

TENDÊNCIAS E AVANÇOS NO MÉTODO SOL-GEL PROTEICO: UM MAPEAMENTO CIENTÍFICO E TECNOLÓGICO

José Rosa de Souza Farias¹;

Universidade Federal do Piauí (UFPI), Teresina, Piauí.

<http://lattes.cnpq.br/9404467330103347>

José Elson Soares Filho²;

Universidade Federal da Paraíba (UFPB), João Pessoa, Paraíba.

<http://lattes.cnpq.br/3481136664342964>

Maysa Memória Martins³;

Christus Faculdade do Piauí (CHRISFAPI), Piripiri, Piauí.

<http://lattes.cnpq.br/6769980781249691>

Veruska do Nascimento Simões⁴;

Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), Sumé, Paraíba.

<http://lattes.cnpq.br/1149592827133122>

Valdeci Bosco dos Santos⁵;

Universidade Federal do Piauí (UFPI), Teresina, Piauí.

<http://lattes.cnpq.br/0011700686113389>

Aluska do Nascimento Simões Braga⁶.

Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), Campina Grande, Paraíba.

<http://lattes.cnpq.br/2429557575387821>

RESUMO: Este estudo de revisão abrange os últimos cinco anos de pesquisas sobre o método sol-gel proteico, de 2020 a maio de 2024. A análise incluiu o número de publicações por ano, os países envolvidos, os agentes polimerizantes utilizados, os materiais produzidos por essa rota de síntese e suas principais aplicações. O objetivo é fornecer uma visão abrangente da literatura atual relacionada a essa metodologia, destacando as pesquisas mais recentes e as tendências emergentes nesse campo crucial da biocerâmica.

PALAVRAS-CHAVE: Revisão. Síntese. Sol-Gel.

TRENDS AND ADVANCES IN THE PROTEIN SOL-GEL METHOD: A SCIENTIFIC AND TECHNOLOGICAL MAPPING

ABSTRACT: This review study covers the last five years of research on the protein sol-gel method, from 2020 to May 2024. The analysis included the number of publications per year, the countries involved, the polymerizing agents used, the materials produced through this synthesis route, and their main applications. The objective is to provide a comprehensive overview of the current literature related to this methodology, highlighting the most recent research and emerging trends in this crucial field of bioceramics.

KEY-WORDS: Review. Synthesis. Sol-Gel.

INTRODUÇÃO

A nanotecnologia tem aberto novas perspectivas para avanços tecnológicos em diversas áreas do conhecimento. Partículas conhecidas agora exibem características notavelmente diferentes, impulsionadas pela maior reatividade dos nanomateriais (Harinisri *et al.*, 2023; Pang *et al.*, 2024). Partículas com essas pequenas dimensões são empregadas na fabricação de sensores (Xia *et al.*, 2024), polímeros biodegradáveis (Sharma e Pathania *et al.*, 2022), administração de fármacos (Pearce *et al.*, 2023), aplicações biomédicas (Guan *et al.*, 2024), catalisadores para redução da poluição ambiental (Sharma *et al.*, 2023), aprimoramento genético de plantas e animais (Saritha *et al.*, 2022), além do uso em cosméticos e vestuários (Dubey *et al.*, 2022).

Com o aumento da aplicabilidade das nanopartículas, surge a necessidade crucial de controlar, medir, manipular e organizar essas nanoestruturas. Essa tarefa só é viável por meio da aplicação das técnicas de síntese e caracterização que evoluíram em conjunto com o entendimento dessa nova escala dimensional. Uma variedade de métodos de síntese é empregada para a produção de nanopartículas, incluindo técnicas como mecanoquímica (Paulraj *et al.*, 2021), processo sol-gel (Faustini e Grosso, 2016), co-precipitação (Mahmood *et al.*, 2022), combustão (Harini *et al.*, 2023), sol-gel protéico (Santos *et al.*, 2024) entre outras.

Sol-gel é uma denominação aplicada a qualquer rota de síntese onde em um determinado momento ocorre a transição do sistema sol para o sistema gel (Alfaya e Kubota, 2002). O termo sol é empregado para definir uma dispersão de partículas coloidais (dimensão entre 1 e 100 nm) estável em um fluido, enquanto o termo gel pode ser visto como sendo um sistema formado pela estrutura rígida de partículas coloidais (gel coloidal) ou de cadeias poliméricas (gel polimérico) que imobiliza a fase líquida nos seus interstícios (Hiratsuka *et al.*, 1995). Estas reações se baseiam em um precursor organometálico hidrolisável, denominado alcóxido metálico do tipo M (OR), onde OR é um grupo alcóxido. Neste caso, a reação de transição do estado sol para o gel é feita entre um haleto metálico

que pode ser o ácido cítrico e um álcool como por exemplo o etilenoglicol (Airoidi e Farias, 2004).

O método Pechini também conhecido como método dos precursores poliméricos, é uma variação do processo sol-gel que envolve a introdução de sais de metais ou alcóxidos numa solução de ácido cítrico com etileno glicol (Pechini, 1967). O método consiste em preparar complexos de metais quelatos estáveis, tais como complexos de metal em ácido cítrico, onde o ácido cítrico possui a função de coordenar os íons metálicos. Após a síntese da solução de citrato, é adicionado um poliálcool, como o etilenoglicol utilizado como solvente para o processo de polimerização entre o ácido cítrico e os cátions metálicos para formar uma resina do tipo poliéster uma vez que a maioria dos complexos de metal em ácido cítrico é solúvel e estável em uma mistura de etileno glicol e água. Em seguida, um aquecimento prolongado, com evaporação concomitante do excesso de etileno glicol inicia a reação de poliesterificação, criando um precursor de resina polimérica. O aquecimento dessa resina acima de 300 °C causa a quebra do polímero e a expansão da resina formando o que se denomina *puff*. O *puff* ou resina expandida constitui-se de um material semi-carbonizado que mostra um reticulado macroscópico frágil, que por tratamento térmico adequado, possibilita a obtenção de partículas finas de óxidos (Worayingyong *et al.*, 2008; Barbosa *et al.*, 2005;).

Precursores tóxicos e de elevado custo que possuem taxa de hidrólise rápida dificultando o controle da homogeneidade composicional necessária durante o processo de produção do material são alguns dos fatores que dificultam a síntese pelo método Pechini. Neste sentido, faz-se necessário o uso de algumas variações ou rotas alternativas (Teixeira *et al.*, 2021). O método sol gel proteico é uma variante do método Pechini em que os alcóxidos são substituídos por precursores orgânicos chamados de agentes polimerizantes que têm a função de substituir o ácido cítrico e o etilenoglicol. Além disso, esses agentes possuem grupos hidroxila e carboxila que auxiliam na promoção da quelação de íons metálicos durante o processo de síntese. Outra característica é que os agentes polimerizantes podem ser de origem animal, como gelatina comercial (Araújo *et al.*, 2024) ou de origem vegetal, como Ágar-Ágar (Azevedo *et al.*, 2020), água de coco (Santos *et al.*, 2003) e psyllium (Raimundo *et al.*, 2023). Assim, o método Pechini foi adaptado para que o tempo e a energia de síntese pudessem ser reduzidos. Geralmente, o processo de síntese consiste em quatro etapas que seguem a solubilização, a formação de quelatos metálicos, a secagem e a calcinação. A principal diferença e vantagem deste método em relação ao método Pechini é a ausência da etapa de polimerização. Assim, neste caso, a etapa de polimerização é substituída pela própria cadeia formada a partir dos aminoácidos presentes na estrutura dos precursores orgânicos. Com isso, o método torna-se uma proposta mais simples, econômica e ambientalmente segura (da Silva *et al.*, 2021).

Os primeiros estudos utilizando a metodologia proteica foram desenvolvidos no Laboratório de Produção e Caracterização de Materiais do Departamento de Física da Universidade Federal de Sergipe (LPCM-DFI-UFS) utilizando uma mistura de sais com água de coco. Nessa rota desenvolvida em 1998 o processo de produção dos géis pode

ser dividido em duas etapas: hidrólise e condensação. A primeira conduz à transformação de precursores aos óxidos, levando à formação de ligações M-OH, onde M representa o precursor metálico (reagente de partida). Na rota sol gel proteico essas etapas ocorrem quando alguns dos constituintes da água de coco se ligam ao metal (reagente de partida) (Santos *et al.*, 2003). Para a formação do produto final é necessário remover o solvente e componentes orgânicos do gel, cuja secagem por evaporação normal da suspensão, provoca uma pressão capilar, levando ao encolhimento da rede e formação do xerogel, que são caracterizados por grande área superficial e pequenos tamanhos de poros. (Macedo, *et al.*, 1998).

Neste sentido, esta pesquisa propõe um estudo de prospecção dos cinco últimos anos a respeito do método sol-gel proteico, isto é, de 2020 até 01 maio de 2024. Foram analisados o número de publicações por ano, os países que publicaram, os agentes polimerizantes, os materiais produzidos com a rota de síntese e as principais aplicações, visando explorar a literatura acerca das pesquisas desenvolvidas até agora com essa importante biocerâmica.

MATERIAIS E MÉTODOS

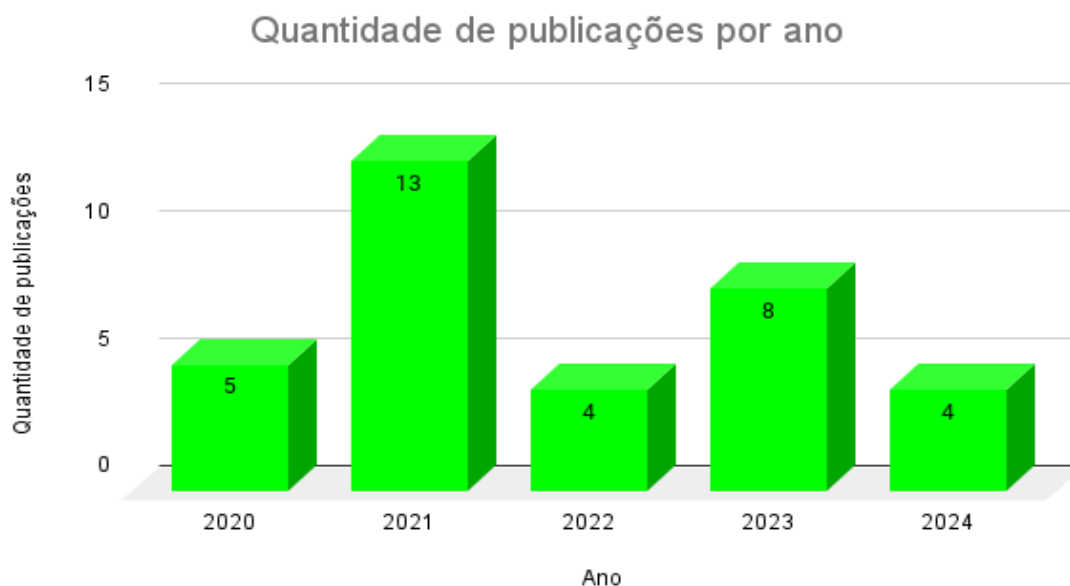
Esta pesquisa consistiu de um estudo prospectivo tecnológico e científico buscando artigos científicos por meio do portal de periódicos da CAPES via acesso CAFE (Comunidade Acadêmica Federada), onde foram utilizadas as bases de periódicos *Web of Science*, *Scopus*, *Science Direct*, MDPI e *Springer Link* para a busca dos artigos.

Foi utilizado como palavras-chave no campo de busca, o termo “*proteic sol-gel method*”. Neste sentido, o levantamento dos artigos científicos limitou-se apenas aos artigos de pesquisa, excluindo-se os artigos de revisão, de 2020 até 01 maio de 2024.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Obteve-se um total de 34 artigos científicos de pesquisa publicados ao realizar-se as buscas. A figura 1 detalha a quantidade anual dessas publicações.

Figura 1. Número de artigos por ano.



Analisando a Figura 1 percebe-se uma variação significativa na produção de artigos ao longo desses anos, o que pode refletir o interesse e a evolução do campo de pesquisa relacionado ao método sol-gel proteico. Observa-se que nos anos iniciais houve um aumento significativo na quantidade de publicações sugerindo um crescente interesse e possivelmente uma maior adoção e aplicação desta rota de síntese em diversas áreas científicas. Todavia, nos últimos anos houve uma redução na quantidade de trabalhos publicados, o que pode refletir flutuações temporárias no interesse ou na atividade de pesquisa nesse campo específico. Essa variação na quantidade de artigos publicados pode ser influenciada por diversos fatores, incluindo avanços tecnológicos, descobertas científicas prévias, demandas industriais e a evolução do conhecimento nesse campo específico. Essa análise pode fornecer insights valiosos para pesquisadores interessados no método sol-gel proteico, auxiliando na compreensão do cenário atual e nas possíveis direções futuras da pesquisa nessa área. A tabela 1 exibe os principais países com as respectivas quantidades de publicações.

Tabela 1. Quantidade de publicações por país.

PAÍS	QUANTIDADE DE ARTIGOS
Brasil	29
Portugal	18
Itália	2
China	2
Rússia	1
Reino Unido	1
Romênia	1
Índia	1

Analisando a tabela 1 percebe-se que há um total de 08 países distintos, onde o Brasil e Portugal com 29 e 18 publicações respectivamente, lideram o ranking de publicações, o que sugere um forte interesse e engajamento dessas nações na pesquisa e no desenvolvimento relacionados ao método sol-gel proteico. É possível inferir que fatores como investimento em pesquisa, infraestrutura acadêmica e colaborações internacionais podem estar impulsionando essa produção científica. Além disso, no caso do Brasil, a predominância de trabalhos pode ser atribuída a uma combinação de fatores que envolvem o pioneirismo do Laboratório de Produção e Caracterização de Materiais do Departamento de Física da Universidade Federal de Sergipe (LPCM-DFI-UFS), no estudo inicial desenvolvido pelo professor Macedo (Macedo, *et al.*, 1998). A figura 2 ilustra os agentes polimerizantes utilizados no processo de síntese utilizando a rota de síntese sol-gel proteica.

Figura 2. Agentes Polimerizantes.



Analisando a figura 2 percebe-se que há uma preferência notável por agentes polimerizantes de origem natural e alimentar. Os resultados indicam uma predominância significativa do uso de gelatina comercial, com 22 ocorrências, seguida por água de coco, com 6 ocorrências, e ágar-ágar, com 4 ocorrências. Esses agentes polimerizantes são caracterizados por sua natureza biocompatível, baixo custo e disponibilidade comercial, tornando-os atrativos para aplicações em biotecnologia e biomateriais. A prevalência da gelatina comercial como agente polimerizante principal sugere sua versatilidade e eficácia no processo sol-gel, proporcionando uma matriz polimérica adequada para a síntese de materiais nanoestruturados. A água de coco e o ágar-ágar também emergem como alternativas promissoras, destacando-se pelo potencial na engenharia de biomateriais e na fabricação de dispositivos biocompatíveis. A presença de agentes polimerizantes derivados de fontes naturais, como *psyllium* e semente de linhaça, reflete uma tendência crescente em direção a materiais sustentáveis e ecologicamente corretos. Esses agentes oferecem abordagens inovadoras para a fabricação de materiais avançados com propriedades

biológicas e mecânicas controladas.

Em suma, a diversidade e a predominância de agentes polimerizantes naturais na literatura refletem a busca contínua por métodos de síntese sustentáveis e eficazes no campo do método sol-gel proteico, abrindo caminho para aplicações inovadoras em medicina regenerativa, engenharia tecidual e outras áreas afins.

A gelatina comercial é utilizada como agente polimerizante no método sol-gel proteico pelo fato de possuir concentrações bastante significativas de proteína (84-90%). O princípio da utilização inicia com a dissolução em água morna, formando soluções claras (geralmente amarelo-clara) com viscosidades variadas dependendo das proporções. Durante o aquecimento, a estrutura enovelada da gelatina composta por estruturas de α -hélices se desintegra formando as estruturas primárias. As regiões ricas nos aminoácidos prolina e hidroxiprolina são as que desencadeiam o sol para gelificar a transição na gelatina (Danks *et al.*, 2016).

Silva *et al.* (2020) analisaram as propriedades estruturais e morfológicas de ferritas de cobalto (CoFe_2O_4) sintetizadas pelo método sol-gel protéico sob três temperaturas distintas, utilizando gelatina comercial comestível como agente polimerizante, visando aplicações para fabricação de materiais para armazenamento de energia eletroquímica. Foram utilizadas as temperaturas de 600, 800 e 1000 °C. O estudo concluiu que o uso de temperaturas mais elevadas resultou em materiais mais cristalinos e melhor organizados, a capacidade específica teórica do material calcinado a 1000 °C foi de 76,52 mAhg⁻¹ em termos de intensidade e tempo por massa de material ativo a uma densidade de corrente de 1 A g⁻¹, confirmando que ferritas de cobalto quando sintetizadas em altas temperaturas pelo método sol-gel proteico apresentam excelentes valores de constantes elétricas, o que as tornam um material com a estabilidade necessária para um bom desempenho como material de armazenamento de energia.

A água de coco (*Cocos nucifera*) é composta de água e compostos orgânicos e inorgânicos. A principal fração de sólidos solúveis na água de coco são os açúcares, sendo sacarose, sorbitol, glicose e frutose os principais presentes na água de coco madura. Também estão presentes açúcares menores que incluem manose, xilose e galactose. Os segundos constituintes principais da água de coco são os minerais. A água de coco também é composta de aminoácidos livres ou integradores de proteínas, com alanina, arginina, cisteína e serina presentes em concentrações mais elevadas. Esses compostos possuem propriedades inerentes e desempenham um papel importante na condução e montagem das nanopartículas magnéticas (MNPs), atuando como surfactante, estabilizador de suspensão e meio de nucleação. As vantagens do uso da água de coco como precursor sol-gel incluem a alta concentração de açúcar que promove o processo de gelificação, a presença de aminoácidos e proteínas que podem ligar/complexar íons metálicos, assim promovendo a distribuição homogênea dos íons precursores, a alta abundância na natureza, o fato da água de coco ser um recurso renovável, o baixo custo, a disponibilidade em escala industrial,

e a possibilidade de utilização da forma em pó. Neste sentido, a principal vantagem da utilização de água de coco em pó em vez de água de coco fresca ou engarrafada é o controle da concentração no processo, que garante a reprodutibilidade da síntese (Teixeira *et al.*, 2021).

Teixeira *et al.* (2021) investigaram a viabilidade da rota sol gel proteica utilizando água de coco em pó como agente polimerizante na síntese de ferrita de lítio, onde foram avaliadas as propriedades elétricas, bem como suas características estruturais e morfológicas visando aplicações no tratamento do câncer por hipertermia magnética. Para isto, a água de coco em pó foi tratada termicamente em temperaturas entre 400 e 1000 °C, onde foram realizados ensaios de estrutura, morfologia, características elétricas e magnéticas, citotoxicidade e hipertermia magnética. O estudo concluiu que é possível sintetizar ferrita de lítio pelo método sol-gel protéico utilizando água de coco em pó como agente polimerizante. As nanopartículas preparadas apresentam alta eficiência térmica, principalmente a amostra tratada termicamente a 1000 °C, mostrando potencial para serem utilizadas no tratamento de câncer, por meio da terapia de hipertermia magnética. O desempenho térmico dessas nanopartículas magnéticas pode ser atribuído às perdas por correntes parasitas. Além disso, o ensaio de citotoxicidade apresentou comportamento de não toxicidade sendo uma grande vantagem a ser aplicada nesta técnica.

O ágar-ágar é um polissacarídeo extraído de duas espécies diferentes de algas vermelhas (*Gracilaria sp.* e *Gelidium sp.*) e forma a estrutura de suporte nas paredes celulares desses vegetais. Além disso, é um biopolímero, hidrocolóide e fonte de polissacarídeo que, em contato com a água, forma um gel, denominado mucilagem. O ágar-ágar é constituído por uma mistura heterogênea de dois tipos de polissacarídeos: agarose, um polímero neutro, e agarpectina, um polímero sulfatado carregado. A agarose é a molécula responsável pela ação gelificante do ágar-ágar. Devido às suas propriedades gelificantes, não toxicidade, biodegradabilidade e biocompatibilidade, é amplamente utilizado nas indústrias alimentícia, cosmética e farmacêutica, entre outras (Azevêdo *et al.*, 2020; Santos *et al.*, 2024).

Santos *et al.* (2024) sintetizaram óxidos de alta entropia pelo método sol-gel protéico utilizando ágar-ágar como agente polimerizante, avaliando a estrutura, morfologia, propriedades ópticas e eletroquímicas. De modo geral, o estudo concluiu que o óxido sintetizado exibiu excelente atividade eletrocatalítica, bem como estabilidade eletroquímica. Neste sentido, a excelente atividade eletroquímica é atribuída ao efeito sinérgico dos metais de transição presentes no óxido de alta entropia, bem como ao método de síntese aqui apresentado, confirmando que o material produzido possui potencial aplicação para produção de energia a partir da síntese de hidrogênio pelo processo de divisão da água.

Psyllium faz parte do gênero *Plantago Ovata*, uma planta originária da Ásia e cultivada na Índia Ocidental; existem mais de 200 espécies, das quais *Plantago ovata* e *Plantago psyllium* são as mais cultivadas comercialmente em todo o mundo. São extraídos da casca ou da moagem das sementes. Uma das principais características é o alto teor de

fibras solúveis e insolúveis, onde as solúveis na presença de água podem formar um gel mucilaginoso. O gel formado é biodegradável, biocompatível, atóxico, possui estrutura de polissacarídeos hidrofílicos, e possui alta estabilidade química e térmica, o que garante sua aplicação em diversos estudos, por exemplo, no método sol-gel protéico, onde faz o processo mais simples, barato e gera subprodutos menos tóxicos ao meio ambiente para obtenção de nanopartículas (Raimundo *et al.*, 2023).

Raimundo *et al.* (2023) sintetizaram óxido de cobalto (Co_3O_4) pelo método sol-gel protéico utilizando casca de psyllium como agente polimerizante, avaliando o material formado como um possível eletrocatalisador para produção de energia a partir da síntese de hidrogênio pelo processo de divisão da água. De modo geral, o estudo concluiu que a cinética é dependente do tamanho das nanoestruturas. O óxido de cobalto com menor tamanho de partícula e cristalito apresentou melhor desempenho eletroquímico em toda a faixa de potencial e maior número de sítios ativos para a reação de evolução de oxigênio. Assim, reduzir o tamanho dos nanocatalisadores pode ser uma estratégia alternativa para otimizar o desempenho em aplicações eletroquímicas.

Linum usitatissimum, também conhecida como linhaça, é cultivada na maioria dos países latino-americanos. É composto por 20% de fibra solúvel e 9% de fibra insolúvel, encontrada no casco. A fibra solúvel consiste em polissacarídeos ácidos: ramnose (25,3%), Lgalactose (11,7%), frutose (8,4%), d-xilose (29,1%) e d-xilose/ d -galactose (76%). Os grupos hidroxila nas estruturas de ácidos graxos poliinsaturados apresentam alta solubilidade em água, evitando o uso de solventes orgânicos perigosos, além de proporcionarem a capacidade de reduzir precursores metálicos. Além disso, a linhaça é rica em mucilagens, que possuem propriedades gelificantes, tornando-a amplamente utilizada em diversas áreas, como indústrias de alimentos, bebidas e farmacêutica (Silva *et al.*, 2023).

Silva *et al.* (2023) estudaram as propriedades estruturais e eletroquímicas de nanocompósitos de cobre-cobaltita (CuCo_2O_4 -CuO) cultivados diretamente sobre espuma de níquel para obtenção de um eletrodo auto suportado de espuma de Ni 3D, utilizando linhaça (*Linum usitatissimum*) como agente polimerizante no método sol-gel protéico acoplado à síntese hidrotérmica visando aplicações na síntese de hidrogênio pelo processo de divisão da água. Ao analisar as medições eletroquímicas, este eletrocatalisador exibiu atividade de divisão eletroquímica da água comparativamente superior. Esta importante melhoria está relacionada à rota de síntese adotada no presente trabalho com nanopartículas cultivadas diretamente em espuma de Ni, comprovando que tal material é bastante promissor na produção de energia limpa.

A tabela 2 exibe as classes de materiais produzidos utilizando a rota de síntese sol-gel proteica.

Tabela 2. Materiais produzidos.

MATERIAL PRODUZIDO	QUANTIDADE
Materiais Magnéticos	19
Óxidos Metálicos	5
Outros	10

Analisando a tabela 2 observa-se que há a predominância de duas grandes classes de materiais produzidos: materiais magnéticos e óxidos metálicos.

Os materiais magnéticos produzidos por meio do método sol-gel proteico representam a maior classe em termos de quantidade. É importante ressaltar que a síntese desta classe de materiais por esta rota de síntese pode oferecer vantagens, como controle preciso da composição química e estrutura morfológica, bem como a incorporação de biomoléculas para aplicações biofuncionais (Teixeira *et al.*, 2021).

Lima *et al.* (2021) sintetizaram ferritas de cálcio ($\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$) do tipo *brownmillerita* por dois métodos de síntese distintos: o método sol-gel proteico e a reação em estado sólido empregando conchas de moluscos como fonte de cálcio. O estudo envolveu a caracterização detalhada das propriedades elétricas, incluindo condutividade elétrica, impedância e resposta dielétrica dos materiais produzidos por cada rota de síntese. Observou-se que é possível sinterizar ferritas de cálcio com sucesso por ambos os métodos de síntese, a avaliação elétrica das cerâmicas sinterizadas revelou que os métodos de síntese empregados influenciam os mecanismos de transporte de carga. Observou-se que o mecanismo de transporte eletrônico é predominantemente conduzido pela banda no material sintetizado via método sol-gel proteico, enquanto o mecanismo de salto polaron prevalece nas cerâmicas produzidas pela reação em estado sólido. Neste sentido, o estudo concluiu que ambas as abordagens de síntese representam rotas competitivas para a preparação de materiais com estrutura do tipo *brownmillerita*.

Os óxidos metálicos são outra classe importante de materiais produzidos por meio do método sol-gel proteico. Esses materiais são conhecidos por suas propriedades ópticas, elétricas e catalíticas únicas. A síntese via sol-gel proteico permite a preparação de óxidos metálicos com alta pureza, homogeneidade estrutural e controle sobre o tamanho de partículas, o que é crucial para aplicações em sensores, dispositivos eletrônicos e catálise (Santos *et al.*, 2024).

Gao *et al.* (2022) analisaram a síntese de óxido de cério (CeO_2) dopado com Gd^{3+} , La^{3+} e Nd^{3+} como suportes ativos para óxidos de ferro, visando aplicações na produção de hidrogênio por meio do deslocamento químico de água e gás. Os resultados do estudo evidenciaram que os dopantes promovem a concentração de vacâncias de oxigênio na estrutura do CeO_2 , sendo que o composto $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,1}\text{La}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ apresentou a maior concentração de vacâncias de oxigênio entre todos os suportes. As análises de pulso dos transportadores de oxigênio indicaram uma alta concentração de vacâncias de oxigênio,

o que favorece a transferência de oxigênio na rede, contribuindo para reações redox mais eficientes, demonstrando o potencial de materiais de suporte dopados para melhorar o desempenho do processo de geração de hidrogênio em loop químico.

Por fim, foram vários os tipos distintos de materiais produzidos, como por exemplo, Alumina (Al_2O_3) (Filho *et al.*, 2023), tungstato de cobalto (CoWO_4) (Azevêdo *et al.*, 2020), minerais do tipo espinélio (Ferreira, *et al.*, 2020) entre outros.

Ferreira *et al.* (2020) sintetizaram nanopartículas de espinélios à base de ferro (MFe_2O_4 , onde $\text{M} = \text{Cu}, \text{Co}, \text{Ni}$) pelo método sol-gel proteico, visando aplicações em dispositivos para armazenamento de energia eletroquímica. O comportamento eletroquímico desses materiais foi avaliado por voltametria cíclica, espectroscopia de carga-descarga galvanostática e espectroscopia de impedância à temperatura ambiente em meio alcalino, utilizando uma configuração de célula de três eletrodos. A caracterização das vacâncias de oxigênio, consideradas as principais espécies ativas em diversos processos eletrocatalíticos, foi realizada por meio de espectroscopias de fotoelétrons Raman e de raios X (XPS). O estudo concluiu que os espinélios foram obtidos com sucesso pelo método sol-gel proteico. Além disso, as análises de *Rietveld* e FESEM confirmaram a obtenção de ferritas mistas de espinélio com cristalitos nanométricos (39-77 nm) e tamanhos de partícula (44-92 nm). Através da voltametria cíclica e das curvas de descarga, foi possível classificar os materiais sintetizados neste estudo como adequados para aplicação como eletrodos de bateria, em vez de supercapacitores.

A tabela 3 exhibe as aplicações dos materiais produzidos utilizando a rota de síntese sol-gel proteica.

Tabela 3. Aplicações para os materiais produzidos.

APLICAÇÃO	QUANTIDADE
Produção de hidrogênio	10
Melhoria de propriedades	10
Armazenamento de energia	8

Analisando a tabela 3 observa-se que há um foco significativo em aplicações voltadas para energia e sustentabilidade. Dentre as aplicações identificadas, a produção de hidrogênio emerge como uma área de destaque, representando 10 dos materiais estudados. Isso reflete a importância crescente de estratégias para geração limpa de hidrogênio, com potencial para aplicações em células de combustível e outras tecnologias emergentes. Além disso, a melhoria das propriedades dos materiais também é uma área de interesse considerável, abrangendo 10 dos estudos analisados. Isso sugere um esforço contínuo para aprimorar as características funcionais dos materiais obtidos pelo método sol-gel protéico, visando otimizar seu desempenho em diversas aplicações. O armazenamento de

energia também se destaca, com 8 estudos dedicados a essa área. Essa ênfase reflete a necessidade crescente por soluções eficientes de armazenamento de energia, alinhadas com o avanço das tecnologias renováveis.

Por fim, outros estudos abordam uma variedade de aplicações distintas, tais como aplicações na fotocatalise heterogênea (Silva *et al.*, 2021), painéis de madeira do tipo OSB (*oriented strand board*) (Filho *et al.*, 2023), no tratamento contra câncer aplicando o princípio da hipertermia magnética (Teixeira *et al.*, 2021) entre outros, indicando a diversidade de interesses e abordagens na pesquisa utilizando o método sol-gel proteico. Essa variedade reflete a versatilidade dessa técnica e seu potencial para contribuir significativamente para avanços em diversas áreas científicas e tecnológicas.

Lima *et al.* (2021) sintetizaram cobaltitas de cálcio ($\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$) dopadas com ferro com o objetivo de estudar a localização do Ferro (Fe) na estrutura cristalina da cobaltita utilizando a espectroscopia Mossbauer (técnica que permite reconhecer espécies químicas utilizando radiação gama), bem como o efeito da dopagem do Fe no processo de produção molecular de hidrogênio através do processo de eletrólise da água. O estudo concluiu que a cobaltita de cálcio pode ser sintetizada com sucesso pelo método sol-gel proteico. Além disso, observou-se a presença do composto $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ como fase secundária em amostras dopadas com ferro. A dopagem com ferro pode ocorrer em dois locais, nomeadamente na camada RS ou na camada CoO_2 . A análise espectroscópica Mössbauer confirmou a presença de íons Fe^{2+} , Fe^{3+} e Fe^{4+} em nossas amostras. Os íons Fe^{3+} estão presentes na fase secundária $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$. Os íons Fe^{2+} substituem os íons Co na camada Ca_2CoO_3 , enquanto os íons Fe^{4+} estão localizados na camada CoO_2 . Por fim concluiu-se também que a cobaltita de cálcio dopada com ferro tem atividade catalítica superior para produção molecular de hidrogênio quando comparada com a cobaltita pura.

Buzinaro *et al.* (2022) avaliaram as propriedades estruturais e magnéticas de nanopartículas de $\text{Ba}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ ($0 \leq x \leq 0,15$) preparadas pelo processo sol-gel protéico. Por meio das técnicas de Espectroscopia de Infravermelho, Espectroscopia Raman, Microscopia de Força Magnética e Difração de Raios-X com análise de refinamento de Rietveld confirmou-se a formação de $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ tipo M, enquanto picos extras de fases secundárias também foram detectados para BaFeO_3 ($2\theta = 28^\circ$), GdFeO_3 ($2\theta = 38,4^\circ$) e Fe_2O_3 ($2\theta = 38,6^\circ$). O tamanho médio do cristalito aumenta com a substituição de Gd na faixa de 61–63 nm. A microscopia eletrônica de varredura revelou que a morfologia das partículas de algumas amostras consistia em uma tendência para plaquetas hexagonais regulares com distribuição não homogênea de tamanho médio de grão na faixa de 250-280 nm. Além disso, as imagens de microscopia de força magnética confirmaram que o grão que consiste em grãos menores distribuídos dão origem a uma estrutura de domínio magnético semelhante a uma faixa e uma hélice.

Ferreira *et al.* (2024) avaliaram o efeito de síntese da ferrita de bário (BaFe_2O_4) pelo método sol-gel protéico utilizando água de coco em pó como precursor e pelo método

da zona flutuante a laser com taxas de tração de 10, 50 e 100 mm/h, visando aplicações no armazenamento de energia. Em todas as amostras obtidas por ambos os métodos foi possível obter uma única fase cristalina de BaFe_2O_4 corroborada por resultados de DRX, MEV/EDS, espectroscopia Raman e FTIR, não sendo detectadas fases secundárias. Foi observado também um aumento no tamanho dos grãos à medida que a temperatura do tratamento térmico das amostras aumentou. Da mesma forma, as amostras apresentam um aumento na densidade com a taxa de extração. De modo geral, ambos os métodos de síntese apresentaram amostras com propriedades dielétricas semelhantes, mostrando potencial para um material de armazenamento de energia elétrica, com altos valores de constante dielétrica e baixa perda dielétrica tangente. Por outro lado, o método sol-gel protéico apresentou melhores propriedades magnéticas para um material de armazenamento de energia magnética, quando comparado ao método da zona flutuante a laser, devido à sua alta magnetização.

Silva *et al.* (2021) estudaram a influência que o potencial externo gerado por um campo magnético pode causar em sistemas de degradação por fotocatalise heterogênea que utiliza partículas de ferritas de espinélio-cobalto (CoFe_2O_4) como catalisador para a degradação de soluções de Azul de Metileno (MB) e Ibuprofeno (IB), ambas na concentração de 20 mg L^{-1} . De modo geral, o estudo concluiu que a eficiência fotocatalítica poderia ser melhorada em 80% apenas com o posicionamento de um campo fotocatalítico permanente, sugerindo que a força de Lorentz atue de forma contrária aos elétrons fotogerados no processo, reduzindo a recombinação dessas cargas. Além disso, é possível observar experimentalmente e quantitativamente o aumento da capacidade de degradação dos catalisadores na presença do elemento magnético, a partir da análise espectroscópica da solução que está sendo degradada.

CONCLUSÃO

O método sol-gel proteico tem despertado um interesse crescente na comunidade científica devido às suas amplas aplicações e potencialidades. Durante os últimos cinco anos, observou-se uma variação significativa na produção de artigos ao longo desses anos, o que pode refletir o interesse e a evolução do campo de pesquisa, totalizando 34 artigos até o momento. Esses estudos destacam a versatilidade dessa metodologia para a produção de diversos materiais com propriedades otimizadas, incluindo principalmente óxidos metálicos e materiais magnéticos. Notavelmente, agentes como gelatina comercial e água de coco emergem como os mais frequentemente utilizados nesse contexto. Com referência às possibilidades de aplicações desta rota de síntese, há uma grande variedade de campos de aplicações, onde a produção de hidrogênio, o armazenamento de energia eletroquímica, e a busca por melhorias nas propriedades estruturais e magnéticas se destacam. Diante disso, pode-se concluir que são crescentes as pesquisas estudos e aplicações acerca do método sol-gel proteico, com o intuito de não apenas expandir o

conhecimento fundamental, mas também impulsionar avanços práticos, com potencial para impactar áreas como a engenharia biomédica, a produção de energia e a catálise.

DECLARAÇÃO DE INTERESSES

Os autores do artigo declaram que não possuem conflitos de interesses de ordem financeira, comercial, política, acadêmica e pessoal.

REFERÊNCIAS

- Airoidi, C.; Farias, R. F. **Alcóxidos como precursores na síntese de novos materiais através do processo sol-gel**. Química Nova, v. 27, n. 1, p. 84-88, 2004.
- Alfaya, A. A. S.; Kubota, L. T. **A utilização de materiais obtidos pelo processo de sol-gel na construção de biossensores**. Química Nova, v. 25, p. 835-841, 2002.
- Araújo, M. R.; Maia, L. S. P.; Miranda, M. A. R.; Martínez-Camejo, Y.; Sasaki, J. M.; Guimarães, G. F. **Optimization of nanoparticles for application in optical sensors**. Sensors and Actuators: A. Physical, v. 366, 2024.
- Azêvedo, H. V. S. B.; Raimundo, R. A.; Ferreira, L. S.; Silva, M. M. S.; Morales, M. A.; Macedo, D. A.; Gomes, U. U.; Cavalcante, D. G. L. **Green synthesis of CoWO₄ powders using agar-agar from red seaweed (Rhodophyta): Structure, magnetic properties and battery-like behavior**. Materials Chemistry and Physics, v. 242, 2020.
- Barbosa, R.; Barros, B. S.; Porto, R. I.; Gama, L. **Síntese e Caracterização do espinélio Zn₇Sb₂O₁₂ dopado com terras raras**. Revista Matéria, v. 10, p. 364 □ 369, 2005.
- Buzinaro, M. A. P.; Costa, B. F. O.; Ivanov, M. S.; Cunha, G. C.; Macêdo, M. A.; Angélica, R. S.; Ferreira, N. S. **Investigations on the structural and magnetic properties of Ba_{1-x}Gd_xFe₁₂O₁₉ (0 ≤ x ≤ 0.15) nanoparticles**. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v. 555, 2022.
- Danks, A. E.; Hall, S. R.; Schnepf, Z. **The evolution of ‘sol-gel’ chemistry as a technique for materials synthesis**. Materials Horizons, v. 3, p. 91-112, 2016.
- Dubey, S. K.; Dey, A.; Singhvi, G.; Pandey, M. M.; Singh, V.; Kesharwani, P. **Emerging trends of nanotechnology in advanced cosmetics**. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, v. 214, 2022.
- Faustini, M.; Grosso, D. **Self-assembled inorganic nanopatterns (INPs) made by sol-gel dip-coating: Applications in nanotechnology and nanofabrication**. Comptes Rendus Chimie, v. 19, p.248-265, 2016.
- Ferreira, L. S.; Silva, T. R.; Silva, V. D.; Simões, T. A.; Araújo, A. J. M.; Morales, M. A.; Macedo, D. A. **Proteic sol-gel synthesis, structure and battery-type behavior of Fe-based spinels (MFe₂O₄, M = Cu, Co, Ni)**. Advanced Powder Technology, v. 31, n. 2, p.

604-613, 2020.

Ferreira, N. M.; Tavares, P. J. G.; Carvalho, J. P. F.; Gavinho, S. R.; Graça, M. P. F.; Costa, F. M.; Teixeira, S. S. **Assessment of barium ferrite obtained by sol-gel and laser floating zone methods as energy storage material**. Journal of Alloys and Compounds, v. 971, 2024.

Filho, L. E. C.; Steigenberger, A. C.; Martins, R. H. B.; Junior, W. E. L.; Favarim, H. R.; Pallone, E. M. de J. A.; Freire, M. T. de A.; Tosi, M. M.; Fiorelli, J. **Oriented Strand Board panels of residual reforestation wood with Al_2O_3 nanoparticles**. Industrial Crops and Products, v.200, 2023.

Gao, Z.; Fu, F.; Zhang, Z.; Niu, L.; Jin, M.; Zhang, J.; Zhao, Z. **Gd, La co-doped CeO_2 as an active support for Fe_2O_3 to enhance hydrogen generation via chemical looping water gas shift**. International Journal of Hydrogen Energy, v.47, n.54, p.22806-22818, 2022.

Guan, X.; Xing, S.; Liu, Y. **Engineered Cell Membrane-Camouflaged Nanomaterials for Biomedical Applications**. Nanomaterials, vol. 14, n.5, 2024.

Harini, H. V.; Nagaswarupa, H. P.; Naik, R.; Ravikumar, C. R. **Green mediated sol-gel auto combustion and solution combustion synthesis of calcium magnesium aluminate (CMA) nanoparticles: Modified carbon paste and nickel mesh electrodes for supercapacitor and sensor applications**. Journal of the Indian Chemical Society, v. 100, 2023.

Harinisri, K.; Jayanthi, N.; Kumar, R. S. **Diverse application of green nanotechnology – A review**. Materials Today: Proceedings, 2023.

Hiratsuka, R. S.; Santilli, C. V.; Pulcinelli, S. H. **O processo sol-gel: uma visão físicoquímica**. Química nova, p. 171-180, 1995.

Lima, C. G. M.; Araújo, A. J. M.; Silva, R. M.; Raimundo, R. A.; Grilo, J. P. F.; Constantinescu, G.; Kovalevsky, Macedo, D. A. **Electrical assessment of brownmillerite-type calcium ferrite materials obtained by proteic sol-gel route and by solid-state reaction using mollusk shells**. Journal of Solid State Chemistry, v. 299, 2021.

Lima, A. J. M.; Silva, V. D.; Raimundo, R. A.; Morales, M. A.; Simões, T. A.; Loureiro, F. J. A.; Fagg, D. P.; Macedo, D. A.; Nascimento, R. M. **Fe-doped calcium cobaltites as electrocatalysts for oxygen evolution reaction**. Ceramics International, v. 47, n. 18, p. 26109-26118, 2021.

Macêdo, M. A.; Sasaki, J. M. **Patente N° INPI 0203876-5**, 1998.

Mahmood, N. B.; Saeed, F. R.; Gbashi, K. R.; Mahmood, U. S. **Synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles via oxalate co-precipitation method**. Materials Letters: X, v. 13, 2022.

Pang, S.; Zhao, L.; An, Y. **Advanced developments in nanotechnology and nanomaterials for the oil and gas industry: a review**. Geoenergy Science and Engineering, 2024.

Paulraj, P.; Rajendran, K.; Sathamraja, A.; Pandian, K. **Solid phase mechanochemical synthesis of Poly(o-anisidine) protected Silver nanoparticles for electrochemical dopamine sensor**. Materials Today Communications, v. 26, 2021.

Pearce, K.; Thipe, V. C.; Henkel, R. R.; Katti, K. V. **Green Nanotechnology as an innovative drug delivery approach for Typha capensis and Naringenin—New class of phytochemical embedded biocompatible gold nanoparticles in prostate cancer therapy**. Journal of Drug Delivery Science and Technology, v. 80, 2023.

Pechini, M. P., **Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor**, U.S. Patent 3.330.697, 1967.

Raimundo, R. A.; Lourenço, C. S.; Câmara, N. T.; Silva, T. R.; Santos, J. R. D.; Araújo, A. J. M.; Silva, M. M. S.; Oliveira, J. F. de A.; Macedo, D. A.; Gomes, U. U.; Morales, M. A.; Soares, M. M. **Green synthesis of Co_3O_4 nanoparticles using psyllium husk (Plantago Ovata) and application as electrocatalyst for oxygen evolution reaction**. Journal of Electroanalytical Chemistry, v. 932, 2023.

Santos, J. V. A.; Macedo, M. A.; Cunha, F.; Sasaki, J. M.; Duque, J. G. S. **$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ thin film grown by an aqueous sol–gel process**. Microelectronics Journal, v. 34, p. 565-567, 2003.

Santos, J. R. D.; Raimundo, R. A.; Oliveira, J. F. G. de A.; Hortêncio, J. da S.; Loureiro, Macedo, D. A.; Morales, M. A.; Gualandi, I.; Tonelli, D.; Gomes, U. U. **Eco-friendly high entropy oxide rock-salt type structure for oxygen evolution reaction obtained by green synthesis**. Journal of Electroanalytical Chemistry, v. 961, 2024.

Saritha, G. N. G.; Anju, T.; Kumar, A. **Nanotechnology - Big impact: How nanotechnology is changing the future of agriculture?** Journal of Agriculture and Food Research, v. 10, 2022.

Sharma, S.; Pathania, A. R. **Biodegradable polymers green synthesis of nanoparticle – An overview**. Materials Today: Proceedings, v. 62, n. 6, p. 3827-3831, 2022.

Sharma, S.; Dhingra, p.; Jain, S. **Advancements & challenges of nanotechnology in waste water treatment**. Materials Today: Proceedings, v. 80, n. 1, p.18-23, 2023.

da Silva, M. V.; Farjado, H. V.; Rodrigues, T. S.; Silva, F. A.; Bergamaschi, V. S.; Dias, A.; Siqueira, K. P. F. **Synthesis of NiMoO_4 ceramics by proteic sol-gel method and investigation of their catalytic properties in hydrogen production**. Materials Chemistry and Physics, v. 262, 2021.

Silva, E. C.; da Costa, J. C. M.; Nascimento, M. C.; Pereira, B. L.; Passos, R. R.; Pocrifka, L. A. **Influence of temperature on the preparation of CoFe_2O_4 by the sol-gel method and its application in electrochemical energy storage**. Journal of Solid State Electrochemistry, v. 24, n. 315, p. 217-225, 2020.

Silva, E. C.; Bonacin, J. A.; Passos, R. R.; Pocrifka, L. A. **The effect of an external magnetic**

field on the photocatalytic activity of CoFe_2O_4 particles anchored in carbon cloth. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, v. 416, 2021.

Silva, T. R.; Raimundo, R. A.; Silva, V. D.; Santos, J. R. D.; Araújo, A. J. M.; Oliveira, J. F. G. de A.; de Lima, L. C.; da Silva, F. F.; Ferreira, L. dos S.; Macedo, D. A. **Green synthesis of CuCo_2O_4 –CuO composite nanoparticles grown on nickel foam for high-performance oxygen evolution reaction.** International Journal of Hydrogen Energy, v. 48, n. 45, p. 17160-17176, 2023.

Teixeira, S. S.; Graça, M. P. F.; Lucas, J.; Valente, M. A.; Soares, P. I. P.; Lança, M. C.; Vieira, T.; Silva, J. C.; Borges, J. P.; Jinga, L. I.; Socol, G.; Salgueiro, C. M.; Nunes, J.; Costa, L. C. **Nanostructured LiFe_5O_8 by a Biogenic Method for Applications from Electronics to Medicine.** Nanomaterials, v. 11, n. 1, 2021.

Worayingyong, A.; Kangvansura, P.; ausadasuk, S.; Praserttham, P. **The effect of preparation: Pechini and Schiff base methods, on adsorbed oxygen of LaCoO_3 perovskite oxidation catalysts.** Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 315, p. 217-225, 2008.

Xia, Q.; Jiang, H.; Liu, X.; Yin, L.; Wang, X. **Advances in Engineered Nano-Biosensors for Bacteria Diagnosis and Multidrug Resistance Inhibition.** Biosensors, v. 14, n. 2, 2024.