

## Sonoeletrocatalise de óleos essenciais: uma metodologia verde para modificação de produtos naturais

Leticia C. Santos<sup>1</sup>, Raquel E. L. Assunção<sup>1</sup>, Camila C. de Araújo<sup>2</sup>, Joacy V. Ferreira<sup>2</sup>, Danilo G. Pessoa<sup>3</sup>, Marcelo Navarro<sup>3</sup>, Sofia Suely F.B. Rodrigues<sup>3</sup>, Márcio Vilar<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto Federal de Pernambuco (IFPE- Recife), <sup>2</sup>Instituto Federal de Pernambuco (IFPE- Afogados da Ingazeira), <sup>3</sup>Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE)

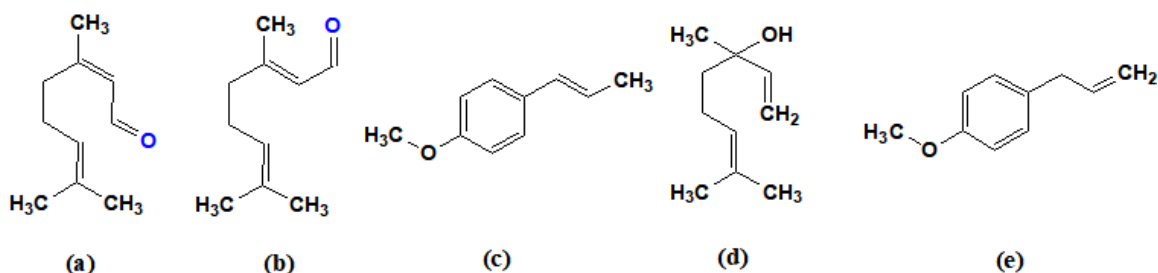
**Palavras-Chave:** eletrocatalise, produtos naturais, química verde.

### Introdução

A hidrogenação eletroquímica (HEC) de óleos essenciais mediada por ultrassom (US), técnica conhecida como sonoeletrocatalise, é uma abordagem inovadora e promissora na transformação química de compostos orgânicos. Os óleos essenciais são amplamente conhecidos por suas propriedades biológicas e por seu uso em diversas indústrias, como farmacêutica, cosmética e alimentícia [1]. Entre os óleos essenciais que se destacam, estão os óleos essenciais de: erva-cidreira (*Melissa officinalis L.*), funcho doce (*Foeniculum vulgare*) e de manjeriço (*Ocimum basilicum*). Esses compostos possuem estruturas aromáticas com grupos funcionais que lhes conferem alta reatividade e um grande potencial para modificação química. Dentre os principais constituintes destes óleos encontram-se, respectivamente: citral (geranial + neral), *trans*-anetol + linalol e estragol [2-6]

A *Melissa officinalis L.*, comumente conhecida como erva-cidreira, erva-doce, bálsamo, hortelã, bálsamo de jardim ou bálsamo comum, é uma planta herbácea perene que pertence à família *Lamiaceae* (família da hortelã) [5,6]. O constituinte majoritário do óleo essencial (OE) de erva-cidreira é o citral, que consiste em uma mistura de geranial e neral (Figura 1a e 1b), sendo citado como opção de tratamento farmacêutico integrado para o combate à dor de cabeça, indigestão, cólicas abdominais, insuficiência cardíaca e diabetes [6]. Já o *trans*-anetol (1-metoxi-4-[(*Z*)-prop-1-enil]benzeno) (Figura 1c), presente no OE de funcho doce, possui um grupo metóxi no anel benzênico, em posição *para* a um grupo alquênico conjugado ao anel aromático o que lhe confere uma bioatividade distinta, sendo explorado em aplicações aromatizantes e medicinais [8]. Por sua vez, alguns óleos de manjeriço (basilicão) possuem em sua composição o linalol (3,7-dimetil-1,6-octadien-3-ol) (Figura 1d), um álcool monoterpênico muito utilizado em aromaterapia e tratamentos contra depressão [7]. Além deste composto, o OE de manjeriço apresenta o estragol (metil chavicol) (Figura 1e) que possui um comportamento químico semelhante ao *trans*-anetol, sendo utilizado principalmente em fragrâncias e como aromatizante natural [4,8]. A transformação química desses compostos pode levar ao desenvolvimento de novos derivados com propriedades aprimoradas ou novas funcionalidades, o que amplia o interesse científico e industrial em torno desses óleos essenciais.

**Figura 1.** Estrutura do neral (a), geranial (b), *trans*-anetol (c), linalol (d) e estragol (f)



No entanto, a HEC desses compostos enfrenta desafios significativos, principalmente relacionados ao uso de água como solvente. Devido à natureza hidrofóbica dos óleos essenciais,

a solubilidade em água é limitada, dificultando o contato adequado entre o substrato e a matriz catódica, comprometendo a eficiência da reação [9,10]. Além disso, as interações entre os componentes do OE e a superfície dos eletrodos podem ser inibidas pela formação de camadas passivadoras ou pela baixa reatividade dos compostos em meio aquoso. Portanto, a pesquisa na área de HEC de óleos essenciais carece de estratégias que possam superar esses obstáculos e aumentar a eficiência das reações.

É neste contexto que o uso do US surge como uma tecnologia auxiliar promissora. A sonoquímica, área que investiga os efeitos do US nas reações químicas, baseia-se no fenômeno de cavitação acústica, que envolve a formação, crescimento e colapso de bolhas em um meio líquido. O colapso dessas bolhas gera microambientes com temperaturas e pressões extremamente altas, além de jatos líquidos que podem melhorar a transferência de massa e aumentar a eficiência das reações [11,12]. Na sonoeletrocatalise, a combinação do US com a eletrocatalise potencializa esses efeitos, promovendo uma maior dispersão dos óleos essenciais no meio reacional e aumentando a superfície de contato entre o óleo e o catalisador. Isso não apenas facilita o processo de hidrogenação, mas também pode induzir novas vias reativas, ampliando as possibilidades de modificação química dos componentes dos óleos [13].

Apesar das vantagens mencionadas, a reatividade específica dos diferentes OE frente ao processo sonoquímico ainda é pouco discutida. Os grupos substituintes presentes no anel aromático desses compostos, como hidroxilas, metoxilas e cadeias alquênilas, podem influenciar significativamente a reatividade e o mecanismo de hidrogenação. Assim, torna-se essencial o uso de ferramentas auxiliares, como os cálculos computacionais, para investigar a influência desses grupos no comportamento eletroquímico e sonoquímico dos compostos.

Diante do exposto, o presente trabalho tem como objetivo investigar a reatividade dos OE comerciais de funcho doce, erva-cidreira e manjerição no processo de sonoeletrocatalise, com ênfase na influência dos grupos substituintes do anel aromático sobre a eficiência da hidrogenação. Para melhor compreensão dos efeitos dos substituintes no processo de hidrogenação, cálculos computacionais foram realizados. Este estudo visa não apenas ampliar o conhecimento fundamental sobre a modificação química de óleos essenciais, mas também explorar novas possibilidades para a aplicação industrial desses compostos e seus derivados.

## Material e Métodos

Para a extração do OE de erva-cidreira, o sistema utilizado foi a destilação por arraste a vapor d'água. Desta maneira, o material vegetal foi coletado e seco em temperatura ambiente por 6 dias. Em seguida, foram pesados 200 g das folhas secas e submetidas ao processo de trituração. Após isso, em um balão de destilação de 5000 mL, foram adicionadas pérolas de bórax, 3L de água destilada e 200 g do material triturado. Desta forma, foi acoplado ao balão a vidraria Dean stark (utilizada para separar o óleo essencial da água) e a esta o condensador de bolas. Desse modo, após 2h de destilação, obteve-se um rendimento de 1,1% do óleo essencial, que rendeu 2,2mL do óleo. Os óleos essenciais de funcho doce (*Foeniculum vulgare*) (lote 23194) e de manjerição exótico (*Ocimum basilicum*) qt. Metil chavicol (lote 23076) foram adquiridos da empresa Terra Flor e utilizados sem tratamento prévio.

Os procedimentos de HSEC foram realizados em um Autolab PGSTAT101 potenciostato/galvanostato, utilizando o programa Nova 1.1. Para a aplicação de US foi usado um equipamento Bandelin Sonopuls ultrasonic homogenizer HD 2070, o qual dispõe de uma ponteira ultrassônica cilíndrica (*probe*) de Ti (MS73 microtip; liga Ti- 6Al-4V) com diâmetro de 3 mm, suportando uma potência máxima de 70 W e 20KHz  $\pm$  500Hz de frequência. Como célula sonoeletroquímica, foi utilizado um reator aletado de 50 mL (BR 30 2017 003822 0) de quatro vias, sendo: uma para o ânodo de sacrifício de níquel, outra para o eletrodo de trabalho de níquel (ou grafite), uma terceira para a retirada de alíquotas e monitoramento da temperatura e uma abertura superior para inserção da ponteira ultrassônica (*probe*).

Os eletrodos (0,1 dm de diâmetro;  $A=9,43 \text{ cm}^2$ ), foram inseridos nas hastes laterais do reator (distância entre eletrodos: 2,0 cm). Em seguida, o reator foi preenchido com 30 mL de solução 0,2 M de NaCl (ou água do mar) e 0,5 mmol de OE. O *probe* foi imerso 3,0 cm na solução e ficou a 0,5 cm de distância de cada eletrodo. Os parâmetros eletroquímicos foram:  $i = 33 \text{ mA}$  e  $j = 3,5 \text{ mA/cm}^2$  por 48 minutos até o consumo total de 2 F/mol. As reações sonoeletrólíticas utilizaram 28W (40%) de potência elétrica, em modo contínuo. Alternativamente, realizou-se estudo comparativo com o OE no qual foram utilizados os seguintes parâmetros experimentais: eletrodo de grafite, água do mar como eletrólito, 28W de US,  $i = 27,3 \text{ mA}$  e  $j = 3,5 \text{ mA/cm}^2$  por 60 minutos até o consumo total de 2 F/mol (dados descritos na sessão de resultados).

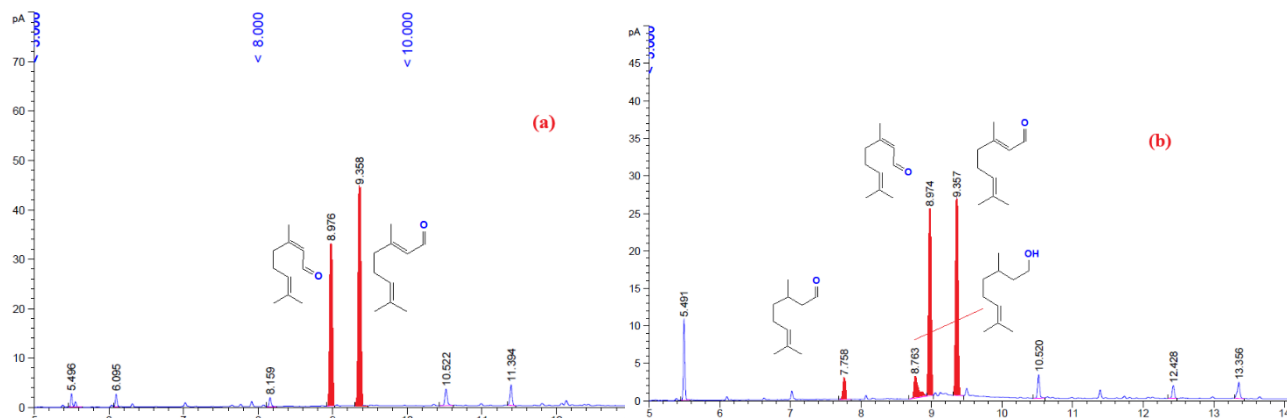
Neste trabalho usamos o método químico quântico da teoria do funcional da densidade (DFT) com o funcional B3LYP implementado no Gaussian 2009. Utilizamos a função de base 6-31++G(d,p), que é uma função polarizada muito útil para obtenção de geometrias moleculares mais estáveis; densidade eletrônica e orbitais de moleculares de fronteiras HOMO ("Highest Occupied Molecular Orbital" - orbital molecular ocupado de mais alta energia) e LUMO ("Lowest Unoccupied Molecular Orbital" - orbital molecular desocupado de menor energia).

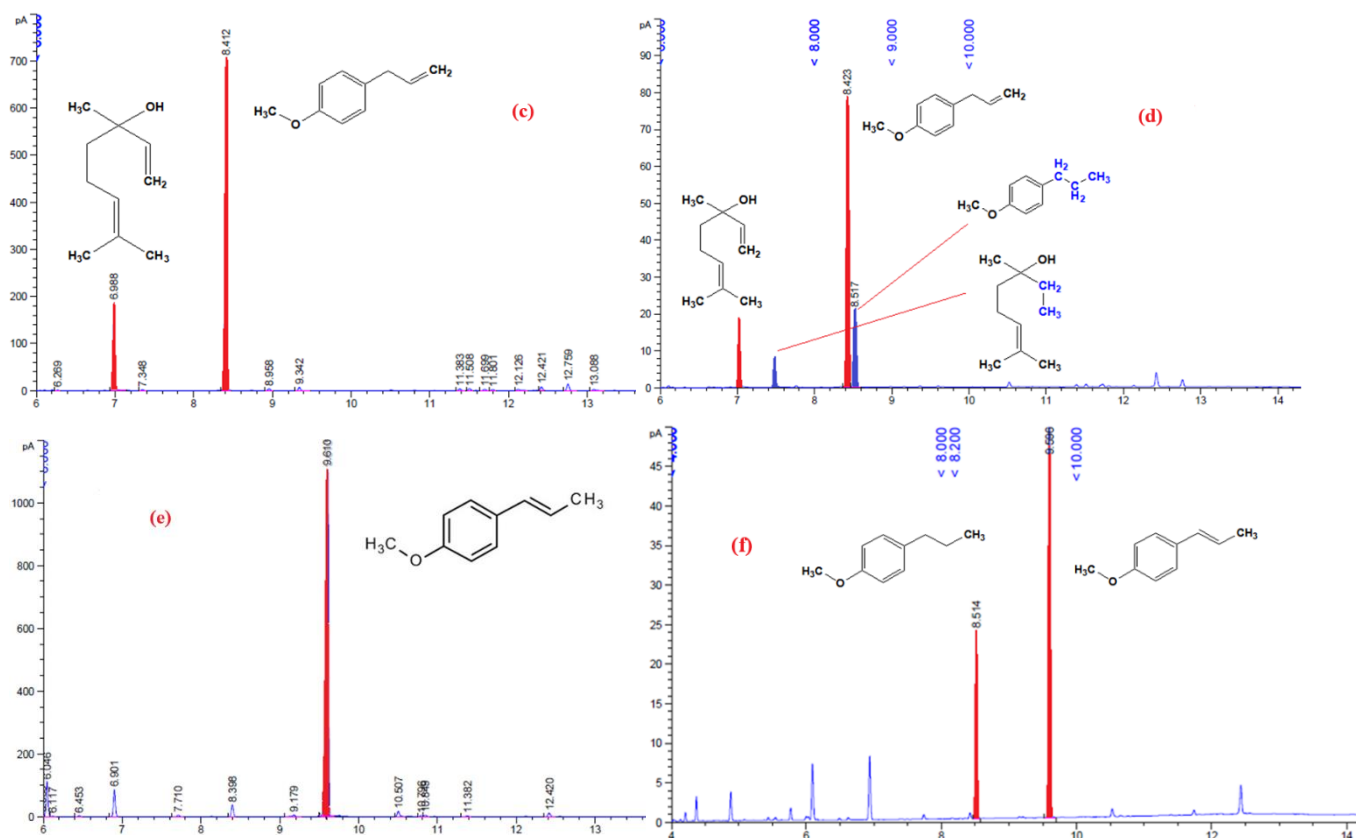
Após cada reação, a solução foi extraída com éter etílico e os rendimentos determinados por CG, usando um Agilent Technologies 7820A com coluna capilar HP-5 30 m x 0,25 mm x 0,25  $\mu\text{m}$  e detector FID/TCD. As condições operacionais foram: temperatura do injetor de 240 °C, temperatura inicial do forno de 60 °C até 220 °C (taxa de 10 °C/min), tempo de injeção de 25 minutos e temperatura do detector de 290 °C. O nitrogênio (pureza 99,999%) foi o gás de arraste. As relações entre os picos cromatográficos e as substâncias foram baseadas na análise do cromatograma dos reagentes. Os espectros de massas dos produtos de hidrogenação e dos óleos essenciais foram obtidos com um espectrômetro de massas com ionização eletrônica Agilent Technologies 5977B GC/MSD single quadrupole, acoplado a um cromatógrafo Agilent Technologies 7890B com coluna capilar HP-5MS 30 m x 0,25 mm x 0,25  $\mu\text{m}$ . As condições operacionais foram: temperatura do injetor de 240 °C, temperatura inicial do forno de 60 °C até 220 °C (taxa de 10 °C/min), tempo de injeção de 30 minutos e gás de arraste hélio 5.0 analítico.

## Resultados e Discussão

A composição química dos óleos essenciais de erva-cidreira (*Melissa officinalis L.*), funcho doce (*Foeniculum vulgare*) e de manjeriço (*Ocimum basilicum*) revelaram a presença dos seguintes constituintes majoritários: geranial + neral, *trans*-anetol e estragol + linalol, respectivamente, corroborando a literatura no que concerne a presença destes compostos nos óleos citados (Figura 2a, 2c e 2e), bem como a caracterização emitida em relatório técnico pela empresa Terra Flor, para o caso dos óleos de funcho doce (*Foeniculum vulgare*) e de manjeriço (*Ocimum basilicum*).

Figura 2. GC e GC-MS do OE de erva-cidreira (a, b), manjeriço (c,d) e funcho doce (e,f).





Neral e geranial, são compostos que apresentam uma ligação C=C conjugada com o grupo C=O. Neste sentido, a hidrogenação destes compostos é um processo importante em química orgânica e envolve a redução seletiva de uma ou mais ligações insaturadas presentes na molécula. O controle da seletividade da hidrogenação de moléculas contendo ligações C=C e C=O é um tópico amplamente estudado [14-16]. A hidrogenação da dupla C-C é termodinamicamente favorecida em relação à C=O e esse comportamento está associado à força da ligação  $\pi$ , sendo a ligação C=O mais forte do que a ligação C=C e, portanto, mais difícil de hidrogenar. Neste sentido, o OE de erva-cidreira, cujos componentes majoritários foram o neral e o geranial (Figura 2a), pode ser seletivamente hidrogenado na presença de US, gerando como produtos, o citronelal (**1**), geraniol+nerol (**2**) e citronelol (**3**) (Figura 2b) e seus resultados encontram-se descritos na Tabela 1.

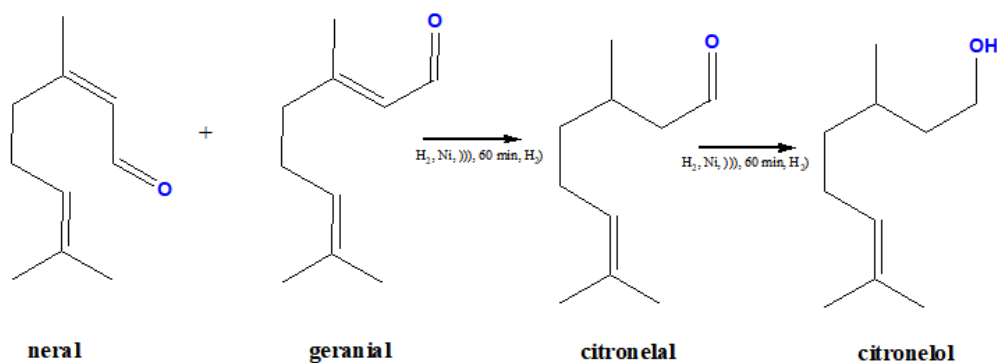
**Tabela 1.** Resultados da HSEC do OE de erva-cidreira. Condições reacionais: 0,5 mmol de OE, corrente de 33,3 mA e densidade de corrente de 350 mA/dm<sup>2</sup>, US contínuo por 48 minutos

Entrada	Cátodo	Carga (F/mol)	Solvente	Eletrólito	Produtos (%)			Eficiência de corrente (%) <sup>c</sup>	Referências
					(1)	(2)	(3)		
1	Ni	2	H <sub>2</sub> O	0,2M NaCl	5	---	10	25	Este trabalho
2 <sup>a</sup>	Ni	3,5	H <sub>2</sub> O:MeOH(4:1)	0,2M NH <sub>4</sub> Cl + NH <sub>3</sub>	5	10	60	38	[14]
3 <sup>b</sup>	Ni	2,2	H <sub>2</sub> O:MeOH(1:1)	0,2M NH <sub>4</sub> OAc	15	15	36	46	[15]
4	Ni	2,1	H <sub>2</sub> O:DMF (60%:40%)	0,1M KCl	2	29	17	32	[17]

<sup>a</sup>j=175 mA dm<sup>-2</sup>; <sup>b</sup>j = 350 a 175 mA dm<sup>-2</sup>. <sup>c</sup>(Qteórica/Qexperimental)x((1)%+(2)% + 2x(3)%).

A seletividade é definida como a relação entre o rendimento observado do produto desejado e sua conversão teórica. A alta seletividade para um produto específico (no nosso caso, o citronelal (**1**)) em um alto nível de conversão é um tópico muito importante do ponto de vista da síntese. Desta forma, a ligação C=C, presente no neral e geranial é, geralmente mais fácil de hidrogenar em comparação à ligação C=O, gerando (**1**) como produto. Isso ocorre porque os elétrons da ligação  $\pi$  da ligação C=C estão mais acessíveis e menos estabilizados por ressonância eletrônica, e, portanto, reagem mais facilmente com o hidrogênio adsorvido na superfície do eletrodo. Alternativamente, a ligação C=O pode ser hidrogenada em detrimento a ligação C=C, levando a produção de uma mistura de (**2**), seguida da saturação completa do sistema conjugado, produzindo (**3**). No processo de HSEC, o OE de erva-cidreira foi modificado, produzindo 5% de (**1**) e 10% de (**3**) (Tabela 1, entrada 1) após o consumo de 2F/mol. Não houve a formação de (**2**), o que corrobora a maior reatividade de ligação C=C em relação a ligação C=O (Figura 2).

**Figura 2.** Mecanismo de hidrogenação sonoeletrocatalítica do OE de erva-cidreira



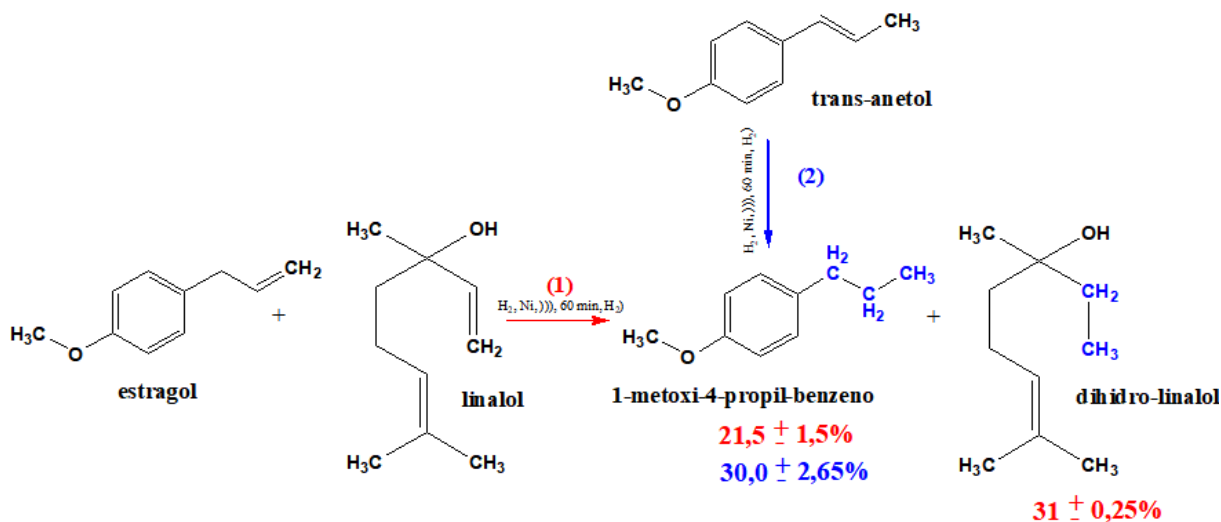
SANTANA *et al.* (2004), utilizando metanol como co-solvente, realizaram a HEC do citral (neral+geranial) e obtiveram resultado semelhante aos alcançados na HSEC no que concerne a produção de (**1**) (5%, Tabela 1, entrada 2). Porém, o processo levou a uma produção elevada de (**3**) (60%, Tabela 1, entrada 2) quando comparado aos resultados da HSEC do OE de erva-cidreira (10%, Tabela 1, entrada 2), mas com maior consumo de energia ( $3,5 \text{ Fmol}^{-1}$ , Tabela 1, entrada 2). Em outro trabalho, os autores obtiveram uma seletividade mais elevada para a produção de (**1**) (15%, Tabela 1, entrada 3) com uma eficiência de corrente de 46% [15]. Por fim, KOROTAYEVA *et al.* (1998), utilizando DMF como co-solvente, produziram apenas 2% de citronelal, *i.e.*, com baixa seletividade para produção de (**1**) (Tabela 1, entrada 4). Neste sentido, em que pese o baixo rendimento global da reação de HSEC da erva-cidreira (15%, Tabela 1, entrada 1), considera-se que a metodologia foi eficaz frente a dados da literatura (Tabela 1, entradas 2-4) uma vez que estes utilizam solventes agressivos ao meio ambiente, com consumo elevado de energia e eficiência de corrente semelhantes àquelas alcançada neste trabalho.

Conforme citado anteriormente, o OE de funcho doce (*Foeniculum vulgare*) e de manjeriço (*Ocimum basilicum*) possuem o *trans*-anetol e estragol + linalol como componentes majoritários (Figura 2c e 2e), respectivamente. Em específico, O estragol e o *trans*-anetol são dois compostos orgânicos com estruturas químicas muito semelhantes, ambos pertencentes à classe dos fenilpropenos e possuem uma estrutura molecular comum formado por um anel aromático (benzeno) ligado a uma cadeia propênica ( $C_3H_5$ ), que inclui uma ligação dupla C=C. Tanto o estragol quanto o *trans*-anetol possuem um grupo metoxi ( $-OCH_3$ ) ligado ao anel aromático em posição *para* em relação à cadeia propênica. A principal diferença está no posicionamento da ligação dupla C=C, que influencia a conjugação e a reatividade química, mas o restante da cadeia propênica é idêntica. No *trans*-anetol a ligação C=C encontra-se conjugada ao anel aromático, enquanto no estragol esta ligação dupla é terminal, o que contribui para suas

propriedades insaturadas e a capacidade de sofrer hidrogenação (Figura 1b e 1e) gerando como produto o 1-metóxi-4-propil-benzeno (Figura 2d e 2f e Figura 3).

De fato, a hidrogenação do *trans*-anetol presente no OE de *Foeniculum vulgare* gerou 1-metóxi-4-propil-benzeno com rendimento de  $30 \pm 2,65\%$ , enquanto a hidrogenação do estragol, produziu  $21,5\% \pm 1,5$  do mesmo produto (Figura 3) estando esse comportamento associado a presença do grupo  $-OCH_3$  em posição *para*, bem como com a posição da dupla C-C. O grupo  $-OCH_3$  é um doador de elétrons por ressonância e possui um efeito indutivo negativo que aumenta a densidade eletrônica na região da dupla ligação C-C. No *trans*-anetol, o grupo metoxi intensifica a ressonância sem aumentar excessivamente a densidade eletrônica sobre a ligação C=C, já que parte da densidade é redistribuída pelo anel aromático. Ademais, a ligação C=C da cadeia propênica está conjugada com o anel aromático, permitindo que os elétrons  $\pi$  da ligação C=C interajam com o sistema de ressonância do anel. Esse efeito de conjugação faz com que a densidade eletrônica da ligação C=C seja distribuída parcialmente ao longo do anel aromático. Isso significa que a densidade eletrônica sobre a ligação C=C é reduzida porque parte dos elétrons  $\pi$  da dupla ligação se deslocaliza pelo anel aromático. Neste sentido, a ressonância da ligação C=C com o anel faz com que a densidade eletrônica ao redor da dupla ligação seja menor do que seria esperado apenas pela presença do grupo  $-OCH_3$ . Isso porque a conjugação eletrônica "tira" parte dos elétrons  $\pi$  da ligação C=C, tornando-a menos estável e mais suscetível à hidrogenação, o que justifica seu alto rendimento em comparação ao estragol.

**Figura 3.** Mecanismos de hidrogenação sonoeletrocatalítica dos óleos de manjeriço e funcho doce

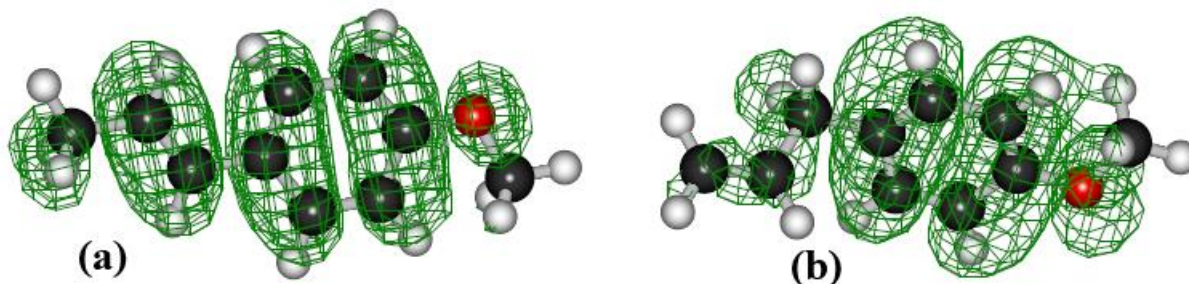


Por outro lado, no estragol, a situação é diferente pois a ligação dupla C-C da cadeia propênica não está conjugada com o anel aromático. A ligação dupla está isolada, o que significa que os elétrons  $\pi$  da ligação C=C não interagem diretamente com o sistema eletrônico do anel. Por não haver conjugação, a densidade eletrônica sobre a ligação C=C no estragol não é distribuída pelo anel aromático. Isso faz com que a ligação C=C mantenha uma maior densidade eletrônica em comparação ao *trans*-anetol. Assim, o grupo  $-OCH_3$  ainda atua como um doador de elétrons, mas seu efeito se concentra principalmente no anel aromático e não afeta diretamente a ligação C=C. Como resultado, a ligação dupla C=C permanece mais estável e menos reativa à hidrogenação ( $21,5 \pm 1,5\%$ , Figura 3), quando comparado ao *trans*-anetol ( $30 \pm 2,65\%$ , Figura 3).

A discussão acima é corroborada através da análise da representação gráfica do orbital molecular de fronteira, LUMO do *trans*-anetol e estragol (Figura 4a e 4b, respectivamente). A visualização do LUMO no *trans*-anetol (Figura 4a) mostra uma boa distribuição do orbital ao longo da molécula, incluindo a dupla ligação C-C, o que sugere que essa área da molécula está mais disponível para a interação com o  $H_2$  adsorvido na superfície do eletrodo. Este orbital LUMO mais concentrado na região da cadeia que contém a ligação C=C, facilita a adição de

elétrons necessários para a reação de hidrogenação. Por outro lado, no estragol (Figura 4b), o orbital LUMO também está distribuído na molécula, mas com menor contribuição na área da ligação C=C. A maior parte do LUMO parece estar distribuída no anel aromático e em outras regiões, indicando que a área da ligação dupla C-C pode estar menos acessível para reagir com o hidrogênio. Portanto, o fato do LUMO estar menos concentrado na região da ligação C=C, faz com que essa ligação, no estragol, seja menos acessível à hidrogenação em comparação ao anetol, o que justifica os rendimentos observados

**Figura 4.** Representação dos orbitais LUMO no *trans*-anetol (a) e estragol (b)



Por fim, o linalol, constituinte do OE de manjeriço (*Ocimum basilicum*) (Figura 1d), pode ser hidrogenado sonoeletroquimicamente produzindo o  $31\pm 0,25\%$  de dihidro-linalol (Figura 2 e Figura 3), um composto amplamente utilizado na formulação de fragrâncias para perfumes e cosméticos, especialmente quando se busca uma maior estabilidade em termos de oxidação e volatilidade. Portanto, mesmo sendo um *blend* de substâncias, o OE de manjeriço é passível de modificação eletroquímica, gerando produtos de hidrogenação com bons rendimentos reacionais quando analisados separadamente ( $21,5\pm 1,5\%$  e  $31\pm 0,25\%$ , Figura 3).

## Conclusões

O presente estudo destacou a eficiência da sonoeletrocatalise como uma abordagem inovadora e promissora para a hidrogenação seletiva de óleos essenciais, promovendo a química verde e desenvolvimento de estratégias sustentáveis e eficientes para a transformação de produtos naturais através de técnicas mais sustentáveis e menos agressivas ao meio ambiente. O uso da sonoeletroquímica mostrou-se eficaz para superar barreiras relacionadas à solubilidade dos óleos essenciais em meios aquosos, aumentando a eficiência de reações e melhorando a interação dos óleos essenciais com a superfície dos eletrodos. A hidrogenação dos componentes majoritários dos óleos essenciais de erva-cidreira (neral+geranial), funcho doce (*trans*-anetol) e manjeriço (estragol+linalol) resultou em produtos valiosos com aplicações industriais. Adicionalmente, a utilização de ferramentas computacionais ajudou a compreender a influência dos grupos funcionais nas reatividades observadas, com destaque para a influência do grupo metoxi e da posição da ligação C=C em compostos como o *trans*-anetol e o estragol. Este trabalho amplia a compreensão sobre a modificação química de compostos naturais e reforça o potencial da sonoeletrocatalise como uma ferramenta fundamental para o desenvolvimento de novos derivados com propriedades aprimoradas, alinhando-se aos princípios da química verde ao reduzir o consumo energético e o uso de solventes nocivos.

## Agradecimentos

Ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Pernambuco pelo auxílio financeiro ao projeto, pela bolsa de produtividade em pesquisa e pela bolsa de iniciação científica concedida.

## Referências

- [1] BIZZO, Humberto R.; HOVELL, Ana Maria C.; REZENDE, Claudia M.. Óleos essenciais no Brasil: aspectos gerais, desenvolvimento e perspectivas. **Química Nova**, [S.L.], v. 32, n. 3, p. 588-594, 2009. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422009000300005>.
- [2] MATOS, Luana Ferreira *et al.* Chemical composition and insecticidal effect of essential oils from *Illicium verum* and *Eugenia caryophyllus* on *Callosobruchus maculatus* in cowpea. **Industrial Crops And Products**, [S.L.], v. 145, p. 112088, mar. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.112088>.
- [3] RAAL, Ain *et al.* Essential oil composition of *Foeniculum vulgare* Mill. fruits from pharmacies in different countries. **Natural Product Research**, [S.L.], v. 26, n. 13, p. 1173-1178, jul. 2012. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/14786419.2010.535154>.
- [4] OLIVEIRA, R.A. de *et al.* Linalool and methyl chavicol present basil (*Ocimum sp.*) cultivated in Brazil. **Revista Brasileira de Plantas Mediciniais**, [S.L.], v. 15, n. 2, p. 309-311, 2013. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s1516-05722013000200020>
- [5] SOUSA, Allyne Carvalho de *et al.* Melissa officinalis L. essential oil: antitumoral and antioxidant activities. **Journal Of Pharmacy And Pharmacology**, [S.L.], v. 56, n. 5, p. 677-681, maio 2004. Oxford University Press (OUP). <http://dx.doi.org/10.1211/0022357023321>.
- [6] ABDELLATIF, Fahima *et al.* Minerals, Essential Oils, and Biological Properties of Melissa officinalis L. **Plants**, [S.L.], v. 10, n. 6, p. 1066, 26 maio 2021. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/plants10061066>.
- [7] SANTOS, Éverton Renan Quaresma dos *et al.* Linalool as a Therapeutic and Medicinal Tool in Depression Treatment: a review. **Current Neuropharmacology**, [S.L.], v. 20, n. 6, p. 1073-1092, jun. 2022. Bentham Science Publishers Ltd.. <http://dx.doi.org/10.2174/1570159x19666210920094504>.
- [8] PONTE, Edson L. *et al.* Comparative study of the anti-edematogenic effects of anethole and estragole. **Pharmacological Reports**, [S.L.], v. 64, n. 4, p. 984-990, jul. 2012. Springer Science and Business Media LLC. [http://dx.doi.org/10.1016/s1734-1140\(12\)70895-2](http://dx.doi.org/10.1016/s1734-1140(12)70895-2).
- [9] MELO, Sarah Calado Galvão de *et al.* Ultrasound as a tool for reducing energy consumption in electrocatalytic hydrogenation of aromatic ketones using graphite as catalyst support. **International Journal Of Hydrogen Energy**, [S.L.], v. 45, n. 43, p. 22855-22872, set. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.06.157>.
- [10] PAZ, Josinete Angela da *et al.* Ultrasound-assisted electrocatalytic hydrogenation in water. **Applied Catalysis A: General**, [S.L.], v. 550, p. 245-255, jan. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2017.11.013>.
- [11] CHATEL, Gregory. Sonochemistry in nanocatalysis: the use of ultrasound from the catalyst synthesis to the catalytic reaction. **Current Opinion In Green And Sustainable Chemistry**, [S.L.], v. 15, p. 1-6, fev. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cogsc.2018.07.004>.
- [12] Mason TJ. Sonochemistry and sonoprocessing: the link, the trends and (probably) the future. *Ultrason. Sonochem.* 2003, 10: 175–179
- [13] PAZ, Josinete Angela da *et al.* Sonoelectrochemical hydrogenation of safrole: a reactor design, statistical analysis and computational fluid dynamic approach. **Ultrasonics Sonochemistry**, [S.L.], v. 63, p. 104949, maio 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2019.104949>.
- [14] SANTANA, Diogo S. *et al.* Electrocatalytic hydrogenation of organic compounds using a nickel sacrificial anode. **Journal Of Electroanalytical Chemistry**, [S.L.], v. 569, n. 1, p. 71-78, jul. 2004. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jelechem.2004.02.015>.
- [15] SANTANA, Diogo S. *et al.* Electrocatalytic hydrogenation of organic compounds using current density gradient and sacrificial anode of nickel. **Tetrahedron Letters**, [S.L.], v. 44, n. 25, p. 4725-4727, jun. 2003. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0040-4039\(03\)01035-9](http://dx.doi.org/10.1016/s0040-4039(03)01035-9).
- [16] VILAR, Márcio *et al.* Investigation of the hydrogenation reactivity of some organic substrates using an electrocatalytic method. **Applied Catalysis A: General**, [S.L.], v. 372, n. 1, p. 1-7, jan. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2009.09.041>.
- [17] KOROTAYEVA, L. M. *et al.* Electrochemical hydrogenation of citral. *Russian Chemical Bulletin*, [S.L.], v. 47, n. 8, p. 1487-1490, ago. 1998. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/bf02495598>.