

**OXIDAÇÃO AERÓBICA DE ÁLCOOIS CATALIZADA POR OURO E PALÁDIO
SUPTADOS EM ÓXIDO DE CÉRIO (CeO₂): UMA REVISÃO DE ESCOPO****AEROBIC OXIDATION OF ALCOHOLS CATALYZED BY GOLD AND PALLADIUM
SUPPORTED ON CERIUM OXIDE (CeO₂): A SCOPING REVIEW** <https://doi.org/10.63330/aurumpub.019-010>**Renilma Carvalho Sousa**

Mestre em Química

Universidade Federal do Piauí – UFPI

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9970-6665>**Pelrry da Silva Costa**

Mestre em Química

Universidade Federal do Piauí – UFPI

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0387-3099>**Jean Cláudio Santos Costa**

Doutor em Físico-Química

Universidade de São Paulo - USP

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3037-2329>**Edmilson Miranda de Moura**

Doutor em Química

Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1527-5037>**RESUMO**

Esta revisão de escopo, conduzida conforme as diretrizes PRISMA-ScR, teve como objetivo mapear evidências sobre o uso de catalisadores de Au, Pd e sistemas Au–Pd suportados em CeO₂ na oxidação aeróbica de álcoois. A questão de pesquisa foi estruturada pelo modelo PCC (População, Conceito e Contexto), e as buscas foram realizadas nas bases Scopus, Web of Science, PubMed, ScienceDirect e SpringerLink, considerando o período de 2015 a 2025. Ao todo, 18 estudos foram incluídos. Os resultados indicam que o alto desempenho desses catalisadores decorre da natureza interfacial e multifuncional do sistema metal–suporte, que estabiliza espécies ativas (Au^{δ+}, Pd²⁺) e explora o ciclo redox Ce⁴⁺/Ce³⁺, favorecendo vacâncias de oxigênio essenciais à ativação do O₂. Persistem, porém, lacunas quanto à influência da morfologia e à baixa exploração de álcoois alifáticos, predominando o álcool benzílico como substrato. Os achados reforçam a necessidade de estudos mais amplos e sistemáticos para orientar avanços na área.

Palavras-chave: Au–Pd; CeO₂; Oxidação aeróbica de álcoois.**ABSTRACT**

This scoping review, conducted in accordance with PRISMA-ScR guidelines, aimed to map the existing evidence on the use of Au, Pd, and Au–Pd bimetallic catalysts supported on CeO₂ for the aerobic oxidation of alcohols. The research question was formulated using the PCC framework (Population, Concept, and Context), and searches were carried out in Scopus, Web of Science, PubMed, ScienceDirect, and



SpringerLink, covering the period from 2015 to 2025. In total, 18 studies were included. The findings indicate that the high catalytic performance of these systems arises from the interfacial and multifunctional nature of the metal–support interaction, which stabilizes active species ($\text{Au}^{\delta+}$, Pd^{2+}) and leverages the $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ redox cycle of CeO_2 , promoting the formation of oxygen vacancies essential for O_2 activation. However, gaps remain regarding the influence of catalyst morphology and the limited exploration of aliphatic alcohols, given the predominance of benzyl alcohol as the model substrate. Overall, the results highlight the need for broader and more systematic investigations to advance the field.

Keywords: Au–Pd; CeO_2 ; Aerobic alcohol oxidation.



1 INTRODUÇÃO

Oxidação seletiva de álcoois em aldeídos, cetonas e ácidos correspondentes tem sido amplamente estudado devido a sua importância na indústria de química fina englobando as áreas farmacêuticas, agrônomicas, perfumes e aditivos alimentares (Bai *et al.*, 2022; Su *et al.*, 2017; Yang *et al.*, 2026). Os principais processos industriais envolvem a utilização de reagentes estequiométricos tóxicos baseados em cromatos e permanganatos, os quais geram resíduos tóxicos como subprodutos dessas reações, indo em contrapartida à tendência global por processos mais sustentáveis, seletivos e eficientes de acordo com os princípios da química verde (Anastas *et al.*, 2000; Anastas; Kirchhoff, 2002; Guo *et al.*, 2014; Hu *et al.*, 2019). Oxidantes mais benignos como O_2 molecular e H_2O_2 são utilizados como alternativas, pois geram apenas água como subproduto da reação (Hu *et al.*, 2019; Ren *et al.*, 2025).

Catalisadores heterogêneos têm apresentado vantagens em relação aos catalisadores homogêneos devido a sua capacidade de recuperação, estabilidade térmica e disponibilidade de sítios ativos. Nos últimos anos nanopartículas (NPs) metálicas baseadas em ouro (Au) (Choudhary *et al.*, 2005; Lin *et al.*, 2022; Shi *et al.*, 2025) e paládio (Pd) (Hu *et al.*, 2019; Yang *et al.*, 2026) suportadas foram desenvolvidos para reações de oxidação seletiva de álcoois, assim como seus correspondentes bimetálicos (Akinsanya *et al.*, 2025; Bai *et al.*, 2022). Com a descoberta da atividade do Au, quando nanoestruturado, por Haruta *et al.* (1987) na oxidação de CO, sua aplicação em reações de oxidação ganhou destaque alinhado a sensibilidade ao estado eletrônico e interação com o suporte. O paládio, por sua vez, é reconhecido por sua capacidade de ativar moléculas de oxigênio, porém tendem a formar hidretos em decorrência da abstração de hidrogênio, favorecendo a desativação do catalisador (Ran *et al.*, 2024). Assim, ligas bimetálicas de AuPd têm apresentado aprimoramento na atividade catalítica ao mesmo tempo que preservam ou aumentam a seletividade do processo a partir da combinação sinérgicas e efeitos eletrônicos dos dois metais.

O suporte para as NPs metálicas pode influenciar a atividade catalisadora ao participar da reação. Óxidos redutíveis, como CeO_2 , são considerados os mais ativos devido à sua excelente capacidade de armazenamento de oxigênio, interação metal-suporte e a facilidade de mudanças de estado de oxidação de Ce^{+3} para Ce^{+4} devido a sua capacidade redox (Feng *et al.*, 2023; Li *et al.*, 2020). Alterações morfológicas no suporte de CeO_2 podem influenciar na atividade catalítica do catalisador melhorando a dispersão e tamanho das NPs, disponibilidade de sítios ativos e influenciar na criação de defeitos estruturais e vacâncias de oxigênio na rede cristalina do CeO_2 (Kanakikodi *et al.*, 2024; Li *et al.*, 2020; Yu *et al.*, 2025; Zhang *et al.*, 2025). Apesar desses avanços, a diversidade de metodologias de preparação, condições reacionais, morfologias dos catalisadores e tipos de álcoois investigados dificulta a comparação direta entre estudos e limita a formulação de conclusões gerais.

Diante desse cenário, torna-se necessário um mapeamento abrangente e sistemático da literatura que permita identificar tendências, lacunas de conhecimento e oportunidades para inovação. Assim, esta revisão



de escopo tem como objetivo analisar criticamente a pesquisa existente sobre a oxidação de álcoois catalisada por CeO_2 , Au/CeO_2 , Pd/CeO_2 e sistemas bimetálicos Au-Pd/CeO_2 , descrevendo métodos de síntese, características estruturais, condições reacionais, desempenho catalítico e mecanismos propostos. Ao consolidar e organizar esse corpo de evidências, busca-se fornecer uma visão integrada do estado da arte e orientar o desenvolvimento de catalisadores mais eficientes, seletivos e sustentáveis para aplicações futuras na química de oxidação.

2 METODOLOGIA

2.1 DESENHO DA REVISÃO

A metodologia foi estruturada como uma Revisão de Escopo (*Scoping Review*) com o objetivo de mapear sistematicamente a literatura sobre a temática. Foram seguidas estritamente as diretrizes do PRISMA-ScR (*Preferred Reporting Items for Systematic Reviews and Meta-Analyses — Scoping Review*) (Tricco *et al.*, 2018) para garantir a transparência, o rigor metodológico e a reprodutibilidade do processo (Peters *et al.*, 2015).

2.2 QUESTÃO NORTEADORA

A Questão Norteadora foi formulada para alinhar o escopo da revisão com os objetivos de síntese focados na relação estrutura–propriedade–atividade dos catalisadores.

Questão Norteadora: *"Quais são as características estruturais, composicionais e reacionais de catalisadores de Au, Pd e bimetálicos Au-Pd suportados em CeO_2 que influenciam a atividade, a seletividade e a estabilidade na oxidação aeróbica de álcoois, e quais são os mecanismos propostos para esta reação?"*

2.3 ESTRUTURA DA QUESTÃO DE PESQUISA (PCC)

A questão de pesquisa foi formalizada utilizando o modelo PCC (População, Conceito, Contexto), para delimitar com precisão os elementos-chave da busca:

- **P (População):** Catalisadores metálicos Au, Pd, e sistemas bimetálicos Au-Pd.
- **C (Conceito):** Oxidação aeróbica de álcoois.
- **C (Contexto):** Catalisadores suportados em óxido de cério (CeO_2).

2.4 ESTRATÉGIA DE BUSCA

A busca bibliográfica foi conduzida em cinco bases de dados científicas de alto impacto (Scopus, Web of Science, PubMed, ScienceDirect, Springer Link), garantindo uma cobertura abrangente da literatura

revisada por pares. A *string* de busca unificada aplicada em todas as bases foi: "*alcohol oxidation*" AND *aerobic* AND (*Au* OR *Pd* OR "*Au-Pd*" OR *bimetallic*) AND *CeO₂*".

O número de *hits* iniciais obtidos com esta *string* em cada base, antes da deduplicação, foi: Scopus (8), Web of Science (19), PubMed (4), Science Direct (16) e Springer (44). A data da busca final foi 13 de outubro de 2025.

2.5 CRITÉRIOS DE ELEGIBILIDADE E FILTROS OPERACIONAIS

Os critérios de inclusão e exclusão foram definidos para refinar a relevância dos resultados:

- **Período Temporal:** O foco nessa janela temporal (2015–2025) visa capturar a literatura mais contemporânea e tecnologicamente relevante. Este período coincide com a intensificação das pesquisas em engenharia de nanopartículas bimetálicas de Au–Pd e no aprofundamento do entendimento sobre as vacâncias de oxigênio do óxido de cério (CeO₂) como sítios ativos. Os avanços recentes nas técnicas de síntese e caracterização (e.g., operando e *in situ*), essenciais para elucidar a sinergia entre Au, Pd e CeO₂, são predominantes nesta década, refletindo o estado da arte na otimização da atividade e estabilidade catalítica.
- **Tipo de Documento:** Exclusivamente artigos de pesquisa originais (excluindo-se revisões, patentes, anais de conferências e cartas).
- **Idioma:** Sem restrição de idioma.
- **Relevância Temática:** Estudos que abordem especificamente a oxidação aeróbica de álcoois utilizando catalisadores de Au, Pd, ou Au–Pd suportados em CeO₂.

2.6 PROCESSO DE SELEÇÃO E CALIBRAÇÃO

O processo de seleção seguiu o fluxo rigoroso de triagem, a ser detalhado no fluxograma PRISMA-ScR.

- **Coleta e Deduplicação:** Os registros exportados foram gerenciados e as duplicatas removidas.
- **Triagem (Título e Resumo):** Uma avaliação inicial foi realizada por dois revisores independentes (Revisor A e Revisor B) para excluir estudos que não atendiam aos critérios temáticos ou de tipo de documento.
- **Calibração da Triagem:** Para garantir a objetividade e reprodutibilidade do processo de seleção de artigos (triagem), conduziu-se uma etapa de calibração e avaliação da concordância inter-revisores. Uma amostra aleatória inicial (10% do total de artigos identificados) foi submetida à triagem por dois revisores, que realizaram a avaliação de forma independente. A concordância foi quantificada pelo coeficiente Kappa de Cohen (κ) (Cohen, 1960). Discrepâncias na inclusão/exclusão foram resolvidas via discussão e consenso, resultando na

uniformização dos critérios de elegibilidade. O processo de triagem em larga escala foi iniciado somente após o alcance de um valor de κ classificado como substancial (i.e., $\kappa \geq 0,61$), conforme a escala de Landis e Koch (1977), atestando a confiabilidade da seleção.

- **Elegibilidade (Texto Completo):** A leitura do texto completo dos artigos pré-selecionados foi realizada por ambos os revisores para confirmar a aderência total aos critérios de inclusão. Divergências foram resolvidas por discussão ou pela intervenção de um terceiro revisor, se necessário.
- **Inclusão Final:** Os artigos elegíveis foram integrados à fase de síntese dos dados.

2.7 EXTRAÇÃO E SÍNTESE DE DADOS

A extração de dados concentrou-se nos elementos cruciais para a análise da relação estrutura–propriedade–atividade e a influência das características do catalisador no desempenho. Foi utilizada uma ficha de extração padronizada (planilha *Microsoft Excel*), desenvolvida especificamente para esta revisão.

As variáveis extraídas incluíram:

- **Características do Catalisador:** Composição (Au, Pd, Au–Pd), método de síntese e propriedades estruturais (tamanho de partícula, fases cristalinas).
- **Condições Reacionais:** Tipo de álcool (primário, secundário), solvente, temperatura, pressão parcial de O₂ e tempo de reação.
- **Métricas Catalíticas:** Conversão, seletividade ao produto desejado, rendimento e estabilidade (*Turnover Frequency* — *TOF*).
- **Evidência Mecanística:** Proposições sobre o mecanismo da oxidação de álcoois.

A extração foi realizada pelo Revisor A e verificada duplamente pelo Revisor B, minimizando erros. A síntese dos dados foi conduzida de forma narrativa e comparativa, com a construção de tabelas e gráficos conceituais para identificar padrões de desempenho e lacunas teóricas/metodológicas.

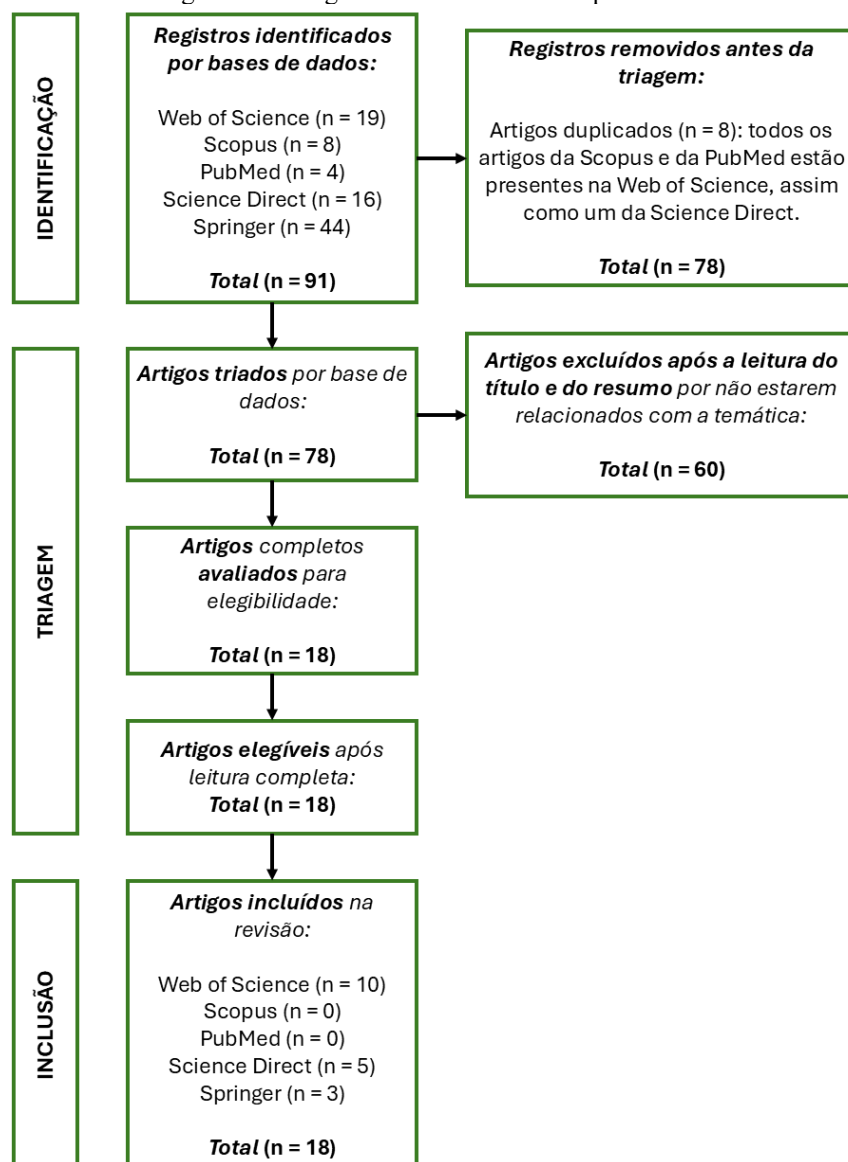
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 FLUXO DE SELEÇÃO, RIGOR METODOLÓGICO E DISTRIBUIÇÃO DOS ESTUDOS

O processo de seleção dos artigos seguiu rigorosamente as diretrizes do PRISMA-ScR (Tricco *et al.*, 2018), detalhado no diagrama de fluxo (

Figura 1). A busca inicial nas cinco bases de dados resultou na identificação de 91 registros. Após a remoção de $n = 13$ duplicatas, $n = 78$ artigos foram submetidos à triagem por título e resumo. Nesta fase, $n = 60$ artigos foram excluídos por não atenderem aos critérios de elegibilidade, resultando em $n = 18$ artigos que foram avaliados em texto completo e, por fim, incluídos na síntese final.

Figura 1. Fluxograma da revisão de escopo

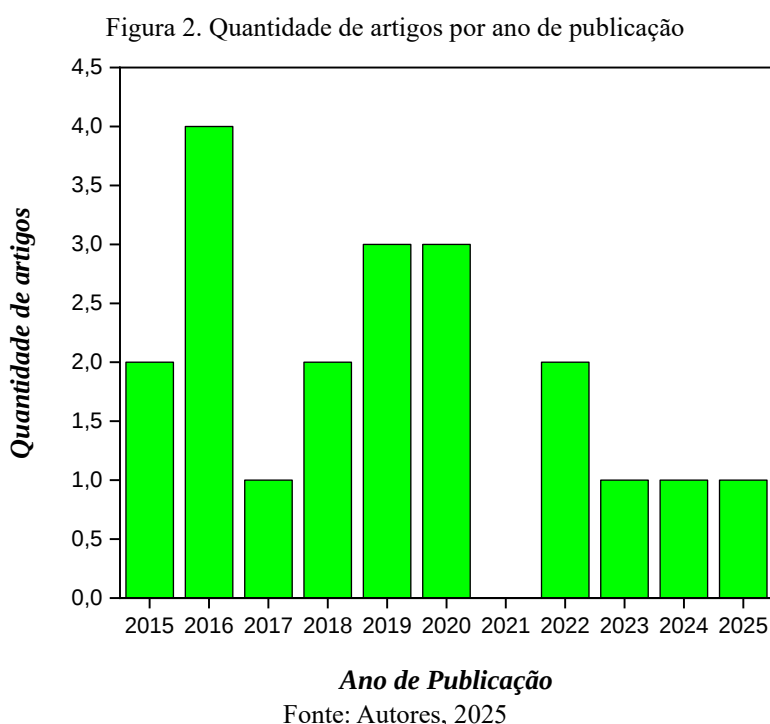


Fonte: Autores, 2025

O rigor metodológico do processo de triagem foi confirmado pela avaliação da concordância inter-revisores, conduzida em 10% da amostra. Foi atingido um Coeficiente Kappa de Cohen de $\kappa = 0.95$, valor que indica um nível de concordância quase perfeita (Landis e Koch, 1977), atestando a alta confiabilidade na aplicação dos critérios de seleção.

A análise da origem dos $n = 18$ artigos incluídos demonstra uma concentração de evidências. As bases Web of Science (WoS) e Science Direct foram as de maior contribuição, responsáveis por 10 e 5 artigos únicos, respectivamente. A base Springer Link contribuiu com 3 artigos únicos. As bases Scopus ($n = 8$) e PubMed ($n = 4$) não contribuíram com artigos únicos, pois todos os seus registros foram identificados como duplicatas presentes no WoS e, assim, removidos antes da triagem, juntamente com 1 duplicata do Science Direct.

A distribuição dos $n = 18$ artigos incluídos ao longo do período de 2015 a 2025 revela um campo de pesquisa com interesse sustentado. Conforme ilustrado na Figura 2, a maior densidade de artigos foi observada nos anos de 2016 ($n = 4$), 2019 ($n = 3$) e 2020 ($n = 3$), totalizando 55.6% da amostra final. Este padrão indica que, embora a investigação sobre Au e/ou Pd suportados em CeO_2 seja contínua, houve picos de atividade que podem estar relacionados ao sucesso e à disseminação de metodologias de síntese específicas ou à publicação de estudos seminais que validaram o alto desempenho desses sistemas catalíticos. A constância na publicação ao longo da década valida o corte temporal adotado e confirma a relevância perene da otimização de catalisadores heterogêneos para a oxidação aeróbica de álcoois.



Essa distribuição evidencia que uma estratégia de busca focada nas bases Web of Science e Science Direct é essencial para cobrir a literatura de alto impacto sobre catálise com Au/Pd suportados em CeO_2 , e que a exclusão de duplicatas foi rigorosa.

3.2 SÍNTESE DE DADOS E RELAÇÃO ESTRUTURA–PROPRIEDADE–ATIVIDADE

A extração de dados foi conduzida para mapear os elementos cruciais que definem a performance catalítica e a natureza dos sítios ativos, conforme o objetivo da Questão Norteadora. A

Tabela 1 sumariza as principais informações extraídas dos $n = 18$ artigos, concentrando-se nas características do catalisador (composição, método de síntese, tamanho de partícula), condições reacionais (substrato, temperatura) e métricas catalíticas (Conversão, Seletividade e Frequência de Rotação — TOF).

O exame desta síntese de dados é essencial para a análise comparativa entre os sistemas Au/CeO₂, Pd/CeO₂ e Au-Pd/CeO₂ e para identificar os fatores estruturais e composicionais que influenciam diretamente a atividade (mensurada pelo TOF) e a seletividade na oxidação aeróbica de álcoois. A discussão subsequente é baseada em tendências observadas nestes parâmetros, destacando a sinergia bimetálica e o papel funcional do suporte de óxido de cério.

Tabela 1. Síntese Comparativa do Desempenho Catalítico (TOF, Seletividade) e Propriedades Estruturais (Composição, Tamanho de Partícula) dos Catalisadores Au, Pd e Au-Pd Suportados em CeO₂

Artigo (Autor, Ano)	Objetivos	Material Catalítico	Reação Modelo	Condições Reacionais	CeO ₂ : Função e Estrutura	Mecanismo/ Relação Estrutura-Atividade Chave	Desempenho e TOF Máximo (Ou Conversão/Seletividade)
Deng <i>et al.</i> (2015)	Desenvolver um catalisador Pd/CeO ₂ para a conversão oxidativa em um único pote de compostos modelo de lignina (PP-ol) e lignina real, elucidando o mecanismo sequencial (tandem).	Pd/CeO ₂ (PdNPs 2.1 nm)	PP-ol (Modelo Lignina) → Fenol, Acetofenona, MB	Metanol, 0.1 MPa O ₂ , 185 °C (458 K)	CeO ₂ : Suporte que catalisa a clivagem da ligação β-O-4 e Cα-Cβ no intermediário cetônico.	Catálise Sequencial (Tandem): Pd oxida Cα-OH → Cα=O. A CeO ₂ ativa a clivagem do intermediário PP-one, demonstrando a sinergia Pd-CeO ₂ .	Conversão PP-ol: 64%. Estabilidade por 5 ciclos.
Kong <i>et al.</i> (2016)	Fabricar microesferas yolk-shell magnéticas Pd/Fe ₃ O ₄ @mCeO ₂ para oxidação seletiva, livre de solvente, de álcool benzílico, garantindo alta separabilidade e magnética e reciclabilidade.	Pd/Fe ₃ O ₄ @mCeO ₂ (Estrutura Core-Shell Magnética)	Álcool Benzílico → Benzaldeído	Livre de solvente, O ₂ (atm), 100 °C (373 K)	Suporte Redutivo mCeO ₂ : Casca mesoporosa que oferece alta capacidade de transporte e ativação de oxigênio (Ce ⁴⁺ /Ce ³⁺).	Vacâncias de Oxigênio: O _v ativa o O ₂ para remover H do Pd (desidrogenação oxidativa), regenerando sítios ativos.	TOF máximo: 443.5 h ⁻¹ . Conversão: 80.5%; Seletividade: 94.8%.
Lolli <i>et al.</i> (2016)	Preparar CeO ₂ mesoporosa (método hard-template) como suporte para Au, para a oxidação	Au/CeO ₂ Mesoporous	HMF → FDCA (Oxidação de Álcool Primário)	Água, 10 bar O ₂ , 70 °C, NaOH	CeO ₂ Mesoporous: Oferece alta S.A. e defeitos, aumentando a capacidade de armazenamento/	Contato Íntimo Metal-Suporte: A atividade máxima requer baixa SiO ₂ residual	Rendimento FDCA: 92%.

Caminhos da Pesquisa Multidisciplinar

OXIDAÇÃO AERÓBICA DE ÁLCOOIS CATALIZADA POR OURO E PALÁDIO SUPTADOS EM ÓXIDO DE CÉRIO (CeO₂): UMA REVISÃO DE ESCOPO

	seletiva de 5-hidroximetilfurfural (HMF) a FDCA, focando no contato íntimo metal-suporte.				mobilidade de oxigênio.	e a remoção do estabilizador PVP, o que maximiza a forte interação Au–CeO ₂ .
Santra et al. (2016b)	Determinar o papel das vacâncias de óxido em CeO ₂ dopada com Bi para a oxidação aeróbica seletiva de álcoois, elucidando o papel cooperativo de Bi, Ce e Au.	Au/Bi(6%)CeO ₂ (CeO ₂ Dopada com Bi)	Álcool Benzílico → Benzaldeído	Tolueno, O ₂ (atm), 110 °C	CeO ₂ : Dopagem com Bi aumenta a concentração de vacâncias de oxigênio e promove a dispersão de Au (NPs~4 nm).	Sinergia Bi–Ce–Au: O aumento de O _v e Au ^{δ+} (catiônico) correlaciona-se com a atividade. Au aumenta a basicidade, facilitando a desprotonação do álcool. TOF:0.144 s ⁻¹ . Conversão: 60%; Seletividade: >99%. Ea:34.1 kJ mol ⁻¹ .
Santra et al. (2016a)	Reportar a preparação de soluções sólidas de óxido misto Ce–Sn nanocristalina e mesoporosas, suportar Au e testar na oxidação aeróbica de álcoois, correlacionando a atividade com vacâncias de óxido e propriedades ácido-base.	Au/Ce–Sn (Óxido Misto Mesoporoso)	Álcool Benzílico → Benzaldeído	Tolueno, O ₂ (atm), 100 °C	CeO ₂ (CexSn1–x O ₂): Sn promove a sinergia. Mantém a estrutura de fluorita. Limita o crescimento dos cristalitos de CeO ₂ .	Mecanismo Mars-Van Krevelen: Au quimissorve O ₂ . Sn e Au aumentam a redutibilidade e as vacâncias de óxido, facilitando o ciclo redox Ce ³⁺ /Ce ⁴⁺ . TOF:0.088 s ⁻¹ . Conversão: 42.3%; Seletividade: >99%.
Li et al. (2017)	Fabricar nanofibras Au/CeO ₂ por eletrofiação para fotocatalise seletiva na oxidação de álcool benzílico sob luz visível, analisando a otimização da absorção plasmônica.	Au/CeO ₂ (Nanofibras por Eletrofiação)	Álcool Benzílico → Benzaldeído	Acetonitrila, O ₂ (atm), Luz Visível (λ>420 nm)	CeO ₂ (Nanofibras): Atua como captador de O ₂ (vacâncias) no ciclo fotocatalítico.	Fotocatalise Plasmônica (LSPR): Au NPs (37 nm no ótimo) injetam elétrons quentes. Atividade depende do equilíbrio LSPR vs. atividade superficial. 100% Seletividade. Conversão: 10x maior que CeO ₂ pura (na luz visível).

Caminhos da Pesquisa Multidisciplinar

OXIDAÇÃO AERÓBICA DE ÁLCOOIS CATALIZADA POR OURO E PALÁDIO SUPORTADOS EM ÓXIDO DE CÉRIO (CeO₂): UMA REVISÃO DE ESCOPO

Kohantorabi & Gholami (2018)	Sintetizar o nanocompósito o ternário Au/CeO ₂ @g-C ₃ N ₄ para oxidação seletiva de álcool benzílico, estudando sua cinética e mecanismo.	Au/CeO ₂ @g-C ₃ N ₄ (Nanocompósito Ternário)	Álcool Benzílico → Benzaldeído	Acetonitrila, 10 bar O ₂ , 90 °C	CeO ₂ (Nanospheres): Parte do suporte CeO ₂ @g-C ₃ N ₄ , facilitando a transferência de elétrons e a redução da energia de ativação.	Efeito Sinérgico Ternário: A baixa Ea (19.378 kJ mol ⁻¹) sugere que a sinergia Au/CeO ₂ /g-C ₃ N ₄ otimiza o ciclo catalítico.	TOF:36.6 h ⁻¹ . Conversão: 52%; Seletividade: 99%.
Xin et al. (2018)	Determinar a espécie ativa (átomos isolados vs. clusters) para a oxidação aeróbica de álcoois, preparando catalisadores Pd/CeO ₂ uniformes e estequiometricamente precisos (Pd ₁ e Pd ₆).	Pd ₁ /CeO ₂ (Átomos Isolados)	Álcool Benzílico → Benzaldeído	Tolueno, O ₂ (atm), 100 °C	CeO ₂ (Nanobastões (111)): A superfície fornece os sítios reativos de O que aceitam H dissociado.	Átomos Isolados Pd ₁ Ativos: Pd ₁ interage fortemente com CeO ₂ e facilita a transferência de H dissociado. Clusters Pd ₆ são inativos.	TOF:6739 h ⁻¹ (mais alto reportado). 100% Seletividade. Excelente estabilidade (10 ciclos).
Hu et al. (2019)	Desenvolver catalisadores Pd/CeO ₂ -NG para oxidação aeróbica seletiva de álcool benzílico a benzaldeído, em condições livres de solvente, explorando o efeito sinérgico entre Pd, CeO ₂ e NG.	Pd/CeO ₂ -NG (Compósito Ternário)	Álcool Benzílico → Benzaldeído	Livre de solvente, O ₂ (atm), 160 °C	CeO ₂ promove a dispersão do Pd e é um doador de elétrons para o Pd (aumentando Pd ⁰).	Efeito Sinérgico Pd-CeO ₂ : Aumento da densidade eletrônica do Pd e da razão Pd ⁰ é crucial.	TOF:30.74 s ⁻¹ . Conversão: 44.5%; Seletividade: 99.6%.
Lei et al. (2019)	Discriminar os sítios ativos (Au-SA vs. Au-NC vs. Au-NP) suportados em nanobastões de CeO ₂ , elucidando o papel dos átomos isolados de Au e das	Au-SA/CeO ₂ -NR (Átomos Isolados)	Álcool Benzílico → Benzaldeído	Tolueno, O ₂ (atm), 100 °C	CeO ₂ (Nanobastões (110)): A maior fração de Ce ³⁺ (29%) fornece alta concentração de Ov.	Sítio Interfacial [O-Ov-Ce-O-Au]: O Au catiônico isolado (Au ³⁺ /Au ⁺) promove eliminação de β-hidreto, e a O _v facilita a dissociação O-H do álcool.	TOF mais alto no grupo Au. Ea:20.9 kJ mol ⁻¹ . Conversão: 89%; Seletividade: 94%.

Caminhos da Pesquisa Multidisciplinar

OXIDAÇÃO AERÓBICA DE ÁLCOOIS CATALIZADA POR OURO E PALÁDIO SUPORTADOS EM ÓXIDO DE CÉRIO (CeO₂): UMA REVISÃO DE ESCOPO



	vacâncias de oxigênio (O_v).						
Song <i>et al.</i> (2019)	Demonstrar a eficiência do Au/CeO ₂ na conversão oxidativa do composto modelo de lignina (PP-ol) e lignina real, elucidando o mecanismo de ativação do oxigênio.	Au/CeO ₂ (Nanobastões)	PP-ol (Modelo Lignina) → Fenol, Benzoato, Cetona	Metanol, 1 MPa O ₂ , 180 °C (453 K)	CeO ₂ : Suporte essencial na ativação do O ₂ para a clivagem da ligação β-O-4.	Ânion Radical Superóxido (O ₂ ^{•-}): Au/CeO ₂ ativa o O ₂ molecular para formar o O ₂ ^{•-} (detectado por ESR), que é a espécie ativa para a conversão de lignina.	Conversão PP-ol: 71.5%.
Keshri <i>et al.</i> (2020)	Investigar o papel promocional do dopante Bi ³⁺ em potencializar a mobilidade de oxigênio e os defeitos de rede em diferentes polimorfos de CeO ₂ (nanobastões e nanocubos) para otimizar o desempenho.	Au/Bi-Ce O ₂ Nanobastões (Polimorfos)	Álcool Benzílico → Benzaldeído	Tolueno, O ₂ (atm), 110 °C (383 K)	CeO ₂ : Nanobastões (plano (110) exposto). Bi induz defeitos de rede do tipo Frenkel (intersticiais) nos nanobastões, aumentando a redutibilidade.	Defeitos de Rede e Mobilidade de O: A alta concentração de defeitos Frenkel nos nanobastões dopados com Bi facilita o transporte de oxigênio, resultando em atividade superior.	TOF: 105 h ⁻¹ (Nanobastões Bi-dopados). Conversão: 90%; Seletividade: 85% (3.5 wt% Au).
Pakriev <i>et al.</i> (2020)	Investigar a eficiência de Au/TiO ₂ modificado com CeO ₂ ou La ₂ O ₃ na oxidação de 1-feniletanol, comparando oxidantes (TBHP e O ₂) e elucidando a natureza dos sítios ativos.	Au/CeO ₂ /TiO ₂ (Modificado)	1-Feniletanol → Acetofenona	Mesitileno /Livre de Solv., O ₂ ou TBHP, 80 °C	CeO ₂ : Modificador de suporte (TiO ₂) que melhora a atividade na oxidação aeróbica (especialmente com baixo teor de Au).	Sítios Au Catiônicos: Au ⁺ ou Au ^{δ+} são os sítios ativos. A modificação com CeO ₂ confere desempenho superior ao AuTiO ₂ puro.	Rendimento: 100% (Oxidação TBHP em 3 h, ou Oxidação O ₂ em 3 h para 0.5% Au).
Qi <i>et al.</i> (2022)	Aliviar o envenenamento superficial do Pd (pela adsorção de produto) na oxidação de glicose,	Pd/Red-CeO ₂ (CeO ₂ pré-reduzida)	Glicose → Ácido Glucônico	Aquosa (Na ₂ CO ₃), O ₂ (atm), 25 °C	CeO ₂ (Rica em O _v): Modula a estrutura eletrônica do Pd (downshift d-band).	Mecanismo Anti-Envenenamento: A interação Pd-CeO ₂ enfraquece a adsorção do	TOF inicial: 186 h ⁻¹ (2x o Pd/CeO ₂ não-reduzido). Conversão: 69.9%; Seletividade: 100%.

Caminhos da Pesquisa Multidisciplinar

OXIDAÇÃO AERÓBICA DE ÁLCOOIS CATALIZADA POR OURO E PALÁDIO SUPORTADOS EM ÓXIDO DE CÉRIO (CeO₂): UMA REVISÃO DE ESCOPO



	utilizando Pd/CeO ₂ rica em vacâncias de oxigênio, visando alta atividade e durabilidade.					produto (anti-envenenamento). O _v aumenta Pd–O–Ce e gera espécies OHads ativas.
Wang <i>et al.</i> (2022)	Sintetizar clusters de Pd/CeO ₂ via ALD com alta e estável razão Pd ²⁺ /(Pd ⁰ + Pd ²⁺) para ultra-alta atividade e elucidar o papel sinérgico dos sítios duplos (Pd ⁰ /Pd ²⁺) e do oxigênio ativo.	20Pd/CeO ₂ (Clusters por ALD)	Álcool Benzílico → Benzaldeído	Livre de solvente, 0.3 MPa O ₂ , 120 °C	CeO ₂ (Nanobastões): Interação Pd–CeO ₂ previne a redução completa, mantendo a razão Pd ²⁺ /(Pd ⁰ + Pd ²⁺) estável (60.8%).	Mecanismo de Sítios Duplos Pd ⁰ /Pd ²⁺ : Pd ²⁺ adsorve o álcool. A atividade é controlada pela razão Pd ²⁺ /(Pd ⁰ +Pd ²⁺) e pela concentração de oxigênio ativo (O _a). TOF máximo: 3.50×10 ⁵ h ⁻¹ (ultra-alta). Conversão: 90.0%; Seletividade: 94.5%.
Lei <i>et al.</i> (2023)	Investigar a relação estrutura-atividade, preparando nanofolhas de CeO ₂ dopadas com Ti para variar a concentração de vacâncias de oxigênio (O _v). Carregar Pd para avaliar a performance na oxidação de álcool benzílico e elucidar o papel dos sítios interfaciais Pd–O–Ce.	Pd/N-Ti(12%)CeO ₂ (Nanofolhas Dopadas com Ti)	Álcool Benzílico → Benzaldeído	Água, 0.5 MPa O ₂ , 90 °C	CeO ₂ (Nanofolhas): Dopagem com Ti aumenta área superficial e, sobretudo, a concentração de vacâncias de oxigênio (Ce ³⁺).	Sítios Interfaciais Pd ²⁺ Ativos: Correlação linear positiva entre Ce ³⁺ (vacâncias) e Pd ²⁺ superficial. O sítio Pd–O–Ce é o principal catalítico. TOF: 485 h ⁻¹ . Conversão: 98.6%; Seletividade: 98.4%. Ea: 20.4 kJ/mol.
Kulkarni <i>et al.</i> (2024)	Desenvolver um novo Au–Pd@CeO ₂ bimetalico verde (extrato de aloe vera) para acoplamento cruzado e aminação de	Au–Pd@CeO ₂ (Bimetalico)	Álcool Benzílico → Imida (Aminação)	Livre de solvente, 150 °C	CeO ₂ : Suporte estável que oferece propriedades de armazenamento/difusão de oxigênio (Ce ⁴⁺ /Ce ³⁺).	Sinergia Au–Pd–CeO ₂ : CeO ₂ auxilia na oxidação inicial do álcool a benzaldeído; a liga Au–Pd catalisa a desidrogenação. Rendimento de aminação: 95%.

Caminhos da Pesquisa Multidisciplinar

OXIDAÇÃO AERÓBICA DE ÁLCOOIS CATALIZADA POR OURO E PALÁDIO SUPORTADOS EM ÓXIDO DE CÉRIO (CeO₂): UMA REVISÃO DE ESCOPO

álcool benzílico.			ão subsequente.				
Suryam a <i>et al.</i> (2025)	Desenvolver Pd/CeO ₂ para oxidação aeróbica seletiva de álcool benzílico livre de solvente, buscando otimizar a carga de Pd e a reciclabilidade.	3Pd/CeO ₂ (PdNPs 5 nm)	Álcool Benzílico → Benzaldeído	Livre de solvente, O ₂ (atm), 90 °C	CeO ₂ : Induz a redutibilidade da céria, aumentando a concentração superficial de Ce ³⁺ (19.2% vs. 10.1% na CeO ₂ pura).	Forte Interação Metal-Suporte (SMSI-like): Aumento de O _v e presença coexistente de Pd ⁰ e PdOx na superfície.	Conversão: 95%; Seletividade: 99%. 9.5x mais ativo que CeO ₂ pura.

Fonte: Autores, 2025

A análise da revisão de escopo sobre catalisadores Au/CeO₂, Pd/CeO₂ e bimetálicos na oxidação aeróbica de alcoóis revela padrões de design, desempenho e lacunas metodológicas cruciais. O álcool benzílico é o substrato predominante, servindo como modelo primário em estudos como os de Kong *et al.* (2016), Santra *et al.* (2016a), e Wang *et al.* (2022). Substratos mais complexos, como os modelos de lignina (PP-ol) investigados por Deng *et al.* (2015) e Song *et al.* (2019), ou alcoóis secundários (Pakrieva *et al.*, 2020), demonstram a versatilidade, enquanto o foco na glicose (Qi *et al.*, 2022) aponta para aplicações em biomassa. As condições reacionais recorrentes, caracterizadas pelo uso de oxigênio molecular (O₂) sob temperaturas moderadas (90 °C a 120 °C), confirmam a busca pela sustentabilidade industrial. As métricas de desempenho reportam consistentemente alta seletividade para o aldeído/cetona, sendo a Frequência de *Turnover* (TOF) a principal métrica de atividade, e a estabilidade do catalisador, medida em ciclos de reuso, é frequentemente atribuída à forte ancoragem do metal pela CeO₂.

O comportamento catalítico diverge significativamente entre os metais. O Paládio (Pd) destaca-se pelo desempenho ultra-alto, com os TOFs mais elevados relatados, como 6739 h⁻¹ para átomos isolados Pd₁/CeO₂ (Xin *et al.*, 2018) e impressionantes 3,50 × 10⁵ h⁻¹ para clusters precisos obtidos via ALD (Wang *et al.*, 2022). Essa atividade é maximizada pela dispersão atômica e pela forte interação metal-suporte, que estabiliza as espécies ativas. No entanto, há uma inconsistência sobre a espécie ativa, com alguns estudos favorecendo o Pd⁰ (Hu *et al.*, 2019) e outros correlacionando a atividade com o Pd²⁺ ou sítios duplos (Pd⁰/Pd²⁺) na interface (Lei *et al.*, 2023; Wang *et al.*, 2022). Em contraste, o Ouro (Au) demonstra boa atividade, ligada principalmente a espécies catiônicas de baixo número de coordenação (Au^{□+}), cuja estabilidade é mantida por dopantes como Bi (Santra *et al.*, 2016b). O Au é particularmente eficiente em reações que envolvem a formação de espécies reativas de oxigênio, como o ânion radical superóxido (O₂⁻), crucial na clivagem de PP-ol (Song *et al.*, 2019) e em processos de fotocatalise plasmônica (Li *et al.*, 2017). As abordagens bimetálicas Au-Pd (Kulkarni *et al.*, 2024), embora menos exploradas na tabela em

Caminhos da Pesquisa Multidisciplinar

comparação direta, sugerem uma sinergia eletrônica que otimiza a oxidação inicial do álcool antes de catalisar reações subsequentes, como a aminação.

O papel do suporte CeO_2 é crucial. A CeO_2 atua como um transdutor redox, facilitando a ativação do O_2 molecular e a regeneração do sítio metálico através de seu ciclo $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$. A chave para essa funcionalidade reside nas vacâncias de oxigênio (O_v), cuja concentração é estrategicamente controlada. O aumento das O_v (indicado por Ce^{3+}) é diretamente correlacionado com a atividade catalítica em diversos estudos, seja por pré-redução (Red- CeO_2) (Qi *et al.*, 2022) ou por dopagem. Dopantes como Ti (Lei *et al.*, 2023) e Bi (Keshri *et al.*, 2020) aumentam a concentração de O_v e induzem defeitos de rede, como os defeitos de Frenkel, potencializando o transporte de oxigênio e a redutibilidade do sistema. A morfologia da CeO_2 , como nanobastões que expõem planos de alta energia (Lei *et al.*, 2019) ou mesoestruturas (Lolli *et al.*, 2016), é empregada para maximizar o número de sítios interfaciais ativos (metal–O–Ce).

Tendências tecnológicas notáveis permeiam os dados. O foco em partículas pequenas culminou na exploração da Catálise de Átomo Único (SAC), como demonstrado pela atividade recorde do Pd_1/CeO_2 (Xin *et al.*, 2018). Além disso, a busca pelo controle da distribuição atômica levou à utilização de técnicas de engenharia de superfície de ponta, como a Deposição de Camada Atômica (ALD), que permitiu o controle preciso da razão $\text{Pd}^{2+}/\text{Pd}^0$ (Wang *et al.*, 2022). Estratégias de engenharia de materiais avançadas, como estruturas magnéticas *core-shell* ($\text{Pd}/\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{mCeO}_2$) (Kong *et al.*, 2016) e nanocompósitos ternários ($\text{Au}/\text{CeO}_2@\text{g-C}_3\text{N}_4$) (Kohantorabi *et al.*, 2018), também indicam a evolução do campo.

Por fim, a análise crítica revela lacunas e inconsistências. A dependência excessiva do álcool benzílico cria uma lacuna de substratos para alcoóis alifáticos mais desafiadores. Além disso, a falta de padronização experimental (diferentes solventes, pressões e temperaturas) impede a comparação rigorosa e universal dos valores de TOF. A variabilidade nos métodos de síntese (impregnação, deposição-precipitação, ALD) contribui para a inconsistência mecanística do Pd, dificultando a definição de um único sítio ativo ótimo.

3.3 ANÁLISE CRÍTICA E SÍNTESE DE EVIDÊNCIAS: RELAÇÃO ESTRUTURA–PROPRIEDADE–ATIVIDADE, PROPOSIÇÕES MECANÍSTICAS EM CATALISADORES AU, PD E AU–PD/ CeO_2 E TENDÊNCIAS TECNOLÓGICAS RECENTES

A oxidação seletiva de alcoóis a aldeídos ou cetonas constitui uma transformação orgânica fundamental, com vastas aplicações industriais (Hu *et al.*, 2019). A transição para sistemas catalíticos heterogêneos que empregam oxigênio molecular (O_2) ou ar como oxidantes limpos e baratos, preferencialmente sob condições isentas de solvente, é uma tendência motivada por imperativos ambientais e econômicos, sendo considerada uma estratégia de Química Verde (Lei *et al.*, 2023).

Comportamento de Au/CeO₂, Pd/CeO₂ e Au–Pd/CeO₂

O CeO₂ é universalmente reconhecido como um suporte cataliticamente ativo para reações de oxidação, devido à sua capacidade única de alternar entre os estados Ce⁴⁺ e Ce³⁺, facilitando o ciclo redox e a capacidade de armazenamento e liberação de oxigênio (Lolli *et al.*, 2016; Suryam *et al.*, 2025).

Os catalisadores à base de Pd geram considerável interesse por alcançarem simultaneamente alta atividade e excelente seletividade (Hu *et al.*, 2019). Wang *et al.* (2022) sintetizaram aglomerados de Pd em CeO₂ que exibiram atividade ultrarrápida, alcançando um TOF de $3,50 \times 10^5 \text{ h}^{-1}$ na oxidação aeróbica de álcool benzílico. Deng *et al.* (2015) observaram que o catalisador Pd/CeO₂ exibiu uma conversão superior de 2-fenoxi-1-feniletanol (64%) em comparação com suportes como Al₂O₃ (34%) e SiO₂ (10%). Suryam *et al.* (2025) observaram que o catalisador 3Pd/CeO₂ atingiu uma conversão de 95% do álcool benzílico com seletividade de 99% para o benzaldeído, sendo 9,5 vezes mais ativo que o CeO₂ puro. Hu *et al.* (2019) prepararam o compósito ternário Pd/CeO₂-graphene dopado com nitrogênio (NG), que apresentou uma atividade significativamente superior (TOF de $30,74 \text{ s}^{-1}$) comparado aos seus análogos binários (Pd/NG e Pd/CeO₂), confirmando o efeito sinérgico entre os três componentes.

Estes sistemas também demonstram alta seletividade (>94%) para aldeídos (Lei *et al.*, 2019; Santra *et al.*, 2016a). Li *et al.* (2017) sintetizaram nanofibras híbridas Au/CeO₂ por eletrofiação e observaram 100% de seletividade para benzaldeído na oxidação de álcool benzílico sob luz visível ou simulada. Santra *et al.* (2016a) prepararam Au em CeO₂ dopado com Bi (Au/Bi–CeO₂) e obtiveram alta seletividade (>99%) para benzaldeído, com conversão de 60%. Keshri *et al.* (2020) demonstraram que os nanobastões Au/Bi–CeO₂ atingiram 90% de conversão e 85% de seletividade. Lei *et al.* (2019) evidenciaram que a atividade está inversamente relacionada ao tamanho da partícula de Au, sendo os átomos únicos (Au–SA/CeO₂–NR) os mais ativos, com TOF cerca de 4 vezes superior ao de nanopartículas (Au–NP/CeO₂–NR).

A incorporação de ambos os metais visa o efeito sinérgico. Kulkarni *et al.* (2024) sintetizaram o Au–Pd@CeO₂ nanocompósito usando extrato de *aloe vera*, verificando que os bimetálicos Au e Pd suportados em CeO₂ apresentam um efeito sinérgico para transformações orgânicas.

Fatores que afetam Seletividade, Conversão, Estabilidade e Atividade

A atividade é inversamente proporcional ao tamanho da partícula (Lei *et al.*, 2019). Hu *et al.* (2019) observaram que o CeO₂ melhorou drasticamente a dispersão das nanopartículas de Pd, reduzindo seu tamanho médio de 10,7 nm (em Pd/NG) para 7,5 nm (em Pd/5CeO₂–NG). Lei *et al.* (2019) demonstraram que a atividade (TOF) do Au/CeO₂ era 4 vezes maior para os átomos isolados (Au–SA) do que para as nanopartículas (Au–NP).

Uma Interação Metal–Suporte (IMS) forte é essencial, pois previne a agregação e a lixiviação do metal, garantindo a estabilidade e a manutenção da alta dispersão (Hu *et al.*, 2019). Qi *et al.* (2022)

confirmaram que a IMS modula a estrutura eletrônica do Pd, o que confere resistência superior ao envenenamento por produtos adsorvidos.

A concentração de Vacâncias de Oxigênio (V_O) na superfície do CeO_2 é diretamente correlacionada com a atividade. Lei *et al.* (2023) observaram uma correlação positiva entre a concentração de Ce^{3+} (associada a V_O) e o TOF.

A integração do CeO_2 promove estabilidade. Hu *et al.* (2019) demonstraram que o $Pd/5CeO_2$ -NG manteve sua atividade e seletividade após 6 ciclos. Kulkarni *et al.* (2024) também observaram excelente reusabilidade para o Au - $Pd@CeO_2$ por até sete ciclos sem alteração substancial na atividade.

3.3.1 Tendências tecnológicas recentes

A engenharia de materiais catalíticos avançados foca no controle estrutural em escala nanométrica para otimizar a atividade e a estabilidade.

Controle de Facetas, Vacâncias, Tamanho de Partícula e Sinergia

A morfologia do CeO_2 determina os planos cristalográficos expostos, influenciando a concentração de V_O (Keshri *et al.*, 2020). Wang *et al.* (2022) utilizaram nanobastões de CeO_2 que exibiam predominantemente facetas (111) proeminentes. Keshri *et al.* (2020) compararam nanobastões (com facetas 110/100 expostas) e nanocubos (100 predominante), indicando que os defeitos de rede variam drasticamente entre as morfologias.

A introdução de dopantes é uma estratégia para modular a densidade de V_O . Keshri *et al.* (2020) demonstraram que o dopante Bi^{3+} nos nanobastões de CeO_2 induziu a formação de defeitos de rede tipo Frenkel, promovendo maior mobilidade e ativação de oxigênio. Santra *et al.* (2016a) mostraram que a incorporação de Sn^{4+} no CeO_2 também levou à formação de vacâncias de óxido, melhorando a atividade do Au . Lei *et al.* (2023) aplicaram doping com Ti em nanofolhas de CeO_2 para aumentar o teor de V_O e Ce^{3+} , o que resultou em melhor desempenho catalítico.

A utilização atômica máxima é alcançada com sítios isolados. Xin *et al.* (2018) sintetizaram Pd monoatômico (Pd_1/CeO_2) e aglomerados de Pd_6/CeO_2 e verificaram que o Pd_1/CeO_2 era altamente ativo ($TOF=6739\ h^{-1}$), enquanto o Pd_6/CeO_2 era inerte, comprovando que o átomo único de Pd é a espécie ativa para a oxidação aeróbica de álcoois benzílicos. Lei *et al.* (2019) confirmaram uma tendência semelhante para o Au , onde os átomos isolados de Au ($Au-SA$) apresentaram um TOF superior.

A sinergia em sistemas ternários (Au - Pd) foi avaliada por Kulkarni *et al.* (2024), que destacaram que a liga bimetálica Au - Pd em CeO_2 exibe um efeito sinérgico para transformações orgânicas, sendo crucial para a atividade e estabilidade. Além disso, sugeriram que o Au , sendo mais eletronegativo que o Pd , gera espécies de Pd com baixa densidade eletrônica, o que melhora a reatividade do Pd na forma de liga Au - Pd .

3.3.2 Interação metal–suporte

A estrutura eletrônica na interface metal–CeO₂ (IMS) é o fator dominante que rege a atividade catalítica.

Evidências para Au⁰/Au⁺, Pd⁰/Pd²⁺, Transferência Eletrônica, Ce³⁺/Ce⁴⁺ e Vacâncias

O ótimo desempenho frequentemente envolve uma proporção específica de espécies de Pd. Wang *et al.* (2022) observaram que a razão Pd²⁺/(Pd⁰ + Pd²⁺) é criticamente importante para a atividade, exibindo uma relação tipo vulcão e estabilizando a razão Pd²⁺ no 20Pd/CeO₂ em 60.8% após a reação. Lei *et al.* (2023) estabeleceram que a proporção de Pd²⁺ no catalisador Pd/N–Ti(12%)CeO₂ era a mais alta (82%), e esta proporção mostrou uma correlação linear positiva com o TOF. Hu *et al.* (2019) notaram que o CeO₂ suprimiu a formação de óxido de Pd e aumentou a fração de Pd⁰ devido à interação eletrônica.

Para os catalisadores de Au, as espécies catiônicas, como Au⁺ ou Au³⁺, são frequentemente as mais ativas. Lei *et al.* (2019) confirmaram que as espécies de Au no Au–SA/CeO₂–NR eram 100% catiônicas, contrastando com a dominância de Au⁰ (88%) no Au–NP/CeO₂–NR. Pakrieva *et al.* (2020) concluíram que a desativação do catalisador Au/CeO₂/TiO₂ está ligada à redução dos estados Au⁺(Au^{δ+}), confirmando a natureza catiônica dos sítios ativos. Santra *et al.* (2016b) observaram, via XPS (Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X), que o Au/Bi–CeO₂ continha espécies Au⁰ e Au³⁺.

A IMS induz a transferência de elétrons, o que é refletido pela concentração de Ce³⁺. Suryam *et al.* (2025) mostraram que o teor de Ce³⁺ aumentou de 10,1% em CeO₂ puro para 19,2% em 3Pd/CeO₂, indicando a redutibilidade induzida pela incorporação do Pd. Lei *et al.* (2023) correlacionaram o aumento da concentração de Ce³⁺ com o aumento da proporção de Pd²⁺, o que sugere a formação de uma interface de interação mais pronunciada (Pd–O–Ce). Qi *et al.* (2022) observaram que o CeO₂ com vacâncias promove a transferência eletrônica, resultando em um deslocamento para baixo do centro da banda d do Pd, o que enfraquece a adsorção de produtos indesejados e confere resistência ao envenenamento.

3.3.3 Discussão temática mecanística e química

3.3.3.1 Mecanismos

O mecanismo de oxidação sobre Pd/CeO₂ envolve a participação dual das espécies Pd⁰ e Pd²⁺. Wang *et al.* (2022) sugeriram que o sítio duplo Pd⁰ + Pd²⁺ é crucial para o mecanismo de eliminação de β-hidreto promovido por oxigênio, sendo a quebra da ligação Pd–O envolvida na etapa limitante da velocidade. Para Au/CeO₂, o mecanismo envolve a ativação do álcool nos sítios de vacâncias de oxigênio e a subsequente catálise pelo Au⁺.

A eliminação de β-hidreto é a etapa chave. Wang *et al.* (2022) identificaram essa etapa como a etapa limitante da velocidade na oxidação aeróbica de álcool benzílico sobre Pd/CeO₂. Lei *et al.* (2019)

propuseram que as espécies catiônicas $\text{Au}^{3+}/\text{Au}^+$ adjacentes no sítio interfacial $[\text{O}-\text{V}_\text{O}-\text{Ce}-\text{O}-\text{Au}]$ são as responsáveis por promover a eliminação do β -hidreto no intermediário alcóxido.

O CeO_2 facilita a ativação do O_2 . Song *et al.* (2019) verificaram que o Au/CeO_2 ativa o oxigênio para formar o ânion radical superóxido ($\text{O}_2^{\cdot-}$), que tem um papel vital. Qi *et al.* (2022) mostraram que o CeO_2 rico em vacâncias também promove a dissociação da H_2O para gerar espécies ativas $\cdot\text{OH}$, que ajudam na oxidação. Xin *et al.* (2018) sugeriram que a presença de vacâncias de oxigênio facilita as interações entre os grupos hidroxila e o CeO_2 , um passo inicial para a oxidação.

As vacâncias de oxigênio (V_O) em CeO_2 são multifuncionais. Lei *et al.* (2019) propuseram que os V_O facilitam a adsorção do álcool e a dissociação da ligação $\text{O}-\text{H}$, enquanto os sítios Au adjacentes eliminam o β -hidreto.

O substrato influencia a reatividade. Lei *et al.* (2019) observaram que o $\text{Au}-\text{SA}/\text{CeO}_2-\text{NR}$ era mais ativo para álcoois benzílicos substituídos do que para álcoois alifáticos, embora ambos tenham sido oxidados. Pakrieva *et al.* (2020) compararam a oxidação de 1-feniletanol (benzílico) com 1-octanol (alifático) e, embora os detalhes cinéticos e de conversão fossem diferentes, concluíram que a natureza dos sítios ativos (Au^+) permanece a mesma para ambos os processos de oxidação aeróbica.

3.3.3.2 Papel do CeO_2

A exposição controlada das facetas é um alvo da nanotecnologia. Keshri *et al.* (2020) estudaram morfologias de CeO_2 (nanobastões e nanocubos) e concluíram que as diferenças nas facetas expostas ((110) e (100)) levam a concentrações relativas distintas de vacâncias de oxigênio e defeitos de rede.

A densidade de V_O , quantificada pelo teor de Ce^{3+} , é diretamente correlacionada com a atividade. Lei *et al.* (2023) observaram que a maior concentração de Ce^{3+} no $\text{Pd}/\text{N}-\text{Ti}(12\%)\text{CeO}_2$ foi associada ao aumento de Pd^{2+} e maior TOF. Qi *et al.* (2022) demonstraram que a concentração de V_O no $\text{Pd}/\text{Red}-\text{CeO}_2$ (reduzido com H_2) foi maior do que no Pd/CeO_2 não reduzido, o que aumentou a densidade eletrônica do Pd e, consequentemente, a atividade catalítica.

O doping com bismuto (Bi^{3+}) em CeO_2 , conforme observado por Santra *et al.* (2016) e Keshri *et al.* (2020), e com titânio (Ti) por Lei *et al.* (2023), cria defeitos e otimiza a formação de V_O para manter a neutralidade de carga, aumentando a mobilidade do oxigênio e a atividade.

3.3.3.3 Comparação entre Au , Pd e $\text{Au}-\text{Pd}$

O Pd/CeO_2 se destaca, especialmente na forma de átomo único (Pd_1/CeO_2), que Xin *et al.* (2018) reportaram ter um TOF de 6739 h^{-1} . Contudo, a atividade do Au/CeO_2 também é extremamente alta, especialmente na forma de átomo único ($\text{Au}-\text{SA}$), superando os análogos de nanopartículas, conforme Lei *et al.* (2019).



A alta seletividade (>94–99%) para aldeídos é uma característica comum a todos os sistemas suportados em CeO₂, sejam eles monometálicos (Au/CeO₂, Pd/CeO₂) ou bimetálicos (Au–Pd@CeO₂).

A IMS forte provida pelo CeO₂ é crucial para a estabilidade. Wang *et al.* (2022) observaram que a interação Pd–CeO₂ manteve a razão Pd²⁺/(Pd⁰ + Pd²⁺) estável após a reação. Kulkarni *et al.* (2024) observaram a alta reciclabilidade do Au–Pd@CeO₂.

A superioridade do sistema bimetálico Au–Pd suportado em CeO₂ reside na capacidade de combinar efeitos eletrônicos e sinergias de sítios ativos. Kulkarni *et al.* (2024) evidenciaram que o Au (mais eletronegativo) modula a reatividade do Pd na liga Au–Pd por transferência eletrônica, gerando espécies de Pd com baixa densidade eletrônica. Embora as fontes fornecidas não comparem diretamente o Au–Pd/CeO₂ com os monometálicos Au/CeO₂ e Pd/CeO₂ sob exatamente as mesmas condições de oxidação aeróbica de álcoois, o efeito sinérgico da liga Au–Pd suportada em CeO₂ é crucial para o seu desempenho, estabilidade e reciclabilidade.

4 CONCLUSÃO

A Revisão de Escopo revelou que a catálise Au, Pd e Au-Pd suportada em CeO₂ para a oxidação aeróbica de álcoois é um campo de pesquisa de interesse contínuo e estratégico na última década. A densidade de publicações, com picos notáveis em 2016, 2019 e 2020, valida a relevância do tema para a Química Verde, utilizando O₂ como oxidante primário. Em termos de métricas, a pesquisa transicionou decisivamente para a quantificação da atividade intrínseca, com a Frequência de Rotação (TOF) emergindo como o principal parâmetro de comparação. O corpo de evidências mapeado demonstrou um alto nível de rigor metodológico e analítico, com o foco principal na relação estrutura–propriedade, o que permitiu a esta Revisão sintetizar padrões robustos.

O padrão central de alto desempenho reside na natureza interfacial e multifuncional dos catalisadores, criticamente dependente da Interação Metal–Suporte (IMS). A IMS é o fator que rege a atividade: ela estabiliza espécies ativas (Au^{□+} ou Pd²⁺) e explora a capacidade redox do CeO₂ (Ce⁴⁺/Ce³⁺), promovendo a geração de vacâncias de oxigênio (V_O) essenciais para a ativação do O₂. A fronteira tecnológica, demonstrada pela alta eficiência de átomos únicos de Au e Pd (que atingem o TOF máximo), confirma que o sítio catalítico isolado é intrinsecamente superior na oxidação aeróbica. No entanto, a totalidade da literatura mapeada não oferece soluções conclusivas para a otimização em escala, evidenciando lacunas claras.

Persiste uma necessidade evidente de pesquisas futuras para transpor as barreiras tecnológicas e de compreensão mecanística. A principal lacuna quantitativa reside na falta de correlações conclusivas entre a morfologia controlada do CeO₂ (facetas específicas, dopagem) e o desempenho catalítico final, especialmente em termos de estabilidade térmica a longo prazo. Além disso, há uma limitação na



generalização dos resultados devido à predominância do álcool benzílico como substrato modelo, com pouca representatividade de álcoois alifáticos (como o 1-octanol) e álcoois secundários (como o 1-feniletanol) nas métricas de desempenho catalítico. Futuros estudos devem priorizar o desenvolvimento de metodologias de síntese escaláveis e robustas para estabilizar espécies atômicas isoladas e nanoaglomerados bimetálicos Au–Pd. O objetivo deve ser otimizar o efeito sinérgico para superar o TOF de monometálicos, ao mesmo tempo em que se garante a resistência à sinterização e à lixiviação, preenchendo assim a lacuna entre o desempenho de laboratório e a aplicação industrial.

REFERÊNCIAS

- AKINSANYA, Oluwatofunmi O. *et al.* Understanding the promotional role of Pd in oxidative alcohol coupling reactions over dilute PdAu alloys. *Journal of Catalysis*, v. 443, p. 115942, 1 mar. 2025.
- ANASTAS, Paul T.; HEINE, Lauren G.; WILLIAMSON, Tracy C. *Green Chemical Syntheses and Processes: Introduction*. p. 1–6, 15 ago. 2000.
- ANASTAS, Paul T.; KIRCHHOFF, Mary M. Origins, Current Status, and Future Challenges of Green Chemistry†. *Accounts of Chemical Research*, v. 35, n. 9, p. 686–694, set. 2002.
- BAI, Peng *et al.* Remarkably improved performance of Au-Pd/ γ -Al₂O₃ catalyst in benzyl alcohol oxidation by mercapto-propyl-trimethoxysilane modification. *Catalysis Today*, v. 405–406, p. 182–192, 1 dez. 2022.
- CHOUDHARY, Vasant R. *et al.* A green process for chlorine-free benzaldehyde from the solvent-free oxidation of benzyl alcohol with molecular oxygen over a supported nano-size gold catalyst. *Green Chemistry*, v. 7, n. 11, p. 768–770, 21 out. 2005.
- COHEN, Jacob. A Coefficient of Agreement for Nominal Scales. *Educational and Psychological Measurement*, v. 20, n. 1, p. 37–46, 1960.
- DENG, Weiping *et al.* Oxidative conversion of lignin and lignin model compounds catalyzed by CeO₂-supported Pd nanoparticles. *Green Chemistry*, v. 17, n. 11, p. 5009–5018, 2 nov. 2015.
- FENG, Meng *et al.* Solvent-free and efficiently selective oxidation of benzyl alcohol catalyzed by Pd/CeO₂ materials under atmospheric oxygen. *Applied Catalysis A: General*, v. 665, p. 119384, 5 set. 2023.
- GUO, Zhen *et al.* Recent advances in heterogeneous selective oxidation catalysis for sustainable chemistry. *Chemical Society Reviews*, v. 43, n. 10, p. 3480–3524, 22 abr. 2014.
- HARUTA, M. *et al.* Novel Gold Catalysts for the Oxidation of Carbon Monoxide at a Temperature far Below 0 °C. *Chemistry Letters*, v. 16, n. 2, p. 405–408, 1987.
- HU, Zonggao *et al.* Preparation of ternary Pd/CeO₂-nitrogen doped graphene composites as recyclable catalysts for solvent-free aerobic oxidation of benzyl alcohol. *Applied Surface Science*, v. 471, p. 852–861, 31 mar. 2019.
- KANAKIKODI, Kempanna S. *et al.* Effect of morphology and their oxygen vacancies of nanostructured CeO₂ catalyst for carboxymethylation of biomass-derived alcohols. *Molecular Catalysis*, v. 552, p. 113667, 1 jan. 2024.
- KESHRI, Kumer Saurav *et al.* Role of bismuth on aerobic benzyl alcohol oxidation over ceria polymorph-supported gold nanoparticles. *Catalysis Communications*, v. 140, p. 106004, 5 jun. 2020.
- KOHANTORABI, Mona *et al.* Fabrication of novel ternary Au/CeO₂@g-C₃N₄ nanocomposite: kinetics and mechanism investigation of 4-nitrophenol reduction, and benzyl alcohol oxidation. *Applied Physics A* 2018 124:6, v. 124, n. 6, p. 441–, 22 maio 2018.
- KONG, Liping *et al.* Magnetic Core–Shell Nanostructured Palladium Catalysts for Green Oxidation of Benzyl Alcohol. *Catalysis Letters* 2016 146:7, v. 146, n. 7, p. 1321–1330, 9 maio 2016.



KULKARNI, Padmakar A. *et al.* Synthesis of Au–Pd@CeO₂ nanocomposite as a potential catalyst for the Buchwald–Hartwig cross-coupling and amination of benzyl alcohol reactions. *Journal of Chemical Sciences* 2024 136:2, v. 136, n. 2, p. 40–, 24 maio 2024.

LANDIS, J. Richard; KOCH, Gary G. The Measurement of Observer Agreement for Categorical Data. *Biometrics*, v. 33, n. 1, p. 159, mar. 1977.

LEI, Li-jun *et al.* Ti doped CeO₂ nanosheets supported Pd catalyst for alcohol oxidation: Catalysis of interfacial sites. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, v. 51, n. 7, p. 1007–1017, 1 jul. 2023.

LEI, Lijun *et al.* Aerobic Oxidation of Alcohols over Isolated Single Au Atoms Supported on CeO₂ Nanorods: Catalysis of Interfacial [O–Ov–Ce–O–Au] Sites. *ACS Applied Nano Materials*, v. 2, n. 8, p. 5214–5223, 23 ago. 2019.

LI, Benxia *et al.* Optimization of plasmon-induced photocatalysis in electrospun Au/CeO₂ hybrid nanofibers for selective oxidation of benzyl alcohol. *Journal of Catalysis*, v. 348, p. 256–264, 1 abr. 2017.

LI, Xiaoliang *et al.* Investigations of supported Au–Pd nanoparticles on synthesized CeO₂ with different morphologies and application in solvent-free benzyl alcohol oxidation. *Applied Surface Science*, v. 505, p. 144473, 1 mar. 2020.

LIN, Peng *et al.* One-pot synthesis of finely-dispersed Au nanoparticles on ZnO hexagonal sheets for base-free aerobic oxidation of vanillyl alcohol. *Catalysis Science & Technology*, v. 12, n. 14, p. 4613–4623, 18 jul. 2022.

LOLLI, Alice *et al.* Hard-template preparation of Au/CeO₂ mesostructured catalysts and their activity for the selective oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-furandicarboxylic acid. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 226, p. 466–475, 15 maio 2016.

PAKRIEVA, Ekaterina *et al.* Supported Gold Nanoparticles as Catalysts in Peroxidative and Aerobic Oxidation of 1-Phenylethanol under Mild Conditions. *Nanomaterials* 2020, Vol. 10, Page 151, v. 10, n. 1, p. 151, 15 jan. 2020.

PETERS, Micah D. J. *et al.* Guidance for conducting systematic scoping reviews. *International Journal of Evidence-Based Healthcare*, v. 13, n. 3, p. 141–146, 1 set. 2015.

QI, Xingyue *et al.* Suppressing catalyst deactivation on Pd/CeO₂ for selective oxidation of glucose into gluconic acid. *Journal of Catalysis*, v. 414, p. 44–52, 1 out. 2022.

RAN, Longqiao *et al.* Facile synthesis of gold/palladium hydride heterostructures for efficient ethanol oxidation. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 60, p. 548–555, 22 mar. 2024.

REN, Xuehai *et al.* Engineered fabrication of ZnS/ZIS hierarchical tubular heterojunction from upcycled PET for photocatalytic co-production of benzaldehyde and H₂O₂ via selective benzyl alcohol oxidation. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 1042, p. 183786, 15 out. 2025.

SANTRA, Chiranjit *et al.* Gold nanoparticles on mesoporous Cerium-Tin mixed oxide for aerobic oxidation of benzyl alcohol. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 418–419, p. 41–53, 1 jul. 2016a.



SANTRA, Chiranjit; AUROUX, Aline; CHOWDHURY, Biswajit. Bi doped CeO₂ oxide supported gold nanoparticle catalysts for the aerobic oxidation of alcohols. RSC Advances, v. 6, n. 51, p. 45330–45342, 9 maio 2016b.

SHI, Zongbo *et al.* Au supported on γ -AlOOH and γ -Al₂O₃ for low temperature oxidation of CO and aromatic alcohols. RSC Advances, v. 15, n. 10, p. 7563–7570, 28 mar. 2025.

SONG, Wu Lin *et al.* Activating molecular oxygen with Au/CeO₂ for the conversion of lignin model compounds and organosolv lignin. RSC Advances, v. 9, n. 53, p. 31070–31077, 26 set. 2019.

SU, Yang *et al.* Surface hydrogen bonds assisted meso-porous WO₃ photocatalysts for high selective oxidation of benzylalcohol to benzylaldehyde. Applied Catalysis B: Environmental, v. 217, p. 108–114, 15 nov. 2017.

SURYAM, N. *et al.* Selective Oxidation of Benzyl Alcohol to Benzaldehyde under Solvent Free Aerobic Oxidation Condition Using Pd-Supported CeO₂ Catalyst. Russian Journal of General Chemistry 2025 95:5, v. 95, n. 5, p. 1270–1279, 21 maio 2025.

TRICCO, Andrea C. *et al.* PRISMA Extension for Scoping Reviews (PRISMA-ScR): Checklist and Explanation. <https://doi.org/10.7326/M18-0850>, v. 169, n. 7, p. 467–473, 4 set. 2018.

WANG, Zhe *et al.* Dual Pd²⁺ and Pd⁰ sites on CeO₂ for benzyl alcohol selective oxidation. Journal of Catalysis, v. 414, p. 385–393, 1 out. 2022.

XIN, Pingyu *et al.* Revealing the Active Species for Aerobic Alcohol Oxidation by Using Uniform Supported Palladium Catalysts. Angewandte Chemie, v. 130, n. 17, p. 4732–4736, 16 abr. 2018.

YANG, Shuai *et al.* Selective oxidation of aryl alcohols to aldehydes/ketones on Pd/Co₃O₄-bimetallic catalysts. Applied Catalysis A: General, v. 710, p. 120699, 25 jan. 2026.

YU, Zhendong *et al.* Boosting the selective hydrogenation of renewable unsaturated aldehydes to alcohols over CeO₂ with different morphology. Chemical Engineering Journal, v. 513, p. 162803, 1 jun. 2025.

ZHANG, Bingzhen *et al.* Highly dispersed Cu on hollow spherical CeO₂: An efficient and stable catalyst for the RWGS reaction. Applied Catalysis B: Environment and Energy, v. 366, p. 125003, 5 jun. 2025.