



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA – CAMPUS I
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM QUÍMICA – BACHARELADO**

Wallison de Oliveira Martins

**USO DE ARGILA BENTONITA COMO CATALISADORES EM
REAÇÕES ORGÂNICAS: UMA BREVE REVISÃO EM PERIÓDICOS
INTERNACIONAIS**

João Pessoa-PB

2023

Wallison de Oliveira Martins

**USO DE ARGILA BENTONITA COMO CATALISADORES EM
REAÇÕES ORGÂNICAS: UMA BREVE REVISÃO EM PERIÓDICOS
INTERNACIONAIS**

Trabalho de Conclusão de Curso,
requisito parcial para obtenção do
grau de Bacharel em Química,
submetido ao Curso de Graduação
em Química – Bacharelado, da
Universidade Federal da Paraíba.

Orientador: Prof. Dr. Claudio Gabriel Lima Junior

João Pessoa-PB

2023

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

M386u Martins, Wallison de Oliveira.

Uso de argila bentonita como catalisadores em reações orgânicas : uma breve revisão em periódicos internacionais / Wallison de Oliveira Martins. - João Pessoa, 2023.

47 p. : il.

Orientação: Claudio Gabriel Lima Junior.

TCC (Curso de Bacharelado em Química) - UFPB/CCEN.

1. Síntese orgânica. 2. Catalisadores heterogêneos. 3. Bentonita. 4. Química. I. Lima Junior, Claudio Gabriel. II. Título.

UFPB/CCEN

CDU 54(043.2)

Wallison de Oliveira Martins

**USO DE ARGILA BENTONITA COMO CATALISADORES EM
REAÇÕES ORGÂNICAS: UMA BREVE REVISÃO EM PERIÓDICOS
INTERNACIONAIS**

Trabalho de Conclusão de Curso,
requisito parcial para obtenção do
grau de Bacharel em Química,
submetido ao Curso de Graduação
em Química – Bacharelado, da
Universidade Federal da Paraíba.

Data de aprovação: 8 / 11 / 2023

BANCA EXAMINADORA

Claudio Gabriel Lima Junior

Prof. Dr. Claudio Gabriel Lima Junior (Orientador) – DQ/CCEN/UFPB

Dayse das Neves Moreira

Profª. Dra. Dayse das Neves Moreira – DQ/CCEN/UFPB

Juliana Alves Vale

Profª. Dra. Juliana Alves Vale – DQ/CCEN/UFPB

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por minha saúde e de todos os meus familiares, pois passamos por um momento caótico de pandemia, em que tantas vidas, sonhos e famílias foram interrompidos.

Agradeço ao meu orientador, Cláudio Gabriel, que muito contribuiu com minha formação acadêmica. Posso afirmar que fui sortudo, pois o tive como: docente, coordenador de projeto, avaliador de banca e hoje como orientador deste trabalho. Além disso, estendo os meus agradecimentos a Débora Luísa por toda contribuição dada ao trabalho.

Agradeço ao Laboratório de Síntese Orgânica Medicinal (LASOM), na pessoa do professor Cláudio Gabriel, que o disponibilizou para realização dos estágios acadêmicos, os quais agregaram em conhecimento.

Agradeço a todos os professores, colaboradores do Departamento de Química, assim como aos graduandos, futuros mestres e doutores integrantes do laboratório que contribuíram significativamente para minha formação no período em que estive lá.

Por fim, agradeço, mais uma vez, a Deus por encerrar este ciclo com a sensação de dever cumprido. Encerro com um versículo bíblico que diz: “Entrega o teu caminho ao SENHOR, confia nele, e o mais ele fará” (Sl 37,5).

RESUMO

A constante busca por processos sintéticos que incluam reagentes e condições de reação em que os produtos desejados sejam obtidos a baixo custo e com pouco ou nenhum impacto ambiental tem sido o foco de muitos pesquisadores. Nesse contexto, os catalisadores são importantes aliados e estão cada vez mais sendo utilizados em novas abordagens para síntese orgânica. Sob esse ponto de vista, novos sistemas sintéticos envolvendo catalisadores ecologicamente corretos e solventes menos tóxicos são de grande interesse sob a ótica da química verde. Os catalisadores heterogêneos têm assegurado vantagens como a redução de resíduos, a fácil recuperação do meio reacional por métodos simples e seguros, assim como a possibilidade de reutilização em novas reações químicas. Dentre os diversos catalisadores heterogêneos de origem natural dispostos na literatura, muitos pesquisadores vêm utilizando a bentonita, classe de argilas pertencente à família das esmectitas, como catalisadores heterogêneos. No Brasil, esta pode ser encontrada em diversas regiões, onde uma das mais estudadas e conhecidas está localizada na Região Nordeste, estado da Paraíba, no município de Boa Vista. Portanto, este trabalho tem por objetivo realizar uma pesquisa bibliográfica em periódicos internacionais acerca de trabalhos sobre síntese orgânica catalisada por argila bentonita no período de 2017 a 2022. Ademais, insta salientar que a base de dados utilizado na pesquisa foi “*Scifinder*”, no qual se utilizou o termo “*bentonite clay catalysts organic synthesis*” para realização da busca. Em síntese, 218 artigos foram reportados pela base de dados, dentre os quais apenas 14 artigos pertenciam de fato ao tema proposto para estudo. Por conseguinte, perceberam-se inúmeras reações em que foram empregados catalisadores à base de argila bentonita, essas reações ocorreram meio aquoso, com ótimas condições de temperatura, tempo de reação relativamente curto e com excelentes rendimentos. Além disso, do ponto de vista sustentável, inúmeros catalisadores foram submetidos a testes de reciclagem, os quais mostraram que eles podem ser reutilizados em novas reações químicas por vários ciclos consecutivos sem perda significativa de sua atividade catalítica.

Palavras-chave: síntese orgânica; catalisadores heterogêneos; bentonita.

ABSTRACT

The constant search for synthetic processes that include reagents and reaction conditions in which the desired products are obtained at low cost and with little or no environmental impact has been the focus of many researchers. In this context, catalysts are important allies and are increasingly being used in new approaches to organic synthesis. From this point of view, new synthetic systems involving environmentally friendly catalysts and less toxic solvents are of great interest from the perspective of green chemistry. Heterogeneous catalysts have ensured advantages such as waste reduction, easy recovery of the reaction medium using simple and safe methods, as well as the possibility of reuse in new chemical reactions. Among the various heterogeneous catalysts of natural origin available in the literature, many researchers have been using bentonite, a class of clay belonging to the smectite family, as heterogeneous catalysts. In Brazil, this can be found in several regions, where one of the most studied and known is located in the Northeast Region, state of Paraíba, in the municipality of Boa Vista. Therefore, this work aims to carry out a bibliographical research in international journals about works on organic synthesis catalyzed by bentonite clay in the period from 2017 to 2022. Furthermore, it is important to highlight that the database used in the research was Scifinder, in which The term “bentonite clay catalysts organic synthesis” was used to carry out the search. In summary, 218 articles were reported by the database, among which only 14 articles actually belonged to the topic proposed for study. Therefore, numerous reactions were noticed in which bentonite clay-based catalysts were used. These reactions took place in an aqueous environment, with excellent temperature conditions, relatively short reaction times and excellent yields. Furthermore, from a sustainable point of view, numerous catalysts have been subjected to recycling tests, which have shown that they can be reused in new chemical reactions for several consecutive cycles without significant loss of their catalytic activity.

Keywords: organic synthesis; heterogeneous catalysts; bentonite.

ÍNDICE DE ILUSTRAÇÕES

ESQUEMAS

Esquema 1 - Produtos da reação de oxidação do ciclohexeno.....	28
Esquema 2 - Síntese de 1,8-dioxo-octa-hidroantenos usando 20% de catalisador PW ₇ Mo ₅ /bentonita.	29
Esquema 3 - Síntese de 1,8-dioxo-decahidroacridinas usando 20% de catalisador PW ₇ Mo ₅ /bentonita.	30
Esquema 4 - Síntese de 1,2,3-triazol usando brometo de benzila como precursor. .	33
Esquema 5 - Síntese de 1,2,3-triazóis usando ácido arilborônico, bem como epóxido como precursores.....	34
Esquema 6 - Síntese de di-hidropirano[2,3c]pirazóis usando NB-Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @CPTMO@DEA-SO ₃ H.....	35
Esquema 7 - Reação modelo de (a) condensação de Knoevenagel, (b) síntese de xantana e (c) octahidroquinazolinonas.....	36
Esquema 8 - Síntese de derivados de ácido de (bis)arilideno Meldrum usando bentonita.....	37
Esquema 9 - A síntese de derivados de acetofenona.....	38
Esquema 10 - Otimização das condições de reação para obtenção do composto (2a) a partir de isatina e benzidrazida.....	39
Esquema 11 - Os produtos plausíveis da acetalização do glicerol.....	40

FIGURA

Figura 1 - Representação estrutural da montmorilonita.....	13
---	----

GRÁFICO

Gráfico 1 - Número de artigos publicados no recorte temporal de 2017 a 2021 frente ao tema síntese orgânica catalisada por argila bentonita.	20
---	----

QUADROS

Quadro 1 - Descrição dos artigos selecionados de acordo com ano de publicação, autores, título e periódico.	18
Quadro 2 - Caracterização dos estudos selecionados de acordo com título, objetivo(s), catalisador(es), caracterização do catalisador e resultados relevantes. .	21

TABELAS

Tabela 1 - Produção mundial de bentonita.....	14
---	----

Tabela 2 - Principais estatísticas da produção de Bentonita no Brasil.	14
Tabela 3 - Atividade dos catalisadores com determinado teor de PVMo/Hmont para a oxidação do ciclohexeno.	29
Tabela 4 - Efeito do carregamento de PW_7Mo_5 no suporte de bentonita para o modelo de reação.	30
Tabela 5 - Rendimento de HMF em diferentes temperaturas usando Cr-montmorilonita.	32
Tabela 6 - Rendimento de HMF em diferentes temperaturas usando Cr-bentonita. .	32
Tabela 7 - Otimização das condições de reação para a síntese de 1,2,3-triazol (b) usando BENT-CuI NPs como catalisador.	33

Sumário

1 INTRODUÇÃO	9
2 OBJETIVOS	11
2.1 Objetivo Geral	11
2.2 Objetivos Específicos	11
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	12
3.1 Argila bentonita no Estado da Paraíba.....	12
3.2 Uso de catalisadores em reações químicas	15
4 METODOLOGIA.....	17
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	18
5.1 Artigos publicados no período definido para realização da pesquisa	18
5.2 Resumo do estudo organizado em Quadros	20
5.3 Uso de argila bentonita como catalisadores em reações orgânicas.....	28
6 CONCLUSÃO.....	42
REFERÊNCIAS.....	43

1 INTRODUÇÃO

Os químicos orgânicos buscam procedimentos sintéticos os quais envolvem reagentes e condições de reação que forneçam o produto desejado com o menor custo possível, assim como pouquíssimo ou nenhum impacto ambiental. Em seus esforços para atingir tais objetivos, reconheceram o papel fundamental desempenhado pelos catalisadores que são cada vez mais explorados na concepção de novos métodos de síntese orgânica [1].

Os catalisadores permitem que as reações tenham um mecanismo alternativo, mais rápido que aquele que ocorre em sua ausência. Assim, embora o catalisador participe do mecanismo da reação, ao final do ciclo reacional ele é regenerado. Desse modo, a quantidade dessa substância permanece inalterada. Além disso, do ponto de vista sustentável, a catálise atende aos princípios da Química Verde, permitindo a obtenção de produtos com tempos de reação mais curtos ou mesmo levar a produtos que não seriam favorecidos termicamente [2].

Partindo desta perspectiva, sob o viés da química verde, novos sistemas sintéticos envolvendo catalisadores ecologicamente corretos e solventes menos tóxicos são de grande interesse dos químicos [3].

Com base nessa premissa, os catalisadores heterogêneos ou heterogeneizados apresentam vantagens em função da redução de resíduos, fácil recuperação do meio reacional por métodos simples e seguros, além da possibilidade de reutilização em novas reações químicas. Por conseguinte, nos últimos anos, alguns desses materiais foram desenvolvidos e aplicados em reações de síntese orgânica, em razão das vantagens apresentadas pelos catalisadores heterogêneos [4-6].

Dentre eles, uma classe de catalisadores que vem ganhando notoriedade entre os químicos orgânicos sintéticos são os catalisadores à base de argila. As argilas, naturais ou modificadas, vêm sendo utilizadas em diversas reações orgânicas devido às suas fáceis modificações estruturais e ativação, baixo custo, correção ecológica, disponibilidade e capacidade de atuar como catalisador ácido ou básico sem ser corrosivo [1].

Portanto, este trabalho tem por finalidade realizar uma pesquisa bibliográfica em periódicos internacionais, no período de 2017 a 2022, acerca de trabalhos que tratem de síntese orgânica catalisada por argila bentonita.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Investigar a literatura científica acerca de trabalhos que tratem sobre síntese orgânica catalisada por argila bentonita publicados no período de 2017 a 2022.

2.2 Objetivos Específicos

- Realizar busca bibliográfica em periódicos internacionais utilizando a base de dados “*Scifinder*”;
- Obter os artigos que serão estudados através da aplicação de critérios de inclusão e exclusão preestabelecidos;
- Ler e analisar as publicações científicas selecionadas para elaborar categorias de análise;
- Descrever e discutir os principais resultados.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Argila bentonita no Estado da Paraíba

O conceito de argila reúne inúmeras definições, em geral, é considerado um produto natural, terroso, constituído por componentes de granulação finíssima, dentre os quais se destacam os minerais argilosos [7]. Elas consistem em determinado número de argilominerais dispostos em uma rede de tetraedros de SiO_4 e octaedros de AlO_6 e MgO_6 , sendo estas as principais unidades estruturais e, classificadas de acordo com sua estrutura físico-química e morfologia [8].

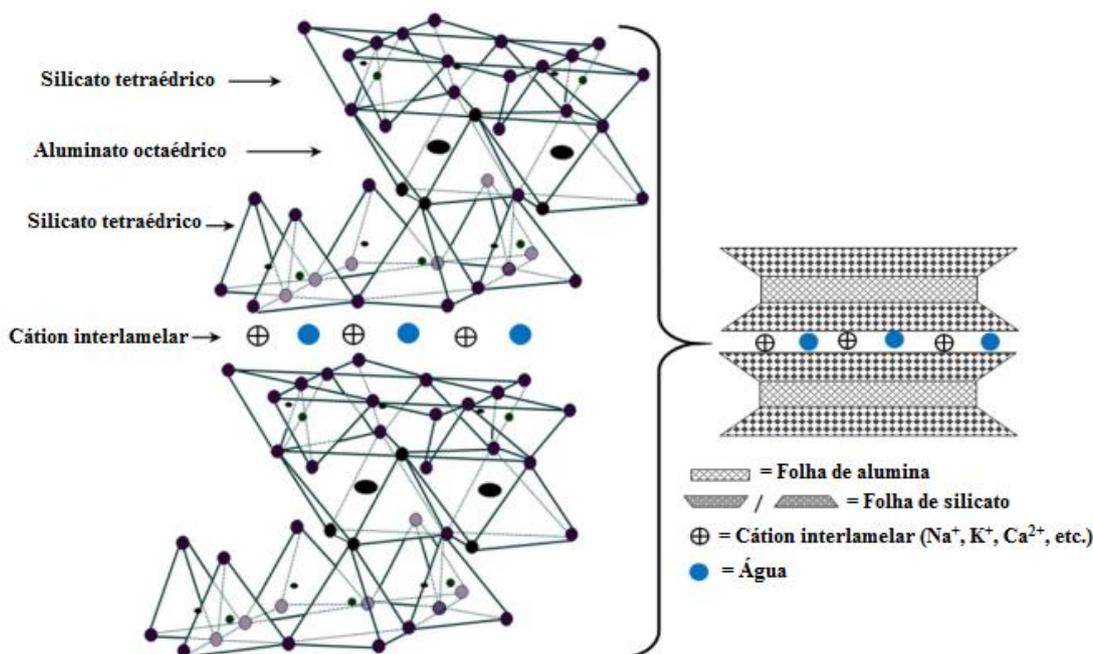
Há diversos tipos de argilas, e as pertencentes à classe das esmectitas são constituídas por vários minerais, como a: saponita, nontronita, hectorita, beidelita e montmorilonita, que diferem em sua posição dentro da rede cristalina e em sua composição elementar. Para a bentonita, constituída essencialmente de montmorilonita, as substituições estão localizadas nas camadas octaédricas [9-11].

A montmorilonita, argilomineral predominante na bentonita, é comumente usada como catalisador em síntese orgânica, seja em seu estado natural ou em forma modificada. Em virtude de suas características estruturais únicas, tais como, boa expansibilidade, excelente capacidade de troca catiônica, alta área superficial e significativa acidez, propriedades físico-químicas variáveis e reciclabilidade recorrente. A montmorilonita pode hospedar uma variedade de modificadores, tais como: metais, íons, sais metálicos, complexos metálicos, heteropoliácidos, óxidos metálicos, moléculas orgânicas, entre outros compostos químicos [1].

A estrutura unitária básica da montmorilonita consiste em uma folha octaédrica ensanduichada entre duas folhas tetraédricas, formando uma estrutura 2:1, conforme mostrado na Figura 1. A folha de estrutura octaédrica consiste em cátions metálicos bivalentes ou trivalentes (Mg^{2+} ou Al^{3+}) cercada por seis oxianions ou hidroxila em uma estrutura octaédrica, e a outra folha consiste em cátions Si^{4+} rodeados por quatro oxianions em uma estrutura tetraédrica [1]. As estruturas em camadas desenvolvem cargas negativas permanentes em suas superfícies quando os cátions nas folhas tetraédricas e octaédricas são isomorficamente substituídas por cátions de baixa valência.

Na montmorilonita, essa carga negativa resulta da substituição do Mg^{2+} pelo Al^{3+} octaédrico sendo equilibrado por álcali hidratado (Na^+) e cátions de metal alcalino-terrosos (Ca^{2+} ou Mg^{2+}) ocupando o espaço entre camadas. Esses cátions intercalares podem ser facilmente substituídos por diversos compostos químicos para obtenção de vários catalisadores modificados [1].

Figura 1 - Representação estrutural da montmorilonita.



Fonte: Adaptado de Nagendrappa e Chowreddy (2021) [1].

O termo bentonita foi derivado da localização do primeiro depósito comercial de uma argila plástica nos Estados Unidos. As argilas têm por característica aumentar por diversas vezes seu volume original com a umidade. Em 1897, Knight reportou que desde 1888 William Taylor comercializava uma argila peculiar encontrada em Fort Benton, Wyoming, (EUA) e propôs a designação de taylorite, sugerindo posteriormente "bentonita", já que a primeira denominação estava em uso [12].

No Brasil, ela pode ser encontrada em diversas regiões, sendo que uma das mais estudadas e conhecidas está localizada na Região Nordeste, no estado da Paraíba, no município de Boa Vista. Essas argilas foram descobertas no início dos anos 60, sendo realizados vários estudos de caracterização que permitiram a sua

utilização em uma vasta escala de aplicações tecnológicas, como em produtos cosméticos, farmacêuticos, alimentícios, agentes filtrantes entre outras [12,13].

Em relação à produção mundial de bentonita, os Estados Unidos destacam-se como um dos grandes produtores. Estes dados, em milhões de toneladas (t), são disponibilizados pelos relatórios da “*United States Geological Survey (USGS)*” tanto para os Estados Unidos quanto para outros países (Tabela 1).

Tabela 1 - Produção mundial de bentonita.

Discriminação	Produção (10 ³ t)	
	2020	2021
Países		
Estados Unidos	4.240	4.300
Brasil	217	200
China	2.500	2.500
Turquia	1.500	1.700
Grécia	1.300	1.300
Índia	3.500	3.500
México	25	20
Irã	425	420
Outros Países	4.492	4.500
Produção total aproximada	18.199	18440

Fonte: Adaptado de USGS-*Mineral Commodity Summaries* (2018 - 2022)

Em relação ao Brasil, há abundante reservas nacionais de bentonita, aproximadamente 54,1 Mt, que estão distribuídas entre os estados da Paraíba (49,8%), São Paulo (33,6%) e Bahia (15,3%) [14].

Segundo a Agência Nacional de Mineração – ANM (2018) e com os dados mais atuais disponíveis entre os anos de 2015 a 2017, há uma produção (em toneladas) gerada para cada tipo de produto da bentonita, considerando sua produção no estado natural (argila bruta), moída seca, e ativada, bem como a quantidade comercializada para cada tipo, como mostrado na Tabela 2.

Tabela 2 - Principais estatísticas da produção de Bentonita no Brasil.

	Discriminação	Produção (t)		
		2015	2016	2017
Produtos	Bruta	602.846	448.004	616.929
	Comercializada bruta	146.311	108.449	127.892
	Moída seca	22.334	31.267	39.531
	Comercializada moída seca	22.172	31.406	39.409
	Ativada	364.439	309.099	271.154
	Comercializada ativada	369.607	312.067	342.826

Fonte: Adaptado de FERNANDES (2023) [15].

Podemos observar que em 2017, a produção nacional total de bentonita aumentou 37,7% em relação ao ano anterior, perfazendo 616.929 toneladas. A extração está concentrada no estado da Paraíba (74,4%). Esse crescimento representa a recuperação do setor após uma queda acentuada em 2016, quando a produção total caiu 25,7% (448.004 toneladas) em relação a 2015 (602.846 toneladas) [14].

A bentonita é amplamente utilizada em diversas atividades industriais, como produção de argila branca, clarificação de óleos, assim como na remoção de poluentes inorgânicos [16,17]. As argilas minerais apresentam baixa capacidade catalítica quando utilizadas em reações orgânicas, no entanto, suas propriedades podem ser alteradas por processos de ativação ácida, intercalação e pilarização, tornando-as aptas para serem utilizadas como catalisadores [18,19].

O tratamento ácido, por exemplo, visa aumentar a porosidade e os sítios ácidos, contribuindo para um suporte catalítico mais eficiente, resultando em maiores interações entre os sítios catalíticos gerados e as moléculas reagentes [20].

Na literatura diversas reações orgânicas foram realizadas empregando a bentonita como catalisadores, dentre elas podemos citar as reações de condensação, adição, substituição, eliminação, redução, oxidação, assim como a síntese de biodiesel [1].

3.2 Uso de catalisadores em reações químicas

Diversas reações biológicas e sínteses industriais demandam o uso de catalisadores. Catalisadores são, por definição, substâncias que aumentam a velocidade de uma reação química sem alterar a energia de Gibbs padrão da reação [21]. De modo geral, pode-se dizer que as reações catalisadas ocorrem rapidamente, devido à diminuição da energia de ativação da etapa com maior barreira energética, a chamada etapa lenta, ou promovem a reação por um caminho energeticamente mais favorável [22].

Embora o uso de catalisadores seja conhecido desde as mais remotas atividades humanas, como na produção de etanol a partir da fermentação de açúcares com micro-organismos, foi somente na década de 1970 que os processos catalíticos se tornaram familiares para o público de modo geral. O interesse pelo uso de catalisadores está atrelado à busca por sistemas mais eficientes, rápidos,

econômicos e com menor geração de resíduos, caracterizando-se por ser um ramo muito utilizado em processos químicos industriais de pequeno e grande porte, sendo este último, em sua maioria, realizado apenas com o uso de catalisadores [23,24].

Os catalisadores são classificados conforme seu estado físico, natureza química ou natureza das reações que catalisam, podendo ser gases, líquidos ou sólidos. Estes se dividem em (I) catalisadores homogêneos: aqueles que estão na mesma fase do meio reacional (normalmente líquido ou gasoso); e (II) catalisadores heterogêneos: presentes em diferentes fases (geralmente sólidos para reações cujos reagentes são líquidos ou gasosos) [25,26].

Além dos supracitados, há os catalisadores suportados, que também podem ser chamados de heterogeneizados. São catalisadores homogêneos associados a suportes sólidos, ou seja, foram modificados para funcionar em catálise heterogênea. Neste caso, a substância cataliticamente ativa é sobreposta a um suporte, geralmente com uma grande área superficial e/ou poroso [6].

Devido às crescentes preocupações ambientais houve a necessidade de utilização de novos métodos que visam reduzir a poluição por resíduos de síntese orgânica e inorgânica. Portanto, o foco no uso de catalisadores tem ganhado relevância entre os químicos, uma vez que a aplicação desses materiais favorece a redução da geração de resíduos, a compactação de processos químicos, evitando a utilização de solventes e reagentes perigosos ou substâncias tóxicas [27,28]. Logo, a busca por sistemas considerados ecologicamente corretos como os catalisadores heterogêneos têm sido produzidos e utilizados em diversas reações químicas. Esses catalisadores se destacam por não serem homogeneizados no meio reacional, o que os torna facilmente separáveis e reutilizáveis em outras reações químicas [23].

As argilas vêm se destacando entre os pesquisadores, uma vez que podem ser utilizadas como catalisadores heterogêneos. São substâncias naturais, parte da composição do solo, de baixo custo, não tóxicos, não corrosivos e amigáveis ao meio ambiente, além de serem amplamente utilizadas em várias aplicações industriais e científicas [29].

Entre os diferentes tipos de argilas, as esmectitas têm sido amplamente utilizadas em diversas transformações orgânicas, em razão de suas propriedades únicas, tais como, boa expansibilidade, excelente capacidade de troca catiônica, alta área de superfície e significativa acidez, assim como propriedades físico-químicas variáveis e reciclabilidade recorrente [9].

4 METODOLOGIA

O presente trabalho consiste em uma revisão da literatura, com o intuito de reunir dados da literatura sobre o uso de argila bentonita aplicada como catalisadores em síntese orgânica. Este tipo de estudo tem por finalidade reunir e sintetizar resultados de pesquisas acerca do tema proposto para estudo, além de proporcionar aos profissionais da área aprofundamento do conhecimento acerca do tema investigado.

Desse modo, algumas etapas são consideradas importantes para a realização de uma pesquisa bibliográfica. A escolha do tema, a busca das fontes, a leitura do material, o fichamento e a organização lógica do assunto são etapas que devem ser seguidas neste tipo de estudo [30].

A pesquisa ocorreu entre os meses de agosto de 2022 a março de 2023, já o recorte temporal delimitado para realização da pesquisa compreendeu entre os anos de 2017 até 2022. Utilizou-se como base de dados a versão eletrônica do “*Chemical Abstracts Service SciFinder[®]*”, no qual foi usado na pesquisa o termo “*bentonite clay catalysts organic synthesis*”.

Por conseguinte, 218 artigos foram reportados pela base de dados, em seguida os títulos e resumos foram lidos de forma criteriosa, assim, os artigos que de fato pertenciam ao tema escolhido foram selecionados e organizados em quadros e posteriormente analisados e discutidos os resultados.

Como o foco do trabalho esteve no uso de argila bentonita aplicada como catalisador em reações orgânicas, selecionou-se, portanto, 14 artigos referentes ao tema. Para melhor compreensão, esses artigos foram referenciados usando um código começando com a letra A (artigo) junto a um número, que representa sequência numérica dos artigos.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Artigos publicados no período definido para realização da pesquisa

O Quadro 1 descreve os estudos incluídos nesta revisão apontando o ano de publicação, autores, título e periódico, no recorte temporal de 2017 a 2022, neste intervalo de tempo foram coletados 14 artigos.

Quadro 1 - Descrição dos artigos selecionados de acordo com ano de publicação, autores, título e periódico.

Identificação	Ano de publicação	Autores	Título	Periódico
A1	2017	BOUDJEMA, S.; RABAHA, H.; CHOUKCHOU-BRAHAM. A, 2017	<i>Oxidation of Cyclohexene with H₂O₂ Catalyzed by Vanadium Based Polyoxometalates Doped Modified Claysas Green Catalysts</i>	<i>Acta Physica Polonica A</i>
A2	2019	AYLAK, A. R.; AKMAZ, S.; KOC, S, 2019	<i>Glucose conversion to 5-hydroxymethylfurfural with chromium exchanged bentonite and montmorillonite catalysts in different solvents</i>	<i>Chemical Engineering Communications</i>
A3	2019	CHAVAN, P. V. et al., 2019	<i>Bentonite-Clay-Supported Cuprous Iodide Nanoparticles (BENT-CuI NPs): A New Heterogeneous Catalyst in Diversity - Oriented Synthesis of 1,2,3-Triazoles in Aqueous Medium</i>	<i>ChemistrySelect</i>
A4	2019	EFTEKHARI FAR. B.; NASR-ESFAHANI. M 2019	<i>Synthesis, characterization and application of Fe₃O₄@SiO₂@CPMO@DEA-SO₃H Nanoparticles supported on bentonite nanoclay as a magnetic catalyst for the synthesis of 1,4dihydropyrano[2,3-c] pyrazoles</i>	<i>Applied Organometallic Chemistry</i>
A5	2021	AHER. D. S. et al., 2021	<i>Incorporation of Keggin-based H₃PW₇Mo₅O₄₀ into bentonite: synthesis, characterization and catalytic applications</i>	<i>RSC Advances</i>
A6	2021	ZHU. T. et al., 2021	<i>Partial Hydrogenation of Jatropha Oil Biodiesel Catalyzed by Nickel/Bentonite Catalyst</i>	<i>Waste and Biomass Valorization</i>
A7	2021	KOOHESTANI. F. et al., 2021	<i>Composite of bentonite and cyclodextrin as an efficient catalyst for promoting chemical transformations in aqueous media</i>	<i>Scientific Reports</i>

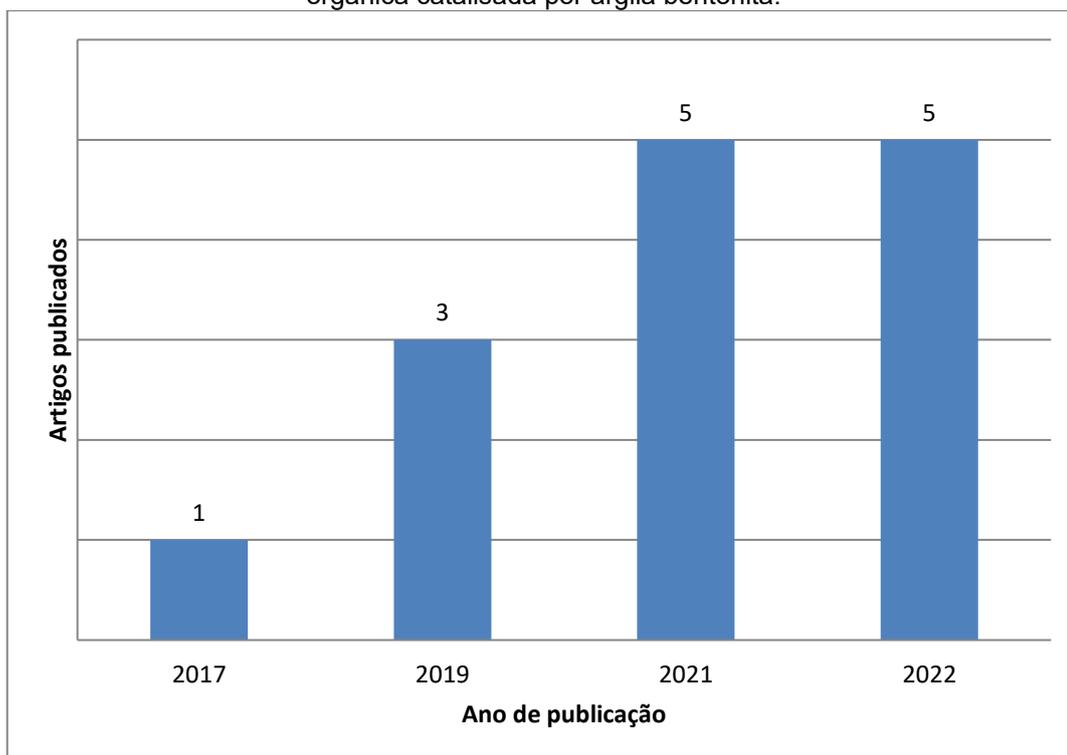
Quadro 1 - Descrição dos artigos selecionados de acordo com ano de publicação, autores, título e periódico.

Identificação	Ano de publicação	Autores	Título	Periódico
A8	2021	KURNIAWAN. Y. S. et al., 2021	<i>Application of activated bentonite impregnated with PdO as green catalyst for acylation reaction of aromatic compounds</i>	Journal of Environmental Chemical Engineering
A9	2021	YAHYAZADEH FAR. M. et al., 2021	<i>Bentonite Catalyzed an Efficient and Green Synthesis of Arylidene Meldrum's Acid Derivatives in Aqueous Media</i>	<i>Letters in Organic Chemistry</i>
A10	2022	SADJADI, S. et al., 2022	<i>Heteropolyacid supported on the composite of bentonite and ionic liquid containing acidic polymer: A highly selective catalyst for glycerol acetalization to solketal</i>	Journal of Molecular Structure
A11	2022	LU, C. et al., 2022	<i>Selective catalytic transfer hydrogenation of polyunsaturated fatty acid methyl esters using Pd/organobentonite as catalyst under microwave heating</i>	Chemical Engineering and Processing - Process Intensification
A12	2022	SILVA, G. A. et al., 2022	<i>Bentonite catalyzed solvent-free synthesis of N'-(2-oxoindolin-3-ylidene) benzohydrazide derivatives under microwave irradiation</i>	Journal of Molecular Structure
A13	2022	GANDHI, D. et al., 2022	<i>Naturally occurring bentonite clay: Structural augmentation, characterization and application as catalyst</i>	Materials Today: Proceedings
A14	2022	NAEEM, A. et al., 2022;	<i>Biodiesel production from waste cooking oil employing natural bentonite supported heterogeneous catalyst: Waste to biodiesel</i>	Korean Journal of Chemical Engineering

Fonte: próprio autor (2023).

Com base no Quadro 1 pode-se destacar que apenas dois artigos foram publicados no mesmo periódico (Journal of Molecular Structure), os demais foram publicados em periódicos diferentes. Almejando melhor visualização relativa ao número de publicações por ano foi criado o Gráfico 1.

Gráfico 1 - Número de artigos publicados no recorte temporal de 2017 a 2021 frente ao tema síntese orgânica catalisada por argila bentonita.



Fonte: próprio autor (2023).

Com base no Gráfico 1, observa-se que o maior número de artigos publicados foram nos anos de 2021 e 2022, ambos com cinco artigos, seguidos daqueles publicados em 2019 (3) e 2017 (1). Além disso, não se encontrou artigos relacionados ao tema deste trabalho que tenham sido publicados nos anos de 2018 e 2020.

5.2 Resumo do estudo organizado em Quadros

O Quadro 2 descreve os artigos selecionados para estudo conforme o título, objetivo(s) do emprego dos catalisadores, tipos de análises realizadas para caracterização desses catalisadores e resultados relevantes encontrados na pesquisa.

Quadro 2 - Caracterização dos estudos selecionados de acordo com título, objetivo(s), catalisador(es), caracterização do catalisador e resultados relevantes.

Identificação	Título	Objetivos	Catalisador(es)	Caracterização do catalisador	Resultados relevantes
A1	<i>Oxidation of Cyclohexene with H₂O₂ Catalyzed by Vanadium Based Polyoxometalates Doped Modified Clays as Green Catalysts</i>	Preparar uma série de catalisadores através do método de impregnação modificada e posterior aplicação na oxidação do ciclohexeno.	O catalisador apresentou em sua composição o polifosfomolibdato substituído por vanádio com estrutura Keggin suportado em bentonita ativada por ácido clorídrico.	Técnicas de Brunauer-Emmett-Teller (BET). Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR). Espectroscopia de RMN de ângulo mágico de estado sólido 31P.	<ul style="list-style-type: none"> Os resultados obtidos mostram que os catalisadores apresentaram boa atividade na epoxidação do ciclohexeno com uma conversão de ciclohexeno de 98% e uma seletividade de 89% de epóxido de ciclohexeno.
A2	<i>Glucose conversion to 5-hydroxymethylfurfural with chromium exchanged bentonite and montmorillonite catalysts in different solvents</i>	Estudar a síntese de 5-hidroximetilfurfural (HMF) por meio de dois catalisadores.	Os catalisadores utilizados foram o Cr-montmorillonita e Cr-bentonita.	Difração de raios-X de pó (DRX). Espectroscopia de Infravermelho (FTIR) e Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios-X (XPS). Técnicas de Brunauer-Emmett-Teller (BET).	<ul style="list-style-type: none"> O rendimento de HMF (45%) foi obtido a 140 °C para 20 minutos de reação. O rendimento de 62,6% de HMF foi alcançado de forma eficiente a 150 °C por 10 minutos de reação. O catalisador de Cr-bentonita tem boas propriedades reutilizáveis em dimetilsulfóxido (DMSO). Além disso, a eficiência catalítica de 94% foi mantida ao final do quinto uso em DMSO.

Quadro 2 - Caracterização dos estudos selecionados de acordo com título, objetivo(s), catalisador(es), caracterização do catalisador e resultados relevantes.

Identificação	Título	Objetivos	Catalisador(es)	Caracterização do catalisador	Resultados relevantes
A3	<i>Bentonite-Clay-Supported Cuprous Iodide Nanoparticles (BENT-CuI NPs): A New Heterogeneous Catalyst in Diversity - Oriented Synthesis of 1,2,3-Triazoles in Aqueous Medium</i>	Desenvolver um método para a síntese orientada de 1,2,3-triazóis usando brometo de benzila ou alquila como precursor de azida.	Nanopartículas de iodeto cuproso suportadas por argila bentonita (BENT-CuI NPs) como um novo catalisador heterogêneo.	Plasma Indutivamente Acoplado Espectroscopia de Emissão Atômica (ICP-AES). Raios-X Dispersivo de Energia Espectroscopia (EDS). Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Difração de raios-X de pó (DRX). Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). Técnicas de Brunauer-Emmett-Teller (BET).	<ul style="list-style-type: none"> Condições de reação ecologicamente corretas do ponto de vista da química verde. Com o uso de água no meio reacional obtiveram-se bons rendimentos. Reutilização do catalisador por cinco corridas consecutivas sem mudança apreciável na atividade do catalisador tornam este protocolo adequado para a síntese de um pote de 1,2,3-triazóis.
A4	<i>Synthesis, characterization and application of Fe₃O₄@SiO₂@CP MO@DEA-SO₃H Nanoparticles supported on bentonite nanoclay as a magnetic catalyst for the synthesis of 1,4-dihydropyrano[2,3-c] pyrazoles</i>	Desenvolver um método ecologicamente correto para a síntese de derivados de dihidropirano[2,3c]pirazol sob condições de refluxo.	Catalisador utilizado no método NB-Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @CPT MO@DEA-SO ₃ H	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR). Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Espectroscopia de raios X por Dispersão em Energia (EDX ou EDS). Difração de raios-X de pó (DRX). Técnicas de Brunauer-Emmett-Teller (BET). Análise Termogravimétrica (TGA).	<ul style="list-style-type: none"> O catalisador apresentou um método de preparação simples com altas propriedades magnéticas do nanocatalisador. As vantagens do método proposto foram a fácil separação do catalisador, tempo de reação curto, reutilização do catalisador, excelente rendimento, assim como fácil processamento.

Quadro 2 - Caracterização dos estudos selecionados de acordo com título, objetivo(s), catalisador(es), caracterização do catalisador e resultados relevantes.

Identificação	Título	Objetivos	Catalisador(es)	Caracterização do catalisador	Resultados relevantes
A5	<i>Incorporation of Keggin-based $H_3PW_7Mo_5O_{40}$ into bentonite: synthesis, characterization and catalytic applications</i>	Sintetizar e incorporar na argila bentonita ácido tungstofosfórico substituído por molibdo à base de Keggin para preparação de 1,8-dioxo-octa-idroxanteno e derivados de 1,8-ioxo de cahydroacridina.	Catalisador desenvolvido $PW_7Mo_5/bentonita$.	Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-AES). Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR). Difração de raios-X de pó (DRX). Microscopia Eletrônica de Varredura, Espectroscopia de Raios-X de Energia Dispersiva (MEV-EDS). Transmissão Eletrônica Microscopia (MET). Análise Termogravimétrica (TGA) e Térmica Diferencial (DTA).	<ul style="list-style-type: none"> • Observou-se que tanto a acidez superficial quanto a atividade catalítica aumentaram acentuadamente depois que o $H_3[PW_7Mo_5O_{40}] \cdot 12H_2O$ foi impregnado com argila bentonita. • Percebeu-se que o catalisador a 20% foi considerado mais ativo e estável. • O catalisador pôde ser recuperado e reutilizado diversas vezes sem perda significativa em sua atividade.
A6	<i>Partial Hydrogenation of Jatropha Oil Biodiesel Catalyzed by Nickel/Bentonite Catalyst</i>	Melhorar a estabilidade oxidativa do biodiesel.	Preparação de um catalisador de níquel à base de bentonita.	Adsorção-dessorção de N_2 . Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-AES). Termogravimetria-Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC). Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).	<ul style="list-style-type: none"> • A estabilidade oxidativa do biodiesel hydrogenado aumentou, significativamente, de 6,5 h para 18h. • O catalisador de níquel/bentonita foi recuperado e reutilizado por cinco ciclos consecutivos sem perda significativa de sua atividade catalítica.

Quadro 2 - Caracterização dos estudos selecionados de acordo com título, objetivo(s), catalisador(es), caracterização do catalisador e resultados relevantes.

Identificação	Título	Objetivos	Catalisador(es)	Caracterização do catalisador	Resultados relevantes
A7	<i>Composite of bentonite and cyclodextrin as an efficient catalyst for promoting chemical transformations in aqueous media</i>	Apresentou um catalisador versátil livre de metal, para realizar transformações químicas em meio aquoso sob irradiação ultrassônica.	Bent-Gu-CD, Nomenclatura dada ao catalisador obtido neste trabalho.	Difração de raios-X de pó (DRX). Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR). Análise Termogravimétrica (TGA). Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV). Espectroscopia por energia dispersiva (EDS). Técnicas de Brunauer-Emmett-Teller (BET).	<ul style="list-style-type: none"> O catalisador exibiu excelente atividade para promover inúmeras reações químicas, incluindo condensação de Knoevenagel, síntese de xantana e octahidroquinazolinonas em meio aquoso sob irradiação ultrassônica. O catalisador foi recuperado e reutilizado em várias execuções de reação.
A8	<i>Application of activated bentonite impregnated with PdO as green catalyst for acylation reaction of aromatic compounds</i>	Preparar materiais para utilizar como catalisadores em reações de acilação de Friedel-Crafts.	Catalisadores de bentonita natural (BN), bentonita ativada (BA) e bentonita impregnada com PdO (PdOAB, como catalisador heterogêneo.	Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) com raios-X dispersivos de energia (EDX). Técnicas de Brunauer-Emmett-Teller (BET). Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR). Difração de raios-X de pó (DRX). Análise Térmica Termogravimétrica-Diferencial (TG-DTA). Espectroscopia de Absorção Atômica (EAA).	<ul style="list-style-type: none"> Estes catalisadores (NB, AB e PdOAB) conseguiram catalisar a síntese de derivados de acetofenona via reação de acilação de Friedel-Crafts. Após a análise cinética dos catalisadores, o PdOAB mostrou-se mais eficiente em comparação com os outros catalisadores. O catalisador (PdOAB) não perdeu significativamente sua atividade catalítica após processos de quatro ciclos.

Quadro 2 - Caracterização dos estudos selecionados de acordo com título, objetivo(s), catalisador(es), caracterização do catalisador e resultados relevantes.

Identificação	Título	Objetivos	Catalisador(es)	Caracterização do catalisador	Resultados relevantes
A9	<i>Bentonite Catalyzed an Efficient and Green Synthesis of Arylidene Meldrum's Acid Derivatives in Aqueous Media</i>	Propor um protocolo simples, altamente eficiente e ecologicamente correto para a reação de condensação Knoevenagel de aldeídos aromáticos.	Foi utilizado ácido de Meldrum (2,2-dimetil-4,6-dioxo-1,3-dioxano) com bentonita como um catalisador mineral não tóxico disponível exposto para meios aquosos sob condições verdes.	Ressonância Magnética Nuclear (RMN). Cromatografia em Camada Fina (TLC) Empregando Sílica Gel. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR).	<ul style="list-style-type: none"> O catalisador mostrou-se eficiente ao sintetizar derivados do ácido arilideno Meldrum por uma reação direta entre aldeídos e ácido de Meldrum. O catalisador foi reutilizado e apresentou um rendimento de 88%, 84% e 74% na primeira, segunda e terceira corrida, respectivamente.
A10	<i>Heteropolyacid supported on the composite of bentonite and ionic liquid containing acidic polymer: A highly selective catalyst for glycerol acetalization to solketal</i>	Desenvolver um catalisador altamente seletivo que possa acetalizar seletivamente o glicerol em solketal.	Catalisador desenvolvido Bent-P-IL-HPW.	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR). Análise Termogravimétrica (TGA). Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) com raios-X dispersivos de energia (EDX). Difração de raios-X de pó (DRX). Detector de Ionização de Chama (FID).	<ul style="list-style-type: none"> Verificou-se que 10% em peso de catalisador com 20% em peso de ácido fosfotúngstico levou a 100% de conversão e 99% de rendimento para solketal sob condição livre de solvente a 55 °C. O catalisador pôde ser reciclado até quatro execuções de reação sem perda significativa de sua atividade.

Quadro 2 - Caracterização dos estudos selecionados de acordo com título, objetivo(s), catalisador(es), caracterização do catalisador e resultados relevantes.

Identificação	Título	Objetivos	Catalisador(es)	Caracterização do catalisador	Resultados relevantes
A11	<i>Selective catalytic transfer hydrogenation of polyunsaturated fatty acid methyl esters using Pd/organobentonite as catalyst under microwave heating</i>	Realizar a hidrogenação por transferência catalítica de ésteres metílicos de ácidos graxos poli-insaturados utilizando formato de amônio como doador de hidrogênio e Pd/organobentonita (Pd/OB) como catalisador sob o auxílio de micro-ondas.	Catalisador utilizado Pd/organobentonita (Pd/OB).	Não foi mostrado no trabalho.	<ul style="list-style-type: none"> • CRC₁₈₂ de FAMEs hidrogenados atingiu 72,05% no experimento do quinto ciclo, revelando que o catalisador de Pd/OB reteve a maior atividade catalítica após ser reciclado cinco vezes. • Em geral, a hidrogenação efetiva de FAMEs poli-insaturados pode ser alcançada sob a reação de CTH assistida por micro-ondas.
A12	<i>Bentonite catalyzed solvent-free synthesis of N-(2-oxoindolin-3-ylidene) benzohydrazide derivatives under microwave irradiation</i>	Descrever uma nova metodologia para a síntese de uma série de derivados N'-(2-oxoindolin-3-ilideno)benzohidrazida, utilizando argila bentonita como catalisador sob irradiação de micro-ondas.	Argila Bentonita.	Não foi mostrado no trabalho.	<ul style="list-style-type: none"> • O catalisador promoveu de modo efetivo as reações de condensação entre benzhidrazida e derivados de isatina sob irradiação de micro-ondas. • O protocolo proposto levou aos produtos desejados em tempos de reação relativamente curtos, além de eliminar o uso de solvente. • Foram obtidos rendimentos superiores a 80%, além disso, conforme os testes de reciclagem, o catalisador pôde ser utilizado por três ciclos sem perda significativa de rendimento.

Quadro 2 - Caracterização dos estudos selecionados de acordo com título, objetivo(s), catalisador(es), caracterização do catalisador e resultados relevantes.

Identificação	Título	Objetivos	Catalisador(es)	Caracterização do catalisador	Resultados relevantes
A13	<i>Naturally occurring bentonite clay: Structural augmentation, characterization and application as catalyst</i>	Utilizar a argila bentonita após a ativação ácida como catalisador para preparação de diéster usando ácido succínico e etanol.	Argila Bentonita.	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR). Técnicas de Brunauer-Emmett-Teller (BET). Difração de raios-X de pó (DRX). Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X (XRF). Análise Térmica Diferencial (ATD). Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	<ul style="list-style-type: none"> A conversão de ácido succínico foi de 62% com rendimento de 73% de diéster demonstrando alta atividade e seletividade.
A14	<i>Biodiesel production from waste cooking oil employing natural bentonite supported heterogeneous catalyst: Waste to biodiesel</i>	Descrever a viabilidade da utilização de argila bentonita como um suporte de baixo custo para o desenvolvimento de catalisadores heterogêneos	Argila Bentonita impregnado com persulfato de amônio.	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR). Análise Termogravimétrica (TGA). Técnicas de Brunauer-Emmett-Teller (BET). Difração de raios-X de pó (DRX). Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) com raios-X dispersivos de energia (EDX).	<ul style="list-style-type: none"> O catalisador mostrou boa atividade catalítica para conversão de matéria-prima de alto valor ácido em biodiesel, evitando a formação de sabão. Obteve-se um rendimento de 93% de biodiesel. O catalisador projetado mostrou atividade catalítica por até oito execuções consecutivas, demonstrando boa capacidade de reutilização.

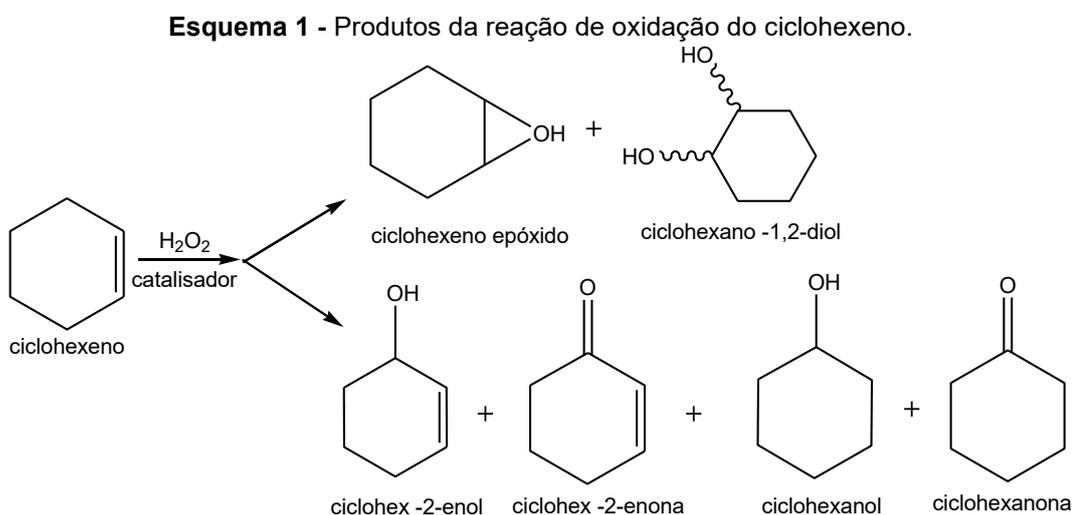
Fonte: próprio autor (2023)

5.3 Uso de argila bentonita como catalisadores em reações orgânicas

Em seu trabalho, Boudjema *et al.* (2017) [31] propuseram em seus estudos a oxidação do ciclohexeno utilizando peróxido de hidrogênio catalisado por argilas bentoníticas modificadas por vanádio. Os catalisadores modificados têm se apresentado eficientes e bem-sucedidos em reações de oxidação.

Desse modo, o catalisador consiste em polifosfomolibdato substituído por vanádio com estrutura Keggin $H_4[PVMo_{11}O_{40}] \cdot 13H_2O$ (PVMo) suportado em bentonita ativada por ácido clorídrico. Assim, uma série de catalisadores foi preparada via impregnação modificada. Neste método empregou-se ultrassom como meio de dispersão homogeneização, seguida de liofilização. A oxidação de ciclohexeno, usando peróxido de hidrogênio como oxidante, foi selecionada para avaliar seu desempenho catalítico.

De modo geral, a reação de oxidação do ciclohexeno leva à formação do óxido de ciclohexeno (epóxido), dióis de ciclohexano (diol), além de ciclohexenol (enol), ciclohexenona (enona), ciclohexanol (ol) e ciclohexanona (ona), conforme o Esquema 1.



Fonte: Adaptado de Boudjema *et al.* (2017) [31].

A oxidação do ciclohexeno com H_2O_2 30% foi escolhida como uma reação modelo para comparar os comportamentos de diferentes catalisadores. Dessa maneira, quatro catalisadores (PVMo/Hmont) foram sintetizados consoante a porcentagem em fase ativa, para observar suas atividades, cujos resultados foram obtidos e dispostos na Tabela 3.

Tabela 3 - Atividade dos catalisadores com determinado teor de PVMo/Hmont para a oxidação do ciclohexeno.

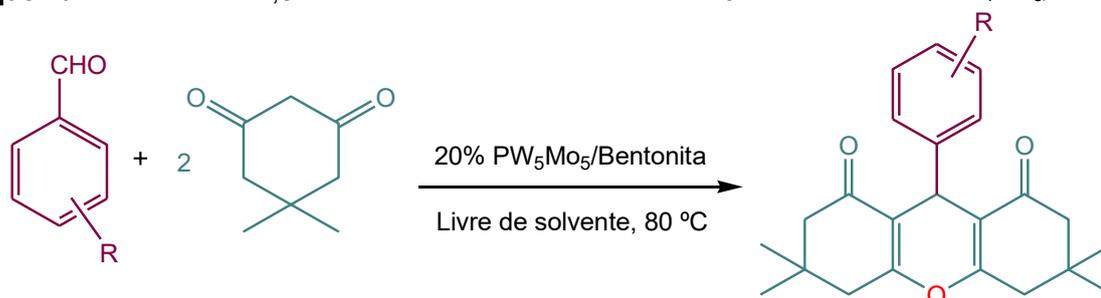
PVMo/Hmont	Conversão	Seletividade					C ₆ -anona
		epóxido	C ₆ -diol	C ₆ -ol	C ₆ -enol	C ₆ -enona	
10%	77,4%	94,3%	-	1,9%		3,8%	-
20%	84,2%	82,8%	-	3,1%		-	14,1%
30%	98,8%	64,8%	-	-		32,8%	3,4%
40%	97,9%	88,6%	-	2,5%	2,5%	6,4%	-

Fonte: Adaptado de Boudjema *et al.* (2017) [31].

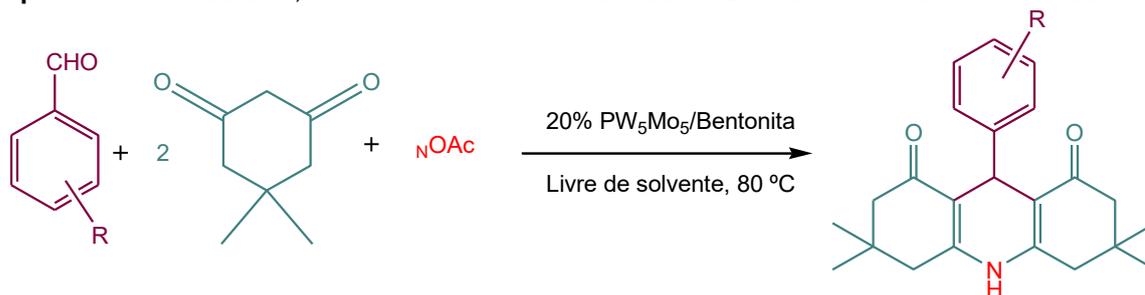
Conforme os resultados da Tabela 3 a reação mostrou-se seletiva ao óxido de ciclohexeno (epóxido), de modo que a conversão é aumentada conforme o aumento da fase ativa. Portanto, os catalisadores preparados mostraram uma boa atividade na epoxidação do ciclohexeno, assim como uma conversão de 98% de ciclohexeno e uma seletividade de 89% de epóxido de ciclohexeno.

Aher *et al.* (2021) [32] trabalharam com o ácido tungstofosfórico substituído com molibdo à base de Keggin, H₃[PW₇Mo₅O₄₀].12H₂O, que foi sintetizado e incorporado em uma argila bentonita usando um método de impregnação por umidade. Conforme os autores, a eficácia do catalisador foi explorada para a preparação de 1,8-dioxo-octa-hidroanteno e derivados de 1,8-dioxo-decahidroacridina (Esquemas 2 e 3, respectivamente) em excelentes rendimentos e com um tempo de reação curto, Tabela 4.

Esquema 2 - Síntese de 1,8-dioxo-octa-hidroantenos usando 20% de catalisador PW₇Mo₅/bentonita.



Fonte: Adaptado de Aher *et al.* (2021) [32].

Esquema 3 - Síntese de 1,8-dioxo-decahidroacridinas usando 20% de catalisador PW₇Mo₅/bentonita.

Fonte: Adaptado de Aher *et al.* (2021) [32].

Tabela 4 - Efeito do carregamento de PW₇Mo₅ no suporte de bentonita para o modelo de reação.

Entrada	Catalisador	Tempo (min)	Rendimento (%)
1	Bentonita pura	85	65
2	H ₃ [PW ₇ Mo ₅ O ₄₀].12H ₂ O	45	70
3	10% PW ₇ Mo ₅ /bentonita	35	70
4	15% PW ₇ Mo ₅ /bentonita	15	85
5	20% PW ₇ Mo ₅ /bentonita	5	92
6	25% PW ₇ Mo ₅ /bentonita	5	92

Fonte: Adaptado de Aher *et al.* (2021) [32].

Conforme é possível observar na Tabela 4 ao utilizar o catalisador PW₇Mo₅/bentonita a 20% tanto o rendimento do produto da reação, quanto tempo de reação melhorou com o aumento da concentração do catalisador, portanto, considerou-se o mais ativo, estável e reutilizável, além de ter grande potencial de aplicação como catalisadores rentáveis para estimular reações orgânicas catalisadas por ácido.

Em seu estudo, Zhu *et al.* (2021) [33] propuseram melhorar a capacidade oxidativa e estabilidade do biodiesel por hidrogenação parcial usando catalisador de níquel à base de bentonita, pois a baixa estabilidade oxidativa do biodiesel de primeira geração é um dos desafios mais importantes a serem superados no biodiesel.

O catalisador de níquel à base de bentonita usado para hidrogenação parcial do biodiesel de óleo de pinhão-mansão foi preparado por uma impregnação assistida por amônia. Portanto, em seu trabalho foi notado um aumento na estabilidade oxidativa do biodiesel do óleo de pinhão-mansão. Além disso, o estudo de reutilização do catalisador mostrou que ele pode ser recuperado e reutilizado por cinco ciclos consecutivos sem perda significativa em sua atividade catalítica.

Gandhi *et al.* (2022) [34] trabalharam com a argila bentonita, contudo, foi necessário realizar o tratamento da argila com ácido sulfúrico, seguido de calcinação para melhorar suas propriedades estruturais (área superficial e volume de poros).

Após o tratamento ácido, a bentonita foi aplicada como catalisador para produzir diéster pela reação de esterificação do ácido succínico com etanol. O tratamento ácido, conhecido também por ativação ácida, teve a finalidade de aumentar as propriedades catalíticas da bentonita.

A esterificação do ácido succínico resulta na formação de ésteres, comumente utilizados como intermediários para a produção de plastificantes, remédios e uma série de produtos químicos finos [35].

Os pesquisadores concluíram que ao utilizar a bentonita tratada com o ácido sulfúrico para a reação de esterificação obteve-se uma alta conversão de 62% do ácido succínico, com rendimento de 73% de succinato de dietila demonstrando alta atividade e seletividade. Este resultado demonstrou que o tratamento por meio do ácido é uma forma econômica e eficaz de preparar argila bentonita.

Já Naeem *et al.* (2022) [36] desenvolveram um catalisador heterogêneo à base de bentonita em meio aquoso através do método de impregnação com persulfato de amônio, para obter sítios ácidos ativos (íons sulfato) na superfície do catalisador projetado e posteriormente utilizar em reação de esterificação e transesterificação de modo simultâneo.

Em seus estudos, observaram que com a presença do catalisador houve uma excelente atividade para conversão de óleo de cozinha residual, com rendimento de 93% de biodiesel em 3,5 horas de reação a 75 °C. Além disso, o catalisador ácido projetado mostrou excelente atividade catalítica por até oito execuções consecutivas, demonstrando boa capacidade de reutilização.

Aylak *et al.* (2019) [37] estudaram a síntese do 5-hidroximetilfurfural (HMF) utilizando como catalisadores o Cr-montmorilonita e Cr-bentonita. Neste estudo a conversão de glicose em HMF ocorre de forma lenta em comparação a de frutose. Pelo fato de a glicose ser mais abundante e barata em comparação a frutose, muitos estudos relacionados à desidratação da glicose foram realizados usando vários sistemas de catalisador [38,39].

De acordo com Tong *et al.* (2010) [40] a conversão de glicose em HMF pode ser alcançada pela isomerização da glicose em frutose seguida por desidratação de frutose em HMF. Em seu estudo a glicose foi convertida em HMF usando montmorilonita e bentonita.

Nas Tabelas seguintes estão descritos os pontos relevantes acerca dos catalisadores utilizados. Na Tabela 5, segue os valores do rendimento de HMF em

diferentes temperaturas para o Cr-montmorilonita, já na Tabela 6 estão listados os rendimentos de HMF usando Cr-bentonita.

Tabela 5 - Rendimento de HMF em diferentes temperaturas usando Cr-montmorilonita.

Tempo (min)	HMF (%)		
	120 °C	130 °C	140 °C
10	30,1	27,7	42,2
20	36,4	33,4	45,0
40	38,7	39,1	43,5

Fonte: Adaptado de Aylak *et al.* (2019) [37].

O efeito do cromo trocado-montmorilonita e bentonita na conversão de glicose em HMF foram investigados em diferentes condições de reação. O maior rendimento de HMF (45%) usando Cr-montmorilonita em líquido iônico cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio foi obtido a 140 °C para 20 minutos de reação.

Tabela 6 - Rendimento de HMF em diferentes temperaturas usando Cr-bentonita.

Tempo (min)	HMF (%)			
	120 °C	130 °C	140 °C	150 °C
5	27,7	41,3	51,5	56,8
10	43,4	41,6	59,5	62,6
20	48,7	46,5	59,6	57,7
40	56,0	49,8	56,2	46,7

Fonte: Adaptado de Aylak *et al.* (2019) [37].

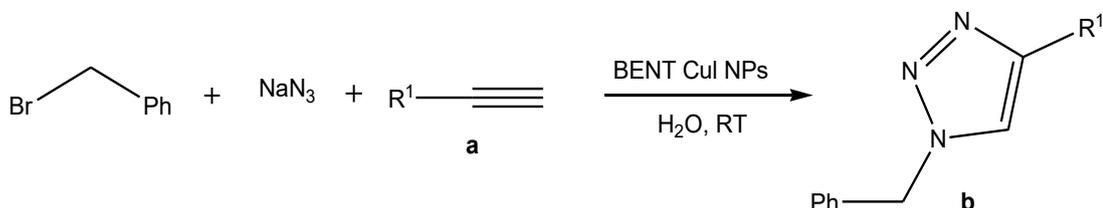
Usando o Cr-bentonita em líquido iônico cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio, o maior rendimento de HMF (62,6%) foi alcançado de forma eficiente a 150 °C por 10 minutos de reação.

No mesmo ano, Chavan *et al.* (2019) [41] apresentaram uma reação em meio aquoso, no qual foi projetado um novo catalisador heterogêneo para explorá-lo na síntese de 1,2,3-triazóis usando haletos orgânicos, epóxidos, assim como ácidos arilborônicos como precursores de azidas. No trabalho foi utilizado nanopartículas de Cul suportadas por argila de bentonita (BENT-Cul NPs) como um novo catalisador heterogêneo em síntese orientada de 1, 2, 3-triazóis empregando três diferentes rotas.

O catalisador foi desenvolvido conforme relatado por Chavan *et al.* (2019) [41], após a preparação do catalisador seu potencial catalítico foi investigado na

síntese de 1,2,3 – triazóis, inicialmente usando brometo de benzila como o precursor da azida (Esquema 4).

Esquema 4 - Síntese de 1,2,3-triazol usando brometo de benzila como precursor.



Fonte: Adaptado de Chavan *et al.* (2019) [41].

Em uma reação modelo (Esquema 4) pôde observar que (Tabela 7, entrada 1) sem a presença do catalisador não houve apreciável progresso na reação mesmo após doze horas de reação.

Tabela 7 - Otimização das condições de reação para a síntese de 1,2,3–triazol (**b**) usando BENT-CuI NPs como catalisador.

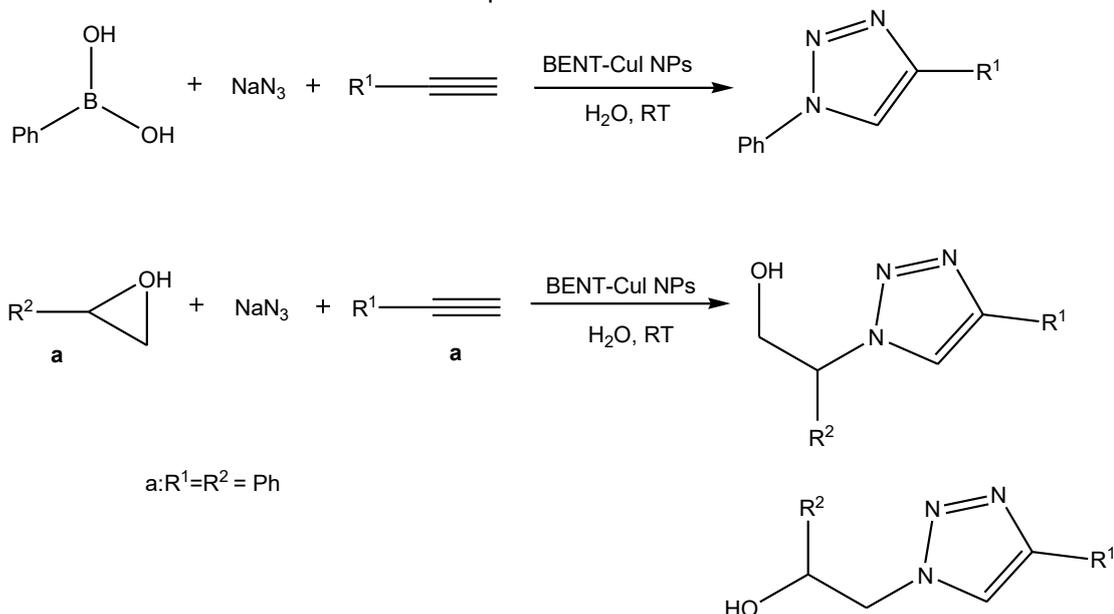
Nº	Solvente	Catalisador (mg)	Tempo(h)	Rendimento (%)
1	Etanol	-	12	-
2	Etanol	100	6	72
3	Acetonitrila	100	5	81
4	Tetrahidrofurano	100	6	30
5	Dimetilformamida	100	6	45
6	Diclorometano	100	5	65
7	Etanol: Água (1:1)	100	6	79
8	Água	100	2	93
9	Água	200	2	94
10	Água	50	2	75

Fonte: Adaptado de Chavan *et al.* (2019) [41].

Continuando seus estudos com a reação modelo, agora, utilizando o catalisador, observou-se que houve sucesso na síntese de (**b**), porém o rendimento do produto desejado foi considerado baixo (72%). Contudo, os autores utilizaram diferentes tipos de solventes na reação modelo, de modo que o melhor rendimento do produto desejado (**b**) foi percebido com a escolha da água como o meio reacional (entrada 8, Tabela 7).

No Esquema seguinte são apresentadas as rotas relatadas para síntese em estudo.

Esquema 5 - Síntese de 1,2,3-triazóis usando ácido arilborônico, bem como epóxido como precursores.

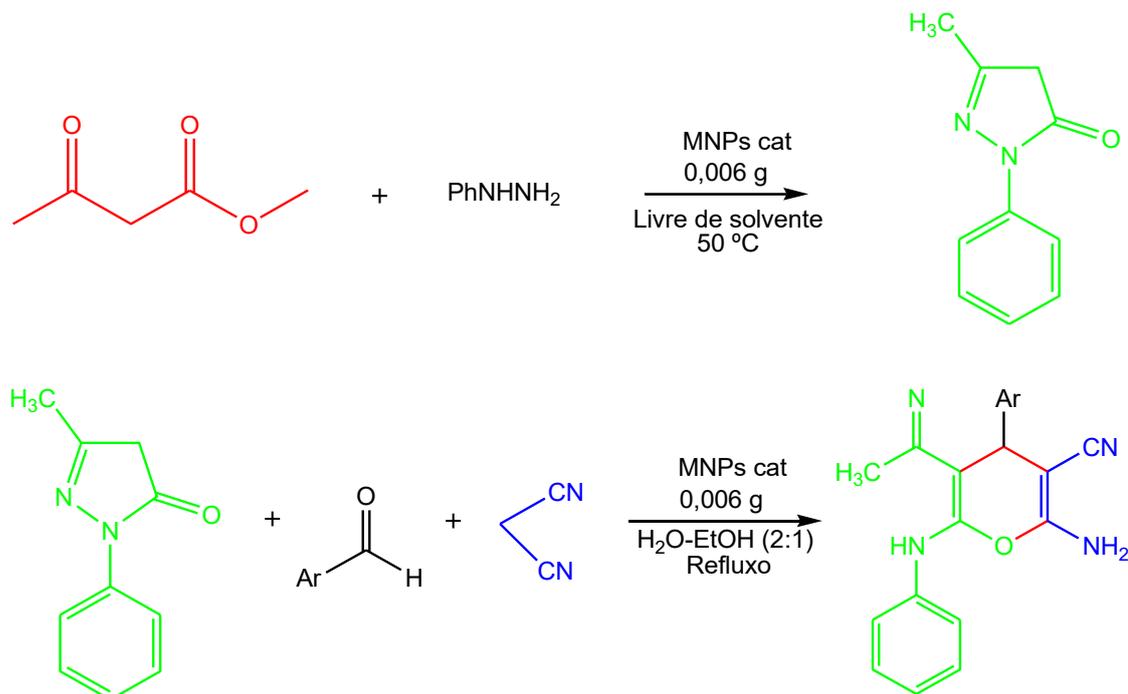


Fonte: Adaptado de Chavan *et al.* (2019) [41].

Conforme os autores, o catalisador heterogêneo utilizado nas reações foi relevante tanto do ponto de vista econômico como ambiental. Visando a possibilidade de reaproveitamento do catalisador, nesta reação ele foi recuperado e reutilizado por cinco ciclos consecutivos sem qualquer alteração apreciável no rendimento do produto desejado.

Continuando com a pesquisa bibliográfica, Eftekhari far e Nasr-Esfahani (2019) [42] relataram em seu trabalho a síntese de Fe₃O₄@SiO₂@CPTMO@DEA-SO₃H nanopartículas suportadas na nanoargila de bentonita como catalisador magnético para a síntese de 1,4-dihidropirano[2,3-c]pirazóis, a reação ocorreu conforme representado no Esquema 6.

Esquema 6 - Síntese de di-hidropirano[2,3c]pirazóis usando NB-Fe₃O₄@SiO₂@CPTMO@DEA-SO₃H.



Fonte: Adaptado de Eftekhari Far e Nasr-Esfahani (2019) [42].

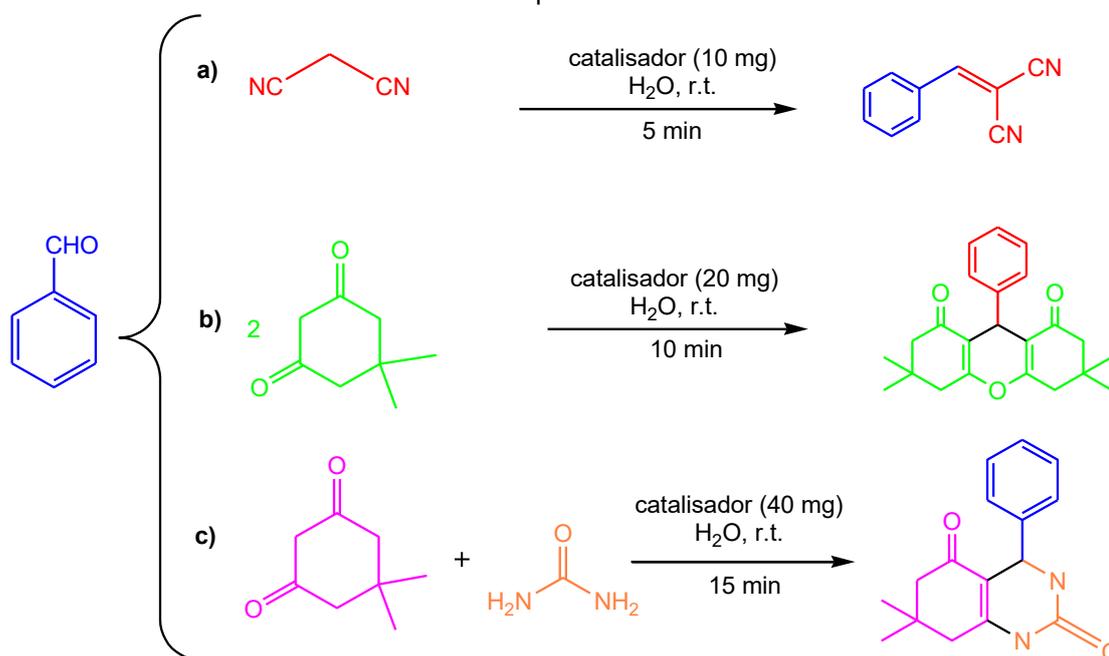
O nanocatalisador NB-Fe₃O₄@SiO₂@CPTMO@DEA-SO₃H foi desenvolvido de acordo com Eftekhari far e Nasr-Esfahani (2019) [42]. As reações foram otimizadas e realizadas diversas vezes modificando, apenas, a quantidade de solvente de modo que foi obtido um ótimo rendimento de 93% em um tempo de 40 minutos de reação sob condições de refluxo.

Já Koohestani *et al.* (2021) [43] desenvolveram um catalisador (Bent-Gu-CD) livre de metal que pode promover diversas reações químicas como condensação de Knoevenagel, síntese de xantana e octahidroquinazolinonas em meio aquoso sob irradiação ultrassônica.

Desse modo, a bentonita foi funcionalizada com cloro e, em seguida, reagida com isatina e guanidina, sucessivamente, para fornecer a bentonita funcionalizada com amino, em seguida foi reagida com a ciclodextrina tosilada.

Assim, um modelo de condensação Knoevenagel foi realizado pela primeira vez através da reação de benzaldeído e malononitrila na presença de Bent-Gu-CD em meio aquoso, esquema 7.

Esquema 7 - Reação modelo de (a) condensação de Knoevenagel, (b) síntese de xantana e (c) octahidroquinazolinonas.



Fonte: Adaptado de Koohestani *et al.* (2021) [43].

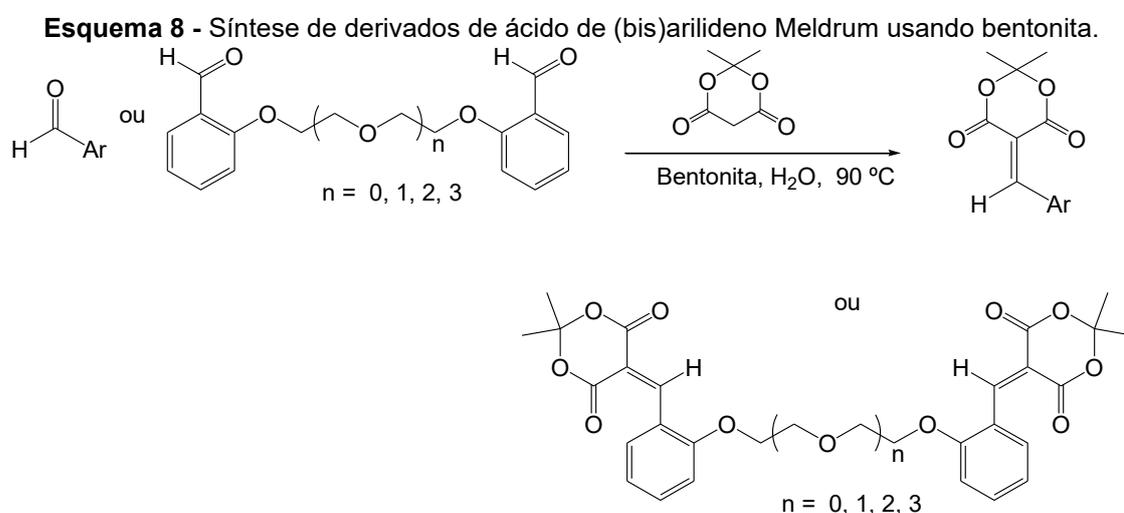
Para examinar esta postulação, um modelo de condensação de Knoevenagel foi primeiro realizado através da reação de benzaldeído e malononitrila na presença de uma quantidade (10 mg) de Bent-Gu-CD em água. Além disso, para acelerar a reação e fornecer procedimento ambientalmente favorável, a reação foi realizada sob irradiação ultrassônica. Felizmente, descobriu-se que sob o catalisador Bent-Gu-CD, a reação ocorreu rapidamente e resultou em 100% de conversão e rendimento após 5 min.

Incentivado pela alta atividade do catalisador a síntese de xantana, foi examinada via reação assistida por ultrassom de benzaldeído, dimedona e dosagem catalítica de Bent-Gu-CD (20 mg) em meio aquoso à temperatura ambiente. Curiosamente, foi demonstrado que 100% de conversão e rendimento foram alcançados após 10 min.

Para estabelecer ainda mais a diversidade do catalisador, a síntese assistida por ultrassom de octahidroquinazolinonas em meio aquoso foi avaliada. Os resultados mostraram que usando 40 mg de Bent-Gu-CD, a reação modelo, reação de benzaldeído, dimedona e uréia, forneceu 100% de conversão e rendimento após 15 min.

Observou-se, portanto, que o catalisador exibiu excelente atividade nas reações promovidas, condensação de Knoevenagel, síntese de xantana e octahidroquinazolinonas.

No mesmo ano, Yahyazadehfar *et al.* (2021) [44] também propuseram um catalisador simples e eficiente para a reação de condensação de Knoevenagel de aldeídos aromáticos usando ácido de Meldrum (2,2-dimetil-4,6-dioxo-1,3-dioxano) com bentonita como um catalisador mineral não tóxico disponível para meios aquosos sob condições verdes (Esquema 8).



Fonte: Adaptado de Yahyazadehfar *et al.* (2021) [44].

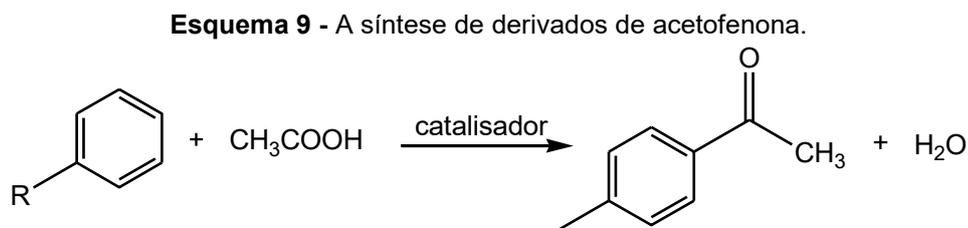
Neste trabalho foi proposto um protocolo simples, altamente eficiente e ecologicamente correto para a reação de condensação de aldeídos aromáticos de Knoevenagel utilizando ácido de Meldrum (2,2-dimetil-4,6-dioxo-1,3-dioxano) com bentonita como catalisador mineral não tóxico em condições verdes.

Os resultados mostraram que quando a reação ocorreu em meio aquoso sob uma temperatura de $90\text{ }^\circ\text{C}$ na presença do catalisador (bentonita 30%) houve um rendimento de 92% entre 20-25 minutos de reação. Posteriormente, foi observado que as reações tiveram progressão lenta em baixas temperaturas e, conseqüentemente, baixos rendimentos. Além disso, foi relatado que o uso de uma quantidade limitada de catalisadores pode resultar em baixos rendimentos, enquanto quantidades maiores de catalisadores não afetam substancialmente os tempos de reação e os rendimentos.

Em se tratando, ainda, de catalisadores, no mesmo ano Kurniawan *et al.* (2021) [45] propuseram uma reação de acilação de Friedel-Crafts usando a bentonita ativada impregnada com PdO (PdOAB) como o catalisador heterogêneo.

Foram elaborados três tipos de materiais, ou seja, bentonita natural (NB), bentonita ativada (AB) e bentonita impregnada com PdO (PdOAB). O catalisador PdOAB foi preparado mediante uma reação de duas etapas, isto é, uma ativação ácida de bentonita natural e impregnação de nitrato de paládio(II) sob condições alcalinas.

Os catalisadores (NB, AB e PdOAB) conseguiram catalisar a síntese de derivados de acetofenona (Esquema 9) por meio da reação de acilação de Friedel-Crafts.



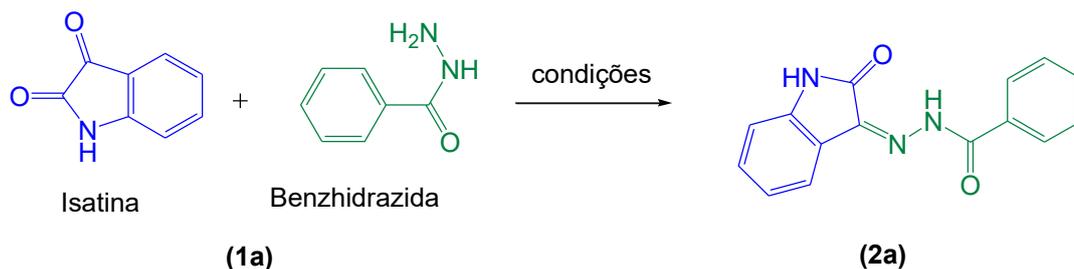
Fonte: Adaptado de Kurniawan *et al.* (2021) [45].

A análise cinética realizada com os catalisadores mostrou que o PdOAB foi mais eficiente em comparação com os demais, e, ainda, em relação a sua atividade catalítica, não foi observada perda significativa no processo após quatro ciclos.

Silva *et al.* (2022) [46] estudaram a reação de condensação da benzohidrazida catalisadas por bentonita livre de solvente, visando à obtenção de novos derivados N'-(2-oxoindolin-3-ilideno)benzohidrazida com interesse farmacológico.

A reação entre isatina e benzohidrazida (**1a**) (Esquema 10) como materiais de partida para obter o derivado **2a** foi usada como sistema modelo para avaliar a influência de parâmetros experimentais, como catalisador, solvente, temperatura e fonte de calor.

Esquema 10 - Otimização das condições de reação para obtenção do composto **(2a)** a partir de isatina e benzhidrazida.



Fonte: Adaptado de Silva *et al.* (2022) [46].

De acordo com Silva *et al.* (2022), o resultado mais expressivo obtido com a síntese do esquema 10 ocorreu ao utilizar a bentonita como catalisador na ausência de solvente (metanol) sob irradiação de micro-ondas com a temperatura de 80 °C e tempo de reação de 15 minutos. Nessas condições obteve-se um produto com 92% de rendimento. A partir desses dados foi definido o protocolo e selecionado como condição ideal para sintetizar os compostos de interesse.

Em seguida, foi realizado o estudo para conhecer a proporção adequada do catalisador para a reação a 80 °C. Os autores chegaram à conclusão de que 40 mg de bentonita seria a quantidade ideal, dado que obtiveram um rendimento de 92% com essa massa do catalisador. Este protocolo ainda foi estendido para outros derivados estudados no trabalho, como a obtenção de bases de Schiff.

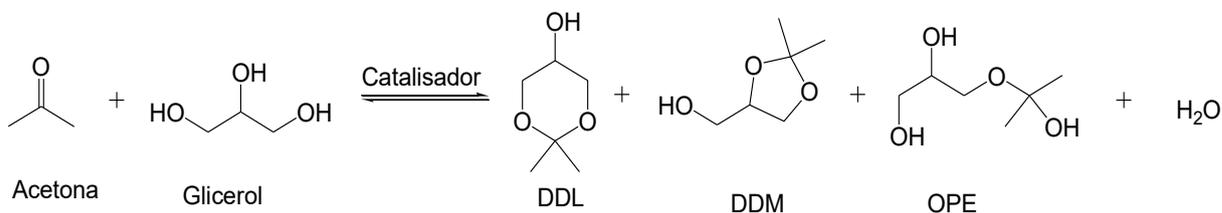
De modo geral, a bentonita promoveu, efetivamente, as reações de condensação entre benzhidrazida e derivados de isatina sob irradiação de micro-ondas. Além de levar aos produtos desejados em tempos de reação relativamente curtos, o protocolo proposto pelos autores elimina o uso de solvente, minimizando a geração de resíduos e o uso de metanol no processo, agregando um caráter verde à síntese. Com o protocolo proposto foram obtidos rendimentos superiores a 80%. Os testes de reciclagem demonstraram a possibilidade de reaproveitamento do catalisador por três ciclos, sem perda significativa de rendimento.

Sadjadi *et al.* (2022) [47] propuseram em seus estudos desenvolver um catalisador, Bent-P-IL-HPW, seletivo para conversão de glicerol em solketal, visto que se trata de um subproduto do biodiesel para aditivos de combustível.

Entre várias conversões catalíticas de glicerol, a acetalização tem sido considerada uma reação promissora. Ela é conduzida em temperatura relativamente alta e tempo de reação longo (3-6 h) para fornecer três produtos potenciais, um produto linear, 3-(2-oxidanilpropan-2-iloxi)propano-1,2-diol (OPE) e dois produtos

cíclicos diferentes, 2,2-dimetil-1,3-dioxolano-4-metanol (solketal, DDM) e 2,2-dimetil-1,3-dioxano-5-ol (DDL), conforme representado no Esquema 11 [48-50].

Esquema 11 - Os produtos plausíveis da acetalização do glicerol.



Fonte: Adaptado de Sadjadi *et al.* (2022) [47].

A diversidade dos produtos da reação não só pode diminuir o rendimento do produto desejado, como tornar a separação dele mais difícil. Considerando esses fatores e a importância industrial do DDM, foi desenvolvido um catalisador heterogêneo à base de argila que pudesse fornecer seletivamente DDM sob condições de reação relativamente suaves.

Conseqüentemente, ao analisar o desempenho do catalisador usado para acetalização de glicerol, verificou que o catalisador usado pôde promover a reação na presença de 10% em peso de catalisador com carga de HPW de 20% em peso em condições livres de solvente a 55 °C fornecendo um rendimento de 99% de DDM.

Lu *et al.* (2022) [51] propuseram em seu trabalho a hidrogenação por transferência catalítica (HTC) de ésteres metílicos de ácidos graxos poli-insaturados (FAMEs), utilizando formato de amônio como doador de hidrogênio e Pd/organo Bentonita (Pd/OB) como catalisador.

Os efeitos das condições de reação do HTC, incluindo a quantidade de formiato de amônio, a quantidade de solvente, a dosagem de catalisador, temperatura de reação, tempo de reação e taxa de agitação, no processo de hidrogenação foram estudados sistematicamente, além dos efeitos do aquecimento por micro-ondas e do aquecimento convencional na reação.

Os autores conseguiram com seus estudos a hidrogenação do linoleato de metila (C18:2) em oleato de metila (C18:1) com alta taxa de conversão C18:2 (CR_{C182}) de 78,56% e alto rendimento de C18:1 de 72,22% e alta seletividade para cis-C18:1 de 70,29%. Em comparação com o aquecimento convencional, o aquecimento por micro-ondas usado no HTC pode aumentar o CR_{C182} de 60,27%

para 78,56% e reduzir o tempo de hidrogenação. Portanto, em geral, a hidrogenação efetiva de FAMES poli-insaturados pode ser alcançada sob a reação de CTH assistida por micro-ondas.

Quanto à reciclabilidade, para o CR_{C182} de FAMES hidrogenados atingiu 72,05% no experimento do quinto ciclo, revelando que o catalisador de Pd/OB reteve a maior atividade catalítica após ser reciclado por cinco vezes. Logo, o catalisador (Pd/OB) utilizado no HTC assistido por micro-ondas dos FAMES apresentou boa reciclabilidade.

Através da pesquisa bibliográfica, observou-se que a argila bentonita passa geralmente por tratamento ácido antes de ser empregada como catalisadores. Nesse sentido, ela é submetida a um ácido sob agitação constante com tempo de reação e temperatura controlados, esse tratamento possui a finalidade de remover as impurezas minerais e os cátions intermediários são substituídos por íons de hidrogênio, nesse processo pode ser empregado ácido clorídrico, sulfúrico, nítrico e fosfórico.

Observou-se que os catalisadores empregados nas reações químicas estudadas levaram a formação do produto, de modo eficiente, com um tempo de reação relativamente curto. Além disso, diversos autores estudaram a reciclabilidade dos catalisadores visando à possibilidade de reutilização em novas reações químicas.

6 CONCLUSÃO

A partir desta pesquisa bibliográfica, pode-se observar que a bentonita é uma argila abundante na natureza que possui propriedades interessantes já supracitadas na pesquisa. De modo geral, os sistemas sintéticos que utilizam catalisadores ecologicamente corretos e solventes menos tóxicos são de grande interesse para os pesquisadores. Portanto, o levantamento da produção científica na base de dados “*Scifinder*” evidencia o potencial da argila bentonita para serem aplicadas como catalisadores em reações orgânicas.

Por conseguinte, no período de 2017 a 2022 observaram-se diversas reações em que foram empregados catalisadores à base de argila, essas reações ocorreram meio aquoso, com ótimas condições de temperatura, tempo de reação relativamente curto e com excelentes rendimentos. Acerca desse pressuposto, podem-se citar os trabalhos de Koohestani *et al.* (2021) [43] e Silva *et al.* (2022) [46].

Assim, do ponto de vista sustentável, inúmeros catalisadores foram submetidos a testes de reciclagem, os quais mostraram que eles podem ser reutilizados em novas reações químicas por vários ciclos consecutivos. Nesse ínterim, destacam-se os trabalhos de Chavan *et al.* (2019) [41] e Koohestani *et al.* (2021) [43] em que se reutilizou o catalisador por até cinco ciclos consecutivos sem perda significativa de sua atividade.

Destarte, é indubitável considerar que a empregabilidade das argilas em reações orgânicas apresenta potencial de crescimento como catalisadores heterogêneos. Nesse viés, é válido destacar a relevância do ponto de vista da Química Verde, pois os catalisadores à base de argila são ambientalmente amigáveis, recicláveis e econômicos, e apresentam-se como possíveis substitutos de catalisadores convencionais indesejáveis ao meio ambiente.

REFERÊNCIAS

- [1] NAGENDRAPPA, G.; CHOWREDDY, R. R. Organic Reactions Using Clay and Clay-Supported Catalysts: A Survey of Recent Literature. **Catalysis Surveys from Asia**, v. 25, n. 3, p. 231–278, 29 abr. 2021.
- [2] FERREIRA, L. E. M. L.; RIBEIRO, R. S. A.; MADRIAGA, V. G. C.; VASCONCELOS, S. C.; SHIMABUKURO, E. T. T.; ROSSA, V.; VIEIRA, S. S.; PASSOS, B. F.; LIMA, T. M. Uma Breve Revisão Sobre a Catálise por Átomos Isolados: Conceitos e Aplicações. **Química Nova**, 2021
- [3] MENEGATTI, R. Green Chemistry – Aspects for the Knoevenagel Reaction. In: **Green Chemistry – Environmentally Benign Approaches**, M. Kidwai, N. K. Mishra (eds.). InTech, 2012. Disponível em: <<http://www.intechopen.com/books/green-chemistry-environmentallybenign-approaches/green-chemistry-aspects-for-knoevenagel-reaction>>. Acesso: 6 jan. 2023.
- [4] ABBASI, M.; HARIFI-MOOD, A. R.; NOSOOD, Y. L. Reaction kinetics investigation of Malononitrile with substituted benzaldehydes in aqueous solutions of ethaline as deep eutectic solvent. **International Journal of Chemical Kinetics**, v. 52, n. 8, p. 513-519, 20 abr. 2020.
- [5] HIERRO, I.; PÉREZ, Y.; FAJARDO, M. Supported choline hydroxide (ionic liquid) on mesoporous silica as heterogeneous catalyst for Knoevenagel condensation reactions. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 263, p. 173-180, jun. 2018.
- [6] ABRANTES, P. G. **Quitosana-EDTA como catalisador heterogeneizado Bifuncional para a reação de condensação de Knoevenagel**. 122 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Centro de Ciências Exatas e da Natureza - Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa - Paraíba, 2021.
- [7] GOMES, C. F. Argilas: O que são e para que servem. **Fundação Galouste Gulbenkian**, Lisboa, Portugal, p. 457, 1988.
- [8] PERGHER, S. B. C.; DETONI, C.; MIGNONI, M. L. **Materiais Laminares Pilarizados: Preparação, Caracterização, Propriedades e Aplicação**. Edifapes. p.11-30. 2005.
- [9] MCCABE, R. W.; ADAMS, J. M. Clay Minerals as Catalysts. **Developments in Clay Science**, p. 491-538, 2013.
- [10] WILLIAMS, L. B.; HAYDEL, S. E. Evaluation of the medicinal use of clay minerals as antibacterial agents. **International Geology Review**, v. 52, n. 7-8, p. 745–770, 24 mar. 2010.
- [11] BERGAYA, F.; THENG, B. K. G.; LAGALY, G. **Handbook of Clay Science**. Elsevier Science. p. 1-1224. 2006.
- [12] FERREIRA, H. C.; SILVA, A. R. V. Argilas bentoníticas: conceitos, estruturas, propriedades, usos industriais, reservas, produção e produtores/fornecedores nacionais e internacionais. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, Campina Grande, v. 32, p. 26-35, 22 ago. 2008.
- [13] RAMALHO, W. J. C. R., SOUZA, M. F.; FERREIRA, H. S. Argila bentonita: uma breve revisão das propriedades e aplicações. **Research, Society and Development**, v. 12, n. 2, p. e7912239917, 21 jan. 2023.
- [14] ANM. (2018). Agência Nacional de Mineração - Bentonita. 1, 3–5. Disponível em: <https://www.gov.br/anm/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/serie-estatisticas-eeconomia-mineral/sumario-mineral/pasta-sumario-brasileiro-mineral-2018/bentonita_sm_2018>. Acesso: 8 mar. 2023.
- [15] FERNANDES, E. F. S.; AGUIAR, E. S.; LIMA, E. K. A.; ALVES, K. E. S.; FARIAS, J. R. S.; ALMEIDA, Y. B. A.; ALVES, M. E. R.; SILVA, H. J. B.; BRAGA, A. N. S. Argila bentonita: uma breve

revisão das propriedades e aplicações. **Research, Society and Development**, v. 12, n. 2, p. e7912239917, 21 jan. 2023.

[16] ZATTA, L.; NEPEL, A.; BARISON, A.; WYPYCH, F. Montmorillonita modificada como catalisador heterogêneo em reações de esterificação (m)etílica de ácido láurico. **Química Nova**, v.35, n.9, p.1711–1718, 2012.

[17] MORONTA, A. Catalytic and adsorption properties of modified clay surfaces. *Interface Sci. Technol*, **Clay Surfaces**, v.1, p.321-344, 2004.

[18] ÖNAL M, SARIKAYA, Y. Preparation and characterization of acid-activated bentonite powders. **Powder Technology**. v.172, p.14–18, 2007.

[19] CAGLAR, B.; AFSIN, B.; TABAK A.; EREN, E. Characterization of the cation-exchanged bentonites by XRPD, ATR, DTA/TG analyses and BET measurement. **Chemical Engineering Journal**, v.149, n. 1-3, p.242–248, 2009.

[20] RODRIGUES, M.G.F.; PEREIRA, K.R.O.; DIAZ, F.R.V. Preparation and characterization of chemically activated clays for use in catalysis. **Ceramica**, v. 52, n. 324, p. 260-263, 2006.

[21] IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "**Gold Book**"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). Online version (2019-) created by S. J. Chalk.

[22] SHRIVER, D. F.; ATKINS, PETER W. **Química Inorgânica**. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2008.

[23] HAGEN, J. **Industrial Catalysis A Practical Approach**, 2. ed. Germany: Wiley - Vch, 2006.

[24] ROTHENBERG, G. **Catalysis: Concepts and Green Applications**, Weinheim: Wiley-Vch Verlag GmbH & Co. Kga, 2008.

[25] ROSS, J. R. H. Heterogeneous Catalysis – Chemistry in Two Dimensions. **Heterogeneous Catalysis**, p. 1-15, 2012.

[26] FRIEND, C. M.; XU, B. Heterogeneous Catalysis: a central science for a sustainable future. **Accounts of Chemical Research**, v. 50, n. 3, p. 517-521, 21 mar. 2017.

[27] GATES, B. C. Concluding remarks: progress toward the design of solid catalysts. **Faraday Discussions**, v. 188, p. 591–602, 2016.

[28] LANZAFAME, P.; PERATHONER, S.; CENTI, G.; GROSS, S.; HENSEN, E. J. M. Grand challenges for catalysis in the Science and Technology Roadmap on Catalysis for Europe: moving ahead for a sustainable future. **Catalysis Science & Technology**, v. 7, n. 22, p. 5182-5194, 2017.

[29] MURRAY, H. H. Applied clay mineralogy today and tomorrow. **Clay Minerals**, v. 34, n. 1, p. 39-49, mar. 1999.

[30] GIL, A. C. **Como elaborar projetos de pesquisa**, 5º edição, São Paulo: Atlas, 2010.

[31] BOUDJEMA, S.; RABAH, H.; CHOUKCHOU-BRAHAM, A. Oxidation of Cyclohexene with H₂O₂ Catalyzed by Vanadium Based Polyoxometalates Doped Modified Clays as Green Catalysts. **Acta Physica Polonica A**, v. 132, n. 3, p. 469-472, set. 2017.

[32] AHER, D. S.; KHILLARE, K. R.; SHANKARWAR, S. G. Incorporation of Keggin-based H₃PW₇Mo₅O₄₀ into bentonite: synthesis, characterization and catalytic applications. **Rsc Advances**, v. 11, n. 19, p. 11244-11254, 2021.

- [33] ZHU, T.; ZHANG, L.; LI, Z.; WEI, G.; XIN, Z.; XIONG, D.; OU, Z. Partial Hydrogenation of Jatropha Oil Biodiesel Catalyzed by Nickel/Bentonite Catalyst. **Waste And Biomass Valorization**, v. 12, n. 1, p. 465-474, 17 fev. 2020.
- [34] GANDHI, D.; BANDYOPADHYAY, R.; SONI, B. Naturally occurring bentonite clay: structural augmentation, characterization and application as catalyst. **Materials Today: Proceedings**, v. 57, p. 194-201, 2022.
- [35] NAGENDRAPPA, G. Organic synthesis using clay and clay-supported catalysts. **Applied Clay Science**, v. 53, n. 2, p. 106-138, ago. 2011
- [36] NAEEM, A.; ZAMAN, S.; FAROOQ, M.; KHAN, I. W.; GHAZI, Z. A.; SAEED, T.; HAMAYUN, M. Biodiesel production from waste cooking oil employing natural bentonite supported heterogeneous catalyst: waste to biodiesel. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 39, n. 6, p. 1450-1459, 28 mar. 2022.
- [37] AYLAK, A. R.; AKMAZ, S.; KOC, S. N. Glucose conversion to 5-hydroxymethylfurfural with chromium exchanged bentonite and montmorillonite catalysts in different solvents. **Chemical Engineering Communications**, v. 207, n. 8, p. 1103–1113, 15 jul. 2019.
- [38] HU, S.; ZHANG, Z.; SONG, J.; ZHOU, Y.; HAN, B. Efficient conversion of glucose into 5-hydroxymethylfurfural catalyzed by a common Lewis acid SnCl₄ in an ionic liquid. **Green Chemistry**, v. 11, n. 11, p. 1746, 2009.
- [39] YAN, H.; YANG, Y.; TONG, D.; XIANG, X.; HU, C. Catalytic conversion of glucose to 5-hydroxymethylfurfural over SO₄²⁻/ZrO₂ and SO₄²⁻/ZrO₂-Al₂O₃ solid acid catalysts. **Catalysis Communications**, v. 10, n. 11, p. 1558-1563, jun. 2009.
- [40] TONG, X.I.; MA, Y.; LI, Y. Biomass into chemicals: conversion of sugars to furan derivatives by catalytic processes. **Applied Catalysis A: General**, v. 385, n. 1-2, p. 1-13, 15 set. 2010.
- [41] CHAVAN, P. V.; CHARATE, S. P.; DESAI, U. V.; RODE, C. V.; WADGAONKAR, P. P. Bentonite - Clay - Supported Cuprous Iodide Nanoparticles (BENT- CuI NPs): a new heterogeneous catalyst in diversity : oriented synthesis of 1, 2, 3:triazoles in aqueous medium. **Chemistryselect**, v. 4, n. 24, p. 7144-7150, 24 jun. 2019.
- [42] EFTEKHARI FAR, B.; NASR-ESFAHANI, M. Synthesis, characterization and application of Fe₃O₄@SiO₂@CPTMO@DEA-SO₃H nanoparticles supported on bentonite nanoclay as a magnetic catalyst for the synthesis of 1,4-dihydropyrano[2,3-c]pyrazoles. **Applied Organometallic Chemistry**, v. 34, n. 3, 28 dez. 2019.
- [43] KOOHESTANI, F.; SADJADI, S.; HERAVI, M. Composite of bentonite and cyclodextrin as an efficient catalyst for promoting chemical transformations in aqueous media. **Scientific Reports**, v. 11, n. 1, 3 mar. 2021.
- [44] YAHYAZADEHFAR, M.; AHMADI, S. A.; SHEIKHHOSSEINI, E.; GHAZANFARI, D. Bentonite Catalyzed an Efficient and Green Synthesis of Arylidene Meldrum's Acid Derivatives in Aqueous Media. **Letters in Organic Chemistry**, v. 18, n. 7, p. 513-519, jul. 2021.
- [45] KURNIAWAN, Y. S.; IMAWAN, A. C.; STANSYAH, Y. M.; WAHYUNINGSIH, T. D. Application of activated bentonite impregnated with PdO as green catalyst for acylation reaction of aromatic compounds. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 4, p. 105508, ago. 2021.
- [46] SILVA, G. A.; CASTRO, A. C.; MENDES, R. K. S.; MOREIRA, D. N.; CAVALCANTI, G. R. S.; FONSECA, M. G.; GOMES, J. P. A.; ALENCAR-FILHO, E. B.; VAZ, B. G.; SANTOS, G. F. LIMA, G. S.; SILVA, F. F.; LIMA-JUNIOR, C. G. Bentonite catalyzed solvent-free synthesis of N'-(2-oxoindolin-3-ylidene) benzohydrazide derivatives under microwave irradiation. **Journal of Molecular Structure**, v. 1270, p. 133914, dez. 2022.

- [47] SADJADI, S.; TARIGHI, S.; MOUSSAVI, N. S.; AHADI, N. Heteropolyacid supported on the composite of bentonite and ionic liquid containing acidic polymer: a highly selective catalyst for glycerol acetalization to solketal. **Journal of Molecular Structure**, v. 1256, p. 132556, maio 2022.
- [48] RODRIGUES, R.; GONÇALVES, M.; MANDELLI, D.; PESCARMONA, P.; CARVALHO, W. A. Solvent-free conversion of glycerol to solketal catalysed by activated carbons functionalised with acid groups. **Catal. Sci. Technol.** v. 4, n. 8, p. 2293-2301, 2014.
- [49] NANDA, M.; R.; YUAN, Z.; QIN, W.; GHAZIASKAR, H. S.; POIRIER, M. A.; XU. A new continuous-flow process for catalytic conversion of glycerol to oxygenated fuel additive: catalyst screening. **Applied Energy**, v. 123, p. 75-81, jun. 2014.
- [50] WANG, B.; SHEN, Y.; SUN, J.; XU, F.; SUN, R. Conversion of platform chemical glycerol to cyclic acetals promoted by acidic ionic liquids. **Rsc Advances**, v. 4, n. 36, p. 18917, 2014.
- [51] LU, C.; GAO, L.; ZHANG, L.; LIU, K.; HOU, Y.; HE, T.; ZHOU, Y.; WEI, G. Selective catalytic transfer hydrogenation of polyunsaturated fatty acid methyl esters using Pd/organobentonite as catalyst under microwave heating. **Chemical Engineering and Processing - Process Intensification**, v. 182, p. 109206, dez. 2022.