



HELENA RABELO FREITAS

**MICONANOTECHNOLOGIA: APLICAÇÕES EM CÉLULAS
SOLARES DE TERCEIRA GERAÇÃO**

LAVRAS – MG

2021

HELENA RABELO FREITAS

**MICONANOTECHNOLOGIA: APLICAÇÕES EM CÉLULAS SOLARES DE
TERCEIRA GERAÇÃO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Física, área de concentração em Física Experimental e Aplicada, para a obtenção do título de Mestra.

Prof. DSc. Joaquim Paulo da Silva
Orientador

Prof. DSc. Eustáquio Souza Dias
Coorientador

Prof. DSc. Tatiana Cardoso e Bufalo
Coorientadora

LAVRAS – MG

2021

**Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca
Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).**

Freitas, Helena Rabelo.

Miconanotecnologia: aplicações em células solares de terceira
geração / Helena Rabelo Freitas. - 2021.

70 p.

Orientador(a): Joaquim Paulo da Silva.

Coorientador(a): Eustáquio Souza Dias, Tatiana Cardoso e
Bufalo.

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de
Lavras, 2021.

Bibliografia.

1. Nanotecnologia. 2. Síntese Verde. 3. Células solares de
terceira geração. I. da Silva, Joaquim Paulo. II. Dias, Eustáquio
Souza. III. Cardoso e Bufalo, Tatiana. IV. Título.

HELENA RABELO FREITAS

**MICONANOTECHNOLOGIA: APLICAÇÕES EM CÉLULAS SOLARES DE
TERCEIRA GERAÇÃO
MYCONANOTECHNOLOGY: APPLICATIONS IN THIRD-GENERATION SOLAR
CELLS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Física, área de concentração em Física Experimental e Aplicada, para a obtenção do título de mestra.

APROVADA em 08 de dezembro de 2021 .

Prof. DSc. Flavio Augusto de Melo Marques	UFLA
Prof ^a . DSc. Ângela Dayana Barrera de Brito	UFLA
Prof. DSc. Julio Cesar Ugucioni	UFLA
Prof ^a . DSc. Elaine Aparecida de Souza	UFLA
DSc. Poliana Cardoso-Gustavson	Oxitenó
Prof. DSc. Italo Marcos Nunes de Oliveira	UFAL
Prof. DSc. Sérgio Martins de Souza	UFLA



Prof. DSc. Joaquim Paulo da Silva
Orientador

Prof. DSc. Eustáquio Souza Dias
Coorientador

Prof^a. DSc. Tatiana Cardoso e
Bufalo Coorientadora

**LAVRAS – MG
2021**

*Dedico esse trabalho à minha mãe, Zita,
que sempre com um sorriso no rosto
me ensinou que a vida é bonita
mesmo que enfrentemos dias ruins.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à minha mãe, Zita, por todo carinho e apoio, e por nunca ter medido esforços para me oferecer tudo de melhor na vida.

À minha noiva, Luciene, por todos os momentos bons e por ser meu porto seguro em momentos tristes. Agradeço por ter se disposto a construir a vida ao meu lado.

À minha avó, Zita, *in memorian*, por todo amor e cuidado. Sinto sua presença todos os dias.

À minha irmã Heloísa, às minhas primas Camila, Carina e Laura, agradeço por me acolherem e serem minhas amigas, e além disso abraçarem minhas chatices. Tenho orgulho de chamá-las de família.

À minha primeira amiga em Lavras, Maria Clara, agradeço por ser a amiga mais engraçada e leal que já tive e ao universo por ter cruzado nossos caminhos.

À todos os colegas de mestrado, em especial aos meus amigos Lucas Figueiredo e Lucas Gastaldon, pelas palavras de conforto em dias ruins e por todos os momentos bons.

Ao meu orientador, Joaquim, e pela orientação e amizade. Agradeço por acreditar em mim e, acima de tudo, nesse projeto.

À minha coorientadora, Tatiana, pela orientação, por todas as palavras de carinho e estímulo e por todas as oportunidades oferecidas. Ser sua orientada é uma aventura!

Ao meu coorientador, Eustáquio, pela orientação e por me apresentar as maravilhas do mundo dos fungos.

Aos professores participantes das bancas examinadoras desde a defesa do projeto à defesa da dissertação: Prof. Dr. Robson André Armindo (DFI-UFLA), Prof. Dr. Flávio Augusto de Melo Marques (DFI-UFLA), Profa. Dra. Ângela Dayana Barrera de Brito (DFI-UFLA), Prof. Dr. Ítalo Marcos Nunes de Oliveira (IF-UFAL), Prof. Dr. Julio César Ugucioni (DFI-UFLA), Dra. Poliana Cardoso Gustavson (Oxitenó) e Profa. Dra. Elaine Aparecida de Souza (DBI- UFLA) pelas valiosas colaborações e sugestões em prol da melhoria deste trabalho.

À Mylene e Izabelly, minhas colegas de laboratório e amigas, por toda ajuda e conselhos ao longo desse trabalho.

À equipe Inovafungi pelo comprometimento e companheirismo.

Ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Lavras pela estrutura e oportunidade oferecida.

Ao Laboratório de Cogumelos Comestíveis e aos colegas do Programa de Pós-Graduação

em Microbiologia Agrícola da Universidade Federal de Lavras pelo auxílio e companheirismo.

Ao Laboratório de Energias Renováveis e Materiais Avançados (LABERMA) pelo oferecimento da estrutura necessária para o desenvolvimento dessa pesquisa.

Ao Laboratório de Microscopia Eletrônica e Análise Ultraestrutural (LME), à Central de Análise e Prospecção Química (CAPQ) e ao Laboratório de Materiais e Biosistemas (LAMAB) pelo auxílio nas caracterizações das amostras.

Ao professor Ítalo Oliveira, à Universidade Federal de Alagoas e aos colegas do Grupo de Líquidos Anisotrópicos e Polímeros (GLAP) pela recepção e por todos os ensinamentos relacionados à técnicas de caracterização de nanopartículas.

Às agências de fomento FAPEMIG, CAPES, CNPq e FINEP pelo apoio financeiro fundamental na realização desse projeto.

Por último, agradeço à Luciene, Sarah, Guilherme e Andreza pelo brinde feito durante a escrituração desta seção.

“Eu não sei você, mas eu de repente estou me sentindo repleta de possibilidades!”

Anne de Green Gables.

RESUMO

O desenvolvimento de técnicas verdes na síntese de nanopartículas é de grande importância para potencializar a aplicação de tais nanoestruturas em diversas áreas do conhecimento. Nanopartículas de materiais semicondutores com diâmetros inferiores a 100 nm recebem o nome de pontos quânticos e apresentam propriedades ópticas e eletrônicas dependentes de seus tamanhos. Neste trabalho foi realizada a síntese verde de pontos quânticos de CdS por meio dos fungos produtores de pigmento *Fusarium oxysporum* e *Penicillium flavigenum* com o objetivo de aplicar tanto os pigmentos produzidos quanto as nanoestruturas biossintetizadas em protótipos de células solares híbridas, isto é, sensibilizadas por pigmentos e pontos quânticos. Os fungos foram cultivados em meios de cultura líquidos próprios para produção de seus pigmentos característicos e, na síntese de pontos quânticos, foram utilizadas tanto a biomassa fúngica quanto o caldo pigmentado contendo os metabólitos fúngicos, de forma que as nanoestruturas sintetizadas pelo caldo de cultivo pigmentado estivessem dispersas nele e pudessem ser extraídas juntamente com o pigmento. Os protótipos de células solares híbridas foram construídos utilizando vidros condutores FTO de área igual a 16cm² e nanopartículas de TiO₂ e o polímero HPMC foram usados na construção dos filmes. Como eletrólito foi utilizada uma solução I⁻/I³⁻ e o contraeletrodo foi formado por fuligem de vela. Como agentes sensibilizadores foram utilizados extratos contendo, separadamente, os pontos quânticos de CdS biossintetizados e pigmentos produzidos pelos fungos e também a solução de pigmentos e pontos quânticos extraídos em um só passo. As nanopartículas de CdS revelaram fluorescência quando expostas a radiação UV, apresentando espectros característicos de absorção e IV e, por meio da análise de MET, foi identificada uniformidade, formato predominantemente esférico e tamanhos variando de 2 a 11nm. Os testes feitos com o auxílio de um multímetro em dias de céu aberto e sol pleno revelaram que os protótipos sensibilizados somente pelos pontos quânticos de CdS produziram tensões de circuito aberto variando entre 157mV e 280mV, ao passo que protótipos sensibilizados pelos pigmentos fúngicos produziram tensões de circuito aberto entre 179mV e 310mV. Por último, protótipos sensibilizados pelos extratos de pontos quânticos e pigmentos atingiram a faixa de tensão produzida de 447mV a 615,5mV, indicando que a combinação das nanoestruturas inorgânicas de CdS aos pigmentos fúngicos obteve melhores resultados de absorção de luz quando comparada às duas outras técnicas aplicadas. Isso se deve à ampliação do espectro de absorção da luz do Sol proporcionada pela hibridização da estrutura pontos quânticos e pigmentos fúngicos.

Palavras-chave: Miconanotecnologia. Síntese verde. Nanotecnologia verde. Pontos quânticos. Fungos produtores de pigmento. Células solares híbridas. Células solares de terceira geração.

ABSTRACT

The development of green techniques in the synthesis of nanoparticles is of great importance to potentialize the application of such nanostructures in several areas of knowledge. Nanoparticles of semiconductor materials with diameters less than 100 nm are called quantum dots and have optical and electronic properties depending on their size. In this work, the green synthesis of CdS quantum dots was performed using the pigment-producing fungi *Fusarium oxysporum* and *Penicillium flavigenum* in order to apply both the produced pigments and the biosynthesized nanostructures in hybrid solar cell prototypes, that is, sensitized by pigments and quantum dots. The fungi were cultivated in suitable liquid culture media for the production of their characteristic pigments and, in the synthesis of quantum dots, both fungal biomass and pigmented broth containing the fungal metabolites were used, so that the nanostructures synthesized by the pigmented culture broth were used were dispersed in it and could be extracted along with the pigment. Hybrid solar cell prototypes were built using FTO conductive glasses with an area equal to 16cm² and TiO₂ nanoparticles and the polymer HPMC were used in the construction of the films. The electrolyte consisted in a solution of I⁻/I³⁻ and the counterelectrode was formed by candle soot. As sensitizing agents, extracts containing, separately, the biosynthesized CdS quantum dots and pigments produced by fungi, as well as the solution of pigments and quantum dots extracted in one step, were used. The CdS nanoparticles showed fluorescence when exposed to UV radiation, presented characteristic absorption and IR spectra and revealed, through TEM analysis, uniform distribution, predominant spherical shape and sizes ranging from 2 to 11nm. Tests carried out using a multimeter on clear skies and sunny days revealed that prototypes sensitized only by CdS quantum dots produced an open circuit voltage between 157mV and 280mV, while prototypes sensitized by fungal pigments produced voltages ranging between 179mV and 310mV. Finally, prototypes sensitized by quantum dot extracts and pigments reached the voltages from 447mV to 615.5mV, thus indicating that the combination between the CdS inorganic nanoparticles and fungal pigments revealed a greater light absorption than the other two techniques used in this work. This is due to the broadening of the Sun's light absorption spectrum provided by the hybridization of the quantum dot structure and fungal pigments.

Keywords: Myconanotechnology. Green synthesis. Green nanotechnology. Quantum dots. Pigment-producing fungi. Hybrid Solar Cells. Third generation solar cells.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Espectro da radiação solar sobre a superfície da Terra e contribuições percentuais de energia em cada região do espectro.	14
Figura 3.1 – Lacunas de energia permitidas e proibidas de sólidos cristalinos.....	24
Figura 3.2 – Representação esquemática da interação de uma onda eletromagnética e um elétron, resultando na formação de um par elétron-buraco (éxciton).....	25
Figura 3.3 – Comportamento da densidade de estados em função do confinamento quântico.....	26
Figura 3.4 – Esquema de funcionamento geral de uma célula solar sensibilizada por pontos quânticos.....	28
Figura 3.5 – Técnicas de sensibilização de células solares por pontos quânticos.....	30
Figura 4.1 – Frascos contendo meios de cultura líquidos.	33
Figura 4.2 – Placa de <i>P.flavigenum</i> 4 dias após repicagem.	33
Figura 4.3 – Fungos <i>P.flavigenum</i> e <i>F. oxysporum</i> após a inoculação.	34
Figura 4.4 – <i>P.flavigenum</i> e <i>F. oxysporum</i> 7 dias após a inoculação.	35
Figura 4.5 – Micélios dos fungos <i>P.flavigenum</i> e <i>F. oxysporum</i> lavados em frascos com água ultrapura e o composto precursor da síntese.	36
Figura 4.6 – Extração de pontos quânticos + pigmento do caldo de cultivo do fungo <i>F. oxysporum</i>	38
Figura 4.7 – Frasco contendo acetato de etila (à esquerda). Frasco contendo o extrato de pigmento e pontos quânticos sintetizados pelo fungo <i>F. oxysporum</i>	39
Figura 4.8 – Amostras de pigmentos dos fungos <i>Penicillium flavigenum</i> e <i>Fusarium oxysporum</i> após serem retiradas do forno.	40
Figura 4.9 – Estrutura geral de uma célula solar de terceira geração.	40
Figura 4.10 – Identificação do lado condutor do substrato FTO.	41
Figura 4.11 – Delimitação das bordas do substrato FTO com fita crepe.....	42
Figura 4.12 – Aplicação da pasta de TiO ₂ + HPMC nos substratos.	42
Figura 4.13 – Filme contendo TiO ₂ e etanol seco a temperatura ambiente por 5 minutos...	43
Figura 4.14 – Vidros condutores com a camada de carbono proveniente da queima da vela.	44
Figura 4.15 – Sensibilização do filme de TiO ₂ +HPMC pelo extrato de pigmento + Qds produzido pelo fungo <i>P.flavigenum</i>	45

Figura 4.16 – Substratos sensibilizados pelo extrato de pontos quânticos e pigmento (à esquerda) e pontos quânticos (à direita) produzidos pelo fungo <i>P.flavigenum</i> .	45
Figura 4.17 – Protótipo de célula solar sensibilizada pelo extrato de pigmento e pontos quânticos produzidos pelo fungo <i>P.flavigenum</i>	46
Figura 5.1 – Espectro de absorção UV-Vis de amostras de CdS QDs, pigmentos e extrato de pigmento e QDs produzidas pelo fungo <i>P.flavigenum</i>	49
Figura 5.2 – Espectro de absorção UV-Vis de amostras de CdS QDs, pigmentos e extrato de pigmento e QDs produzidas pelo fungo <i>F. oxysporum</i>	50
Figura 5.3 – Espectros de IV de amostras de CdS QDs, pigmentos e extrato de pigmento e QDs produzidas pelo fungo <i>P.flavigenum</i>	51
Figura 5.4 – Espectros de IV de amostras de CdS QDs, pigmentos e extrato de pigmento e QDs produzidas pelo fungo <i>F. oxysporum</i>	52
Figura 5.5 – Imagens de MET de amostras de CdS QDs e pigmentos produzidos pelos fungos <i>F. oxysporum</i>	53
Figura 5.6 – Imagens de MET de amostras de CdS QDs e pigmentos produzidos pelos fungos <i>P.flavigenum</i>	53
Figura 5.7 – Distribuição de tamanhos das nanopartículas sintetizadas pelo fungo <i>F. oxysporum</i> . O número de QDs medido foi 73.....	54
Figura 5.8 – Distribuição de tamanhos das nanopartículas sintetizadas pelo fungo <i>P.flavigenum</i> . O número de QDs medido foi 42.....	54
Figura 5.9 – Espectros de emissão de diferentes fontes de luz: (a) lâmpada incandescente de tungstênio; (b) lâmpada fluorescente branca; (c) lâmpada com eficiência energética; (d) lâmpada LED branca; (e) lâmpada LED azul; (f) lâmpada LED negra; (g) luz solar matinal; (h) luz solar do meio-dia; (i) luz solar ao pôr do sol; e (j) comparação da luz solar ao meio-dia (vermelho), da manhã (amarelo) e ao pôr do sol (verde).	55

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Densidades de estados 3D, 2D, 1D e 0D.	27
Tabela 5.1 – Dados de V_{OC} obtidos para os protótipos construídos com pontos quânticos, pigmentos e os extratos de pontos quânticos e pigmentos produzidos pelo fungo <i>P. flavigenum</i>	55
Tabela 5.2 – Dados de V_{OC} obtidos para os protótipos construídos com pontos quânticos, pigmentos e os extratos de pontos quânticos e pigmentos produzidos pelo fungo <i>F. oxysporum</i>	56

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	OBJETIVOS	16
2.0.1	Objetivo geral.....	16
2.0.2	Objetivos específicos	16
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	17
3.0.1	Miconanotecnologia.....	17
3.0.2	Novos (nano)materiais aplicados à geração de energia	20
3.0.3	Fundamentos da Mecânica Quântica.....	21
3.0.4	Materiais semicondutores	22
3.0.4.1	Quantum dots (QDs).....	25
3.0.5	<i>Quantum Dots-Sensitized Solar Cells (QDSSC)</i>	28
3.0.6	<i>Dye-Sensitized Solar Cells (DSSC)</i>	30
3.0.7	<i>Hybrid Solar Cells (HSC)</i>	31
3	METODOLOGIA.....	32
4.0.1	Preparação dos micélios dos fungos <i>Penicillium flavigenum</i> e <i>Fusarium oxysporum</i>	32
4.0.2	Síntese dos pontos quânticos de CdS pelos fungos <i>Penicillium flavigenum</i> e <i>Fusarium oxysporum</i>	36
4.0.2.1	Síntese com a utilização da biomassa fúngica e procedimento de extração das nanoestruturas.....	36
4.0.2.2	Síntese com a utilização do caldo de cultivo pigmentado e extração dos pigmentos e nanoestruturas	37
4.0.2.3	Produção e extração dos pigmentos	39
4.0.3	Montagem dos protótipos de células solares híbridas sensibilizadas com pontos quânticos e pigmentos produzidos pelos fungos <i>Penicillium flavigenum</i> e <i>Fusarium oxysporum</i>	40
4.0.4	Caracterizações	46
4.0.4.1	Espectroscopia de absorção UV-Vis	46
4.0.4.2	Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	47
4.0.4.3	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier	47
4.0.5	Construção de gráficos e diagramas	47

4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	48
4.1	Análise dos espectros de absorção.....	48
4.2	Análise dos espectros de IV.....	50
4.3	Análise das imagens de MET.....	51
4.4	Tensões de circuito aberto (V_{OC}) obtidas com o multímetro.....	52
5	CONCLUSÕES.....	57
6	PERSPECTIVAS FUTURAS.....	58
7	PARTICIPAÇÕES E APRESENTAÇÕES EM CONGRESSOS	59
7.1	Publicações	60
	REFERÊNCIAS.....	61

1 INTRODUÇÃO

A expansão e o desenvolvimento da sociedade moderna exigem, progressivamente, uma demanda por tecnologias que atendam às necessidades energéticas da população. Estas tecnologias estão diretamente ligadas às diversas formas de energia, sobretudo a energia elétrica. Sabe-se que os atuais padrões de fabricação e consumo de energia têm sua base na utilização de combustíveis fósseis (CARVALHO, 2019). Então, se por um lado a utilização da energia colabora para a sociedade em geral, por outro, existem limites, incertezas e obstáculos associados ao fato de que a produção energética atual traz impactos negativos sobre os indivíduos e o meio ambiente.

A busca por soluções alternativas de geração de energia renováveis, economicamente viáveis e ecologicamente amigáveis tem sido incessante, visto que a extração e o uso de combustíveis fósseis acarretam imensos impactos ambientais como o aumento da emissão de CO₂ e de poluentes causadores do efeito estufa (RAMSURN; GUPTA, 2013; ELY; SWART, 2014). Sendo assim, neste trabalho destaca-se uma forma alternativa de energia que é tanto abundante em solo brasileiro quanto extremamente promissora: a energia solar fotovoltaica (BEZERRA, 2018; BEZERRA, 2021; TANVIR et al., 2021).

Das energias renováveis disponíveis, a energia proveniente do sol apresenta-se como a fonte de energia mais abundante (IEA, 2018; SOBRINHO, 2016). Atualmente, a aplicação desta modalidade energética tem se dado em sistemas fotovoltaicos, ou seja, células solares feitas de materiais semicondutores sensíveis à luz solar. Tais materiais, geralmente cristalinos e de condutividade intermediária, são capazes de converter os fótons provenientes da luz solar em energia elétrica. Entre os materiais mais populares está o silício, um semicondutor intrínseco (MACHADO; MIRANDA, 2015). Estima-se que aproximadamente 80% das células solares no Brasil sejam feitas a partir do silício cristalino (SILVA, 2015; EPE, 2019).

Células fotovoltaicas são dispositivos responsáveis pela conversão da energia do sol em energia elétrica por meio do efeito fotoelétrico (SOBRINHO, 2016). Com o propósito de atender às crescentes demandas energéticas mundiais, muitas pesquisas sobre tecnologias fotovoltaicas vêm sendo desenvolvidas nas últimas décadas (ARCHANA et al., 2020). Por existirem diferenças nos materiais constituintes, precificação, eficiência e tecnologias de processamento, é possível destacar três gerações de células solares: os painéis fotovoltaicos fabricados a partir do silício cristalino compõem a primeira geração, enquanto os filmes finos comerciais fabricados

a partir de silício amorfo¹ constituem a segunda geração de células solares (VITORETI et al., 2017). É verdade que os custos de fabricação de filmes finos comerciais é inferior quando comparado aos painéis fotovoltaicos, entretanto, a eficiência de tais células é mais baixa (FRAAS; PARTAIN, 2010; RAMSURN; GUPTA, 2013). A terceira geração de células solares engloba diversas tecnologias, como filmes finos de perovskitas, células solares sensibilizadas por corantes e dispositivos fotovoltaicos sensibilizados por pontos quânticos (SHALINI et al., 2016), que apresentam menores custos de produção e elevada eficiência (RAPHAEL et al., 2018). Dentre os citados, as células solares sensibilizadas por pontos quânticos e as células solares sensibilizadas por corantes, as quais serão referidas neste trabalho pelas siglas QDSSC e DSSC, têm recebido grande notabilidade por seu baixo custo de fabricação e maior eficiência energética (SHARMA; JHA; KUMAR, 2016). Acredita-se que a terceira geração de células solares seja o futuro da geração de energia a partir da luz do sol (SOBRINHO, 2016; KEMERICH et al., 2016; SIMIONI, 2017; JAVED et al., 2020; RIGHINI; ENRICH, 2020; TANVIR et al., 2021).

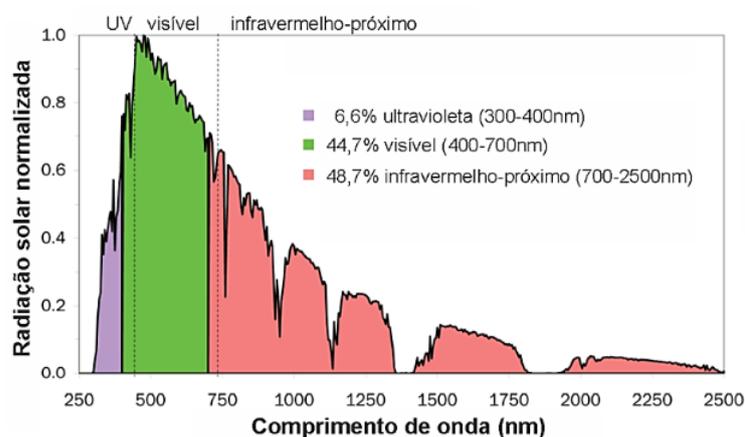
A radiação solar constitui-se como uma fonte inesgotável de energia e oferece um enorme potencial de utilização por meio de sistemas de captação e conversão em outra forma de energia, como por exemplo, elétrica e térmica (CARVALHO, 2019). A figura 1.1 traz o espectro de intensidade da radiação solar sobre a superfície da Terra em função do comprimento de onda. É válido ressaltar que os raios solares incidentes na superfície terrestre formam um espectro que cobre 44,7% da região visível (400-700nm), 48,7% da região do infravermelho (700-2500nm) e 6,6% da região do ultravioleta (300-400nm). Considerando que a irradiância solar varia de acordo com o ângulo de incidência dos raios solares, convencionou-se que a irradiância solar sobre a Terra, num dia claro e ao nível do mar, é de 100mW/cm² (SENTELHAS, 2012).

O Brasil encontra-se em uma posição privilegiada na geração de energia solar fotovoltaica (EPE, 2019). No contexto brasileiro essa modalidade energética é, após a eólica, a área que mais recebe investimentos, levando em consideração o grande potencial para o aproveitamento deste tipo de energia (RAPHAEL et al., 2018).

Tendo em vista que grande parte dos processos que envolvem a produção de células solares ainda são pautados em tecnologias de processamento de elevado custo e, muitas vezes, inviáveis ambientalmente, existe uma constante procura por métodos que facilitem a geração de energia de forma eficiente e que ofereça danos mínimos à natureza (SERRANO; RUS; GARCÍA-MARTÍNEZ, 2009; GEHLOT; SINGH, 2018). Sendo assim, neste trabalho objetiva-

¹ Um material amorfo é desprovido de arranjo cristalino.

Figura 1.1 – Espectro da radiação solar sobre a superfície da Terra e contribuições percentuais de energia em cada região do espectro.



Fonte: Adaptado de (KROL; GRÄTZEL et al., 2012)

se aplicar fungos produtores de pigmentos na *síntese verde* de nanopartículas que sejam úteis na fabricação de protótipos de células solares de terceira geração. Os procedimentos adotados nesse trabalho fazem parte da célebre *nanotecnologia verde*, e desta forma, as rotas químicas e físicas antes utilizadas para sintetizar nanoestruturas e que faziam uso de compostos tóxicos e agressivos ao meio ambiente dão seu lugar à biossíntese, onde o fungo é o protagonista de todo o processo, tornando-o inovador (MOLNÁR et al., 2018; SINGH; SINGH, 2020).

Muito tem sido feito no desenvolvimento das tecnologias fotovoltaicas atuais (PULLI; ROZZI; BELLA, 2020), como células solares de *perovskitas*, células solares sensibilizadas por corantes e pontos quânticos semicondutores e também células solares híbridas, ou seja, que combinam materiais orgânicos e inorgânicos em sua estrutura (JELINEK, 2017). Pode-se também destacar as células fotovoltaicas orgânicas baseadas em pigmentos, polímeros orgânicos e pontos quânticos de carbono, que se classificam como o estado da arte do desenvolvimento de tecnologias fotovoltaicas atuais por serem nanopartículas zero-dimensionais que apresentam excelentes propriedades fotoluminescentes, baixa toxicidade e alta biocompatibilidade (GAO et al., 2020; VERCELLI, 2021). Tais nanoestruturas podem ser aliadas à outros sensibilizadores orgânicos com o propósito de potencializar a capacidade de absorção de fótons do dispositivo fotovoltaico (BORA; MOHAN; DOLUI, 2019; GAO et al., 2020; JAHANTIGH; GHORASHI; BAYAT, 2020; VERCELLI, 2021).

Posto isto, o presente trabalho visou explorar três das tecnologias previamente citadas com o objetivo de construir protótipos de células solares de terceira geração sensibilizadas por pontos quânticos (QDSSC, do inglês *Quantum Dots-Sensitized Solar Cells*) de CdS biossinte-

tizados pelos fungos produtores de pigmentos *Penicillium flavigenum* e *Fusarium oxysporum*, além da utilização dos próprios pigmentos fúngicos em dispositivos fotovoltaicos sensibilizados por corantes (DSSC, do inglês *Dye-Sensitized Solar Cells*). Por último, foram desenvolvidos protótipos de células solares híbridas (HSC, do inglês *Hybrid Solar Cells*) utilizando a solução concentrada dos pigmentos fúngicos e pontos quânticos de CdS extraídos em um único passo.

2 OBJETIVOS

2.0.1 Objetivo geral

- Produção protótipos de células solares sensibilizadas por pontos quânticos de CdS, pigmentos fúngicos e extratos de pontos quânticos e pigmentos produzidos pelos fungos *Penicillium flavigenum* e *Fusarium oxysporum*.

2.0.2 Objetivos específicos

- Realização da síntese verde mediada por fungos de pontos quânticos de CdS e pigmentos com o objetivo de aplicá-los em células solares de terceira geração;
- Estudo dos aspectos ópticos, composicionais e estruturais dos extratos obtidos por meio da síntese verde por fungos;
- Elaboração de protótipos de QDSSC, DSSC e HSC e análise dos parâmetros elétricos dos dispositivos.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.0.1 Miconanotecnologia

A nanotecnologia é uma ciência multidisciplinar que tem ganhado espaço nas pesquisas de desenvolvimento tecnológico em áreas como Física, Química e Biologia (BAYDA et al., 2020). Em 1974, o professor Norio Taniguchi da Tokyo Science University definiu o termo “nanotecnologia” como a criação e utilização de materiais que possuem partículas e interfaces extremamente pequenas, da ordem de 1-100 nanômetros (MAHENDRA et al., 2009). Tais nanopartículas tem sido amplamente investigadas por apresentarem propriedades físicas, químicas e biológicas diferentes das suas formulações tradicionais, ou seja, de suas versões macroscópicas (PARAK; MANNA; NANN, 2010), além de exibirem propriedades singulares como maior resistência, pureza, adequabilidade e reatividade (DURÁN; AZEVEDO, 2002; PINA et al., 2006; FERREIRA; RANGEL, 2009).

A síntese de nanoestruturas pode ocorrer por meio de rotas químicas, físicas e biológicas em processos do tipo *top-down* e *bottom-up* (“de cima para baixo” e “de baixo para cima”, respectivamente). A síntese do tipo *top-down* consiste em métodos que transformam materiais previamente em escala macroscópica, em materiais nanométricos. Exemplos desta síntese são a abrasão¹ ou a moagem. A síntese *top-down* é muito utilizada em processos industriais pela sua facilidade em trabalhar com grandes escalas. Já o processo *bottom-up* é onde materiais precursores em escala atômica ou moleculares são moldados em nanoestruturas. O método *bottom-up* é considerado mais complexo, mas a partir dele é possível produzir nanomateriais em que as nanopartículas sejam homogêneas, ou seja, possuam tamanho e forma controlados. O método químico facilita a manipulação de materiais ao nível molecular (GARCIA et al., 2011), no entanto, há algumas dificuldades na obtenção de nanopartículas por meio da síntese química, pois a maior parte desses métodos faz uso de agentes químicos e solventes tóxicos para a saúde e meio ambiente, resultando na geração de resíduos nocivos e alto consumo de energia (IJAZ et al., 2020; SILVA et al., 2017). Por sua vez, a síntese física, ainda que envolva processos que possibilitem a formação de nanopartículas estáveis e de tamanho e forma controlados, carece de equipamentos caros e grandes quantidades de energia para a formação das nanoestruturas (IRAVANI et al., 2014). Dessa forma, a necessidade de se criar uma rota *eco-friendly* para a síntese de nanopartículas resultou na chamada Nanotecnologia Verde, prática esta que emprega

¹ Abrasão é o desgaste por fricção ou raspagem.

organismos biológicos como plantas, fungos, bactérias, leveduras e cianobactérias com o fim de produzir nanossistemas que não ofereçam danos ao meio ambiente (IJAZ et al., 2020).

Sabe-se que as sínteses físicas e químicas consomem grandes quantidades de energia e, muitas vezes, podem envolver agentes nocivos à saúde (HAQ et al., 2017). Desta forma, as técnicas biológicas se tornam mais rentáveis no que tange à atoxicidade do processo como um todo (IJAZ et al., 2020). A biossíntese abre um leque de possibilidades interessantes para a produção de nanopartículas, pois uma vez que os organismos iniciadores da síntese são cultivados, produzem altas quantidades de moléculas de proteínas ativas, além de apresentarem metabolismos eficientes capazes de transformar compostos químicos nocivos em formas menos tóxicas (RODRIGUES, 2013; ALMEIDA et al., 2019). Um bom exemplo disso são os fungos (SINGH; SINGH, 2020). Fungos são um grupo diverso e abundante na natureza. Estão presentes em praticamente todos os ambientes na Terra. O reino dos fungos contém aproximadamente 70000 espécies conhecidas, onde a maioria apresenta filamentos² mas diferem entre si pela morfologia, desenvolvimento e complexidade metabólica (GEHLOT; SINGH, 2018). A síntese de nanopartículas por fungos ocorre a partir de enzimas e proteínas secretadas em uma espécie de síntese *bottom-up* pois, de maneira geral, tais estruturas possuem potencial redutor e oxidativo, o que as torna capazes de transformar sais iônicos em nanopartículas coloidais (GUILGER-CASAGRANDE; LIMA, 2019). Sendo assim, os fungos têm desempenhado um papel importante na síntese de nanomateriais, fazendo parte da ciência conhecida como miconanotecnologia³, que é basicamente a área comum entre a micologia, ramo da Biologia dedicado ao estudo de fungos, e a nanotecnologia (MAHENDRA et al., 2009).

Os fungos têm um muitas vantagens para a síntese de nanopartículas quando comparados a outros organismos, pois (ANDRADE, 2016; ABDEEN et al., 2016; HAQ et al., 2017; FUCK, 2018):

- São relativamente fáceis de se isolar e cultivar;
- Têm a capacidade de produzir nanopartículas de forma efetiva devido à característica de secretar grandes quantidades de enzimas extracelulares;
- São capazes de crescer e se reproduzir em substratos baratos e de simples preparo;

² As células dos fungos formam filamentos chamados hifas, que por sua vez, se unem formando um tecido chamado micélio, uma espécie de massa de ramificação formada por hifas emaranhadas (ISLAM et al., 2017)

³ Myco: fungo.

- São viáveis economicamente para síntese em larga escala pois utilizam uma pequena quantidade de biomassa;
- Os processos de síntese utilizando fungos podem ser mais simples do que os processos requeridos nas sínteses químicas.

Há uma concordância entre a nanotecnologia verde e o crescente aumento da atenção voltada às questões relacionadas à sustentabilidade fazendo uso de subprodutos agroindustriais e resíduos, haja vista que a síntese verde de nanossistemas oferece diversas aplicações inovadoras e almejavéis ao que, antes, seria descartado (SILVA et al., 2017). A síntese verde de nanopartículas é um grande avanço em relação a outros métodos, pois (KALAIARASI et al., 2010; IRAVANI et al., 2014; HAQ et al., 2017; MOLNÁR et al., 2018; ALMEIDA et al., 2019; CLARANCE et al., 2020):

- A fonte primária ou iniciador da síntese verde é um organismo biológico ou partes dele (órgãos, tecidos, células ou metabólitos);
- O aproveitamento da biodiversidade representa uma etapa de suma importância no conceito de economia sustentável, no que tange a sustentabilidade das atividades humanas;
- Se concentra na utilização de materiais eficazes, biocompatíveis e que diminuem os danos ao meio ambiente;
- É uma alternativa significativa para os campos econômico e ambiental, visto que acontece de uma maneira *eco-friendly*, diminuindo a produção de resíduos;
- Pode envolver organismos não patogênicos;
- Pode originar grandes quantidade de nanopartículas estáveis para diversas aplicações;
- Necessita de um menor número de passos de execução para chegada do produto final, o que a caracteriza como um processo relativamente simples comparado às rotas química e física;
- Produz nanopartículas a partir de procedimentos de baixo custo;
- Resulta em nanopartículas estáveis e solúveis em água.

Um outro fator a ser mencionado acerca da síntese verde por fungos é sua reprodutibilidade (SINGH et al., 2021). São diversas as espécies de fungos, ambos patogênicos e não patogênicos, capazes de sintetizar diferentes tipos de nanopartículas. Por exemplo, fungos do gênero *Aspergillus* foram reportados na literatura como agentes de síntese de nanopartículas de prata (LI et al., 2012), sulfeto de zinco (UDDANDARAO et al., 2016), sulfeto de cádmio (ALSAGGAF et al., 2020a), e também nanopartículas magnéticas de sulfeto de ferro, Fe_2O_3 e Fe_3O_4 (ABDEEN et al., 2016), entre outras. Por sua vez, fungos do gênero *Fusarium* têm precedentes na literatura como sintetizadores de nanopartículas de Fe_3O_4 (BHARDE et al., 2006), sulfeto de cádmio (AHMAD et al., 2002), seleneto de cádmio (YAMAGUCHI et al., 2016), ouro (CLARANANCE et al., 2020) e prata (VIJAYARAGHAVAN; NALINI, 2010), dentre outras. Fungos do gênero *Penicillium* foram aplicados em sínteses de nanopartículas de prata (ALMAARY et al., 2020), óxido de cobre (HONARY et al., 2012), selênio (SALEM et al., 2021) e também nanopartículas magnéticas de maguemita (FOUDA et al., 2021), e assim por diante. Fungos não patogênicos do gênero *Pleurotus* foram utilizados na obtenção de nanopartículas de ouro (SEN; MAITY; ISLAM, 2013), prata (OWAID, 2019), sulfeto de cádmio (BOROVAYA et al., 2015) e óxido de zinco (RAFEEQ et al., 2021). Por sua vez, o fungo comestível *Lentinula edodes* foi agente da síntese de nanoestruturas de prata (LATEEF; ADEEYO, 2015), ouro (OWAID, 2019) e selênio (VETCHINKINA et al., 2013), dentre outras.

3.0.2 Novos (nano)materiais aplicados à geração de energia

A nanotecnologia visa elaborar materiais úteis em diversas áreas do conhecimento por suas propriedades elétricas, químicas, mecânicas, ópticas e magnéticas peculiares e intensificadas. Tais propriedades diferem completamente das propriedades de um material *bulk*⁴, o que permite a criação de dispositivos personalizados capazes de operar de maneira inovadora e muitas vezes inédita (UMAVATHI et al., 2021).

Os motivos pelos quais os nanomateriais possuem comportamentos tão diferenciados são o aumento da razão área/volume à medida que suas dimensões são encolhidas e os efeitos quânticos (BERA et al., 2010; NATOWITZ; NGÔ, 2017). Os efeitos quânticos desempenham um papel importante na escala nano pois, devido ao confinamento quântico em que as nanopartículas se encontram, os níveis de energia podem ser previstos usando o modelo da partícula

⁴ *Bulk* é o termo usado para identificar materiais em sua forma volumosa, ou seja, materiais relativamente maiores quando comparados à nanoestruturas.

em uma caixa, no qual os estados de energia dependem do comprimento da caixa (PARAK; MANNA; NANN, 2010). Em um material semiconductor macroestruturado, elétrons excitados (éxcitons) podem se mover livremente dentro da faixa de distância definida pelo raio de Bohr (WEBB, 2014). O mesmo não ocorre em materiais nanoestruturados, de forma que os éxcitons são impossibilitados de se movimentarem livremente nos estados atômicos permitidos, ficando então confinados nas três dimensões espaciais (MANAKTALA; SINGH, 2016).

O emprego de nanomateriais viabilizou o desenvolvimento de importantes tecnologias intimamente relacionadas à geração de energia (CASTRO, 2007; VERCELLI, 2021). Enquanto células solares sensibilizadas por corantes (DSSC) possuem eficiência próxima de 14%, e células solares de perovskita (PSC, do inglês *Perovskite Solar Cells*) têm sido amplamente estudadas por seu grande potencial em superar as DSSC, já obtendo resultados que oferecem eficiência de 23%, superando inclusive a eficiência de dispositivos feitos a partir de silício, que fica em torno de 17% (RAPHAEL et al., 2018; SERRANO; RUS; GARCÍA-MARTÍNEZ, 2009), estudos reportam que as nanopartículas conhecidas como pontos quânticos são promissoras na atuação como sensibilizadoras nos dispositivos fotovoltaicos (BORA; MOHAN; DOLUI, 2019). Ainda, a combinação de tais nanoestruturas à materiais orgânicos revela-se como uma alternativa viável no que tange o desenvolvimento de células solares de terceira geração (GAO et al., 2020; VERCELLI, 2021).

3.0.3 Fundamentos da Mecânica Quântica

A transição do macro para o micro acarreta mudanças significativas nas propriedades dos materiais. Isto ocorre devido a dois fatores: 1) ao passo que o tamanho da partícula diminui, cresce a relação entre sua área e volume. Em nanoescala, esta relação torna-se considerável, fazendo com que grande parte dos átomos encontre-se na superfície do material tornando os efeitos agregados àquele material muito mais intensos (FERREIRA; RANGEL, 2009). 2) as propriedades físico-químicas dos materiais *bulk* são diferentes das nanoestruturas. A razão discrepante entre a superfície e o volume das nanopartículas faz com que haja a alteração nas propriedades físicas dos materiais. Um exemplo disto é que com a diminuição do diâmetro das partículas, seu ponto de fusão também é alterado. Por exemplo, o ponto de fusão de uma nanopartícula de ouro ($d=2,5\text{nm}$) é de aproximadamente 930K , o que é significativamente mais baixo quando comparado ao ponto de fusão do ouro macroscópico, que é 1337K (ISSA et al., 2013). Os átomos superficiais das nanoestruturas, ao estabelecerem ligações entre si, formam

pares à medida que se afastam e se aproximam uns dos outros em um movimento vibracional (GOMES et al., 2018). A rede superficial então se torna uma rede cristalina, criada a partir de um processo denominado reconstrução, que resulta em um novo arranjo atômico na superfície do material (MITIN; SEMENTSOV; VAGIDOV, 2010; PARAK; MANNA; NANN, 2010).

O efeito de confinamento quântico descreve a situação exposta. Quando confinado num espaço de ordem nanométrica, o movimento eletrônico torna-se quantizado e seus níveis de energia passam a ser discretos, assim como ocorre em um átomo isolado (PARAK; MANNA; NANN, 2010; DIAS, 2011). Isto acarreta alterações no comportamento dos materiais, tais como condutividade elétrica, permeabilidade magnética, fluorescência dependente do tamanho da nanoestrutura semicondutora e superparamagnetismo⁵ em sólidos ferri e ferromagnéticos (LIU et al., 2020).

Nas seções seguintes será discutido com detalhes o efeito de confinamento quântico em cristais semicondutores. Quando todas as dimensões de um semicondutor são diminuídas a uma escala nanométrica, o sistema resultante é chamado de ponto quântico (do inglês *Quantum dot (QD)*) (PARK et al., 2021). O aspecto chave desta discussão é que, para que seja possível considerar as propriedades físicas de materiais em nanoescala, primeiro é necessário determinar a estrutura de seu nível de energia. Desta forma, a partir do encolhimento até a escala nanométrica de um sólido *bulk* se torna possível analisar sua estrutura e obter uma visão clara de como é o nível energético de um sistema quântico confinado, como é o caso dos pontos quânticos (RODUNER, 2015; PIDGEON et al., 2004). Antes, entretanto, é necessário que se conheça um pouco mais sobre materiais semicondutores, como se comportam, suas propriedades e o que representam no mundo atual.

3.0.4 Materiais semicondutores

Os materiais semicondutores são essenciais para a eletrônica moderna. Destes materiais surgiram diversas funcionalidades que se fazem presentes no cotidiano das pessoas, sendo na forma de transistores nos computadores ou smartphones, lâmpadas de LED⁶ ou até mesmo células solares que viabilizam a geração de energia elétrica de forma mais sustentável (RESHMA; MOHANAN, 2019). Por meio da Mecânica Quântica, conhece-se as propriedades dos mate-

⁵ Superparamagnetismo é o fenômeno que ocorre em partículas que apresentam magnetização apenas quando submetidas a um campo magnético externo. Na ausência deste campo, a partícula não permanece magnetizada. O efeito superparamagnético é observado efetivamente em nanopartículas.

⁶ LED é a sigla para *light-emitting diode*, ou diodo emissor de luz, em português.

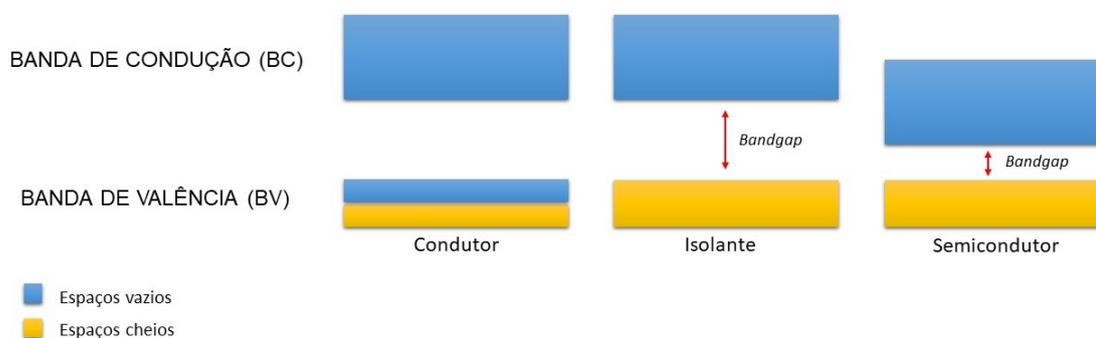
riais semicondutores, haja vista que o movimento dos elétrons dentro da rede cristalina é um fenômeno quântico (PARAK; MANNA; NANN, 2010). O conhecimento de tais propriedades viabilizou o advento dos dispositivos eletrônicos tão presentes no cotidiano e abriu novas oportunidades para áreas de aplicação distintas, como a física, a química e a biomedicina, por exemplo (NETO et al., 2015; SHIM; GUYOT-SIONNEST, 2000).

Um elétron em um átomo isolado tem estados quânticos estacionários caracterizados por níveis discretos e quantizados (MELO, 2010). Em um átomo com muitos elétrons, o estado fundamental é obtido distribuindo-se os vários elétrons nos níveis de menor energia possível, obedecendo o Princípio de Exclusão de Pauli (DINIZ, 2006). Como elétrons são dotados de spin semi-inteiro, cada estado orbital atômico comporta dois elétrons com spins opostos (ZHAO, 2017). Entretanto, caso um grande número de átomos seja agrupado de forma organizada para formar um cristal, os elétrons de cada átomo ficam sujeitos a interações com os átomos vizinhos e seus níveis de energia se combinam nas formas de bandas de energia separadas entre si por lacunas (DINIZ, 2006). Diferentes tipos de sólidos cristalinos podem ser distinguidos de acordo com a ocupação dos elétrons nessas bandas. Em ordem crescente de condutividade elétrica, esses sólidos podem ser classificados em condutores, semicondutores ou isolantes (JUNIOR et al., 2004).

Materiais metálicos, sejam eles isolantes ou semicondutores, possuem duas bandas de energia acessíveis, a banda de valência (BV), que compreende os elétrons presentes nas camadas mais externas da estrutura atômica, e a banda de condução (BC), que consiste em elétrons livres responsáveis pela geração de corrente elétrica. Tais bandas são separadas por *gaps* de energia, que correspondem às regiões ausentes de estados eletrônicos ocupados e representam a menor energia necessária para que o elétron salte da BV para a BC, ou ainda, de um estado de menor energia para um estado de maior energia (SMITH; NIE, 2010). A BV é a banda ocupada que possui maior densidade eletrônica, e a BC é a banda parcialmente ocupada, a qual contribui para a corrente elétrica (SWART, 2011).

Em metais (materiais condutores), o transporte eletrônico responsável pela corrente elétrica acontece quando a BV está parcialmente ocupada. Isto permite que os elétrons possam se movimentar livremente nesta região a partir de um estímulo, como por exemplo, uma diferença de potencial (ddp) (SWART, 2011). Em materiais isolantes, por sua vez, a BV está completamente cheia e é separada da próxima banda a ser ocupada (BC) por um grande valor de energia (lacuna de energia). Desta forma, para que os elétrons cheguem até a BC, é necessária uma

Figura 3.1 – Lacunas de energia permitidas e proibidas de sólidos cristalinos.



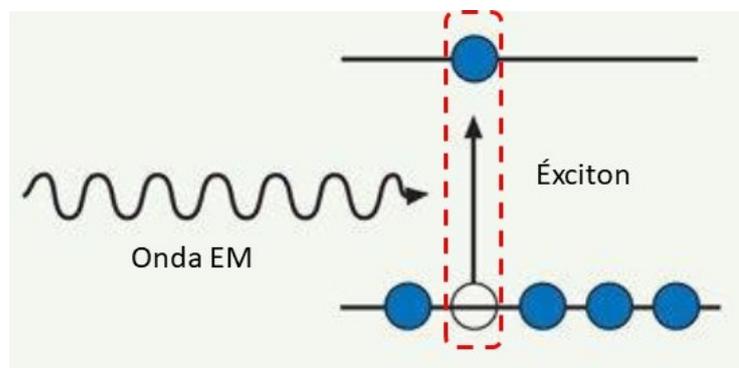
Fonte: Da autora (2020)

grande quantidade de energia. Já em materiais semicondutores, o *gap* de energia é menor e pode ser atingido por meio de radiação eletromagnética, como a luz, ou até mesmo por meio de energia térmica. Materiais semicondutores são muito versáteis, haja vista que podem ser adicionados níveis de energia dentro da lacuna de energia por meio de dopagem⁷ (SILVA et al., 2010), viabilizando a transição progressiva dos elétrons até a BC.

Desta forma, para facilitar a condução elétrica é necessário que os elétrons presentes no material recebam energia para que transitem da BV para a BC. Como é possível observar na figura 3.2, há uma faixa muito estreita separando a BV da BC no caso dos metais, então os elétrons encontram-se essencialmente livres para participarem da condução (HANANIA, 2015). Em isolantes, esta situação é oposta, o que ilustra a razão de materiais isolantes serem incapazes de conduzir corrente elétrica sob condições usuais. A condução elétrica em semicondutores ocorre quando éxcitons se movimentam da BV para a BC (estado de absorção), deixando buracos em seus lugares originais. Ao voltarem aos seus lugares de origem (estado de relaxação), é possível observar a emissão de energia em formato de luz visível (SWART, 2011; GRUNDMANN, 2010).

⁷ Dopagem refere-se à introdução intencional de impurezas em um material semicondutor com o propósito de modificar suas propriedades estruturais, elétricas e ópticas.

Figura 3.2 – Representação esquemática da interação de uma onda eletromagnética e um elétron, resultando na formação de um par elétron-buraco (éxciton).



Fonte: Adaptado de (PHOTONICSMEDIA, 2016)

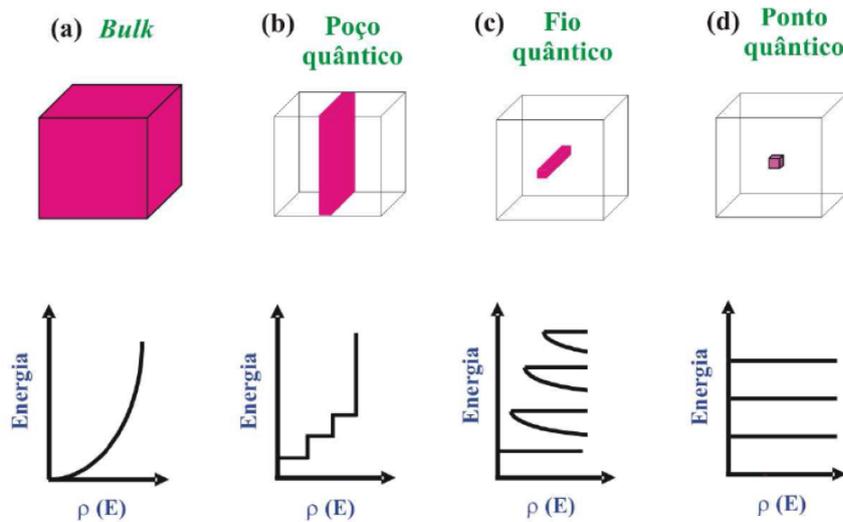
O éxciton possui um tamanho finito dentro do material, que é definido pelo raio de Bohr (a_B), que pode variar de 1 a 100nm dependendo do material. Se o tamanho do nanomaterial semiconductor é menor que o tamanho do éxciton, os elétrons se tornam espacialmente confinados, o que aumenta sua energia (DINIZ, 2006). Sendo assim, o éxciton possui a característica de delinear a transição entre o material *bulk* e o material nano confinado quanticamente, onde as propriedades ópticas e eletrônicas são dependentes do tamanho do nanomaterial. Nanomateriais que possuem dimensões menores do que a_B apresentam absorção dependente de seus tamanhos e espectros de fluorescência com transições eletrônicas discretas (SMITH; NIE, 2010; WEBB, 2014).

3.0.4.1 Quantum dots (QDs)

Um potencial tridimensional onde o movimento eletrônico fica confinado nas três dimensões espaciais, x , y e z define as nanoestruturas conhecidas como pontos quânticos. O confinamento fornece aos pontos quânticos propriedades ópticas e eletrônicas muito interessantes como a fotoluminescência, onde o espectro de emissão de luz é dependente do tamanho dos QDs (DINIZ, 2006; MACHADO et al., 2015). As propriedades dos QDs são intermediárias às do material *bulk* e moléculas ou átomos isolados, sendo mais prudente associá-las ao último caso (PIQUERO-ZULAICA et al., 2017). A semelhança entre os QDs e os átomos isolados indica que as funções de onda dos estados eletrônicos de cada nível energético sejam mais parecidas com funções de onda atômicas, com níveis discretos de energia (JUNIOR et al., 2004).

Uma propriedade interessante a ser mencionada acerca dos pontos quânticos é a função densidade de estados eletrônicos. Essa função descreve o número de estados possíveis de ser ocupados por elétrons na banda de condução ou valência por unidade de energia. Como pode ser observado na figura 3.3 no caso de um semiconductor *bulk*, a densidade de estados $\rho(E)$ varia de modo contínuo (DINIZ, 2006). Entretanto, quando são introduzidas barreiras de potencial que limitam o movimento eletrônico a um plano, verifica-se a alteração na densidade de estados de energia permitidos (JUNIOR et al., 2004), caracterizando, portanto, um poço quântico. Por sua vez, se houver novamente a redução na espessura do material, o movimento eletrônico será confinado a uma só direção, designando assim um fio quântico. Por último, uma vez que se reduza o material à ordem zero-dimensional, tem-se como resultado um ponto quântico (SOUZA, 2011).

Figura 3.3 – Comportamento da densidade de estados em função do confinamento quântico.



Fonte: (SOUZA, 2011)

A tabela 3.1 apresenta as expressões matemáticas para a densidade de estados relativa a cada situação exposta na figura 3.3.

Tabela 3.1 – Densidades de estados 3D, 2D, 1D e 0D.

Dimensionalidade	Função densidade de estados
3D	$\rho(E) = \alpha E^{1/2}$
2D	$\rho(E) = \beta \sum_n Y(E - E_n)$
1D	$\rho(E) = \gamma \sum_l (E - E_l)^{-1/2}$
0D	$\rho(E) = \delta \sum_m (E - E_m)$

Fonte: (SOUZA, 2011)

Onde α , β , γ e δ são constantes de proporcionalidade e l , m e n são os números quânticos angular, magnético e principal, respectivamente (SOUZA, 2011). Pode-se observar que, em sistemas tridimensionais, ou seja, *bulk*, a densidade de estados tem dependência direta da raiz quadrada da energia. Já em sistemas bidimensionais, a dependência da densidade de estados se relaciona com a energia por meio de uma função degrau unitário (JACAK; HAWRYLAK; WOJS, 2013). Por sua vez, em sistemas unidimensionais, a densidade de estados é caracterizada pela singularidade de Van Hove (SOUZA, 2011; AHSAN et al., 2018) e por último, sistemas zero-dimensionais possuem densidade de estados discreta e parecida com os estados de energia de um átomo individual, sendo considerados atrativos no desenvolvimento de áreas do conhecimento distintas, como aplicações em dispositivos eletrônicos, atuação como marcadores biológicos e também em células fotovoltaicas (COTTA, 2020).

São diversos os tipos de pontos quânticos semicondutores sendo estudados atualmente. Dos existentes destacam-se os tipos II-VI, III-V e IV-VI⁸. Entretanto, este trabalho tratará apenas das nanopartículas semicondutoras de CdS pertencentes ao grupo II-VI. Tais nanopartículas têm demonstrado possibilidades de aplicações interessantes em *LEDs* (RATNESH, 2019), sensores biológicos (ZHAI et al., 2011) e também na sensibilização de células solares de terceira geração (MORALES, 2011). Além disso, os QDs de CdS têm se provado superiores a corantes orgânicos fluorescentes pois contornam algumas limitações apresentadas por estes, como a fotodegradação⁹ de materiais, desta forma oferecendo um tempo de vida de fluorescência longo (AIRES; MOLLER; CORTAJARENA, 2020) e sendo biocompatíveis (LIM et al., 2021).

⁸ Os pontos quânticos podem ser classificados quanto ao número e à família química dos elementos presentes em sua composição. Desta forma, pontos quânticos binários, ou seja, formados por dois elementos, podem ser classificados nos tipos II-VI, III-V e IV-VI, de acordo com a família química a qual pertencem seus elementos constituintes. Por exemplo, pontos quânticos de sulfeto de zinco (ZnS) são formados pelo elemento zinco do antigo grupo 2B e enxofre, do antigo grupo 6A.

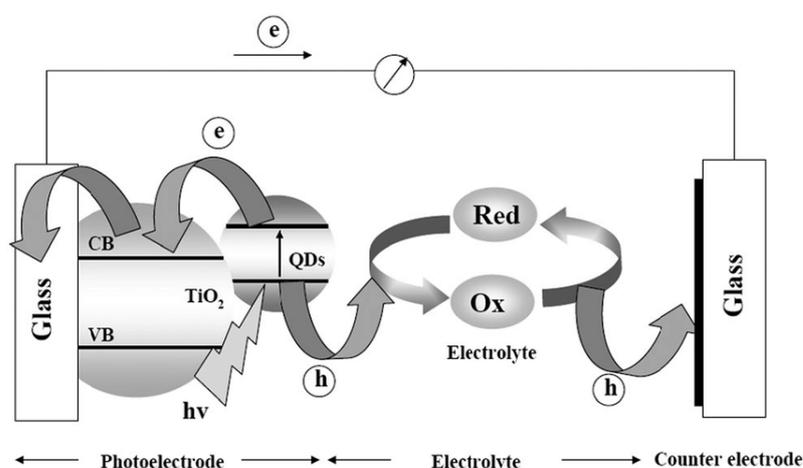
⁹ Fotodegradação refere-se a alteração das propriedades de um material quando este é exposto a uma fonte de radiação causando danos como oxidação.

3.0.5 Quantum Dots-Sensitized Solar Cells (QDSSC)

A primeira QDSSC foi construída em 1990 e era composta por pontos quânticos de CdS depositados diretamente sobre um substrato de dióxido de titânio nanoestruturado por meio de um método de sensibilização que envolve sucessivas deposições do sensibilizador, bem como sucessivas lavagens para remoção de resíduos (VITORETI et al., 2017). O dispositivo em questão apresentou um valor de eficiência de fotoconversão de aproximadamente 6% (BARCELÓ; LANA-VILLARREAL; GÓMEZ, 2011), dessa forma, não houve interesse futuro na utilização dos nanomateriais. Somente com a utilização dos pontos quânticos coloidais, ou seja, pontos quânticos sintetizados em uma solução, é que foi demonstrado o potencial de tais nanoestruturas na geração de fotocorrente. Isso deve-se ao fato de que sínteses de nanopartículas coloidais podem resultar em nanoestruturas monodispersas recobertas por ligantes moleculares eficazes na fixação das nanopartículas ao substrato de TiO_2 (ZHAO; ROSEI, 2017) por métodos simples de sensibilização, como banho ou adsorção direta por gotejamento (VITORETI et al., 2017).

As QDSSC são constituídas por um fotoanodo feito de um vidro condutor transparente, como por exemplo os vidros ITO ou FTO (do inglês *Indium doped tin oxide coated glass* e *Fluorine doped tin oxide coated glass*, respectivamente), recoberto com uma camada de semicondutor (geralmente dióxido de titânio) e uma camada de pontos quânticos que foram previamente adsorvidos por esse semicondutor. Também compõem a QDSSC um eletrólito redox¹⁰ e um contraeletrodo depositado sobre o vidro condutor, como mostra a figura 3.4.

Figura 3.4 – Esquema de funcionamento geral de uma célula solar sensibilizada por pontos quânticos.



Fonte: (YANG et al., 2011)

¹⁰ Um eletrólito redox é formado por metais inertes como a platina ou o ouro, por exemplo, e tem por finalidade medir o potencial de oxidação ou redução do sistema no qual está inserido.

Neste esquema, para que o dispositivo funcione é preciso que os pontos quânticos absorvam a radiação proveniente do sol e que, por sua vez, os elétrons situados na banda de condução dos pontos quânticos saltem para a banda de condução do semiconductor, no caso, o TiO_2 . Então, os elétrons devem se movimentar em direção ao vidro condutor para que seja gerada uma corrente elétrica no circuito. O buraco deixado pelos elétrons que originalmente se encontravam nos pontos quânticos deve ser restaurado por reações redox do eletrólito, que por sua vez será regenerado pelo contraeletrodo (VITORETI et al., 2017).

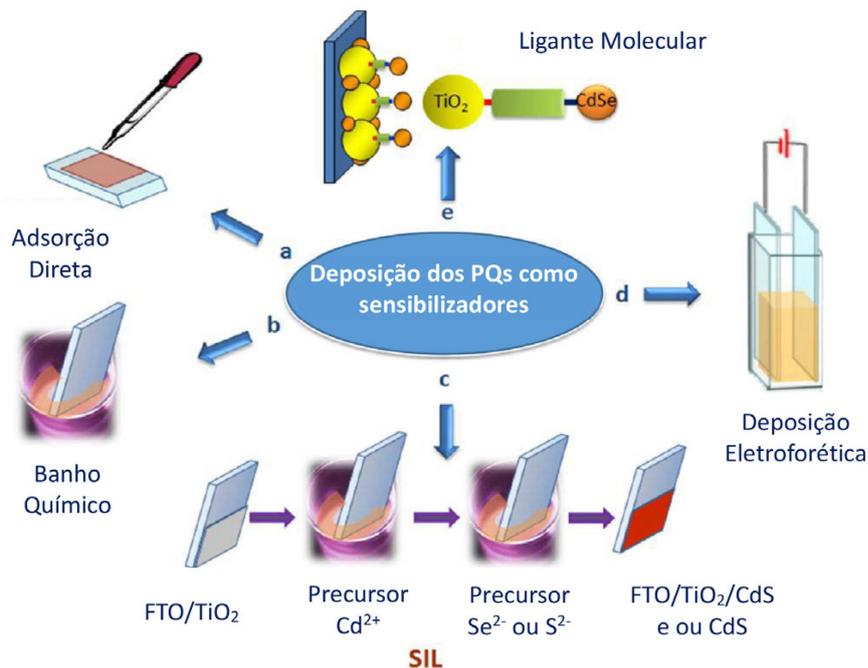
Existem outras formas de se sensibilizar uma célula solar com pontos quânticos. A figura 3.4 utiliza a estratégia do ligante molecular (do inglês *molecular linker*), ou seja, os QDs são ligados ao TiO_2 por adsorção, e este por sua vez está em contato com o vidro condutor. Moléculas ligantes são, de maneira geral, anfifílicas¹¹ que, neste caso, tem por objetivo controlar o crescimento dos pontos quânticos quando adsorvidas à sua superfície. Desta forma, uma molécula ligante se torna o recobrimento do ponto quântico à medida que se deposita sobre ele, prevenindo inclusive que ocorra a agregação das nanoestruturas (YU et al., 2007). Ademais, a utilização de um ligante molecular na síntese de pontos quânticos confere às nanoestruturas estabilidade e melhor funcionalidade (WOEHRLE; BROWN; HUTCHISON, 2005; ROCHA; SCHULTZ; PIGHINELLI, 2015).

Além da utilização do ligante molecular, também é possível sensibilizar células solares por deposição eletroforética¹², adsorção direta por gotejamento, banho químico ou pelo método SIL (do inglês *Successive Ionic Layer*), que basicamente é a deposição, camada a camada, das soluções precursoras no vidro condutor por imersão e posterior secagem, como indica a figura 3.5.

¹¹ Moléculas anfifílicas podem ser orgânicas ou inorgânicas e possuem em sua estrutura química uma parte polar e hidrofílica e outra apolar e hidrofóbica. Tais moléculas são capazes de promover a interação entre meios que apresentam polaridades diferentes como, por exemplo, água e óleo.

¹² A deposição eletroforética ocorre mediante a aplicação de um campo elétrico entre dois eletrodos imersos numa suspensão de QDs, favorecendo o bom “empacotamento” dos QDs sobre o eletrodo puro ou na estrutura do óxido.

Figura 3.5 – Técnicas de sensibilização de células solares por pontos quânticos.



Fonte: (VITORETI et al., 2017)

3.0.6 *Dye-Sensitized Solar Cells (DSSC)*

As células solares sensibilizadas por corantes ou pigmentos, também chamadas de células solares fotoeletroquímicas, são dispositivos pertencentes à classe de filmes finos e têm aparecido como alternativas técnica e economicamente viáveis às células convencionais de silício policristalino. No fim da década de 1960, descobriu-se que a eletricidade nesses dispositivos pode ser gerada a partir da absorção de luz pela pigmentação presente na superfície da célula (SHARMA; JHA; KUMAR, 2016).

As DSSC representam hoje uma das tecnologias fotovoltaicas mais promissoras, assim como as QDSSC. Muitos são os elementos de interesse desse tipo de dispositivo fotovoltaico, como sua fabricação utilizando corantes orgânicos e suas funções estéticas, visto que podem ser utilizadas como quadros e janelas, por exemplo (COUTINHO et al., 2014).

Em linhas gerais, DSSC são tipicamente constituídas de materiais semicondutores transparentes recobertos por uma camada de semicondutor (usualmente o dióxido de titânio) onde o substrato pigmentado será depositado. O princípio de funcionamento das DSSC é análogo ao das QDSSC e pode ser resumidos em quatro passos: absorção de luz, movimentação dos elétrons e consequente transporte de cargas e conversão de fótons em corrente elétrica. Pri-

meiramente os fótons são absorvidos pelo pigmento, consequentemente fazendo com que os elétrons se movimentem em direção ao filme semicondutor, que por sua vez absorve uma fração dos fótons incididos. Como resultado, o corante é oxidado. Os elétrons, por sua vez, são coletados no vidro condutor gerando corrente elétrica no circuito. O eletrólito redox tem por objetivo preencher os buracos deixados pelos elétrons presentes no corante, sendo posteriormente restaurado pelo contraeletrodo e assim completando o circuito (CARELLA; BORBONE; CENTORE, 2018; GÜNES; SARICIFTCI, 2008).

Diversos são os corantes possíveis de ser empregados na tecnologia das DSSC. Os mais comuns são complexos metálicos baseados em rutênio capazes de se ligar à superfície do semicondutor, mas também vem sendo estudado o uso de corantes naturais que podem facilmente ser extraídos de plantas (PURUSHOTHAMREDDY et al., 2020), frutas (ERANDE et al., 2021) e fungos (ORONA-NAVAR et al., 2021). Carotenóides e betalaínas (pigmentos de tons do amarelo ao vermelho) estão presentes em abóboras, cenouras, tomates e milho, por exemplo. Já antocianinas (pigmentos que podem ter coloração vermelho, roxa, azul ou até mesmo preta dependendo de seu pH) são produzidas pelo repolho roxo, *blueberry* e também pelo fungo *Fusarium oxysporum* (BERNARDI et al., 2018). Ainda, as condições iniciais de cultivo (constituintes do meio de cultura, temperatura de incubação e pH, por exemplo) do fungo *F. oxysporum* possibilitam que ele produza o pigmento bicaverina (MENDONÇA et al., 2019).

3.0.7 *Hybrid Solar Cells (HSC)*

Células solares híbridas são dispositivos fotovoltaicos que combinam as características únicas de nanopartículas semicondutoras inorgânicas com as propriedades de materiais orgânicos e poliméricos (GÜNES; SARICIFTCI, 2008). Assim como as QDSSC e DSSC, as HSC podem ser fabricadas por meio de procedimentos de baixo custo e podem contar com materiais não tóxicos ao meio ambiente. Isso faz com que a tecnologia das HSC seja inovadora e atraente.

O funcionamento de uma HSC é análogo ao mecanismo de QDSSC e DSSC, mas nesse caso, o sistema de conversão de energia inicia-se pela captação parcial da luz pelo pigmento depositado. Para aumento significativo da performance do dispositivo, a interface entre o pigmento e o semicondutor poroso é aumentada por meio da introdução de pontos quânticos no sistema (GÜNES; SARICIFTCI, 2008; MUSTAFA; SULAIMAN, 2020).

4 METODOLOGIA

Neste trabalho tem-se por objetivo realizar a síntese de pontos quânticos de CdS por meio dos fungos produtores de pigmento *Penicillium flavigenum* e *Fusarium oxysporum* fazendo uso tanto da biomassa fúngica quanto do caldo pigmentado de cultivo. Os fungos em questão fazem parte da coleção de culturas de fungos do Departamento de Biologia da Universidade Federal de Lavras, e as soluções de $\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3} \text{H}_2\text{O}$ e acetato de etila necessárias para a síntese e extração de pontos quânticos e pigmentos foram obtidas por meio da colaboração entre os departamentos de Física e Biologia da UFLA.

O protocolo utilizado para a síntese das nanopartículas por fungos tem respaldo na literatura. De maneira geral, os fungos foram cultivados em meio líquido, onde adicionou-se soluções precursoras de nanopartículas. Os fungos permaneceram sob agitação constante e temperatura controlada, e, de acordo com a literatura, os fungos sintetizaram as nanopartículas.

A seguir estão descritas detalhadamente as metodologias utilizadas neste trabalho.

4.0.1 Preparação dos micélios dos fungos *Penicillium flavigenum* e *Fusarium oxysporum*

Os processos descritos nesta subseção são adaptados de Borovaya et al. (2015).

1. Primeiramente, preparou-se o meio amido-dextrose-extrato de levedura (16,55g/L de amido, 15g/L de glicose e 0,1g/L de extrato de levedura, pH 6.5) para o cultivo dos fungos *Penicillium flavigenum* e *Fusarium oxysporum*. Os meios de cultura foram determinados com base na literatura de forma a estimular a produção dos pigmentos característicos dos fungos (SOUZA et al., 2016; MAPARI et al., 2009; LAGASHETTI et al., 2019). Foram adicionados 100mL do meio preparado a Erlenmeyers com capacidade total de 250mL tampados com tampões de algodão e chapéus de papel para viabilizar trocas gasosas do fungo com o ambiente, conforme a figura 4.1
2. Os frascos foram levados à autoclave¹ por 20 minutos, que é o tempo padrão utilizado para esterilizar meios de cultura.
3. Após a esterilização, os meios de cultura foram levados à bancada e lá permaneceram por 24 horas. Esta prática é feita por que, de maneira geral, contaminações bacterianas tendem a se manifestar nos meios de cultura nas primeiras 24 horas após a autoclavagem.

¹ Autoclave é o aparelho utilizado para esterilizar materiais e artigos diversos por meio do calor úmido sob pressão.

Figura 4.1 – Frascos contendo meios de cultura líquidos.



Fonte: Da autora (2021)

Desta forma, é recomendável que se aguarde este tempo para assegurar que o experimento siga livre de contaminações.

4. Com os meios de cultura descontaminados, se torna possível então fazer a inoculação dos fungos a partir de uma placa totalmente colonizada pelo fungo a ser utilizado, como na figura 4.2.

Figura 4.2 – Placa de *P. flavigenum* 4 dias após repicagem.



Fonte: Da autora (2021)

5. A inoculação foi feita em uma capela propriamente esterilizada com álcool 70%, pois mesmo em menor concentração quando comparado ao álcool 99,6%, ele atua de forma bactericida e, exatamente por conter mais água, seu efeito de volatilização é retardado, ampliando o tempo de contato com a superfície a ser limpa. Em seguida, foi ligado o exaustor e a capela então foi submetida à ação de uma luz UV para continuar o efeito de descontaminação. A radiação ultravioleta pode ser de três tipos:

- UV-A (Radiação de ondas longas) – 315 nm a 400 nm
- UV-B (Radiação de ondas médias) – 280 nm a 315 nm
- UV-C (Radiação de ondas curtas) – 100 nm a 280 nm

A luz UV utilizada neste experimento possui comprimento de onda entre 270 e 230nm, estando desta forma classificada na faixa de radiação de ondas curtas. A radiação UV-C tem por objetivo reduzir o número de microorganismos no ar e em superfícies. A luz UV permaneceu ligada por 20 minutos, que é o tempo necessário para que o ambiente fique limpo e livre de contaminações. Após o tempo de esterilização padrão a luz UV foi desligada.

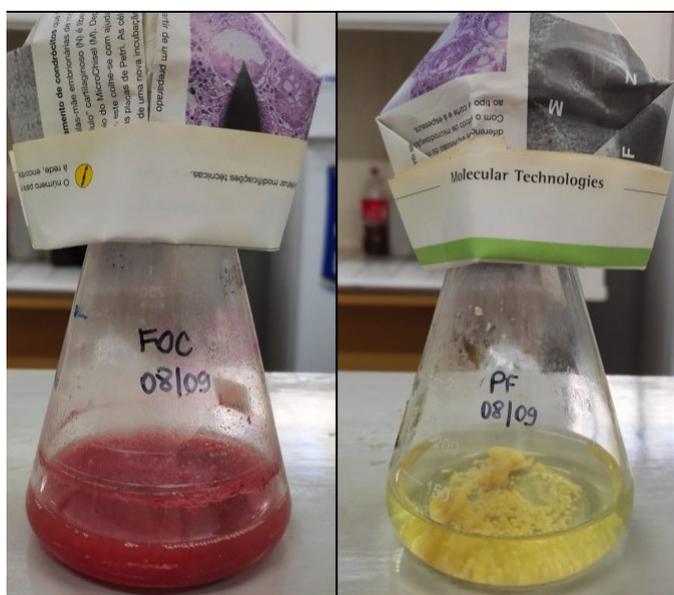
6. Foi então ligada a chama do bico de Bunsen e iniciou-se a inoculação. Em cada frasco contendo meio líquido foram colocados três discos de 9mm de diâmetro provenientes das placas, como mostra a figura 4.3.

Figura 4.3 – Fungos *P. flavigenum* e *F. oxysporum* após a inoculação.



7. Os frascos então foram novamente fechados e posicionados em um *shaker*² por 7 dias a uma velocidade de rotação de 180rpm a uma temperatura de 30°C.
8. Os fungos se alimentaram dos nutrientes presentes no meio de cultura e durante a fase de crescimento o fungo *P. flavigenum* produziu o pigmento amarelo característico da espécie, chamado xantocilina. Da mesma forma, o fungo *F. oxysporum* produziu o pigmento avermelhado chamado bicaverina. Na figura 4.4 é possível observar que os fungos, após 7 dias de crescimento, se desenvolveram e liberaram os pigmentos característicos de cada espécie de acordo com as condições iniciais de cultura.

Figura 4.4 – *P. flavigenum* e *F. oxysporum* 7 dias após a inoculação.



Fonte: Da autora (2021)

9. Após 7 dias de crescimento, os fungos foram levados à capela, os micélios foram lavados e dispostos em água ultrapura para o início da síntese de pontos quânticos. O caldo pigmentado contendo os metabólitos fúngicos foi coletado e a ele também foi adicionado o composto precursor da síntese. Os procedimentos adotados na síntese estão descritos nas seções a seguir.

² O *shaker* tem por função a incubação de amostras que necessitam de agitação orbital e temperatura controladas.

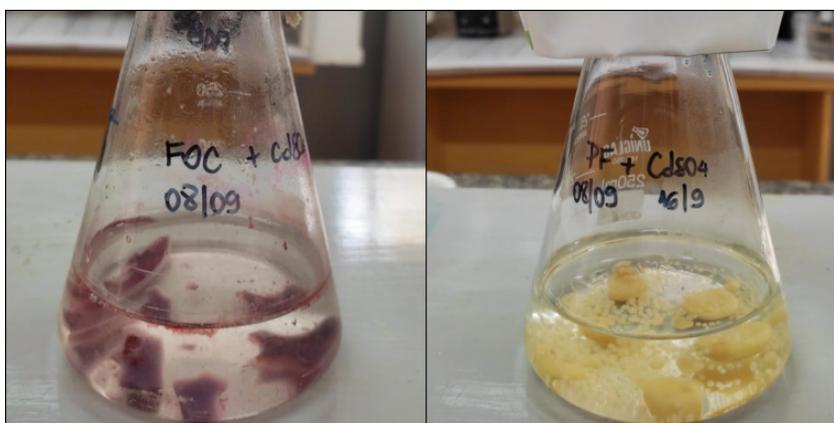
4.0.2 Síntese dos pontos quânticos de CdS pelos fungos *Penicillium flavigenum* e *Fusarium oxysporum*

A síntese de pontos quânticos de CdS nesse trabalho ocorreu por duas rotas distintas: utilizando a biomassa fúngica como produtora de metabólitos à medida que a síntese ocorreu em água ultrapura e empregando o caldo pigmentado contendo os metabólitos produzidos durante os estágios de desenvolvimento dos fungos.

4.0.2.1 Síntese com a utilização da biomassa fúngica e procedimento de extração das nanoestruturas

A síntese pela utilização da biomassa fúngica ocorre devido à liberação de metabólitos produzidos pelos fungos no momento em que estes são inseridos em um meio com pouco ou nenhum nutriente necessário à sua sobrevivência. No caso deste trabalho, os fungos *Penicillium flavigenum* e *Fusarium oxysporum* são inicialmente cultivados no meio amido-glicose-extrato de levedura, um meio de cultura comum de pH próximo a 7. No momento em que o meio de cultura é removido, os micélios são lavados para remoção do meio de cultura residual e a biomassa fúngica é colocada em água ultrapura, não há mais nutrientes disponíveis para que os fungos se desenvolvam. Dessa forma, todo o arsenal metabólico fúngico é liberado na água. Nesse momento as enzimas, proteínas e outras estruturas liberadas pelos fungos realizam a síntese de nanopartículas. A figura 4.5 ilustra os micélios lavados e dispostos em 50mL de água ultrapura e 0,2g de $\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3} \text{H}_2\text{O}$.

Figura 4.5 – Micélios dos fungos *P. flavigenum* e *F. oxysporum* lavados em frascos com água ultrapura e o composto precursor da síntese.



1. Os frascos foram deixados no *shaker* a 180rpm por três dias e então foram levados à capela.
2. Foram retirados 50mL de amostra de cada frasco contendo os pontos quânticos sintetizados. As amostras foram colocadas em tubos de politetrafluoroetileno com capacidade total de 25mL e centrifugadas (MPW Med. Instruments) a 6000rpm por 10 minutos para deposição da massa fúngica residual.
3. Os sobrenadantes foram retirados e centrifugados novamente a 12000rpm por 20 minutos.
4. A fração sobrenadante foi retirada e os precipitados foram dispersos em etanol para extração das nanoestruturas.
5. Com a intenção de concentrar os extratos e evaporar o solvente extrator, todas as amostras foram colocadas em cadinhos de porcelana de capacidade total 25mL e levadas a um forno do tipo mufla por 5h a 50 °C.

4.0.2.2 Síntese com a utilização do caldo de cultivo pigmentado e extração dos pigmentos e nanoestruturas

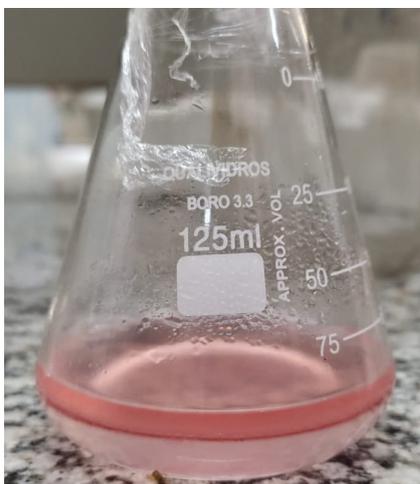
O princípio de síntese por meio do caldo de cultivo pigmentado é análogo ao exposto na seção 4.0.2.1: durante os estágios iniciais de desenvolvimento, os fungos secretam metabólitos no meio de cultura e esses metabólitos, uma vez que a biomassa é retirada, controlarão a síntese de nanoestruturas. É válido mencionar que, entre os metabólitos secretados, enzimas do tipo poliketídeo-sintase são responsáveis por produzir a bicaverina, ao passo que o pigmento xantocilina ainda tem origem desconhecida na literatura (LAGASHETTI et al., 2019; MENDONÇA et al., 2019; TAMAYO-RAMOS; BERKEL; GRAAFF, 2012; MAPARI et al., 2009; LIMÓN; RODRÍGUEZ-ORTIZ; AVALOS, 2010).

A produção de nanopartículas por meio das biomoléculas secretadas se deu da seguinte forma:

1. Os frascos contendo os fungos inoculados por 7 dias foram levados à capela e os micélios foram filtrados em um filtro qualitativo padrão. A biomassa fúngica foi empregada nos procedimentos descritos na seção 4.0.2.1.

2. Por sua vez, aproximadamente 75mL de caldo pigmentado de cada fungo foram coletados após a filtragem. O caldo pigmentado foi distribuído em tubos de politetrafluoroetileno com capacidade total de 25mL próprios para centrifugação.
3. As amostras foram centrifugadas a 6000rpm por 10 minutos para sedimentação da massa fúngica residual.
4. Os sobrenadantes foram coletados, resultando em 60mL de amostras purificadas.
5. Às amostras purificadas foram adicionados 0,24g de $\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3} \text{H}_2\text{O}$ para início da síntese de Qds.
6. Os frascos foram deixados no *shaker* a 180rpm por três dias e então foram levados à capela, onde foi misturado o solvente extrator acetato de etila na proporção 1:1 (v/v). Foi observada a separação de fases da amostra, evidenciando a fração de interesse contendo os pigmentos e pontos quânticos, como na figura 4.6.

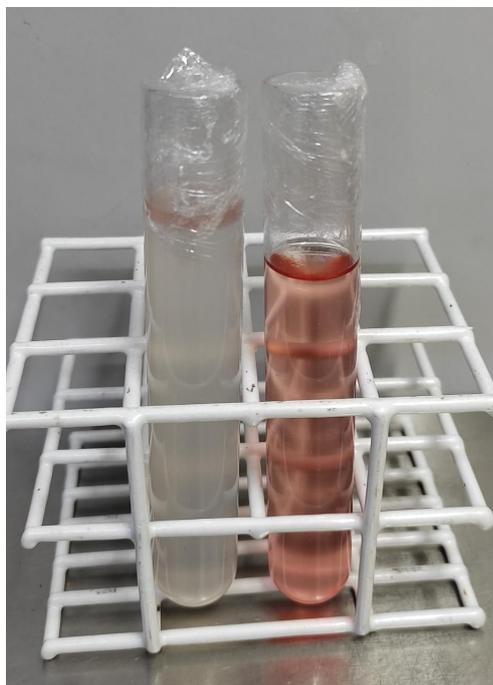
Figura 4.6 – Extração de pontos quânticos + pigmento do caldo de cultivo do fungo *F. oxysporum*



Fonte: Da autora (2021)

7. Os frascos foram mantidos em repouso por 24h e então a fração superior foi retirada com o auxílio de uma micropipeta de capacidade máxima 1000 μL , como ilustra a figura 4.7.
8. Com a intenção de concentrar os extratos e evaporar o solvente extrator, todas as amostras foram colocadas em cadinhos de porcelana de capacidade total 25mL e levadas a um forno do tipo mufla por 5h a 50 °C.

Figura 4.7 – Frasco contendo acetato de etila (à esquerda). Frasco contendo o extrato de pigmento e pontos quânticos sintetizados pelo fungo *F. oxysporum*



Fonte: Da autora (2021)

4.0.2.3 Produção e extração dos pigmentos

A pigmentação produzida por fungos é feita por metabólitos secundários secretados durante os estágios iniciais de seu desenvolvimento e é dependente das condições iniciais de cultivo. Os pigmentos de origem fúngica possuem a vantagem de ser produzidos em condições que independem do clima, não necessitar de uma grande área para seu crescimento e a produção pode ocorrer em qualquer quantidade e em um curto período de tempo (ZANETTE et al., 2013). Nesse trabalho foram explorados dois tipos de pigmentos fúngicos: xantocilina e bicaverina. A extração dos pigmentos ocorreu quando os fungos atingiram a produção ótima, em aproximadamente 6 dias de cultivo.

Após os procedimentos realizados para extração de pontos quânticos e pontos quânticos e pigmentos descritos nas seções 4.0.2.1 e 4.0.2.2, 10mL do caldo pigmentado filtrado e centrifugado foi reservado para ser extraído por meio da adição de acetato de etila. As amostras e o acetato de etila foram misturados na proporção 1:1 (v/v) e os frascos foram deixados em repouso para separação de fases. Após 24h, as fases superiores foram retiradas com o auxílio de uma micropipeta de capacidade máxima 1000 μ L e colocadas em tubos de ensaio de capacidade total 20mL.

Com a intenção de concentrar os extratos e evaporar o solvente extrator, todas as amostras foram colocadas em cadinhos de porcelana de capacidade total 25mL e levadas a um forno do tipo mufla por 5h a 50 °C. Após esse procedimento, as amostras foram utilizadas nos procedimentos de montagem dos protótipos, conforme descrito na seção seguinte.

Figura 4.8 – Amostras de pigmentos dos fungos *Penicillium flavigenum* e *Fusarium oxysporum* após serem retiradas do forno.

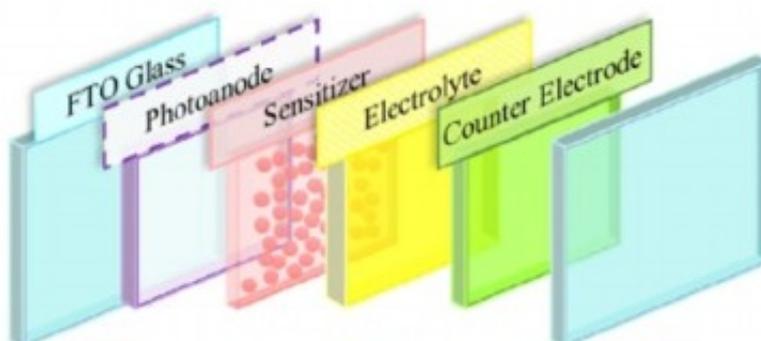


Fonte: Da autora (2021)

4.0.3 Montagem dos protótipos de células solares híbridas sensibilizadas com pontos quânticos e pigmentos produzidos pelos fungos *Penicillium flavigenum* e *Fusarium oxysporum*

Em linhas gerais, as células solares de terceira geração trazidas nesse trabalho nas seções 3.0.5, 3.0.6 e 3.0.7 possuem estruturas similares, como pode ser visto na figura 4.9.

Figura 4.9 – Estrutura geral de uma célula solar de terceira geração.

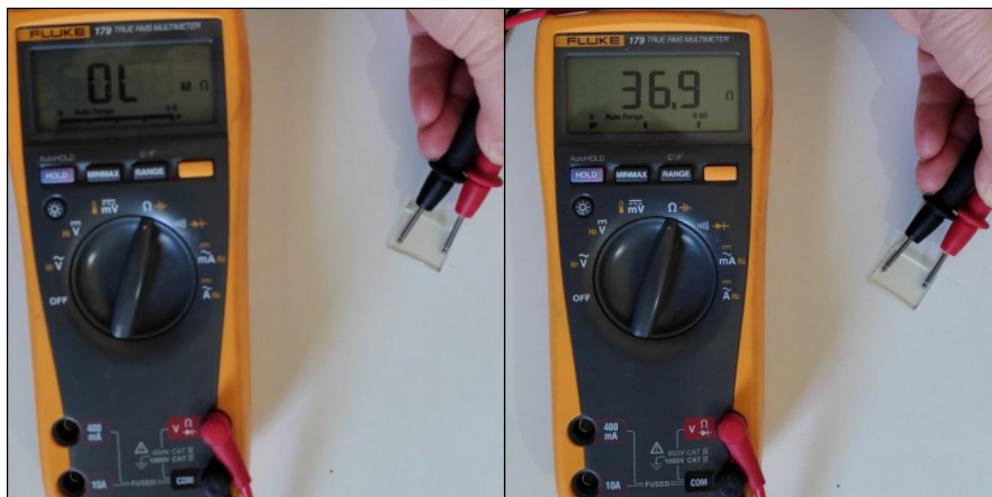


Fonte: (GAO et al., 2020)

De acordo com a figura 4.9, uma célula solar de terceira geração tem cinco constituintes principais: o substrato condutor, o fotoeletrodo, o composto sensibilizador, o eletrólito e o contraeletrodo. No caso desse trabalho, os substratos condutores utilizados foram os vidros FTO. Para o fotoeletrodo, foi feita uma pasta com TiO_2 moído, o polímero hidroxipropilmetilcelulose (HPMC) e água, e os compostos sensibilizadores foram três: os pontos quânticos biossintetizados, os pigmentos produzidos e os extratos de pontos quânticos e pigmentos obtidos a partir do cultivo dos fungos. Dessa forma, foram montados três protótipos para cada estrutura sintetizada e produzida pelos fungos, resultando em nove protótipos no total. O eletrólito redox foi constituído de uma solução de iodo I^-/I_3^- , ao passo que o contraeletrodo foi formado por uma camada de fuligem de vela, visto que a fuligem resultante da queima formou um filme de carbono uniforme sobre a superfície do vidro FTO. Os procedimentos detalhados estão descritos a seguir.

1. Com o auxílio da função “resistência elétrica” de um multímetro da marca Fluke (modelo 179 True-RMS) foi identificado o lado condutor do vidro FTO. A resistência elétrica deve ser nula no lado condutor, conforme a figura 4.10.

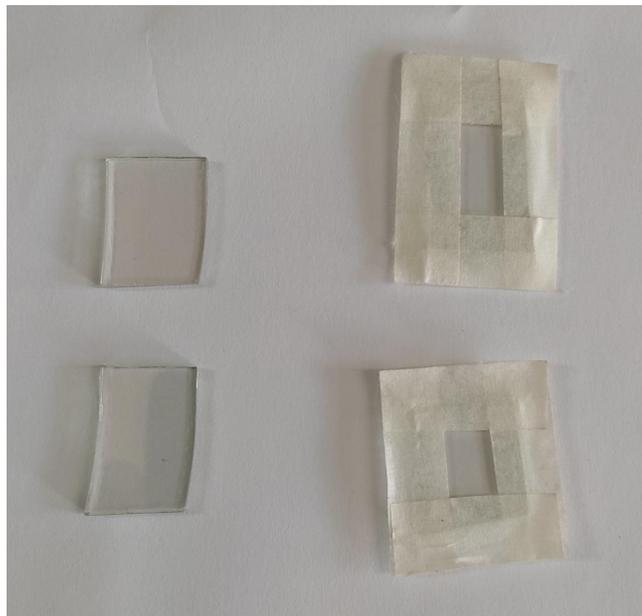
Figura 4.10 – Identificação do lado condutor do substrato FTO.



Fonte: Da autora (2021)

2. Com os lados condutores voltados para cima, foram delimitadas as bordas dos vidros com fita crepe, conforme a figura 4.11.
3. Foi então feita uma pasta de TiO_2 moído (1g), o polímero HPMC (0,5g) e aproximadamente 5mL de água ultrapura. A consistência da pasta foi equivalente à consistência de

Figura 4.11 – Delimitação das bordas do substrato FTO com fita crepe.



Fonte: Da autora (2021)

tinta branca. Então, com o auxílio de um bastão de vidro, a pasta foi espalhada pela superfície descoberta do substrato condutor utilizando a técnica de cobertura *doctor-blade*. A aplicação da pasta foi feita em um movimento contínuo sem reaplicações, de forma a não prejudicar a uniformidade da camada conforme a figura 4.12.

Figura 4.12 – Aplicação da pasta de TiO_2 + HPMC nos substratos.

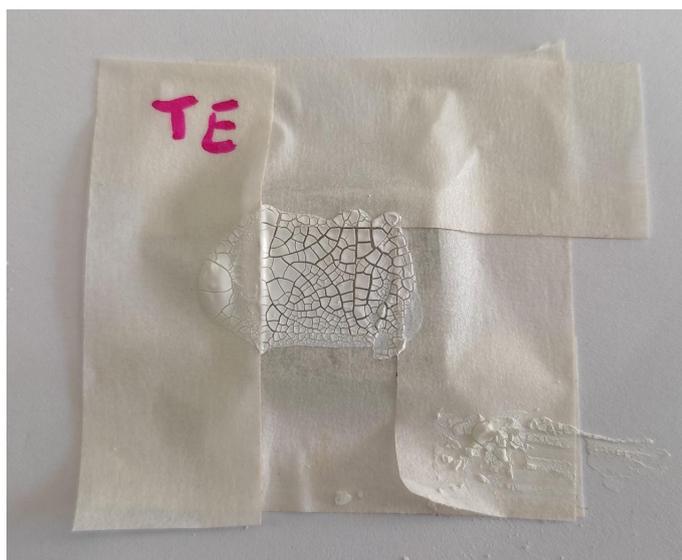


Fonte: Da autora (2021)

4. Cinco minutos após a aplicação da pasta a fita crepe foi removida dos substratos, que foram levados a um forno do tipo mufla (EDG Equipamentos, Brasil) para que ocorresse

a evaporação total da água. Os vidros permaneceram no forno com a porta aberta a uma temperatura de 70°C por 15 minutos, e então foram retirados e deixados na bancada para que atingissem a temperatura ambiente. É válido ressaltar que é possível que se faça a pasta sem a adição do HPMC; entretanto, foi observado que, ao misturar o TiO₂ com solventes geralmente utilizados na montagem de protótipos de células solares de terceira geração, como ácido nítrico ou etanol, ocorreu o craquelamento do nanofilme (figura 4.13), inviabilizando assim a continuação da montagem. Foi identificado que a pasta com etanol se esfarelava segundos após a aplicação no substrato, enquanto que a pasta com ácido nítrico começava a esfarelar no momento em que, já no forno, o solvente começava a evaporar. Dessa forma, optou-se por utilizar o polímero na construção dos filmes (SARKER et al., 2012).

Figura 4.13 – Filme contendo TiO₂ e etanol seco a temperatura ambiente por 5 minutos.



Fonte: Da autora (2021)

5. Enquanto os vidros condutores esfriavam, foram preparados os contraeletrodos com a fuligem proveniente da chama da vela. A vela foi acesa e o lado condutor dos substratos foi flambado na chama para formar um filme uniforme de carbono. As bordas dos vidros foram limpas cuidadosamente com lenços de papel do tipo Kleenex, conforme a figura 4.14.
6. Durante o tempo de esfriamento também foi preparada a solução eletrolítica de iodo I⁻/I³⁻, utilizando 0,05 mol/L de iodo e 0,5 mol/L de iodeto de potássio. Nesta rea-

Figura 4.14 – Vidros condutores com a camada de carbono proveniente da queima da vela.



Fonte: Da autora (2021)

ção, o iodo reage com o iodeto de potássio formando íons I^{3-} . A solução eletrolítica foi colocada em um frasco de vidro âmbar com capacidade total de 30mL com conta gotas.

7. O último passo antes da montagem dos protótipos foi a sensibilização dos substratos com as amostras de pontos quânticos de CdS, pigmentos e pontos quânticos e pigmentos. Para isso, foi utilizada a técnica de sensibilização de adsorção direta por gotejamento. Os vidros foram segurados por uma pinça de aço inoxidável com dentes e, com o auxílio de uma pipeta de plástico de capacidade total 2mL, as amostras foram gotejadas sobre os filmes de TiO_2+HPMC já secos, de forma que fossem cobertos uniformemente, conforme a figura 4.15. O procedimento de sensibilização foi feito para todas as seis amostras: duas de pontos quânticos, duas de pigmentos e duas de pigmentos + QDs, uma de cada fungo utilizado.
8. Após o gotejamento, os vidros foram deixados por 30 minutos em contato com a amostra. Após esse tempo, os vidros foram segurados com a pinça e cuidadosamente lavados, primeiro com água e depois com etanol, para assegurar a remoção do composto sensibilizador residual. Para a evaporação do etanol, os vidros foram colocados no forno mufla com a porta aberta a uma temperatura de $50^{\circ}C$ por 10 minutos. Após esse tempo, os

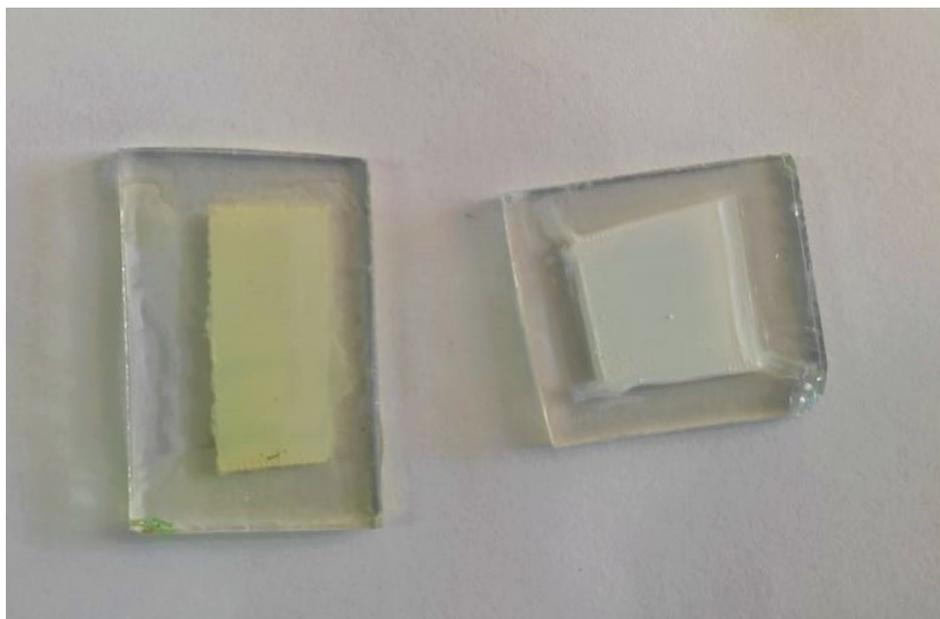
Figura 4.15 – Sensibilização do filme de TiO_2 +HPMC pelo extrato de pigmento + Qds produzido pelo fungo *P. flavigenum*.



Fonte: Da autora (2021)

vidros foram deixados sobre a bancada por 15 minutos para que esfriassem, conforme a figura 4.16.

Figura 4.16 – Substratos sensibilizados pelo extrato de pontos quânticos e pigmento (à esquerda) e pontos quânticos (à direita) produzidos pelo fungo *P. flavigenum*.

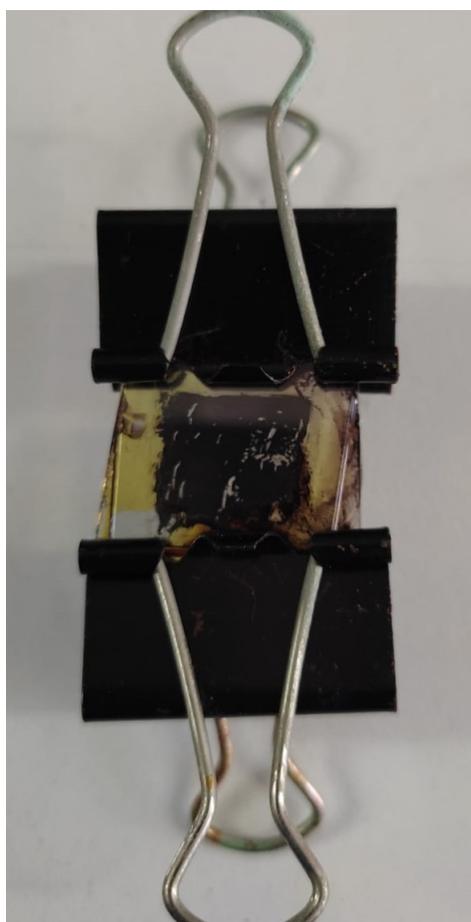


Fonte: Da autora (2021)

9. Com todos os materiais prontos, iniciou-se a construção dos protótipos. Para isso, os vidros sensibilizados foram colocados sobre os vidros com a camada de carbono, de forma

a respeitar a ordem de montagem usual trazida na figura 4.9. Com o auxílio de prendedores de metal do tipo *binder clips*, os vidros foram fixados juntos. O último passo da montagem foi a adição da solução eletrolítica entre os substratos. Para isso, a solução eletrolítica foi gotejada entre os vidros e os cliques foram abertos e fechados por algumas vezes para promover o espalhamento uniforme, resultando na estrutura trazida na figura 4.17.

Figura 4.17 – Protótipo de célula solar sensibilizada pelo extrato de pigmento e pontos quânticos produzidos pelo fungo *P. flavigenum*.



Fonte: Da autora (2021)

4.0.4 Caracterizações

4.0.4.1 Espectroscopia de absorção UV-Vis

Os espectros de absorção UV-Vis dos pontos quânticos de CdS foram medidos usando um espectrofotômetro da marca Shimadzu, modelo UV-2601. Foram utilizadas cubetas de quartzo de 10mm com duas faces polidas e as amostras foram diluídas em 70% de água ultra-

pura antes das medidas serem realizadas. A faixa espectral examinada foi de 200nm a 800nm. O espectrofotômetro UV-Vis está instalado no prédio das Engenharias (EENG) da Universidade Federal de Lavras, no Laboratório de Materiais e Biosistemas (LAMAB).

4.0.4.2 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

O estudo estrutural e morfológico das amostras foi investigado utilizando um microscópio eletrônico de transmissão do modelo TESCAN CLARA com canhão de emissão de campo cuja resolução é de 0,9nm a 20kV. O microscópio utilizado está instalado no Laboratório de Microscopia Eletrônica e Análise Ultraestrutural (LME), situado no prédio do Departamento de Fitopatologia (ESAL) da Universidade Federal de Lavras.

Para a contrastação, foram utilizados *grids* de cobre cobertos com um filme de carbono de 300 *mesh*. A preparação consistiu em colocar os *grids* sobre uma folha de alumínio dentro de um recipiente contendo sílica gel azul e pingar uma gota de aproximadamente 1 μ L de cada amostra sobre cada *grid*. As amostras foram previamente agitadas em um agitador de tubos do tipo vortex do modelo QL-901 por 3 minutos e os *grids* foram deixados no recipiente de preparação por três dias antes das análises para secagem completa.

4.0.4.3 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

Para o mapeamento composicional das amostras foram realizadas análises de espectroscopia vibracional no infravermelho, empregando um espectrômetro FT-IR Varian 600-IR com transformada de Fourier (FTIR), com acessório GladiATR da Pike Technologies acoplado para medidas por reflectância total atenuada (ATR) a 45° com cristal de seleneto de zinco. A faixa espectral analisada foi de 500⁻¹ a 4000 cm⁻¹, resolução de 8cm⁻¹ e 16 varreduras. O espectrômetro está instalado na Central de Análise e Prospecção Química (CAPQ) do prédio do Departamento de Química (ICN) da Universidade Federal de Lavras.

4.0.5 Construção de gráficos e diagramas

Os gráficos e diagramas trazidos nesse trabalho foram construídos utilizando o Software Origin 2021. A distribuição de tamanhos das nanopartículas produzidas foi feita com o auxílio do Software ImageJ.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Análise dos espectros de absorção

O primeiro passo para caracterizar as nanopartículas semicondutoras de CdS produzidas foi a análise de seu espectro de absorção. Para isso, foram analisadas três amostras de cada um dos dois fungos utilizados, sendo elas o pigmento produzido durante a fase de crescimento fúngico e extraído com acetato de etila, os pontos quânticos sintetizados em água ultrapura e $\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3} \text{H}_2\text{O}$ e dispersos em etanol e os pontos quânticos sintetizados no caldo de cultivo pigmentado a partir da adição do mesmo composto precursor e extraídos com acetato de etila. Os respectivos espectros encontram-se nos gráficos nas figuras 5.1 e 5.2.

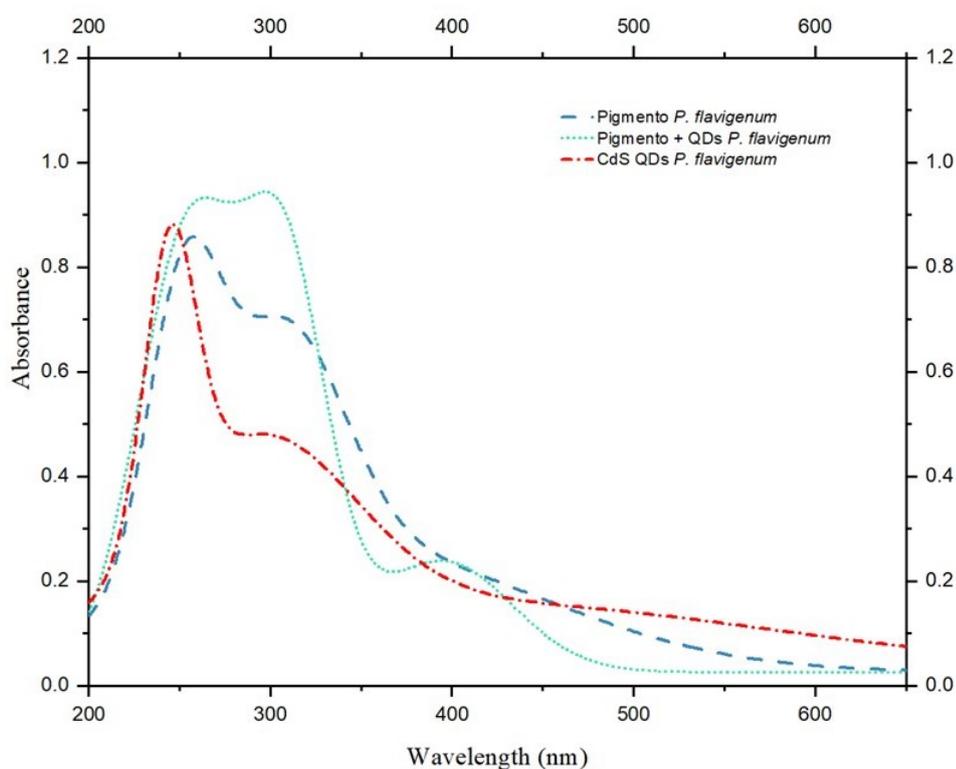
Foi identificado que, em ambas as amostras purificadas de pontos quânticos sintetizados em água, as bandas de absorção máximas ocorreram em torno de $\lambda=345\text{nm}$, o que é típico de pontos quânticos de CdS sintetizados via rota biológica (BOROVAYA et al., 2014; BOROVAYA et al., 2015; GALLARDO-BENAVENTE et al., 2019). Além disso, foram identificadas bandas presentes em $\lambda=401\text{nm}$ na amostra de QDs sintetizados pelo fungo *F. oxysporum* e $\lambda=389\text{nm}$ na amostra de QDs sintetizados pelo fungo *P. flavigenum* que podem ser associadas à fração de nanopartículas de 3,42nm de tamanho, enquanto a banda principal pode ser associada à presença de nanoestruturas de 3,05nm de tamanho, como identificado a partir do cálculo empírico utilizando a equação 5.1 (YU et al., 2003):

$$D = (-6,65521 \times 10^{-8})\lambda^3 + (1,9557 \times 10^{-4})\lambda^2 - (-9,2352 \times 10^{-2})\lambda + 13,29 \quad (5.1)$$

Quanto à caracterização dos pigmentos produzidos, a análise da coloração amarelada característica do cultivo do fungo *P. flavigenum* em meio rico em amido e glicose revelou duas bandas principais de absorção correspondendo aos comprimentos de onda $\lambda=353\text{nm}$ e $\lambda=398\text{nm}$. Tais resultados corroboram a literatura no que diz respeito ao pigmento produzido, sendo ele de fato a xantocilina (SOUZA et al., 2016; SOUZA et al., 2020). Por sua vez, a absorbância máxima do pigmento avermelhado produzido pelo fungo *F. oxysporum* ocorreu em $\lambda=420\text{nm}$. Esse resultado encontra-se em concordância com a literatura no que tange a produção da bicaverina por fungos do gênero *Fusarium* em meios de cultura ricos em amido e glicose (CORNFORTH et al., 1971; LIMÓN; RODRÍGUEZ-ORTIZ; AVALOS, 2010; SILVA, 2013; LEBEAU et al., 2019).

No que diz respeito à caracterização dos extratos contendo os pigmentos produzidos e as nanoestruturas biossintetizadas, observou-se intensificação na banda de absorção, e isso pode ser associado à possíveis interações entre as moléculas de pigmento com as nanoestruturas (ALSAGGAF et al., 2020b). Para o extrato produzido pelo fungo *F. oxysporum*, a máxima absorbância ocorreu em $\lambda=395\text{nm}$, produzindo uma banda larga que se estendeu até $\lambda=540\text{nm}$. No caso do fungo *P. flavigenum*, o extrato produzido revelou absorbância máxima em $\lambda=368\text{nm}$ com uma banda extensa de absorção até $\lambda=490\text{nm}$.

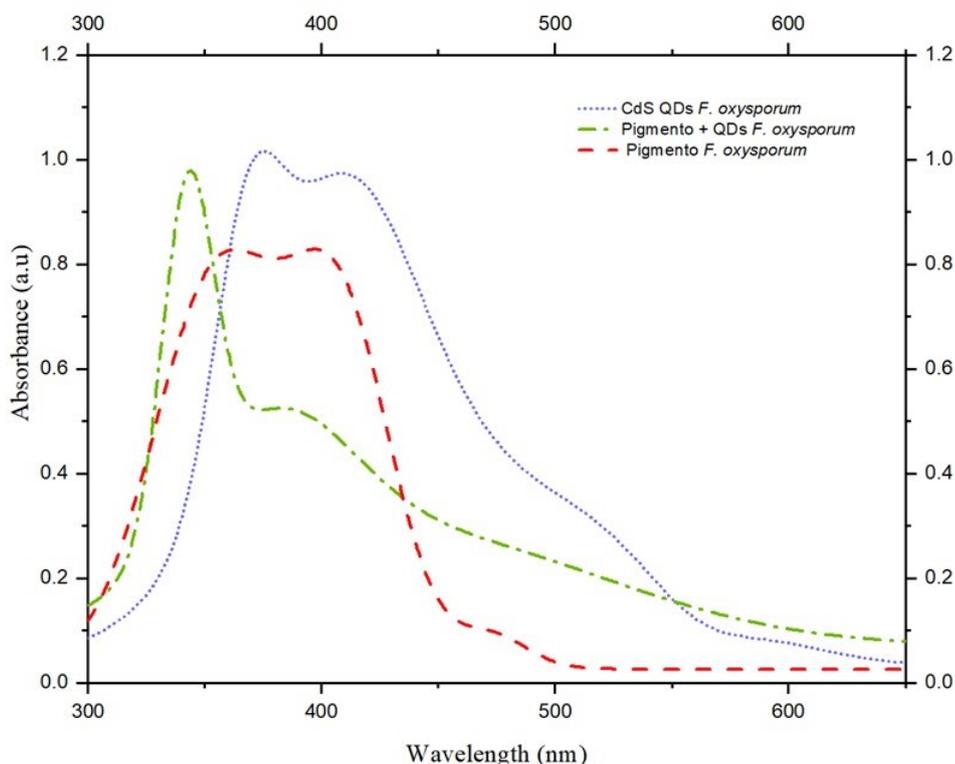
Figura 5.1 – Espectro de absorção UV-Vis de amostras de CdS QDs, pigmentos e extrato de pigmento e QDs produzidas pelo fungo *P. flavigenum*.



Fonte: Da autora (2021)

Observa-se ainda que, tanto as amostras de pontos quânticos quanto as amostras de pigmentos possuem uma faixa estreita de absorção dentro do espectro visível ao passo que os extratos de nanopartículas de CdS e pigmentos contemplam uma faixa maior do espectro visível, corroborando a literatura (JAHANTIGH; GHORASHI; BAYAT, 2020).

Figura 5.2 – Espectro de absorção UV-Vis de amostras de CdS QDs, pigmentos e extrato de pigmento e QDs produzidas pelo fungo *F. oxysporum*.



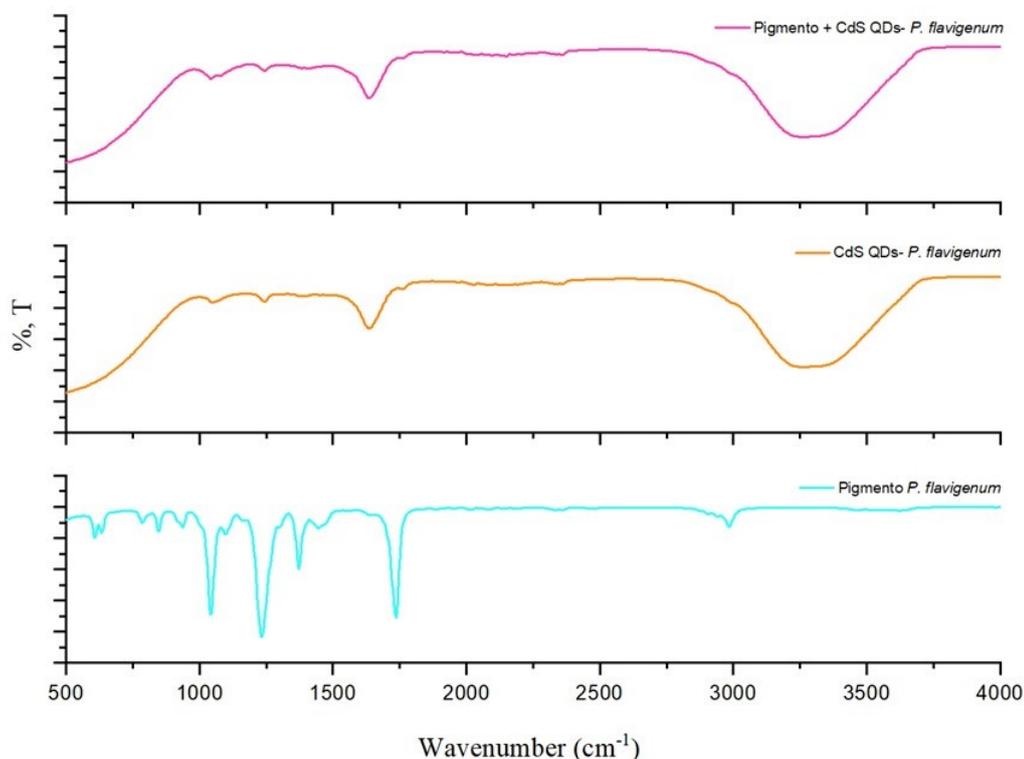
Fonte: Da autora (2021)

5.2 Análise dos espectros de IV

As figuras 5.3 e 5.4 trazem os espectros de IV das amostras de CdS QDs, pigmentos e extratos de QDs e pigmentos produzidas pelos fungos *F. oxysporum* e *P. flavigenum*.

Foram identificadas bandas na região de maior energia (3278cm^{-1} a 3305cm^{-1}) que podem ser associadas à vibrações de estiramento de ligações N-H sobrepostas à vibrações de estiramento de ligações O-H. Tais vibrações se devem à ligações peptídicas de proteínas e resíduos de aminoácidos. Em 2891cm^{-1} foram identificadas vibrações de estiramento C-H, ao passo que as bandas entre 1735cm^{-1} e 1630cm^{-1} são associadas à ligações de estiramento C=O. Foi identificada uma banda em 1442cm^{-1} referente à vibrações de estiramento C=C. Entre 1376cm^{-1} e 1230cm^{-1} foram destacadas bandas correspondentes à vibrações de estiramento C-O, e na região de 1040cm^{-1} existem vibrações de estiramento C-N. No intervalo de 617cm^{-1} a 636cm^{-1} há a presença de vibrações de dobramento N-H (PANDIAN et al., 2011; SHIVASHANKARAPPA; SANJAY, 2015; ALSAGGAF et al., 2020b).

Figura 5.3 – Espectros de IV de amostras de CdS QDs, pigmentos e extrato de pigmento e QDs produzidas pelo fungo *P. flavigenum*.



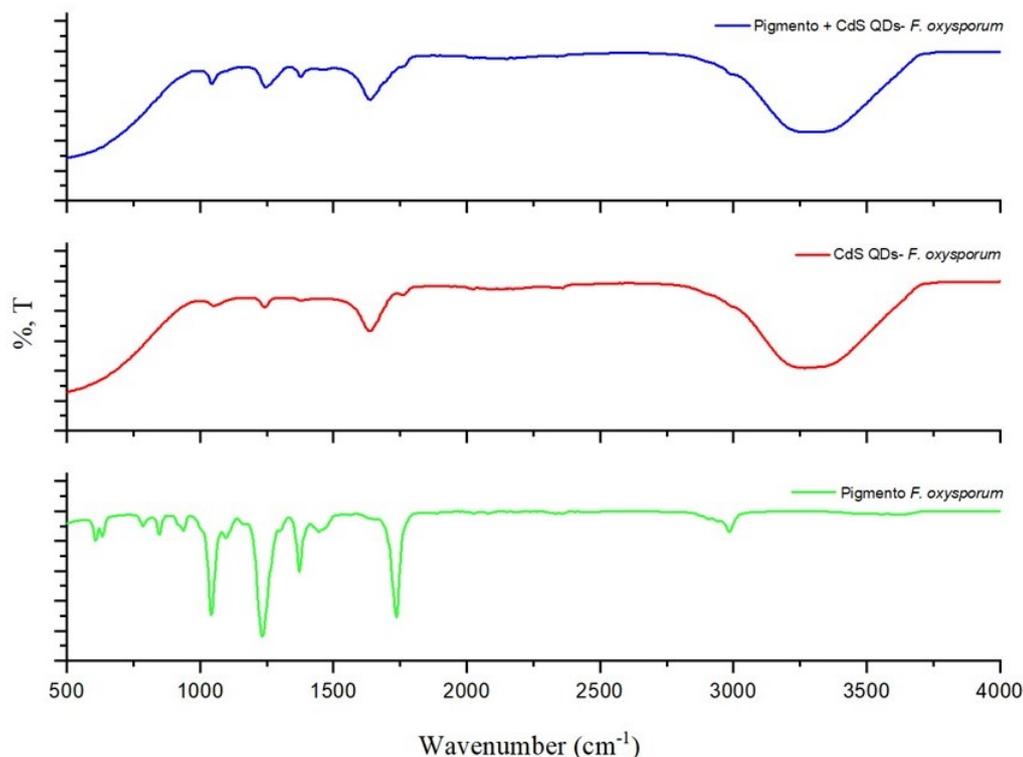
Fonte: Da autora (2021)

Os espectros gerados para as amostras de pontos quânticos de CdS foram coincidentes com a literatura (PANDIAN et al., 2011; SHIVASHANKARAPPA; SANJAY, 2015; BHADWAL et al., 2014). Os espectros de amostras de CdS QDs e pigmentos sugerem possíveis interações das nanoestruturas com as moléculas dos pigmentos, o que pode ser a causa da estabilidade dos pontos quânticos (SANGHI; VERMA, 2009; BHADWAL et al., 2014). Isto está de acordo com o que foi suposto nos espectros de absorção UV-Vis. Os espectros de IV dos pigmentos ainda não foram reportados na literatura.

5.3 Análise das imagens de MET

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão dos extratos de QDs e pigmentos produzidos pelos fungos utilizados revelaram uma distribuição de nanopartículas de formato predominantemente esférico e tamanhos variando de 1 a 6nm, aproximadamente. Foi identificado que as nanopartículas medidas possuíam tamanhos que variavam de 2,28nm a 5,82nm,

Figura 5.4 – Espectros de IV de amostras de CdS QDs, pigmentos e extrato de pigmento e QDs produzidas pelo fungo *F. oxysporum*.



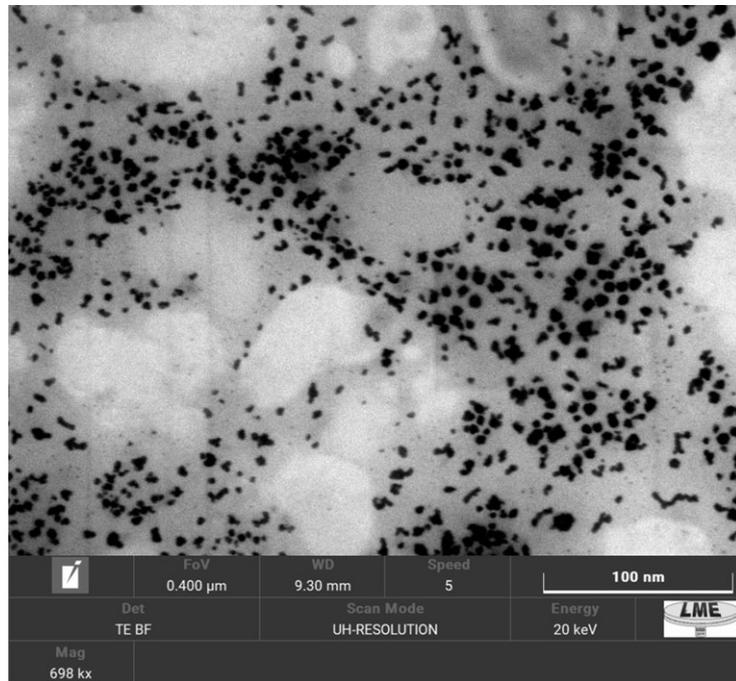
Fonte: Da autora (2021)

sendo 3,6nm o tamanho médio das nanopartículas biossintetizadas pelo fungo *F. oxysporum*, como pode ser observado na figura 5.7. Por sua vez, os pontos quânticos biossintetizados pelo fungo *P. flavigenum* possuíam tamanhos que variavam de 1,38nm a 11,27nm, sendo 6,67nm o tamanho médio das nanopartículas. Os dados de MET corroboram os encontrados na espectroscopia de absorção UV-Vis e também nos espectros de IV, visto que a distribuição das nanoestruturas não revela aglomerados, sugerindo então que a interação entre os pigmentos e QDs resultou em um recobrimento que preveniu a aglomeração (SANGHI; VERMA, 2009; BHADWAL et al., 2014; BOROVAYA et al., 2014).

5.4 Tensões de circuito aberto (V_{OC}) obtidas com o multímetro

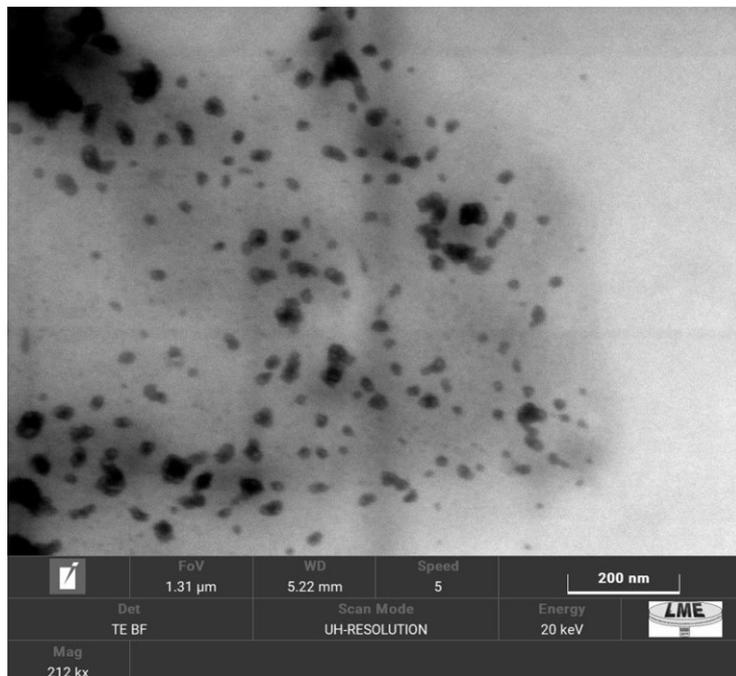
A tensão atingida na ausência de geração de corrente foi medida para três diferentes tipos de iluminações: ambiente com lâmpada tubular fluorescente, ultravioleta com lâmpada LED negra e solar no meio do dia, por volta de 12h30.

Figura 5.5 – Imagens de MET de amostras de CdS QDs e pigmentos produzidos pelos fungos *F. oxysporum*



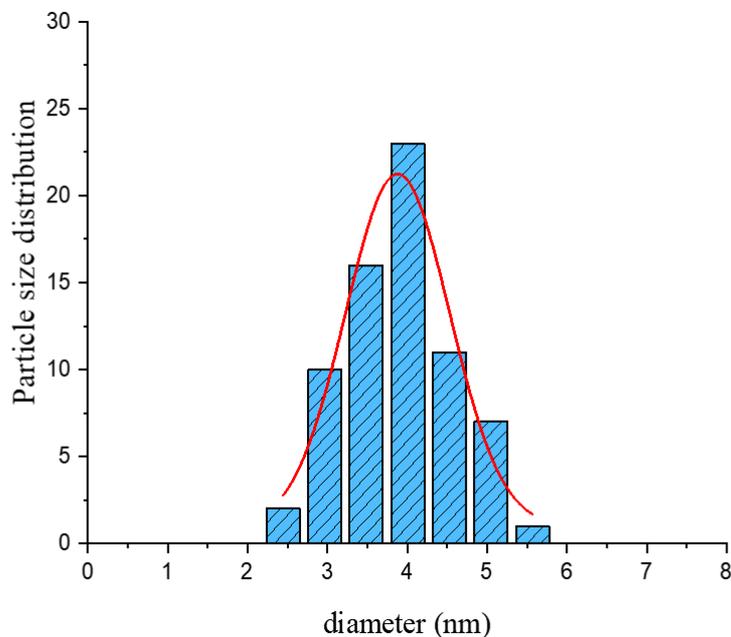
Fonte: Da autora (2021)

Figura 5.6 – Imagens de MET de amostras de CdS QDs e pigmentos produzidos pelos fungos *P. flavigenum*



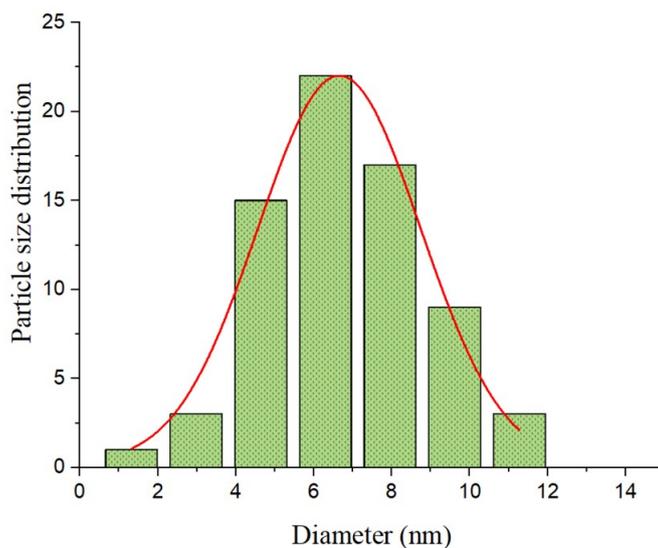
Fonte: Da autora (2021)

Figura 5.7 – Distribuição de tamanhos das nanopartículas sintetizadas pelo fungo *F. oxysporum*. O número de QDs medido foi 73.



Fonte: Da autora (2021)

Figura 5.8 – Distribuição de tamanhos das nanopartículas sintetizadas pelo fungo *P. flavigenum*. O número de QDs medido foi 42.

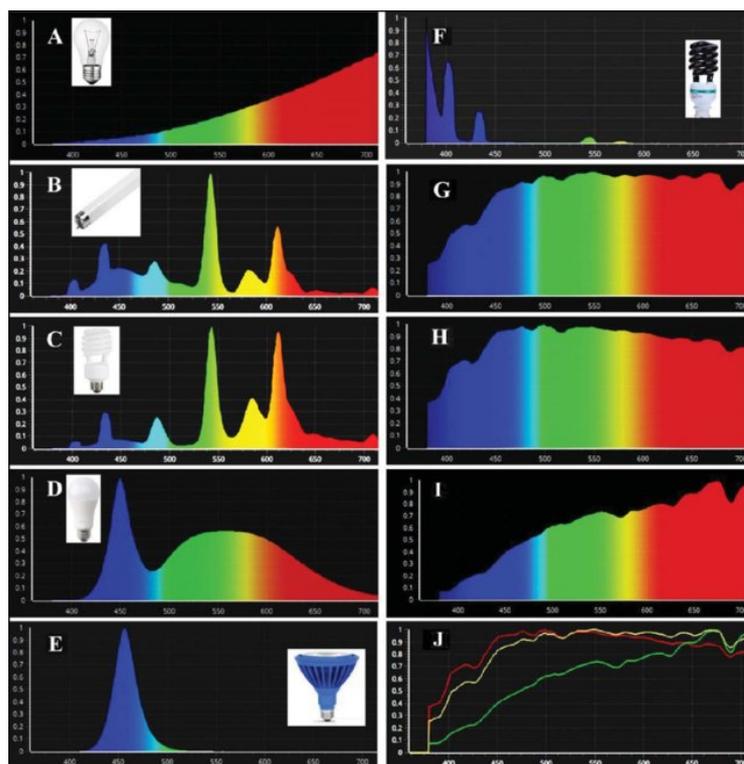


Fonte: Da autora (2021)

A figura 5.9 traz um comparativo das emissões de diferentes fontes de luz. Das destacadas, serão utilizados os dados das figuras (B), (F) e (G). Os dados obtidos de V_{OC} para os

protótipos construídos em cada tipo de iluminação e seus respectivos comprimentos de onda de emissão encontram-se nas tabelas 5.1 e 5.2.

Figura 5.9 – Espectros de emissão de diferentes fontes de luz: (a) lâmpada incandescente de tungstênio; (b) lâmpada fluorescente branca; (c) lâmpada com eficiência energética; (d) lâmpada LED branca; (e) lâmpada LED azul; (f) lâmpada LED negra; (g) luz solar matinal; (h) luz solar do meio-dia; (i) luz solar ao pôr do sol; e (j) comparação da luz solar ao meio-dia (vermelho), da manhã (amarelo) e ao pôr do sol (verde).



Fonte: (ABDEL-RAHMAN et al., 2017)

Tabela 5.1 – Dados de V_{OC} obtidos para os protótipos construídos com pontos quânticos, pigmentos e os extratos de pontos quânticos e pigmentos produzidos pelo fungo *P. flavigenum*.

Fonte de iluminação	V_{OC} QDSSC	V_{OC} DSSC	V_{OC} HSC
Fluorescente (400-700nm)	101,7 mV	120,6 mV	329,4 mV
UV (400-500nm)	86,3 mV	96,7 mV	172,2 mV
Sol (400-700nm)	157,4 mV	179,9 mV	447,1 mV

Fonte: Da autora (2021)

Uma das propriedades mais importantes de um pigmento sensibilizador, para que esse seja aplicado em uma DSSC, é sua capacidade de absorver luz na região do espectro visível (ZALAS et al., 2015). Por meio dos gráficos de UV-Vis, observa-se que ambos os pigmentos possuem uma faixa estreita de absorção na região em questão, o que pode justificar os valores reduzidos de V_{OC} obtidos.

Tabela 5.2 – Dados de V_{OC} obtidos para os protótipos construídos com pontos quânticos, pigmentos e os extratos de pontos quânticos e pigmentos produzidos pelo fungo *F. oxysporum*.

Fonte de iluminação	V_{OC} QDSSC	V_{OC} DSSC	V_{OC} HSC
Fluorescente (400-700nm)	134,6 mV	176,1 mV	428,9 mV
UV (400-500nm)	88,5 mV	100,4 mV	201,1 mV
Sol (400-700nm)	280,2 mV	310,3 mV	615,5 mV

Fonte: Da autora (2021)

Um fator a ser considerado é que a completa adsorção das amostras nos filmes de TiO_2 depende da interação entre os grupos ligantes moleculares e o nanofilme poroso (SILVA et al., 2016; TARTUCI, 2017). Dessa forma, é possível que, nos protótipos de QDSSC onde utilizou-se pontos quânticos de CdS sintetizados pela biomassa em água, a interação entre as moléculas recobridoras não tenha sido tão intensa quanto a síntese ocorrida no caldo pigmentado (TRACTZ et al., 2018). Os agentes possíveis de serem ligantes no caso da síntese por fungos são os próprios metabólitos liberados por estes durante seu desenvolvimento e também ao longo do processo de redução dos compostos precursores, como monossacarídeos, aminoácidos e até mesmo moléculas de pigmentos (APTE et al., 2013; MARUYAMA; FUJIMOTO; MAEKAWA, 2015; MOLNÁR et al., 2018).

A menor resposta do dispositivo construído com o extrato de pontos quânticos e pigmento do fungo *P. flavigenum* em contraste com os resultados obtidos com o fungo *F. oxysporum* podem estar relacionados com a estreita faixa de absorção do extrato do primeiro no espectro visível (SILVA et al., 2016). Ainda assim, foi possível observar que ambos os protótipos de HSC apresentaram valores de V_{OC} mais elevados quando comparados aos outros protótipos construídos, sugerindo então que os a interação das nanopartículas semicondutoras de CdS com os pigmentos fúngicos foi intensa o suficiente para que a sensibilização ocorresse de forma efetiva nos filmes de TiO_2 (JAHANTIGH; GHORASHI; BAYAT, 2020; ITO et al., 2010).

6 CONCLUSÕES

As sínteses de nanopartículas por meio dos fungos utilizados nesse trabalho se apresentaram como procedimentos de baixo custo, simples e rápidos, haja vista a utilização de fungos patogênicos com metabolismos mais acelerados quando comparados a fungos não patogênicos.

Os dados obtidos nas caracterizações realizadas corroboram a literatura, ou seja, tanto as caracterizações dos pigmentos fúngicos bicaverina e xantocilina quanto dos pontos quânticos CdS revelaram resultados já reportados previamente em diversas pesquisas científicas.

Por meio das análises UV-Vis observou-se que os extratos obtidos com o fungo *P. flavigenum* apresentam absorção relativamente baixa no espectro visível quando comparados aos extratos obtidos com o fungo *F. oxysporum*, evidenciando portanto a necessidade futura de se trabalhar com fungos produtores de pigmentos mais escuros e que, conseqüentemente, apresentem resultados melhores de absorção e melhores desempenhos na captação de luz.

Ainda, é possível que o desempenho de todos os protótipos seja melhorado por meio do controle sistemático do processo como um todo, ou seja, a utilização de equipamentos eficientes e reguladores de parâmetros como temperatura e pH do meio de cultivo dos fungos, utilização de amostras recém-preparadas e também o controle dos nanofilmes de TiO₂, pois um estudo mais detalhado da interface TiO₂|extrato pode possibilitar a compreensão de como os pigmentos naturais se comportam quando combinados à nanoestruturas e também, como tais extratos interagem com os nanofilmes.

Um ponto interessante a se destacar é que, como já mencionado nesse trabalho, o estado da arte das células solares de terceira geração envolve a utilização de nanoestruturas de alta biocompatibilidade e baixa toxicidade. Dessa forma, pontos quânticos de CdS não se classificam como viáveis nesse cenário, sendo as melhores alternativas os pontos quânticos de carbono.

Diante do que foi apresentado, se tornou possível constatar a potencialidade existente em extratos de nanopartículas quando combinados à pigmentos naturais para atuarem como fotossensibilizadores de dispositivos fotovoltaicos, abrindo um leque de possibilidades para a utilização de nanopartículas orgânicas combinadas a diferentes pigmentos fúngicos de forma a fortalecer o desenvolvimento de dispositivos fotovoltaicos para geração de energia.

7 PERSPECTIVAS FUTURAS

A partir do que foi apresentado no trabalho, as perspectivas futuras envolvem o aprimoramento das técnicas de síntese de nanopartículas por meio de fungos bem como as técnicas de construção de protótipos de HSC utilizando extratos de nanopartículas e pigmentos fúngicos. O objetivo principal é a construção de dispositivos utilizando pontos quânticos de carbono, alinhando assim o trabalho ao estado da arte das tecnologias fotovoltaicas atuais, que se baseiam em células solares orgânicas (GAO et al., 2020; VERCELLI, 2021).

Resultados preliminares indicam que as sínteses de pontos quânticos de carbono por meio da biomassa dos fungos *F. oxysporum* e *P. flavigenum* utilizando como precursor de síntese o pó de grafite foram bem sucedidas. Atualmente, estão sendo realizados testes de síntese utilizando os fluidos extracelulares de cada fungo, ou seja, os caldos de cultivo pigmentados. Almeja-se ainda aplicar a outros fungos produtores de pigmento a mesma metodologia desenvolvida no presente.

Por último, as patentes envolvendo a tecnologia das HSC desse trabalho e também as células solares orgânicas utilizando extratos de pontos quânticos de carbono e pigmentos produzidos por fungos serão depositadas em breve.

8 PARTICIPAÇÕES E APRESENTAÇÕES EM CONGRESSOS

Ao longo do mestrado foram registradas nove apresentações em congressos e semanas acadêmicas e duas participações em eventos:

- International Symposium on Physics da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG) com o resumo de título “The role of edible mushrooms in the green synthesis of CdS quantum dots”. O resumo foi publicado nos anais do congresso e a comunicação oral foi publicada no portal TIB-AV sob o DOI de número 10.5446/49858.
- IV Semana da Física e Engenharia Física do Departamento de Física da Universidade Federal de Lavras (UFLA) com o resumo de título “Utilização do substrato exaurido do cultivo de cogumelos comestíveis na produção de nanomateriais à base de carbono”. A comunicação oral apresentada foi considerada vencedora na categoria de melhor comunicação oral em Física Experimental e/ou Aplicada.
- IX Workshop em Nanociências da Universidade Franciscana (UFN) com o resumo de título “Miconanotecnologia: síntese verde de pontos quânticos de CdS a partir do cultivo de cogumelos comestíveis”. O resumo foi publicado nos anais do congresso sob o ISSN de número 2236-5575.
- IX Workshop em Nanociências da Universidade Franciscana (UFN) com o resumo de título “Nanomateriais à base de carbono a partir do substrato exaurido do cultivo de cogumelos comestíveis”. O resumo foi publicado nos anais do congresso sob o ISSN de número 2236-5575.
- XXIX Congresso de Pós-Graduação da Universidade Federal de Lavras (UFLA) com o resumo de título: “Miconanotecnologia: a utilização de cogumelos comestíveis na produção de partículas em escala nanométrica”. O resumo foi publicado nos anais do congresso.
- XXX Congresso de Pós-Graduação da Universidade Federal de Lavras (UFLA) com o resumo de título: “Síntese verde de nanopartículas magnéticas por meio do fungo *F. oxysporum*”. O resumo foi publicado nos anais do congresso.
- XI Encontro científico de Física Aplicada da Universidade Federal do Espírito Santo (UFES) na condição de participante.

- II Simpósio de Nanotecnologia: Saúde e Meio Ambiente (SINANANO) (UnB) com o resumo de título: “Pontos Quânticos de Cds Biossintetizados Por Fungos: Uma Proposta Para Energias Renováveis”. O resumo foi publicado nos anais do congresso e o trabalho apresentado recebeu menção honrosa.
- II International Conference of Nanoscience and Nanobiotechnology (ICONNANO) (UnB) com o resumo de título: “The Role Of Fungi In The Green Synthesis Of CdS Quantum Dots: Nanobiotechnology Applied To Solar Energy”. O resumo foi publicado nos anais do congresso e o trabalho foi selecionado como melhor trabalho na categoria “Compostos bioativos e cosméticos”.
- II Congresso Digital de Nanobiotecnologia e Bioengenharia (Embrapa) com o resumo de título “Bionanotechnology applied to solar energy: green synthesis of quantum dots by fungi”. O trabalho foi publicado nos anais do congresso.
- 3rd Industrial Biotechnology and Synthetic Biology Workshop (CNPEM) na condição de participante.

8.1 Publicações

A premiação no congresso ICONNANO envolveu a publicação de uma short communication na revista internacional Journal of Global Innovation (JGI). O trabalho de título “The role of fungi in the green synthesis of CdS quantum dots: nanobiotechnology applied to solar energy” foi submetido e será publicado sob o ISSN de número 2184-7738.

REFERÊNCIAS

- ABDEEN, M. et al. Microbial-physical synthesis of fe and fe₃o₄ magnetic nanoparticles using aspergillus niger yesm1 and supercritical condition of ethanol. **Journal of Nanomaterials**, Hindawi, v. 2016, 2016.
- ABDEL-RAHMAN, F. et al. Caenorhabditis elegans as a model to study the impact of exposure to light emitting diode (led) domestic lighting. **Journal of Environmental Science and Health, Part A**, Taylor & Francis, v. 52, n. 5, p. 433–439, 2017.
- AHMAD, A. et al. Enzyme mediated extracellular synthesis of cds nanoparticles by the fungus, fusarium oxysporum. **Journal of the American Chemical Society**, ACS Publications, v. 124, n. 41, p. 12108–12109, 2002.
- AHSAN, M. et al. Effect of van-hove singularities in single-walled carbon nanotube leads on transport through double quantum dot system. **arXiv preprint arXiv:1809.03379**, 2018.
- AIRES, A.; MOLLER, M.; CORTAJARENA, A. L. Protein design for the synthesis and stabilization of highly fluorescent quantum dots. **Chemistry of Materials**, ACS Publications, v. 32, n. 13, p. 5729–5738, 2020.
- ALMAARY, K. S. et al. Complete green synthesis of silver-nanoparticles applying seed-borne penicillium duclauxii. **Saudi journal of biological sciences**, Elsevier, v. 27, n. 5, p. 1333–1339, 2020.
- ALMEIDA, A.-S. F. D.; OTHERS. Síntese de nanopartículas de prata por fungos endofíticos isolados de guaranazeiro e seu efeito contra fitopatógenos. Universidade Federal do Amazonas, 2019.
- ALSAGGAF, M. S. et al. Anticancer and antibacterial activity of cadmium sulfide nanoparticles by aspergillus niger. **Advances in Polymer Technology**, Hindawi, v. 2020, 2020.
- ALSAGGAF, M. S. et al. Anticancer and antibacterial activity of cadmium sulfide nanoparticles by aspergillus niger. **Advances in Polymer Technology**, Hindawi, v. 2020, 2020.
- ANDRADE, M. d. **Método simples e rápido para seleção de fungos filamentosos produtores de compostos absorvedores de radiação UV para aplicação em protetores solares**. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo, 2016.
- APTE, M. et al. Melanin mediated synthesis of gold nanoparticles by yarrowia lipolytica. **Materials Letters**, Elsevier, v. 95, p. 149–152, 2013.
- ARCHANA, T. et al. Facile synthesis of cds quantum dots for qdssc with high photo current density. **Materials Research Express**, IOP Publishing, v. 7, n. 1, p. 015528, 2020.
- BARCELÓ, I.; LANA-VILLARREAL, T.; GÓMEZ, R. Efficient sensitization of zno nanoporous films with cdse qds grown by successive ionic layer adsorption and reaction (silar). **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, Elsevier, v. 220, n. 1, p. 47–53, 2011.
- BAYDA, S. et al. The history of nanoscience and nanotechnology: from chemical–physical applications to nanomedicine. **Molecules**, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 25, n. 1, p. 112, 2020.

- BERA, D. et al. Quantum dots and their multimodal applications: a review. **Materials**, Molecular Diversity Preservation International, v. 3, n. 4, p. 2260–2345, 2010.
- BERNARDI, J. et al. Phenolic profile and susceptibility to fusarium infection of pigmented maize cultivars. **Frontiers in plant science**, Frontiers, v. 9, p. 1189, 2018.
- BEZERRA, F. D. Nordeste: Futuro promissor para energia solar. Banco do Nordeste do Brasil, 2018.
- BEZERRA, F. D. Energia solar. Banco do Nordeste do Brasil, 2021.
- BHADWAL, A. S. et al. Biogenic synthesis and photocatalytic activity of cds nanoparticles. **RSC Advances**, Royal Society of Chemistry, v. 4, n. 19, p. 9484–9490, 2014.
- BHARDE, A. et al. Extracellular biosynthesis of magnetite using fungi. **Small**, Wiley Online Library, v. 2, n. 1, p. 135–141, 2006.
- BORA, A.; MOHAN, K.; DOLUI, S. K. Carbon dots as cosensitizers in dye-sensitized solar cells and fluorescence chemosensors for 2, 4, 6-trinitrophenol detection. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, ACS Publications, v. 58, n. 51, p. 22771–22778, 2019.
- BOROVAYA, M. et al. Biosynthesis of cadmium sulphide quantum dots by using pleurotus ostreatus (jacq.) p. kumm. **Biotechnology & Biotechnological Equipment**, Taylor & Francis, v. 29, n. 6, p. 1156–1163, 2015.
- BOROVAYA, M. N. et al. Biosynthesis of luminescent cds quantum dots using plant hairy root culture. **Nanoscale research letters**, Springer, v. 9, n. 1, p. 686, 2014.
- CARELLA, A.; BORBONE, F.; CENTORE, R. Research progress on photosensitizers for dssc. **Frontiers in chemistry**, Frontiers, v. 6, p. 481, 2018.
- CARVALHO, I. C. Células solares sensibilizadas com corantes: influência dos pigmentos naturais bixina, norbixina e do aditivo 2, 2'-bipiridina na tensão de densidade de corrente. Universidade Estadual do Piauí, 2019.
- CASTRO, F. A. d. **Aplicações de semicondutores orgânicos: de células solares nanoestruturadas a dosímetros de radiação ionizante**. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo, 2007.
- CLARANCE, P. et al. Green synthesis and characterization of gold nanoparticles using endophytic fungi fusarium solani and its in-vitro anticancer and biomedical applications. **Saudi journal of biological sciences**, Elsevier, v. 27, n. 2, p. 706–712, 2020.
- CORNFORTH, J. et al. Isolation and characterization of a fungal vacuolation factor (bikaverin). **Journal of the Chemical Society C: Organic**, Royal Society of Chemistry, p. 2786–2788, 1971.
- COTTA, M. A. **Quantum dots and their applications: what lies ahead?** [S.l.]: ACS Publications, 2020.
- COUTINHO, N. D. F.; OTHERS. Células solares sensibilizadas por corante. [sn], 2014.
- DIAS, D. B. **Propriedades ópticas de pontos quânticos semicondutores de InAs/GaAs**. Dissertação (B.S. thesis) — Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2011.

DINIZ, G. S. Propriedades eletrônicas de pontos quânticos semicondutores através do método dos elementos finitos ginetom. 2006.

DURÁN, N.; AZEVEDO, M. M. D. O que é nanobiotecnologia? atualidades e perspectivas. **Monografia LQES-Laboratório de Química do Estado Sólido-Instituto de Química-UNICAMP** <http://lqes.iqm.unicamp.br>, v. 2002, 2002.

ELY, F.; SWART, J. W. Energia solar fotovoltaica de terceira geração. **Instituto de Engenheiros Eletricistas e Eletrônicos ou Instituto de Engenheiros Eletricistas e Eletrônicos (IEEE), O Setor Elétrico**, ed, v. 105, p. 138–139, 2014.

EPE. 2019.

ERANDE, K. et al. Extraction of natural dye (specifically anthocyanin) from pomegranate fruit source and their subsequent use in dssc. **Materials Today: Proceedings**, Elsevier, v. 43, p. 2716–2720, 2021.

FERREIRA, H. S.; RANGEL, M. D. C. Nanotecnologia: aspectos gerais e potencial de aplicação em catálise. **Química nova**, SciELO Brasil, v. 32, n. 7, p. 1860–1870, 2009.

FOUDA, A. et al. An eco-friendly approach to textile and tannery wastewater treatment using maghemite nanoparticles (γ - Fe_2O_3 -nps) fabricated by penicillium expansum strain (kw). **Journal of Environmental Chemical Engineering**, Elsevier, v. 9, n. 1, p. 104693, 2021.

FRAAS, L.; PARTAIN, L. Solar cells: A brief history and introduction. **Solar Cells and their Applications**, John Wiley & Sons, Inc, p. 1–15, 2010.

FUCK, W. F. Seleção de biocorantes de fungos filamentosos para tingimento de couro e cultivo submerso de m. purpureus com substrato de pelo hidrolisado. 2018.

GALLARDO-BENAVENTE, C. et al. Biosynthesis of cds quantum dots mediated by volatile sulfur compounds released by antarctic pseudomonas fragi. **Frontiers in microbiology**, Frontiers, v. 10, p. 1866, 2019.

GAO, N. et al. Application of carbon dots in dye-sensitized solar cells: a review. **Journal of Applied Polymer Science**, Wiley Online Library, v. 137, n. 10, p. 48443, 2020.

GARCIA, M. V. D.; OTHERS. Síntese, caracterização e estabilização de nanopartículas de prata para aplicações bactericidas em têxteis. [sn], 2011.

GEHLOT, P.; SINGH, J. **Fungi and Their Role in Sustainable Development: Current Perspectives**. [S.l.]: Springer, 2018.

GOMES, W. A. et al. Estudo de sistemas coloidais à base de calcogenetos de chumbo. Universidade Federal de Uberlândia, 2018.

GRUNDMANN, M. **Physics of semiconductors**. [S.l.]: Springer, 2010. v. 11.

GUILGER-CASAGRANDE, M.; LIMA, R. D. Synthesis of silver nanoparticles mediated by fungi: A review. **Frontiers in bioengineering and biotechnology**, Frontiers Media SA, v. 7, 2019.

GÜNES, S.; SARICIFTCI, N. S. Hybrid solar cells. **Inorganica Chimica Acta**, Elsevier, v. 361, n. 3, p. 581–588, 2008.

- HANANIA. 2015. Disponível em: <<https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/biomaterial-392.html>https://energyeducation.ca/encyclopedia/Band_gap#cite_note-3>. Acesso em: 04 nov. 2021.
- HAQ, A. N. U. et al. Synthesis approaches of zinc oxide nanoparticles: the dilemma of ecotoxicity. **Journal of Nanomaterials**, Hindawi, v. 2017, 2017.
- HONARY, S. et al. Green synthesis of copper oxide nanoparticles using penicillium aurantiogriseum, penicillium citrinum and penicillium waksmanii. **Dig J Nanomater Bios**, v. 7, n. 3, p. 999–1005, 2012.
- IEA. Snapshot of global photovoltaic markets. **Report IEA PVPS T1-33**, v. 2018, 2018.
- IJAZ, I. et al. Detail review on chemical, physical and green synthesis, classification, characterizations and applications of nanoparticles. **Green Chemistry Letters and Reviews**, Taylor & Francis, v. 13, n. 3, p. 223–245, 2020.
- IRAVANI, S. et al. Synthesis of silver nanoparticles: chemical, physical and biological methods. **Research in pharmaceutical sciences**, Wolters Kluwer–Medknow Publications, v. 9, n. 6, p. 385, 2014.
- ISLAM, M. R. et al. Morphology and mechanics of fungal mycelium. **Scientific reports**, Nature Publishing Group, v. 7, n. 1, p. 1–12, 2017.
- ISSA, B. et al. Magnetic nanoparticles: surface effects and properties related to biomedicine applications. **International journal of molecular sciences**, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 14, n. 11, p. 21266–21305, 2013.
- ITO, S. et al. Fabrication of dye-sensitized solar cells using natural dye for food pigment: Monascus yellow. **Energy & Environmental Science**, Royal Society of Chemistry, v. 3, n. 7, p. 905–909, 2010.
- JACAK, L.; HAWRYLAK, P.; WOJS, A. **Quantum dots**. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2013.
- JAHANTIGH, F.; GHORASHI, S. B.; BAYAT, A. Hybrid dye sensitized solar cell based on single layer graphene quantum dots. **Dyes and Pigments**, Elsevier, v. 175, p. 108118, 2020.
- JAVED, H. M. A. et al. Perspective of nanomaterials in the performance of solar cells. In: **Solar Cells**. [S.l.]: Springer, 2020. p. 25–54.
- JELINEK, R. Carbon quantum dots. **Carbon quantum dots. Springer International Publishing, Cham**, Springer, p. 29–46, 2017.
- JUNIOR, D. R. d. S. et al. Aplicação do método dos elementos finitos no estudo da estrutura eletrônica e interação elétron-fônon em pontos quânticos. Universidade Federal de Uberlândia, 2004.
- KALAIARASI, R. et al. Phytosynthesis of nanoparticles and its applications. **Plant Cell Biotechnology and Molecular Biology**, Society for Biology and Biotechnology, v. 11, n. 1/4, p. 1–16, 2010.
- KEMERICH, P. D. D. C. et al. Paradigmas da energia solar no brasil e no mundo. **Revista Eletrônica Em Gestão, Educação E Tecnologia Ambiental**, v. 20, n. 1, p. 241–247, 2016.

- KROL, R. Van de; GRÄTZEL, M. et al. **Photoelectrochemical hydrogen production**. [S.l.]: Springer, 2012. v. 90.
- LAGASHETTI, A. C. et al. Fungal pigments and their prospects in different industries. **Microorganisms**, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 7, n. 12, p. 604, 2019.
- LATEEF, A.; ADEEYO, A. O. Green synthesis and antibacterial activities of silver nanoparticles using extracellular laccase of *lentinus edodes*. **Notulae Scientia Biologicae**, v. 7, n. 4, p. 405–411, 2015.
- LEBEAU, J. et al. Putative metabolic pathway for the bioproduction of bikaverin and intermediates thereof in the wild fusarium oxysporum lcp531 strain. **AMB Express**, SpringerOpen, v. 9, n. 1, p. 1–21, 2019.
- LI, G. et al. Fungus-mediated green synthesis of silver nanoparticles using *aspergillus terreus*. **International journal of molecular sciences**, Molecular Diversity Preservation International, v. 13, n. 1, p. 466–476, 2012.
- LIM, M. J. et al. Biocompatible chitin-encapsulated cds quantum dots: Fabrication and antibacterial screening. **Carbohydrate Polymers**, Elsevier, v. 260, p. 117806, 2021.
- LIMÓN, M. C.; RODRÍGUEZ-ORTIZ, R.; AVALOS, J. Bikaverin production and applications. **Applied microbiology and biotechnology**, Springer, v. 87, n. 1, p. 21–29, 2010.
- LIU, J. et al. Size effects on structural and optical properties of tin oxide quantum dots with enhanced quantum confinement. **Journal of Materials Research and Technology**, Elsevier, v. 9, n. 4, p. 8020–8028, 2020.
- MACHADO, C. E. et al. Pontos quânticos de carbono: Síntese química, propriedades e aplicações. **Revista Virtual de Química**, v. 7, n. 4, p. 1306–1346, 2015.
- MACHADO, C. T.; MIRANDA, F. S. Energia solar fotovoltaica: uma breve revisão. **Revista virtual de química**, v. 7, n. 1, p. 126–143, 2015.
- MAHENDRA, R. et al. Myconanotechnology: a new and emerging science. **Applied mycology**, CABI, p. 258–267, 2009.
- MANAKTALA, S.; SINGH, K. Nnanotechnology for energy applications. **Journal of Electrical Electronics Engineering**, n. 1, p. 63–69, 2016.
- MAPARI, S. A. et al. Identification of potentially safe promising fungal cell factories for the production of polyketide natural food colorants using chemotaxonomic rationale. **Microbial cell factories**, Springer, v. 8, n. 1, p. 1–15, 2009.
- MARUYAMA, T.; FUJIMOTO, Y.; MAEKAWA, T. Synthesis of gold nanoparticles using various amino acids. **Journal of colloid and interface science**, Elsevier, v. 447, p. 254–257, 2015.
- MELO, H. A. d. Propriedades eletrônicas de pontos quânticos contendo muitos elétrons. 2010.
- MENDONÇA, M. D. L.; OTHERS. Estudo da recuperação e purificação de bicaverina produzida por *fusarium oxysporum* cct7620. [sn], 2019.

MITIN, V. V.; SEMENTSOV, D. I.; VAGIDOV, N. Z. **Quantum Mechanics for nanostructures**. [S.l.]: Cambridge University Press, 2010.

MOLNÁR, Z. et al. Green synthesis of gold nanoparticles by thermophilic filamentous fungi. **Scientific reports**, Nature Publishing Group, v. 8, n. 1, p. 1–12, 2018.

MORALES, O. M. Construção e caracterização de células solares de filmes finos de cds e cdte. **Ilha Solteira–SP: Dissertação apresentada a Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Faculdade de Engenharia**, 2011.

MUSTAFA, M. N.; SULAIMAN, Y. Optimization of titanium dioxide decorated by graphene quantum dot as a light scatterer for enhanced dye-sensitized solar cell performance. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Elsevier, v. 876, p. 114516, 2020.

NATOWITZ, J. B.; NGÔ, C. **Our Nanotechnology Future**. [S.l.]: Amsterdam University Press, 2017.

NETO, J. A. N.; OTHERS. Síntese de nanopartículas de zns: Mn por coprecipitação em meio aquoso: efeito das variáveis de síntese na dopagem e nas propriedades ópticas. Universidade Federal de Goiás, 2015.

ORONA-NAVAR, A. et al. Alternative sources of natural pigments for dye-sensitized solar cells: algae, cyanobacteria, bacteria, archaea and fungi. **Journal of Biotechnology**, Elsevier, 2021.

OWAID, M. N. Green synthesis of silver nanoparticles by pleurotus (oyster mushroom) and their bioactivity. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, Elsevier, v. 12, p. 100256, 2019.

PANDIAN, S. R. K. et al. Biologically synthesized fluorescent cds nps encapsulated by phb. **Enzyme and microbial technology**, Elsevier, v. 48, n. 4-5, p. 319–325, 2011.

PARAK, W. J.; MANNA, L.; NANN, T. Fundamental principles of quantum dots. **Nanotechnology: Online**, Wiley Online Library, p. 73–96, 2010.

PARK, Y.-S. et al. Colloidal quantum dot lasers. **Nature Reviews Materials**, Nature Publishing Group, v. 6, n. 5, p. 382–401, 2021.

PHOTONICSMEDIA. 2016. Disponível em: <https://www.photonics.com/Articles/Excitonic_Circuits_New_Tools_for_Manipulating/a23970>. Acesso em: 18 nov. 2020.

PIDGEON, N. et al. Nanoscience and nanotechnologies: opportunities and uncertainties. **The Royal Society, The Royal Academy of Engineering**, v. 29, n. 07, p. 2004, 2004.

PINA, K. V. et al. Nanotecnologia e nanobiotecnologia: estado da arte, perspectivas de inovação e investimentos. **Revista Gestão Industrial**, v. 2, n. 2, 2006.

PIQUERO-ZULAICA, I. et al. Precise engineering of quantum dot array coupling through their barrier widths. **Nature communications**, Nature Publishing Group, v. 8, n. 1, p. 1–6, 2017.

PULLI, E.; ROZZI, E.; BELLA, F. Transparent photovoltaic technologies: Current trends towards upscaling. **Energy Conversion and Management**, Elsevier, v. 219, p. 112982, 2020.

- PURUSHOTHAMREDDY, N. et al. Prickly pear fruit extract as photosensitizer for dye-sensitized solar cell. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, Elsevier, v. 228, p. 117686, 2020.
- RAFEEQ, C. et al. Mycosynthesis of zinc oxide nanoparticles using pleurotus floridanus and optimization of process parameters. **Ceramics International**, Elsevier, v. 47, n. 9, p. 12375–12380, 2021.
- RAMSURN, H.; GUPTA, R. B. Nanotechnology in solar and biofuels. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, ACS Publications, v. 1, n. 7, p. 779–797, 2013.
- RAPHAEL, E. et al. Células solares de perovskitas: uma nova tecnologia emergente. **Química Nova**, SciELO Brasil, v. 41, n. 1, p. 61–74, 2018.
- RATNESH, R. Hot injection blended tunable cds quantum dots for production of blue led and a selective detection of cu²⁺ ions in aqueous medium. **Optics & Laser Technology**, Elsevier, v. 116, p. 103–111, 2019.
- RESHMA, V.; MOHANAN, P. Quantum dots: Applications and safety consequences. **Journal of Luminescence**, Elsevier, v. 205, p. 287–298, 2019.
- RIGHINI, G. C.; ENRICHI, F. Solar cells' evolution and perspectives: a short review. **Solar Cells and Light Management**, Elsevier, p. 1–32, 2020.
- ROCHA, J.; SCHULTZ, E.; PIGHINELLI, A. Plataforma tecnológica termoquímica: pirólise e gaseificação. **Embrapa Agroenergia-Comunicado Técnico (INFOTECA-E)**, Brasília, DF: Embrapa Agroenergia, 2015., 2015.
- RODRIGUES, A. G. **Aplicação de fungos de manguezais na obtenção de nanopartículas de prata com ação antimicrobiana**. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo, 2013.
- RODUNER, E. **Nanosopic materials: Size-dependent phenomena and growth principles**. [S.l.]: Royal Society of Chemistry, 2015.
- SALEM, S. S. et al. Antibacterial, cytotoxicity and larvicidal activity of green synthesized selenium nanoparticles using penicillium corylophilum. **Journal of Cluster Science**, Springer, v. 32, n. 2, p. 351–361, 2021.
- SANGHI, R.; VERMA, P. A facile green extracellular biosynthesis of cds nanoparticles by immobilized fungus. **Chemical Engineering Journal**, Elsevier, v. 155, n. 3, p. 886–891, 2009.
- SARKER, S. et al. Tio₂ paste formulation for crack-free mesoporous nanocrystalline film of dye-sensitized solar cells. **Journal of nanoscience and nanotechnology**, American Scientific Publishers, v. 12, n. 7, p. 5361–5366, 2012.
- SEN, I. K.; MAITY, K.; ISLAM, S. S. Green synthesis of gold nanoparticles using a glucan of an edible mushroom and study of catalytic activity. **Carbohydrate polymers**, Elsevier, v. 91, n. 2, p. 518–528, 2013.
- SENTELHAS. 2012. Disponível em: <http://www.leb.esalq.usp.br/leb/aulas/lce306/Aula5_2012.pdf>. Acesso em: 05 nov. 2021.
- SERRANO, E.; RUS, G.; GARCÍA-MARTÍNEZ, J. Nanotechnology for sustainable energy. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Elsevier, v. 13, n. 9, p. 2373–2384, 2009.

- SHALINI, S. et al. Status and outlook of sensitizers/dyes used in dye sensitized solar cells (dssc): a review. **International Journal of Energy Research**, Wiley Online Library, v. 40, n. 10, p. 1303–1320, 2016.
- SHARMA, D.; JHA, R.; KUMAR, S. Quantum dot sensitized solar cell: recent advances and future perspectives in photoanode. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, Elsevier, v. 155, p. 294–322, 2016.
- SHIM, M.; GUYOT-SIONNEST, P. N-type colloidal semiconductor nanocrystals. **Nature**, Nature Publishing Group, v. 407, n. 6807, p. 981–983, 2000.
- SHIVASHANKARAPPA, A.; SANJAY, K. Study on biological synthesis of cadmium sulfide nanoparticles by bacillus licheniformis and its antimicrobial properties against food borne pathogens. **Nanoscience and Nanotechnology Research**, Citeseer, v. 3, n. 1, p. 6–15, 2015.
- SILVA, A. M. P. d. et al. Desenvolvimento de célula solar baseada em pigmento fotossensibilizador. Universidade Federal do Amazonas, 2016.
- SILVA, F. O. et al. O estado da arte da síntese de semicondutores nanocristalinos coloidais. **Química nova**, SciELO Brasil, v. 33, n. 9, p. 1933–1939, 2010.
- SILVA, L. P. D. et al. Nanotecnologia verde para síntese de nanopartículas metálicas. **Biotecnologia Aplicada à Agro&Indústria-Vol. 4**, Blucher, 2017.
- SILVA, R. Energia solar: dos incentivos aos desafios. **Texto para discussão**, n. 166, 2015.
- SILVA, W. S. D. Produção de pigmentos fúngicos e seu uso no tingimento de tecidos. 2013.
- SIMIONI, T. O impacto da temperatura para o aproveitamento do potencial solar fotovoltaico do Brasil. **Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE**, 2017.
- SINGH, N. et al. Green synthesis and applications of nanomaterials. **Current Pharmaceutical Biotechnology**, Bentham Science Publishers, v. 22, n. 13, p. 1705–1747, 2021.
- SINGH, R.; SINGH, R. K. Fungi-derived carbon quantum dots: A fluorescent detector for toxic heavy metal ion detection. In: **New and Future Developments in Microbial Biotechnology and Bioengineering**. [S.l.]: Elsevier, 2020. p. 159–165.
- SMITH, A. M.; NIE, S. Semiconductor nanocrystals: structure, properties, and band gap engineering. **Accounts of chemical research**, ACS Publications, v. 43, n. 2, p. 190–200, 2010.
- SOBRINHO, L. C. D. O. **Desenvolvimento e pesquisas na terceira geração de células fotovoltaicas**. Tese (Doutorado) — Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2016.
- SOUZA, L. D. d. Fotorefletância em pontos quânticos auto-organizados de InAs crescidos sobre GaAs e no interior de um poço quântico de In_{0.14}Ga_{0.86}As/GaAs. Universidade Estadual de Londrina, 2011.
- SOUZA, P. N. D. C. et al. Production and chemical characterization of pigments in filamentous fungi. **Microbiology**, Microbiology Society, v. 162, n. 1, p. 12–22, 2016.
- SOUZA, P. N. d. C. et al. Spray drying of coloring extracts produced by fungi isolated from Brazilian caves. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, SciELO Brasil, v. 63, 2020.

- SWART, J. W. Conceitos básicos para semicondutores. UNICAMP. CAMPINAS. www.ccs.unicamp.br/cursos/fee107/download/cap02.pdf, 2011.
- TAMAYO-RAMOS, J.; BERKEL, W. J. V.; GRAAFF, L. H. D. Biocatalytic potential of laccase-like multicopper oxidases from aspergillus niger. **Microbial cell factories**, BioMed Central, v. 11, n. 1, p. 1–12, 2012.
- TANVIR, R. U. et al. Harnessing solar energy using phototrophic microorganisms: A sustainable pathway to bioenergy, biomaterials, and environmental solutions. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Elsevier, v. 146, p. 111181, 2021.
- TARTUCI, L. G. **Preparação De Novos Contraeletrodos Contendo Polianilina Para Utilização Em Células Solares Sensibilizadas Por Pontos Quânticos De CdS/ZnS Introdução**. São Joao del Rei, UFSJ. Tese (Doutorado) — Dissertação de Mestrado, 2017.
- TRACTZ, G. T. et al. Estudo de células solares híbridas de tio2 com corantes naturais. **Revista Virtual de Química**, v. 10, n. 4, 2018.
- UDDANDARAO, P. et al. Zns semiconductor quantum dots production by an endophytic fungus aspergillus flavus. **Materials Science and Engineering: B**, Elsevier, v. 207, p. 26–32, 2016.
- UMAVATHI, S. et al. Green synthesis of zno nanoparticles for antimicrobial and vegetative growth applications: A novel approach for advancing efficient high quality health care to human wellbeing. **Saudi Journal of Biological Sciences**, Elsevier, v. 28, n. 3, p. 1808–1815, 2021.
- VERCELLI, B. The role of carbon quantum dots in organic photovoltaics: a short overview. **Coatings**, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 11, n. 2, p. 232, 2021.
- VETCHINKINA, E. et al. Reduction of organic and inorganic selenium compounds by the edible medicinal basidiomycete lentinula edodes and the accumulation of elemental selenium nanoparticles in its mycelium. **Journal of Microbiology**, Springer, v. 51, n. 6, p. 829–835, 2013.
- VIJAYARAGHAVAN, K.; NALINI, S. K. Biotemplates in the green synthesis of silver nanoparticles. **Biotechnology journal**, Wiley Online Library, v. 5, n. 10, p. 1098–1110, 2010.
- VITORETI, A. B. F. et al. Células solares sensibilizadas por pontos quânticos. **Química Nova**, SciELO Brasil, v. 40, n. 4, p. 436–446, 2017.
- WEBB. 2014. Disponível em: <<http://ion.chem.usu.edu/~tapaskar/Britt-Quantum%20Dots>>. Acesso em: 18 nov. 2020.
- WOEHRLE, G. H.; BROWN, L. O.; HUTCHISON, J. E. Thiol-functionalized, 1.5-nm gold nanoparticles through ligand exchange reactions: Scope and mechanism of ligand exchange. **Journal of the American Chemical Society**, ACS Publications, v. 127, n. 7, p. 2172–2183, 2005.
- YAMAGUCHI, T. et al. Synthesis of cdse quantum dots using fusarium oxysporum. **Materials**, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 9, n. 10, p. 855, 2016.

YANG, Z. et al. Quantum dot-sensitized solar cells incorporating nanomaterials. **Chemical Communications**, Royal Society of Chemistry, v. 47, n. 34, p. 9561–9571, 2011.

YU, W. W. et al. Experimental determination of the extinction coefficient of cdte, cdse, and cds nanocrystals. **Chemistry of Materials**, ACS Publications, v. 15, n. 14, p. 2854–2860, 2003.

YU, Y. et al. Synthesis of functionalized cdte/cds qds for spectrofluorimetric detection of bsa. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, Elsevier, v. 68, n. 5, p. 1356–1361, 2007.

ZALAS, M. et al. The cortinariu fungi dyes as sensitizers in dye-sensitized solar cells. **International Journal of Photoenergy**, Hindawi, v. 2015, 2015.

ZANETTE, G. F. et al. Pigmentos naturais produzidos por fungos filamentosos isolados de theobroma grandiflorum (willd. ex spreng.) schum.(cupuaçu). Universidade Federal do Amazonas, 2013.

ZHAI, C. et al. One-pot synthesis of biocompatible cdse/cds quantum dots and their applications as fluorescent biological labels. **Nanoscale Res Lett**, Springer, v. 6, n. 1, p. 1–5, 2011.

ZHAO, H.; ROSEI, F. Colloidal quantum dots for solar technologies. **Chem**, Elsevier, v. 3, n. 2, p. 229–258, 2017.

ZHAO, H.-L. Quantum mechanical calculation of electron spin. **Open Physics**, De Gruyter Open, v. 15, n. 1, p. 652–661, 2017.