental monitoring and sustainable energy conversion. In Chapter 2, a biosensor was developed based on chloroplasts immobilized on tungsten trioxide ( $\text{WO}_3$ ) electrodes modified with polydopamine (PDA). The sensor exhibited a linear response to the herbicide simazine in the range of 0.005–10.0  $\mu\text{M}$ , with a detection limit of 0.002  $\mu\text{M}$  (0.410 ppb), achieving performance comparable to chromatographic methods while demonstrating higher sustainability (AGREE index 0.78). In Chapter 3, the research advanced to hybrid biophotoelectrodes incorporating intact microalgae immobilized on  $\text{WO}_3$ /PDA electrodes, which achieved photocurrents up to 24  $\mu\text{A cm}^{-2}$  under low-power visible light, confirming active cellular contribution to electron flow. As proof of concept, the system was coupled to a formate dehydrogenase biocathode, enabling light-assisted  $\text{CO}_2$  reduction to formate, highlighting the potential of PBEs for carbon valorization. In Chapter 4, electron transfer was further enhanced through functionalization of *Chlorella* cells with gold nanoparticles (AuNPs). The strategy based on cultivation in AuNP-supplemented medium resulted in a significant photocurrent increase, attributed to plasmonic enhancement at 525 nm, without compromising cell viability, growth, or pigment content. Collectively, the findings demonstrate that the integration of chloroplasts, microalgae, and nanomaterials with semiconductor electrodes enables the development of sustainable analytical and energy platforms that combine high sensitivity, biocompatibility, and efficiency in both pollutant detection and solar-to-chemical energy conversion.

**Keywords:** photobioelectrochemical systems; chloroplasts; microalgae; polydopamine; gold nanoparticles; simazine.

## LISTA DE FIGURAS

### Capítulo 1 Fundamentação Teórica

**Figura 1.** Comparação dos tipos de fontes energéticas (renováveis e não renováveis) .....Página 34

**Figura 2.** Reações dependentes de luz na fotossíntese natural.....Página 37

**Figura 3.** Característica da fotossíntese natural, artificial e semi-artificial.....Página 41

### Capítulo 2: Sensor fotobioeletroquímico baseado em WO<sub>3</sub> modificado com cloroplasto para detecção do herbicida simazina em amostras ambientais

**Figura 1.** Ilustração do processo de isolamento dos cloroplastos .....Página 56

**Figura 2.** Resposta de fotocorrente em cada etapa de construção do biossensor .....Página 61

**Figura 3.** Imagens de MEV e AFM da superfície do eletrodo .....Página 62

**Figura 4.** Otimizações do biofotoânodo.....Página 64

**Figura 5.** Efeito da intensidade luminosa na densidade de corrente.....Página 65

**Figura 6.** Digramas de Nyquist e PL do biofotoânodo.....Página 67

**Figura 7.** Efeito da SMZ na resposta de fotocorrente.....Página 68

**Figura 8.** Performance analítica do biossensor.....Página 70

**Figura 9.** Avaliação da sustentabilidade do método analítico desenvolvido.....Página 76

### **Capítulo 3: Biofotoeletrodo híbrido baseado em microalga para uso eficiente da energia luminosa**

**Figura 1.** Resposta de fotocorrente na construção do biofotoeletrodo...Página 95

**Figura 2.** Análises de *Mott-Schottky*.....Página 96

**Figura 3.** Diagramas de Nyquist para cada etapa de construção do biofotoânodo  
.....Página 96

**Figura 4.** Efeito do potencial na resposta de fotocorrente.....Página 98

**Figura 5.** Efeito da concentração de células na resposta de fotocorrente.....Página 99

**Figura 6.** Imagens de MEV.....Página 100

**Figura 7.** Impacto da intensidade de luz e comprimento de onda na fotocorrente.....Página 101

**Figura 8.** Espectro de absorção UV-Vis da microalga em solução.....Página 104

**Figura 9.** Efeito do DCMU na fotocorrente.....Página 105

**Figura 10.** Célula fotobioeletroquímica para conversão de CO<sub>2</sub>.....Página 106

### **Capítulo 4 Interface de microalgas com nanopartículas de ouro extracelular para atividade fotobioeletroquímica aprimorada**

**Figura 1.** Ilustração esquemática das estratégias para a incorporação de AuNPs em microalgas e a preparação do biofotoeletrodo.....Página 120

**Figura 2.** Efeito de diferentes OD<sub>680 nm</sub> de *Clorella* na resposta de fotocorrente.....Página 123

<b>Figura 3.</b> Efeito da estratégia de incorporação das AuNPs nas células de <i>Clorella</i> .....	Página 125
<b>Figura 4.</b> Espectros UV-vis de <i>Clorella</i> e das AuNPs e distribuição dinâmica do tamanho de partículas por espalhamento de luz das AuNPs.....	Página 126
<b>Figura 5.</b> Efeito de DET e MET na geração de fotocorrente pelo biofotoânodo.....	Página 127
<b>Figura 6.</b> Ilustração do mecanismo de transferência de elétrons sob irradiação de luz LED visível.....	Página 128
<b>Figura 7.</b> Espectros de emissão de fluorescência de células de <i>Clorella</i> não modificadas e modificadas com AuNPs.....	Página 130
<b>Figura 8.</b> Otimizações do sistema biohíbrido.....	Página 131
<b>Figura 9.</b> Efeito de diferentes potenciais aplicados na resposta de fotocorrente.....	Página 133
<b>Figura 10.</b> Efeito de diferentes comprimentos de onda de LED e Efeito de DCMU na geração de fotocorrente.....	Página 133
<b>Figura 11.</b> Efeito das AuNPs nos pigmentos fotossintéticos e no crescimento celular.....	Página 136

## LISTA DE TABELAS

### Capítulo 1 Fundamentação Teórica

**Tabela 1.** Estrutura molecular dos herbicidas triazínicos.....Página 44

### Capítulo 2: Sensor fotobioeletroquímico baseado em WO<sub>3</sub> modificado com cloroplasto para detecção do herbicida simazina em águas ambientais

**Tabela 1.** Comparação do desempenho de diferentes unidades fotossintéticas e sistemas enzimáticos para a detecção de SMZ reportados na literatura.....Página 73

**Tabela 2.** Composição de ânions e cátions nas amostras de águas ambientais.....Página 74

**Tabela 3.** Concentrações de SMZ recuperadas em amostras de água da torneira e água mineral utilizando o biofotoânodo à base de cloroplastos e métodos cromatográficos.....Página 75

### Capítulo 3: Biofotododo híbrido baseado em microalga para uso eficiente da energia luminosa

**Tabela 1.** Valores calculados de  $R_{ct}$  e  $k^0$  a partir dos gráficos de Nyquist sob condições de escuro/claro.....Página 97

**Tabela 2.** Comparação de desempenho de biofotododos baseados em microrganismos fotossintéticos relatados na literatura.....Página 102

### Capítulo 4 Interface de microalgas com nanopartículas de ouro extracelular para atividade fotobioeletroquímica aprimorada

**Tabela 1.** Eficiência incidente de fótons em relação à corrente (IPCE, %) de *Chlorella* não modificada e *Chlorella*-AuNPs sob iluminação LED monocromática em diferentes comprimentos de onda.....Página 134

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AFM	Microscopia de força atômica
ATP	Adenosina trifosfato
ATPase	ATP sintase
AuNPs	Nanopartículas de ouro
BBM	Meio Basal de Bold
BPV	Sistema biofotovoltaico
BSA	Bovine serum albumin
$c$	Velocidade da Luz
CLSM	Microscopia confocal de varredura a laser
Cyt b6f	Complexo citocromo b6f
DCMU	3,4-diclorofenil-1,1-dimetilureia
DET	Transferência direta de elétrons
DRS	Espectroscopia de refletância difusa
$e$	carga elementar
EDTA	Ácido Etilenodiamino Tetra-Acético
EIS	Espectroscopia de impedância eletroquímica
Fd	Ferredoxina
Fdh	Formato desidrogenase
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{(3-/4-)}$	Ferri/Ferrocianeto
FEG-SEM	Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo
FNR	Ferredoxina–NADP <sup>+</sup> redutase
GC-MS	Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de
massas	
$h$	Constante de Plank
HEPES	Ácido 4-(2-hidroxietil)-1-piperazinoetanossulfônico
IPCE	Eficiência incidente de fótons para conversão de elétrons
ITO	Óxido estanho dopado com índio
$j$	Densidade de corrente
$k_0$	Cinética de transferência de carga
LC-MS/MS	Cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas
em tandem	
LED	<i>Light Emission Diode</i>
LOD	Limite de detecção

LOQ	Limite de quantificação
m	Coeficiente angular
MET	Transferência mediada de elétron
MV	Metilviologênio
NADPH	Nicotinamida adenina dinucleotídeo fosfato reduzido
OD	Densidade óptica
OCP	Potencial de circuito aberto
P	Potência
PBES	Sistemas fotobioeletroquímicos
PBS	Tampão fosfato salino
PC	Plastocianina
PDA	Polidopamina
PEC	Célula fotoeletroquímica
PL	fotoluminescência
PQ	Pool de plastoquinona
PQH2	Plasto-hidroquinona
PSI	Fotossistema I
PSII	Fotossistemas II
Rct	Resistência de transferência de carga
RuBP	Ribulose-1,5-bisfosfato
SD	Desvio-padrão
SMZ	Simazina
TE	Transferência de elétrons
UV	Ultravioleta
Vis-LED	LED visível
WO <sub>3</sub>	Trióxido de tungstênio
XRD	Difração de Raio-X
$\lambda$	Comprimento de onda

## Sumário

<b>CAPÍTULO 1.....</b>	<b>32</b>
<b>1. TRANSIÇÃO ENERGÉTICA.....</b>	<b>33</b>
1.1. Fotossíntese Natural.....	35
1.1.1. <i>Reações dependente de luz.....</i>	<i>35</i>
1.1.2. <i>Reações no escuro.....</i>	<i>38</i>
1.2. Fotossíntese Artificial.....	38
1.3. Fotossíntese Semi-Artificial.....	40
<b>2. POLUIÇÃO POR PESTICIDAS: TRIAZINAS.....</b>	<b>42</b>
<b>3. SISTEMAS (FOTO)BIOELETROQUÍMICOS.....</b>	<b>45</b>
3.1. Aplicações em energia e meio ambiente.....	46
3.2. Conexão com a tese.....	46
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>47</b>
<b>CAPÍTULO 2.....</b>	<b>50</b>
<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>51</b>
<b>2. OBJETIVOS.....</b>	<b>54</b>
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>55</b>
3.1. Reagentes e Materiais.....	55
3.2. Obtenção dos cloroplastos.....	55
3.3. Fabricação do biofotoeletrodo.....	56
3.4. Caracterização da plataforma biofotoeletroquímica.....	57
3.5. Medidas fotoeletroquímicas e desempenho analítico.....	58
3.6. Análises cromatográficas.....	59
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>61</b>

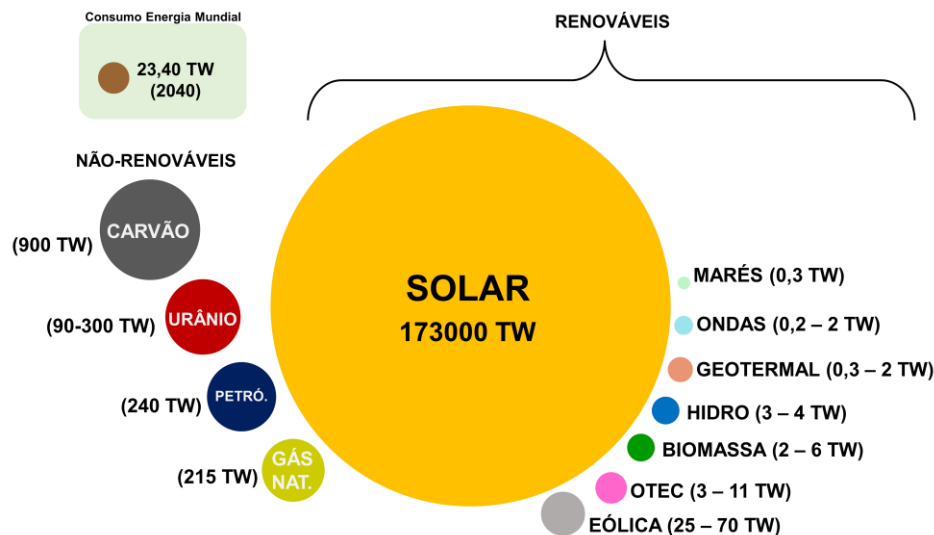
4.1.	Desempenho do biofotoânodo.....	61
4.2.	Otimização do biofotoânodo.....	63
4.3.	Mecanismo de transferência de carga.....	65
4.4.	Efeito da SMZ sobre o biofotoeletrodo.....	68
4.5.	Desempenho analítico .....	69
4.6.	Aplicação em amostras de água.....	74
4.7.	Sustentabilidade dos métodos analíticos.....	75
<b>5.</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS.....</b>	<b>77</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>78</b>
	<b>CAPÍTULO 3.....</b>	<b>83</b>
<b>1.</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>84</b>
<b>2.</b>	<b>OBJETIVOS.....</b>	<b>88</b>
<b>3.</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>89</b>
3.1.	Aquisição da cepa de microalga e Condições de Cultivo.....	89
3.2.	Fabricação do Biofotoeletrodo .....	89
3.3.	Configuração Fotoeletroquímica.....	90
3.4.	Caracterização do Fotoeletrodo.....	90
3.5.	Célula Biofotoeletroquímica para Conversão de CO <sub>2</sub> .....	91
<b>4.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>94</b>
4.1.	Desempenho do biofotoânodo.....	94
4.2.	Caracterizações eletroquímicas.....	96
4.3.	Otimizações de biofotoeletrodos.....	98
4.4.	Resposta sob diferentes condições de iluminação.....	100
4.5.	Origem do fluxo de elétrons.....	103

4.6.	Célula biofotoeletroquímica para conversão de CO <sub>2</sub> .....	105
<b>5.</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS.....</b>	<b>106</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>109</b>
	<b>CAPÍTULO 4.....</b>	<b>114</b>
<b>1.</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>115</b>
<b>2.</b>	<b>OBJETIVOS.....</b>	<b>118</b>
<b>3.</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>119</b>
3.1.	Síntese e caracterização de nanopartículas de ouro.....	119
3.2.	Condições de crescimento e incorporação de AuNPs em microalga...	119
3.3.	Testes de Viabilidade Celular.....	120
3.4.	Fabricação de biofotoânodos e experimentos fotoeletroquímicos.....	121
3.5.	Caracterizações do biofotoeletrodo.....	122
<b>4.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>123</b>
4.1.	Efeito da carga de células na fotocorrente.....	123
4.2.	Desempenho fotobioeletroquímico.....	123
4.3.	Efeito e Mecanismo de TE em <i>Chlorella</i> -AuNPs.....	126
4.4.	Otimizações <i>Chlorella</i> -AuNPs.....	130
4.5.	Resposta sob diferentes condições de iluminação.....	133
4.6.	Efeito das AuNPs nos pigmentos fotossintéticos e crescimento celular.....	136
<b>5.</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS.....</b>	<b>138</b>
	<b>CONCLUSÕES FINAIS.....</b>	<b>139</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>142</b>

## 1. TRANSIÇÃO ENERGÉTICA

O crescimento populacional, o aumento da demanda por energia e os impactos ambientais decorrentes da utilização de combustíveis fósseis têm colocado em evidência a necessidade de uma transição energética em escala global. Atualmente, grande parte da matriz energética mundial ainda depende de fontes não renováveis, como petróleo, carvão mineral e gás natural, cuja combustão libera grandes quantidades de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e outros gases de efeito estufa, intensificando as mudanças climáticas e a degradação ambiental (Kim et al., 2019). A transição para uma economia de baixo carbono, portanto, constitui um dos maiores desafios científicos, tecnológicos e políticos do século XXI.

Entre as alternativas energéticas disponíveis, as fontes renováveis apresentam vantagens associadas à sustentabilidade, à redução da pegada de carbono e à abundância de recursos naturais (Perez; Perez, 2022). Energia eólica, biomassa, hidrelétrica e geotérmica já desempenham papéis relevantes em diferentes contextos regionais, entretanto, a energia solar ocupa posição central nessa transição devido à sua disponibilidade praticamente inesgotável e distribuição global. Estima-se que a quantidade de energia solar que atinge a superfície terrestre em uma hora seja superior ao consumo energético anual de toda a humanidade (Nayak et al., 2019; Polman et al., 2016), para exemplificar tamanho potencial, a Figura 1 traz uma comparação sobre o consumo de energia mundial frente à liberação de energia solar e com outras fontes energéticas (renováveis e não-renováveis). Esse potencial extraordinário motiva o desenvolvimento de tecnologias inovadoras de conversão de luz em energia utilizável.



**Figura 1:** Comparação da energia solar com outras fontes energéticas (renováveis e não renováveis). Onde o tamanho dos círculos significa a energia liberada por ano em terawatts (TW). **OTEC:** Energia de Conversão Térmica Oceânica. Adaptado de (Kim et al., 2019).

Ao longo da história, organismos vivos têm explorado a luz solar de forma extremamente eficiente por meio da fotossíntese natural, processo biológico responsável por sustentar a vida na Terra. Plantas, algas e bactérias converteram energia luminosa em energia química ao longo de bilhões de anos, não apenas alimentando cadeias tróficas, mas também contribuindo para a acumulação de oxigênio na atmosfera e para a formação de recursos energéticos fósseis utilizados atualmente (Yang; Lin, 2025). A fotossíntese, portanto, representa o exemplo mais sofisticado e sustentável de conversão energética baseada em recursos renováveis.

A busca por soluções tecnológicas inspiradas na fotossíntese reflete o interesse em reproduzir e aprimorar os mecanismos naturais de captura e utilização da energia solar. Enquanto dispositivos fotovoltaicos convencionais baseados em semicondutores têm alcançado avanços notáveis em eficiência de conversão, as limitações relacionadas ao armazenamento de energia motivam a investigação de sistemas que, à semelhança da fotossíntese, armazenem energia luminosa em ligações químicas (Wang et al., 2022). Nesse contexto, os sistemas fotobioeletroquímicos emergem como uma alternativa promissora, unindo a maquinaria catalítica natural dos organismos fotossintéticos a nanomateriais funcionais, criando plataformas capazes de transformar energia

## 1. Introdução

A contaminação ambiental por pesticidas é um desafio crítico do século XXI, impulsionado pelo crescimento populacional, pela expansão industrial e pelo desenvolvimento agrícola. Há evidências de que aproximadamente 47,5% das 2 milhões de toneladas de pesticidas aplicadas globalmente a cada ano são liberadas no meio ambiente (Sharma et al., 2019). Por exemplo, no Brasil, 22 defensivos agrícolas perigosos já foram detectados em águas superficiais em baixas concentrações ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) (Brovini et al., 2023; Gonçalves-Filho; Silva; De Souza, 2020). Entre os pesticidas nocivos, a Simazina (6-cloro-2-N,4-N-dietil-1,3,5-triazina-2,4-diamina, SMZ), um herbicida da classe das triazinas que atua na inibição do fotossistema II, é particularmente preocupante devido à sua persistência ambiental e efeitos toxicológicos, podendo interromper a fotossíntese tanto em plantas daninhas-alvo quanto em organismos aquáticos não-alvo, levando a desequilíbrios ecológicos (Traxler et al., 2023). Além disso, sua estabilidade química e baixas taxas de degradação favorecem a bioacumulação e a biomagnificação ao longo dos níveis tróficos. Estudos toxicológicos associam a exposição à SMZ à desregulação endócrina, hepatotoxicidade, neurotoxicidade e potencial carcinogenicidade em mamíferos (Bamal et al., 2024; Li et al., 2018, 2020; Wang et al., 2021).

A literatura descreve diversas técnicas analíticas para o monitoramento da SMZ, dentre elas a cromatografia líquida ou gasosa acoplada à espectrometria de massas (Patrudu et al., 2020; Yu et al., 2021). No entanto, o desenvolvimento de sensores econômicos, sensíveis, e rápidos para o monitoramento ambiental *in situ* seria de grande relevância.

Nesse contexto, os sistemas fotobioeletroquímicos (PBES) têm emergido como uma alternativa promissora para o desenvolvimento de biossensores analíticos, explorando a interseção entre bioeletroquímica, fotônica e biotecnologia (Octobre et al., 2024; Torquato; Grattieri, 2022). Os PBES integram componentes fotossintéticos, como fotossistemas isolados (Morlock et al., 2021; Wang et al., 2020), membranas tilacoides (Calkins et al., 2013; Takeuchi et al., 2018), cloroplastos (Hasan et al., 2017; Silva et al., 2022), microalgas (Herrero-Medina et al., 2022; Silva et al., 2025; Vicente-Garcia et al., 2024), cianobactérias (Gacitua et al., 2020; Liu; Choi, 2021; Sekar; Umasankar; Ramasamy, 2014) e

bactérias púrpuras (De Moura Torquato et al., 2023; Hasan et al., 2013; Labarile et al., 2024), incorporados à superfície de eletrodos para converter energia luminosa em sinal elétrico e impulsionar reações químicas específicas (Grattieri et al., 2020).

A incorporação de cloroplastos na construção de sensores PBES é particularmente interessante, pois esta organela celular é responsável pela fotossíntese em plantas e algas, despertando crescente interesse (Grattieri et al., 2020) devido à sua abundância, segurança de uso e facilidade de aplicação em eletrodos modificados, como os à base de carbono (Labarile et al., 2024; Takeuchi et al., 2018) e materiais semicondutores (Chen et al., 2020; Silva et al., 2022; Zhang; Tremblay, 2017). No entanto, sua estrutura complexa compromete a funcionalidade fotossintética e a transferência de elétrons (TE) (Chen et al., 2020; Zhang; Tremblay, 2017). Assim, o presente trabalho tem como objetivo investigar a capacidade de uso do trióxido de tungstênio ( $WO_3$ ), um semicondutor do tipo n, como plataforma para imobilização de cloroplastos, uma vez que apresenta ampla fotoativação nas regiões visível e UV ( $\lambda < 380$  nm), baixo custo, ambientalmente amigável, estabilidade química e boa biocompatibilidade (Santos et al., 2016). Alguns estudos demonstraram que a TE entre cloroplastos e a superfície do eletrodo é limitada pela presença interna e externa da membrana tilacóide, que atua como barreira (Hasan et al., 2017; Silva et al., 2022). Estratégias como o uso de mediadores difusíveis exógenos, bem como de mediadores poliméricos, são consideradas alternativas promissoras, pois atuam como uma interfase seletiva, facilitando a transferência adequada de elétrons (Weliwatte; Grattieri; Minter, 2021).

Para superar essa limitação, o presente trabalho propõe o uso da polidopamina (PDA) como um polímero condutor, eficaz como mediador eletrônico para a imobilização e conexão elétrica de sistemas fotossintéticos, incluindo cloroplastos (Silva et al., 2022) e células bacterianas intactas (De Moura Torquato et al., 2023; Labarile et al., 2024). A estrutura da PDA incorpora grupos funcionais, quinonas e semiquinonas, que melhoram a TE entre o componente biológico e a superfície do eletrodo. Além disso, a PDA oferece propriedades versáteis, incluindo forte adesão a diversos materiais de eletrodos, baixa toxicidade, eficiente absorção de luz no espectro visível para fotoexcitação

e um processo de síntese simples e direto (Kim; Lee; Park, 2014a; Liu; Ai; Lu, 2014; Ryu; Messersmith; Lee, 2018). Essas características tornam a PDA uma excelente candidata para integrar entidades fotossintéticas em PBES.

Assim, este trabalho avaliou eletrodos de  $WO_3$  modificados com PDA como plataforma para imobilização de cloroplastos e aplicados na construção de um sensor PBES para a detecção do herbicida SMZ em amostras de água ambiental.

## 1. INTRODUÇÃO

O inegável progresso no desenvolvimento social e industrial trouxe inúmeros benefícios em nosso mundo em rápida expansão. Contudo, em meio à melhoria da qualidade de vida observada ao longo dos séculos, as repercussões desses avanços estão se tornando cada vez mais evidentes. Questões como crises energéticas e poluição ambiental são resultados visíveis desse progresso, especialmente devido ao uso extensivo de fontes de energia não renováveis, como carvão, petróleo e gás natural, que são grandes contribuintes para a poluição ambiental e para a emissão de gases de efeito estufa, principalmente o CO<sub>2</sub> (De los Ángeles Fernandez et al., 2016).

A urgência em enfrentar as mudanças climáticas é evidente, com os níveis atmosféricos de CO<sub>2</sub> alcançando 426,1 ppm em junho de 2024 e projeções indicando um aumento contínuo (*“Climate Change”, 2024; “Earth’s CO<sub>2</sub> Home Page”*). Para mitigar esses impactos, cresce o consenso na comunidade científica quanto à necessidade de estratégias eficientes para capturar, armazenar e converter o CO<sub>2</sub> em produtos de valor agregado. Nesse contexto, a fotossíntese representa um processo natural vital e intrincado, capaz de transformar energia solar em energia química com notável eficiência. Sua integração bem-sucedida em dispositivos fotobioeletroquímicos (PBES) abriu caminho para diversos avanços tecnológicos (LaVan; Cha, 2006). Essas aplicações incluem desde a geração de bioeletricidade, a criação de biossensores para monitoramento da qualidade da água, até a realização de bioeletrossíntese para a produção de compostos de interesse (Grattieri et al., 2020b; Torquato; Grattieri, 2022).

Dispositivos PBES utilizam componentes fotossintéticos, como fotossistemas isolados (Wang et al., 2020, 2021), membranas tilacoides (Calkins et al., 2013; Takeuchi et al., 2018), cloroplastos (Hasan et al., 2017; Silva et al., 2022), ou organismos inteiros, como cianobactérias (Gacitua et al., 2020; Sekar; Umasankar; Ramasamy, 2014), bactérias púrpuras (Torquato; Grattieri, 2022) e microalgas (Herrero-Medina et al., 2022), integrados a eletrodos. Os componentes biológicos são abundantes e oferecem segurança, baixo custo, facilidade de reciclagem e preparo relativamente simples. Há um interesse crescente no uso de organismos inteiros, especialmente microalgas, para

montagem de dispositivos PBE. As microalgas, devido à sua estrutura fotossintética completa, mecanismos de autorreparo contra danos induzidos pela luz, vias naturais de mitigação de espécies reativas de oxigênio geradas na fotossíntese e capacidade de autorreplicação, constituem uma escolha promissora para abordagens em PBE (McCormick et al., 2015).

*Chlorella* é um gênero de microalgas verdes unicelulares, com espécies variando em tamanho de 3,0 µm a 8,0 µm e apresentando diferentes morfologias. Esse microrganismo é reconhecido não apenas por suas aplicações nas indústrias farmacêutica e nutracêutica (Ambati et al., 2019; Chiu et al., 2015; Sivaramakrishnan et al., 2025), mas também por sua elevada capacidade fotossintética, atribuída à abundância de pigmentos fotossintéticos que auxiliam na captura de luz, sendo empregado tanto na produção de energia renovável em células biofotovoltaicas quanto como matéria-prima para células a biocombustível (Ru et al., 2020). Essa microalga pode ser considerada uma entidade fotossintética promissora para integração em sistemas PBE e é o objeto de estudo deste trabalho.

É essencial destacar que uma das maiores dificuldades na construção de plataformas fotobiohíbridas baseadas em organismos inteiros, como microalgas, é garantir que a imobilização resulte em uma transferência eficiente de elétrons (TE) entre a entidade biológica e a superfície do eletrodo (Grattieri et al., 2020b). Devido à morfologia complexa desses organismos, à presença de sistemas intrincados de membranas lipídicas externas e internas e às reações fotossintéticas ocorrendo nos cloroplastos, a TE torna-se limitada em combinação com eletrodos (Ru et al., 2020; Torquato; Grattieri, 2022). Alcançar transferência direta de elétrons (DET) continua sendo um desafio para microalgas e a maioria dos microrganismos fotossintéticos (Bradley et al., 2012). Por isso, o principal foco da comunidade científica tem sido a busca por alternativas eficientes para ancorar organismos intactos e garantir uma transferência mediada de elétrons (MET) entre o eletrodo e o componente biológico, utilizando mediadores eletrônicos e superfícies de eletrodo que potencializem a ET. Esses mediadores podem ser amplamente classificados em duas categorias: (i) mediadores difusíveis exógenos e (ii) mediadores poliméricos (Weliwatte; Grattieri; Minteer, 2021).

Mediadores redox exógenos são altamente eficazes na comunicação eletrônica, garantindo a transferência de elétrons mesmo através das membranas celulares de entidades biológicas complexas (Clifford et al., 2021). No entanto, mediadores redox livres podem comprometer a fotocorrente gerada devido ao efeito de envenenamento da cadeia fotossintética e à possível ocorrência de vias de curto-circuito (Buesen et al., 2019). Além disso, o descarte inadequado desses compostos pode causar sérios danos ambientais. Como resultado, essa abordagem pode não ser viável para a operação de longo prazo de dispositivos PBES.

A MET baseada em matrizes poliméricas já foi relatada, utilizando, por exemplo, polímeros redox à base de ósmio (Gacitua et al., 2020; Hasan et al., 2013, 2014; Herrero-Medina et al., 2022) ou de grupos quinona (Grattieri et al., 2020a) em combinação com organismos fotossintéticos, uma vez que competem com os transportadores naturais de elétrons nos microrganismos para viabilizar a extração fotoinduzida de elétrons. Polímeros condutores, como a polidopamina (PDA), também têm sido utilizados satisfatoriamente como mediadores eletrônicos para imobilização e conexão elétrica de entidades fotossintéticas, incluindo cloroplastos (Silva et al., 2022) e células bacterianas intactas (De Moura Torquato et al., 2023). Os polímeros condutores à base de PDA integram grupos funcionais (quinonas e semiquinonas) que contribuem para uma ET eficiente entre o material biológico e o eletrodo. Além disso, a PDA oferece outros atributos favoráveis, como forte adesão às superfícies dos eletrodos, baixa toxicidade, fotoexcitação pela absorção de luz na região visível e síntese simples.

Outro fator crucial para a construção de dispositivos PBE é o material utilizado como substrato do eletrodo nas plataformas biohíbridas. Alguns substratos relatados na literatura incluem semicondutores de óxidos transparentes, como óxido de estanho dopado com flúor (FTO) (Thorne et al., 2011), lâminas de vidro revestidas com óxido de índio e estanho (ITO) (Ng et al., 2014a), óxido de grafeno reduzido (rGO) (Ng et al., 2014b), e eletrodos de ouro (Herrero-Medina et al., 2022). O trióxido de tungstênio ( $WO_3$ ), um semicondutor do tipo n, foi relatado como um material alternativo para melhorar a fotoexcitação sob luz visível (Assadullah et al., 2022). Além de ser amplamente aplicado em

processos fotocatalíticos e fotoeletrocatalíticos devido à sua baixa energia de band-gap (2,5–2,8 eV), esse material tem sido utilizado em combinação com biomoléculas devido ao seu baixo custo, facilidade de síntese, eco-compatibilidade, estabilidade química e biocompatibilidade (Santos et al., 2016).

Este estudo apresenta a implementação e caracterização de um biofotoeletrodo híbrido por meio da integração de células de *Chlorella sp.* com um eletrodo de  $WO_3$  modificado com PDA como polímero condutor. O sistema resultante oferece uma estratégia promissora para o desenvolvimento de fotoeletrodos híbridos com desempenho aprimorado na conversão de energia. A abordagem aumenta significativamente a geração de fotocorrentes, aproveitando a natureza fotossintética das células de *Chlorella*, a condutividade da PDA e a característica semicondutora do  $WO_3$ . O sinergismo entre os componentes descritos demonstra avanços na eficiência da conversão sustentável de energia solar. Além disso, o fotoânodo baseado em microalgas é aplicado em combinação com um biocátodo baseado em formato desidrogenase em uma célula biofotoeletroquímica para alcançar a conversão de  $CO_2$  assistida por luz.

## 1. INTRODUÇÃO

A conversão de energia solar em eletricidade por meio de sistemas fotobioeletroquímicos (PBEs) representa uma estratégia promissora para a produção de energia limpa e sustentável. Os PBEs aproveitam as capacidades de captação de luz das unidades fotossintéticas, como fotossistemas isolados (I e II) (Efrati et al., 2016; Zhang; Reisner, 2020), membranas tilacóides (Calkins et al., 2013; Pankratov; Pankratova; Gorton, 2020), cloroplastos (Dias et al., 2025; Hasan et al., 2017; Silva et al., 2022) e microrganismos inteiros (Herrero-Medina et al., 2022; Labarile et al., 2024; Sawa et al., 2017; Silva et al., 2025; Wey et al., 2021), para gerar eletricidade, fornecendo uma alternativa biomimética alinhada com os objetivos globais de transição energética (Liu et al., 2021; Wey et al., 2019). Dentre os organismos fotossintéticos, as microalgas se destacam por suas altas taxas de crescimento, mecanismos de autorreparo e capacidade de funcionar sob uma variedade de condições ambientais, tornando-as biocatalisadores robustos e renováveis para aplicações em biofotovoltaicos ou biocélulas a combustível (Chhandama et al., 2023; Wey et al., 2019; Zhu et al., 2023a).

Apesar de seu potencial, a eficiência prática dos PBEs permanece limitada por barreiras biofísicas intrínsecas, particularmente na interface entre as células fotossintéticas e a superfície do eletrodo. Um gargalo importante é a transferência ineficiente de elétrons (ET) através da complexa membrana celular das microalgas, que é composta de lipídios, proteínas e polissacarídeos que atuam como uma barreira isolante (Grattieri et al., 2020; McCormick et al., 2015). Alcançar a transferência direta de elétrons (DET) continua sendo um desafio para as microalgas e a maioria dos microrganismos fotossintéticos. Para enfrentar esses desafios, os cientistas concentraram seus esforços no desenvolvimento de estratégias que permitam uma transferência de elétrons mediada (MET) mais eficiente entre sistemas biológicos e eletrodos. Nesse contexto, o uso de mediadores redox tem se mostrado crucial para otimizar a comunicação eletrônica (Chen et al., 2020). Os mediadores eletrônicos utilizados podem ser amplamente agrupados em duas categorias: mediadores exógenos difusíveis e poliméricos. O primeiro, sendo solúvel, desempenha um papel fundamental na facilitação da transferência de elétrons, mesmo em sistemas

biológicos complexos, pois pode atravessar as membranas celulares e estabelecer contato com sítios redox internos (Buesen et al., 2019; Clifford et al., 2021; Weliwatte; Grattieri; Minter, 2021).

Outra estratégia interessante e recente explorou a incorporação de nanomateriais, particularmente nanopartículas plasmônicas, para melhorar a captura de luz e a transferência de elétrons em sistemas biohíbridos (Kornienko et al., 2018; Liang et al., 2024; Okoro et al., 2023). Entre estes, as nanopartículas de ouro (AuNPs) são de especial interesse devido às suas propriedades de ressonância plasmônica de superfície localizada, biocompatibilidade e capacidade de interagir seletivamente com membranas biológicas. As AuNPs podem funcionar como intensificadores ópticos, aumentando a absorção de luz perto dos fotossistemas, e como transportadores de elétrons, facilitando a separação e transferência de carga para o eletrodo (Clavero, 2014; Li et al., 2020; Lohse; Murphy, 2012).

A biocompatibilidade das AuNPs com microalgas tem sido cada vez mais reconhecida, expandindo seu potencial para diversas aplicações biotecnológicas. Estudos recentes têm demonstrado que as AuNPs podem ser internalizadas por células de microalgas sem causar efeitos citotóxicos significativos sob concentrações otimizadas, permitindo assim a integração estável e funcional dessas nanopartículas em sistemas celulares (Vargas-Estrada et al., 2020). Essa compatibilidade foi explorada para aumentar a produção de hidrogênio molecular sob condições de luz específicas (Zhu et al., 2023b), monitorizar a produção de biomassa de microalgas (Li et al., 2022), e apoiar aplicações em biotecnologia ambiental, como o tratamento de águas residuais e a biorremediação (Agarwal; Gupta; Agarwal, 2019; Alishah Aratboni et al., 2023). Essas descobertas ressaltam a adequação das AuNPs para sistemas de microalgas de engenharia, fornecendo uma base robusta para seu uso em plataformas fotoeletroquímicas mais avançadas.

Embora estudos anteriores tenham demonstrado melhor desempenho fotobioeletroquímico em sistemas que combinam nanopartículas com fotossistemas isolados (Shoyhet et al., 2021; Yehezkeli et al., 2012), bactérias roxas (Lasala et al., 2024) e cianobactérias (Buyukharman; Mulazimoglu; Yildiz,

2024; Liu; Choi, 2021), a modificação direcionada de células de microalgas com nanopartículas plasmônicas permanece amplamente inexplorada.

Nesse contexto, o presente estudo propõe uma nova abordagem não genética e extracelular para projetar a interface microalga-eletrodo, localizando AuNPs na superfície da membrana celular. A estratégia visa melhorar a captação de luz por meio de efeitos plasmônicos e facilitar o ET sem prejudicar a função celular. Ao combinar nanobiotecnologia e bioeletroquímica, investigamos como AuNPs localizadas na membrana influenciam o comportamento óptico e eletroquímico de microalgas em PBEs.

## Conclusões Finais

A presente tese consolidou avanços significativos no campo dos sistemas fotobioeletroquímicos (PBES), explorando a interface entre materiais semicondutores, polímeros condutores e organismos fotossintéticos. Por meio de uma abordagem integrada que uniu nanotecnologia, biotecnologia e fotoeletroquímica, os estudos aqui apresentados buscaram compreender e otimizar os mecanismos de transferência de elétrons em sistemas híbridos capazes de converter energia luminosa em energia elétrica ou química, promovendo soluções ambientalmente sustentáveis para desafios contemporâneos em energia e monitoramento ambiental.

No Capítulo 2, a construção de um sensor fotobioeletroquímico à base de  $\text{WO}_3$ -PDA funcionalizado com cloroplastos demonstrou de forma inequívoca o potencial das organelas fotossintéticas como elementos ativos em dispositivos analíticos. A combinação sinérgica entre o  $\text{WO}_3$  e a PDA resultou em uma superfície condutora, estável e biocompatível, que permitiu a imobilização eficiente dos cloroplastos, preservando sua atividade fotossintética. O sistema apresentou desempenho notável na detecção do herbicida SMZ, com alta sensibilidade, seletividade e baixo limite de detecção, além de operação sob luz visível, demonstrando viabilidade para aplicações *in-situ*.

Adicionalmente, a avaliação da sustentabilidade analítica por meio da métrica AGREE destacou o biossensor como uma alternativa ecológica frente às técnicas cromatográficas convencionais, ao exigir menor consumo energético e reagentes menos agressivos. Assim, o capítulo não apenas propôs uma tecnologia de monitoramento eficiente, mas também reafirmou a importância da Química Analítica Verde como eixo estruturante no desenvolvimento de novos métodos ambientais.

O Capítulo 3 ampliou essa abordagem rumo à conversão de  $\text{CO}_2$  assistida por luz, por meio da construção de um biofotoeletrodo híbrido de microalgas imobilizadas em substrato de  $\text{WO}_3$ -PDA. Essa etapa usou-se dos sistemas fotossintéticos do domínio da análise ambiental para o da geração e armazenamento de energia limpa. As células de *Chlorella sp.*, integradas ao eletrodo semiconductor, mostraram-se capazes de participar ativamente no

processo fotoinduzido de transferência de elétrons, contribuindo com até 50% da fotocorrente total do sistema.

A modificação com PDA foi novamente determinante, facilitando a comunicação eletrônica entre as células e o eletrodo, além de atuar na estabilização da interface biótica-abiótica. O resultado foi um biofotoeletrodo robusto, operando sob iluminação de baixa potência e apresentando fotocorrentes expressivas (até  $28,2 \mu\text{A cm}^{-2}$ ). Quando acoplado a um biocátodo enzimático baseado em formato desidrogenase, o sistema alcançou a redução seletiva de  $\text{CO}_2$  a formato, demonstrando que os PBES podem ser explorados como microplataformas de conversão de carbono. Este capítulo contribui, portanto, para o avanço do conceito de fotossíntese semi-artificial, estabelecendo fundamentos técnicos para o uso de microalgas em tecnologias de mitigação climática.

O Capítulo 4 introduziu uma dimensão adicional de complexidade e inovação ao funcionalizar microalgas com AuNPs, explorando os efeitos plasmônicos na interface célula–eletrodo. Essa modificação não genética, conduzida de forma simples e biocompatível, elevou substancialmente a eficiência de transferência de elétrons e a absorção de luz pelas células, com incremento de até 74% na geração de fotocorrente em comparação às amostras não modificadas. As análises fotoeletroquímicas e espectroscópicas revelaram que as AuNPs atuam como relés eletrônicos e antenas ópticas, promovendo vias simultâneas de transferência direta e mediada de elétrons.

Os resultados evidenciam que a integração de materiais plasmônicos em sistemas biológicos não apenas aprimora a eficiência dos dispositivos biofotovoltaicos, mas também amplia o entendimento sobre fenômenos de acoplamento fotônico-bioquímico, pavimentando o caminho para dispositivos híbridos de próxima geração.

De modo integrado, as três frentes de investigação convergem para um mesmo propósito: explorar a fronteira entre biologia e materiais funcionais para a criação de tecnologias sustentáveis de conversão de energia e monitoramento ambiental. Cada capítulo abordou um nível distinto de integração do cloroplasto isolado à célula inteira funcionalizada, revelando que a complexidade biológica, quando adequadamente mediada por superfícies condutoras e nanomateriais,

pode ser aproveitada em plataformas tecnológicas com alto desempenho e baixo impacto ecológico.

Os resultados alcançados nesta tese reforçam que a fotossíntese natural permanece como o modelo mais eficiente e elegante de conversão energética já concebido pela natureza, e que sua emulação, por meio de sistemas semi-artificiais, representa uma rota realista para tecnologias renováveis do futuro. As estratégias apresentadas aqui abrem perspectivas concretas para o desenvolvimento de sensores ambientais de baixo custo e alta seletividade para o monitoramento de contaminantes emergentes, a construção de dispositivos biofotovoltaicos e células biofotoeletroquímicas de alta eficiência e o aproveitamento de microrganismos fotossintéticos como unidades catalíticas vivas em processos de fixação de carbono e geração de biocombustíveis.

Do ponto de vista científico, esta tese contribui para o avanço da compreensão mecanística da transferência de elétrons em interfaces bióticas-abióticas, fornecendo evidências experimentais sobre como modificações químicas, estruturais e plasmônicas influenciam o desempenho global dos dispositivos. Já sob o ponto de vista tecnológico, ela propõe estratégias escaláveis, seguras e reproduzíveis, que podem ser adaptadas para diferentes tipos de células e materiais, mantendo o foco na sustentabilidade e na viabilidade econômica.

Por fim, o conjunto dos resultados reafirma a relevância dos sistemas fotobioeletroquímicos como plataformas versáteis e multifuncionais, capazes de atuar simultaneamente nos eixos energia, meio ambiente e biotecnologia. A integração racional entre materiais semicondutores, polímeros condutores e microrganismos fotossintéticos constitui uma fronteira emergente na ciência de materiais e na bioengenharia, com potencial de transformar paradigmas na forma como se produz e se utiliza energia.

Assim, esta tese não apenas avança no entendimento científico sobre as interações físico-químicas entre sistemas vivos e materiais funcionais, mas também aponta direções tangíveis para a transição energética e ambiental do século XXI, em que a fotossíntese natural e artificial se entrelaçam como pilares de uma biotecnologia verdadeiramente verde.

## Referências

AGARWAL, Prashant; GUPTA, Ritika; AGARWAL, Neeraj. Advances in Synthesis and Applications of Microalgal Nanoparticles for Wastewater Treatment. **Journal of Nanotechnology**, v. 2019, n. 1, p. 7392713, 2019.

ALISHAH ARATBONI, Hossein *et al.* Design of a nanobiosystem with remote photothermal gene silencing in *Chlamydomonas reinhardtii* to increase lipid accumulation and production. **Microbial Cell Factories**, v. 22, n. 1, p. 61, 31 mar. 2023.

BAKER, Neil R. Chlorophyll Fluorescence: A Probe of Photosynthesis In Vivo. **Annual Review of Plant Biology**, v. 59, n. Volume 59, 2008, p. 89–113, 2 jun. 2008.

BARAZZOUK, Saïd; KAMAT, Prashant V.; HOTCHANDANI, Surat. Photoinduced Electron Transfer between Chlorophyll a and Gold Nanoparticles. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 2, p. 716–723, 1 jan. 2005.

BRONGERSMA, Mark L.; HALAS, Naomi J.; NORDLANDER, Peter. Plasmon-induced hot carrier science and technology. **Nature Nanotechnology**, v. 10, n. 1, p. 25–34, jan. 2015.

BUESEN, D. *et al.* A kinetic model for redox-active film based biophotocatalysts. **Faraday Discussions**, v. 215, n. 0, p. 39–53, 3 jul. 2019.

BUYUKHARMAN, Mustafa; MULAZIMOGLU, Ibrahim Ender; YILDIZ, Huseyin Bekir. Construction of a Conductive Polymer/AuNP/Cyanobacteria-Based Biophotovoltaic Cell Harnessing Solar Energy to Generate Electricity via Photosynthesis and Its Usage as a Photoelectrochemical Pesticide Biosensor: Atrazine as a Case Study. **ACS Omega**, v. 9, n. 14, p. 16249–16261, 9 abr. 2024.

CALKINS, Jessica O. *et al.* High photo-electrochemical activity of thylakoid–carbon nanotube composites for photosynthetic energy conversion. **Energy & Environmental Science**, v. 6, n. 6, p. 1891–1900, 22 maio 2013.

CHEN, Hui *et al.* Fundamentals, Applications, and Future Directions of Bioelectrocatalysis. **Chemical Reviews**, v. 120, n. 23, p. 12903–12993, 9 dez. 2020.

CHHANDAMA, Michael Van Lal *et al.* Microalgae as a sustainable feedstock for biodiesel and other production industries: Prospects and challenges. **Energy Nexus**, v. 12, p. 100255, 1 dez. 2023.

CLAVERO, César. Plasmon-induced hot-electron generation at nanoparticle/metal-oxide interfaces for photovoltaic and photocatalytic devices. **Nature Photonics**, v. 8, n. 2, p. 95–103, fev. 2014.

CLIFFORD, Eleanor R. *et al.* Phenazines as model low-midpoint potential electron shuttles for photosynthetic bioelectrochemical systems. **Chemical Science**, v. 12, n. 9, p. 3328–3338, 11 mar. 2021.

DIAS, Marina Ceccon *et al.* Photobioelectrochemical sensor based on WO<sub>3</sub> modified by chloroplast as a platform for simazine detection in environmental waters. **Microchemical Journal**, v. 218, p. 115374, 1 nov. 2025.

EFRATI, Ariel *et al.* Assembly of photo-bioelectrochemical cells using photosystem I-functionalized electrodes. **Nature Energy**, v. 1, n. 2, p. 15021, 18 jan. 2016.

FOCSAN, Monica *et al.* Interplay between gold nanoparticle biosynthesis and metabolic activity of cyanobacterium *Synechocystis* sp. PCC 6803. **Nanotechnology**, v. 22, n. 48, p. 485101, nov. 2011.

FRIEBE, Vincent M. *et al.* Plasmon-Enhanced Photocurrent of Photosynthetic Pigment Proteins on Nanoporous Silver. **Advanced Functional Materials**, v. 26, n. 2, p. 285–292, 2016.

FURUBAYASHI, Maiko *et al.* A highly selective biosynthetic pathway to non-natural C<sub>50</sub> carotenoids assembled from moderately selective enzymes. **Nature Communications**, v. 6, n. 1, p. 7534, 14 jul. 2015.

GRATTIERI, Matteo *et al.* Advancing the fundamental understanding and practical applications of photo-bioelectrocatalysis. **Chemical Communications**, v. 56, n. 61, p. 8553–8568, 31 jul. 2020.

HASAN, Kamrul *et al.* Photobioelectrocatalysis of Intact Chloroplasts for Solar Energy Conversion. **ACS Catalysis**, v. 7, n. 4, p. 2257–2265, 7 abr. 2017.

HERRERO-MEDINA, Zaida *et al.* A biophotoelectrode based on boronic acid-modified *Chlorella vulgaris* cells integrated within a redox polymer. **Bioelectrochemistry**, v. 146, p. 108128, 1 ago. 2022.

KIM, Yong Jae *et al.* Plasmon-stimulated biophotovoltaic cells based on thylakoid–AuNR conjugates. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 8, n. 45, p. 24192–24203, 24 nov. 2020a.

KIM, Yong Jae *et al.* Plasmon-stimulated biophotovoltaic cells based on thylakoid–AuNR conjugates. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 8, n. 45, p. 24192–24203, 24 nov. 2020b.

KORNIENKO, Nikolay *et al.* Interfacing nature's catalytic machinery with synthetic materials for semi-artificial photosynthesis. **Nature Nanotechnology**, v. 13, n. 10, p. 890–899, out. 2018.

KURUVINASHETTI, Kiran; PAKKIRISWAMI, Shanmugasundaram; PACKIRISAMY, Muthukumaran. Gold Nanoparticle Interaction in Algae Enhancing Quantum Efficiency and Power Generation in Microphotosynthetic Power Cells. **Advanced Energy and Sustainability Research**, v. 3, n. 1, p. 2100135, 2022.

LABARILE, Rossella *et al.* In vivo polydopamine coating of *Rhodobacter sphaeroides* for enhanced electron transfer. **Nano Research**, v. 17, n. 2, p. 875–881, 1 fev. 2024.

LASALA, Pierluigi *et al.* Deciphering the Role of Inorganic Nanoparticles' Surface Functionalization on Biohybrid Microbial Photoelectrodes. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 16, n. 43, p. 58598–58608, 30 out. 2024.

LI, Xiaojie *et al.* Enhanced Photosynthesis of Carotenoids in Microalgae Driven by Light-Harvesting Gold Nanoparticles. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 8, n. 20, p. 7600–7608, 26 maio 2020.

LI, Xiaojie *et al.* Intracellular Biosynthesis of Gold Nanoparticles for Monitoring Microalgal Biomass via Surface-Enhanced Raman Spectroscopy. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 10, n. 15, p. 4872–4880, 18 abr. 2022.

LIANG, Jun *et al.* Revisiting Solar Energy Flow in Nanomaterial-Microorganism Hybrid Systems. **Chemical Reviews**, v. 124, n. 15, p. 9081–9112, 14 ago. 2024.

LIU, Guangyu *et al.* Bioinspiration toward efficient photosynthetic systems: From biohybrids to biomimetics. **Chem Catalysis**, v. 1, n. 7, p. 1367–1377, 16 dez. 2021.

LIU, Lin; CHOI, Seokheun. Enhanced biophotovoltaicity generation in cyanobacterial biophotovoltaics with intracellularly biosynthesized gold nanoparticles. **Journal of Power Sources**, v. 506, p. 230251, 15 set. 2021.

LOHSE, Samuel E.; MURPHY, Catherine J. Applications of Colloidal Inorganic Nanoparticles: From Medicine to Energy. **Journal of the American Chemical Society**, v. 134, n. 38, p. 15607–15620, 26 set. 2012.

MCCORMICK, Alistair J. *et al.* Biophotovoltaics: oxygenic photosynthetic organisms in the world of bioelectrochemical systems. **Energy & Environmental Science**, v. 8, n. 4, p. 1092–1109, 2 abr. 2015.

MEZACASA, A. V. *et al.* Effects of gold nanoparticles on photophysical behaviour of chlorophyll and pheophytin. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 389, p. 112252, 15 fev. 2020.

NICHOLS, H. Wayne; BOLD, Harold C. *Trichosarcina polymorpha* Gen. et Sp. Nov. **Journal of Phycology**, v. 1, n. 1, p. 34–38, 1965.

OCTOBRE, Guillaume *et al.* Herbicide detection: A review of enzyme- and cell-based biosensors. **Environmental Research**, v. 249, p. 118330, 15 maio 2024.

OKORO, Goodluck *et al.* Emerging Trends in Nanomaterials for Photosynthetic Biohybrid Systems. **ACS Materials Letters**, v. 5, n. 1, p. 95–115, 2 jan. 2023.

PANKRATOV, Dmitry; PANKRATOVA, Galina; GORTON, Lo. Thylakoid membrane–based photobioelectrochemical systems: Achievements, limitations, and perspectives. **Current Opinion in Electrochemistry**, Fundamental and Theoretical Electrochemistry • Bioelectrochemistry. v. 19, p. 49–54, 1 fev. 2020.

PATEL, Anil Kumar *et al.* Algae as an emerging source of bioactive pigments. **Bioresource Technology**, v. 351, p. 126910, 1 maio 2022.

PETER, Carolin *et al.* Sponge-derived Ageladine A affects the in vivo fluorescence emission spectra of microalgae. **PLOS ONE**, v. 15, n. 11, p. e0242464, 19 nov. 2020.

PETROVA, Nia Z. *et al.* Enhancing biophotovoltaic efficiency: Study on a highly productive green algal strain *Parachlorella kessleri* MACC-38. **Bioresource Technology**, v. 394, p. 130206, 1 fev. 2024.

PINHASSI, Roy I. *et al.* Photosynthetic Membranes of Synechocystis or Plants Convert Sunlight to Photocurrent through Different Pathways due to Different Architectures. **PLOS ONE**, v. 10, n. 4, p. e0122616, 27 abr. 2015.

RANDVIIR, Edward P. A cross examination of electron transfer rate constants for carbon screen-printed electrodes using Electrochemical Impedance Spectroscopy and cyclic voltammetry. **Electrochimica Acta**, v. 286, p. 179–186, 1 out. 2018.

SAPER, Gadiel *et al.* Live cyanobacteria produce photocurrent and hydrogen using both the respiratory and photosynthetic systems. **Nature Communications**, v. 9, n. 1, p. 2168, 4 jun. 2018.

SAWA, Marin *et al.* Electricity generation from digitally printed cyanobacteria. **Nature Communications**, v. 8, n. 1, p. 1327, 6 nov. 2017.

SHOYHET, Hagit *et al.* Functionalized gold-nanoparticles enhance photosystem II driven photocurrent in a hybrid nano-bio-photoelectrochemical cell. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 9, n. 32, p. 17231–17241, 17 ago. 2021.

SILVA, Caio C. G. *et al.* Microalgae-Based Hybrid Biophotoelectrode for Efficient Light Energy Conversion. **ACS Electrochemistry**, v. 1, n. 7, p. 1184–1193, 3 jul. 2025.

SILVA, Caio César Gonçalves *et al.* Assessment of WO<sub>3</sub> electrode modified with intact chloroplasts as a novel biohybrid platform for photocurrent improvement. **Bioelectrochemistry**, v. 147, p. 108177, 1 out. 2022.

STAHL, Wilhelm; SIES, Helmut. Antioxidant activity of carotenoids. **Molecular Aspects of Medicine**, Fat Soluble Vitamins: Old Molecules with Novel Properties. v. 24, n. 6, p. 345–351, 1 dez. 2003.

SZALKOWSKI, Marcin *et al.* Plasmonic enhancement of photocurrent generation in a photosystem I-based hybrid electrode. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 8, n. 17, p. 5807–5814, 7 maio 2020.

TORRES, Rocio; DIZ, Virginia E.; LAGORIO, M. Gabriela. Effects of gold nanoparticles on the photophysical and photosynthetic parameters of leaves and chloroplasts. **Photochemical & Photobiological Sciences**, v. 17, n. 4, p. 505–516, 1 abr. 2018.

TURKEVICH, John; STEVENSON, Peter Cooper; HILLIER, James. A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold. **Discussions of the Faraday Society**, v. 11, n. 0, p. 55–75, 1 jan. 1951.

VARGAS-ESTRADA, Laura *et al.* Role of nanoparticles on microalgal cultivation: A review. **Fuel**, v. 280, p. 118598, 15 nov. 2020.

WELIWATTE, N. Samali; GRATTIERI, Matteo; MINTEER, Shelley D. Rational design of artificial redox-mediating systems toward upgrading photobioelectrocatalysis. **Photochemical & Photobiological Sciences**, v. 20, n. 10, p. 1333–1356, 1 out. 2021.

WEY, Laura T. *et al.* The Development of Biophotovoltaic Systems for Power Generation and Biological Analysis. **ChemElectroChem**, v. 6, n. 21, p. 5375–5386, 2019.

WEY, Laura T. *et al.* A biophotoelectrochemical approach to unravelling the role of cyanobacterial cell structures in exoelectrogenesis. **Electrochimica Acta**, v. 395, p. 139214, 1 nov. 2021.

YEHEZKELI, Omer *et al.* Integrated photosystem II-based photo-bioelectrochemical cells. **Nature Communications**, v. 3, n. 1, p. 742, 13 mar. 2012.

ZHANG, Jenny Z.; REISNER, Erwin. Advancing photosystem II photoelectrochemistry for semi-artificial photosynthesis. **Nature Reviews Chemistry**, v. 4, n. 1, p. 6–21, jan. 2020.

ZHU, Huawei *et al.* Biophotovoltaics: Recent advances and perspectives. **Biotechnology Advances**, v. 64, p. 108101, 1 maio 2023a.

ZHU, Xueying *et al.* Photosynthesis-Mediated Intracellular Biomineralization of Gold Nanoparticles inside Chlorella Cells towards Hydrogen Boosting under Green Light. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 62, n. 33, p. e202308437, 2023b.