

Hidrogenação sonoeletrocatalítica do óleo essencial de cravo-da-india (*syzygium aromaticum*) utilizando água do mar

Leticia C. Santos¹, Danilo G. Pessoa², Marcelo Navarro², Sofia Suely F.B. Rodrigues³,
Anderson José D. de Melo³, Fabíola Soraia V. C. B. da Silva³, Márcio Vilar^{3,4}

¹Discente do Curso Técnico em Química Industrial do Instituto Federal de Pernambuco (IFPE- Recife),
Graduanda em Bacharelado em Química na Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), Bolsista de
Iniciação Científica (IFPE)

²Departamento de Química Fundamental (UFPE)

³Departamento Acadêmico do Curso Técnico em Química Industrial (IFPE)

⁴Departamento Acadêmico do Curso Técnico em Química Industrial (IFPE)/Departamento de Engenharia
Mecânica (IFPE)

Palavras-Chave: Ultrassom, catálise, química verde.

Introdução

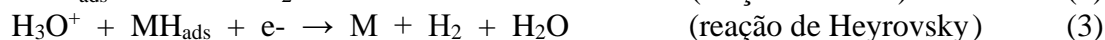
A busca por fontes de energia sustentáveis, com alta reserva energética, tem crescido cada vez mais como uma forma de garantir a disponibilidade de energia e reduzir os impactos ambientais das atuais fontes. Nesse sentido, o gás hidrogênio se apresenta como alternativa de combustível promissor para o futuro, por se tratar de uma fonte de energia renovável, inesgotável e não poluente, que pode ser obtido de forma limpa, por meio de um processo químico conhecido como eletrólise, sendo classificado nesse caso como hidrogênio verde [1].

O gás hidrogênio é um dos carreadores de energia mais promissores para o futuro e pode ser produzido a partir de uma vasta gama de recursos utilizando diferentes matérias-primas, vias e tecnologias, incluindo os processos térmicos (reforma catalítica de gás a vapor, reforma autotérmica e oxidação parcial) [2], eletroquímicos [2,3], fotolíticos [2,4-6], nucleares [7] e sonoquímicos [8].

Uma grande parte da química orgânica heterogênea industrial utiliza hidrogênio em diferentes processos, incluindo: refinação de petróleo e sequestro de O₂ [9], fabricação de semicondutores [10], aplicações aeroespaciais [9,11], produção de fertilizantes [9,12], soldagem [13] e recozimento de metais [9,14,15], produtos farmacêuticos [16] e hidrogenação catalítica (CH) [9,17-20].

Atualmente, cerca de 85% da energia mundial é obtida pela queima de combustíveis fósseis. Todavia, em vez de queimar combustíveis como petróleo ou carvão ou gás natural para produzir vapor para turbinas elétricas, a eletroquímica pode ser usada para gerar hidrogênio a partir de reações químicas.

O hidrogênio é um carreador de energia limpo e ecológico que pode ser produzido por meio da reação de evolução de hidrogênio (REH) durante a eletrólise da água. De acordo com a teoria clássica [21], a REH total na superfície de metal (M) pode prosseguir por etapas elementares. No primeiro passo, a superfície do catalisador sofre uma descarga primária (Eq. 1) na qual a redução de íons hidrônio forma hidrogênio atômico quimicamente adsorvido (MH_{ads}). Acredita-se que esta etapa de descarga seja rápida e seguida por ambas as etapas de desorção e/ou recombinação (Eqs. 2 e 3).



Alternativamente ao uso de água como recurso natural para a produção de gás hidrogênio, pode-se utilizar a água do mar. A água do mar é considerada o maior reservatório natural de hidrogênio do planeta. Entretanto, a presença de multielementos na composição da água do mar, em especial o cloro, e suas interferências em processos eletroquímicos, fazem com que quebra eletrocatalítica da água do mar torne-se um desafio ainda não totalmente desvendado.

Uma alternativa verde e promissora utilizada na melhorar a eficiência de catalisadores e processos eletroquímicos é a aplicação de ultrassom (US) em processos catalíticos e eletrocatalíticos. O uso de US em catálise é reconhecido como uma técnica chave em processos sintéticos verdes e sustentáveis, permitindo a utilização de metais não ativos e reagentes brutos, bem como de meios aquosos, em ausência de solventes orgânicos [22]. A sonoquímica é a utilização de US com frequências acima de 20kHz com objetivo de produzir efeitos químicos, térmicos e físicos em solução [23].

A sonoquímica é responsável por muitos efeitos físico-químicos, tais como o aumento da cinética das reações químicas, alterações em mecanismos de reação, efeitos de emulsificação, erosão, cristalização, precipitação etc. [24]. Portanto, áreas como sonocatálise, sonoquímica orgânica, sonoeletroquímica, preparação sonoquímica de materiais tem crescido em importância nas últimas décadas [25]

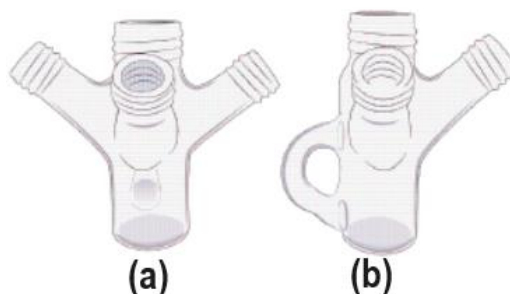
Por sua vez, a sonoeletroquímica é a ciência que une US à eletroquímica e fornece uma combinação poderosa para a ativação da superfície dos materiais favorecendo a REH [26]. Os benefícios do US em processos eletroquímicos são bem conhecidos e incluem: 1) a melhoria do transporte de massa de/para o catalisador e a solução, que afeta fenômenos dependentes da concentração; 2) a diminuição da camada de difusão, que afeta a transferência de elétrons; 3) a modificação dos fenômenos de superfície do catalisador (adsorção/dessorção); 4) a remoção de impurezas do eletrodo; 5) o aumento dos rendimentos e 6) a diminuição dos tempos reacionais [27-29].

Neste sentido, o presente trabalho visa o desenvolvimento de um processo de hidrogenação sonoeletrocatalítica do óleo essencial comercial de *Eugenia caryophyllus* utilizando água do mar como solvente.

Material e Métodos

Os procedimentos de hidrogenação eletrocatalítica (HEC) e sonoeletrocatalítica (HSEC) foram realizados em um Autolab PGSTAT101 potenciostato/galvanostato, utilizando o programa Nova 1.1. Foi empregado um reator (sono)eletroquímico aletado de 50 mL (BR 30 2017 003822 0), contendo três vias: uma para o ânodo de sacrifício de níquel (0,1 dm de diâmetro; $A=0,078 \text{ dm}^2$), outra para o eletrodo de trabalho de grafite (0,1 dm de diâmetro; $A=0,078 \text{ dm}^2$) e uma terceira para a retirada de alíquotas e monitoramento da temperatura. Para HSEC, a abertura superior foi usada para inserção da ponteira ultrassônica.

Figura 1. Reator sonoeletroquímico. (a) Visão frontal e (b) lateral do reator aletado (BR 30 2017 003822 0).



Fonte: A autora.

Nos procedimentos de HEC, os eletrodos foram inseridos nas hastes laterais do reator (distância entre eletrodos: 2,0 cm). Para HSEC, a ponteira de ultrassom foi imersa 3,0 cm na solução, a 0,5 cm de cada eletrodo. O reator foi preenchido com 30 mL de água do mar e 0,5 mmol (77,43 μL) de óleo essencial comercial de cravo-da-india (*syzygium aromaticum*) (Terra Flor). Nos processos de HEC (sem ultrassom), foram utilizadas agitações de 340, 980 e 1500 rpm com agitador magnético IKA C-MAG HS 7 digital. No processo de HSEC, foi usado um Bandelin Sonopuls ultrasonic homogenizer HD 2070, com uma ponteira ultrassônica de Ti (MS73 microtip; liga Ti-6Al-4V), potência máxima de 70 W e 20kHz \pm 500Hz de frequência.

Os parâmetros reacionais para HEC foram: 0,5 mmol de óleo de cravo-da-india (*syzygium aromaticum*) (eugenol, 77,45 μL), corrente de 27,3 mA e densidade de corrente de 350 mA/dm² por 60 minutos, sob agitação constante até o consumo total de 2 F/mol. Para HSEC, os parâmetros foram os mesmos, exceto pela aplicação de 7, 14, 21, 28 e 35W (10, 20, 30, 40 e 50%) de ultrassom em modo contínuo. Em ambos os processos, o potencial da cela variou entre -1,81 V e -2,15 V. Para os cálculos da potência acústica, foram utilizados os procedimentos descritos por Melo et al. (2020) [29b].

Após cada reação, a solução aquosa foi extraída com éter etílico e os rendimentos determinados por cromatografia gasosa (CG), usando um Agilent Technologies 7820A com coluna capilar HP-5 30 m x 0,25 mm x 0,25 μm e detector FID/TCD. As condições do cromatógrafo 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 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 μm . As condições do cromatógrafo 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 eletrólise da água do mar é afetada presença de diferentes sais iônicos, compostos orgânicos e microrganismos [30]. Portanto, foi necessário realizar a análise físico-química da amostra de água do mar (7°58'50.58''S/34°50'03,90''W). Para isso, foram realizadas análises de pH, condutividade, turbidez, cor, cloreto, DQO, acidez e alcalinidade, cujos resultados estão descritos na Tabela 1.

Tabela 1. Resultado da análise físico-química da amostra de água do mar.

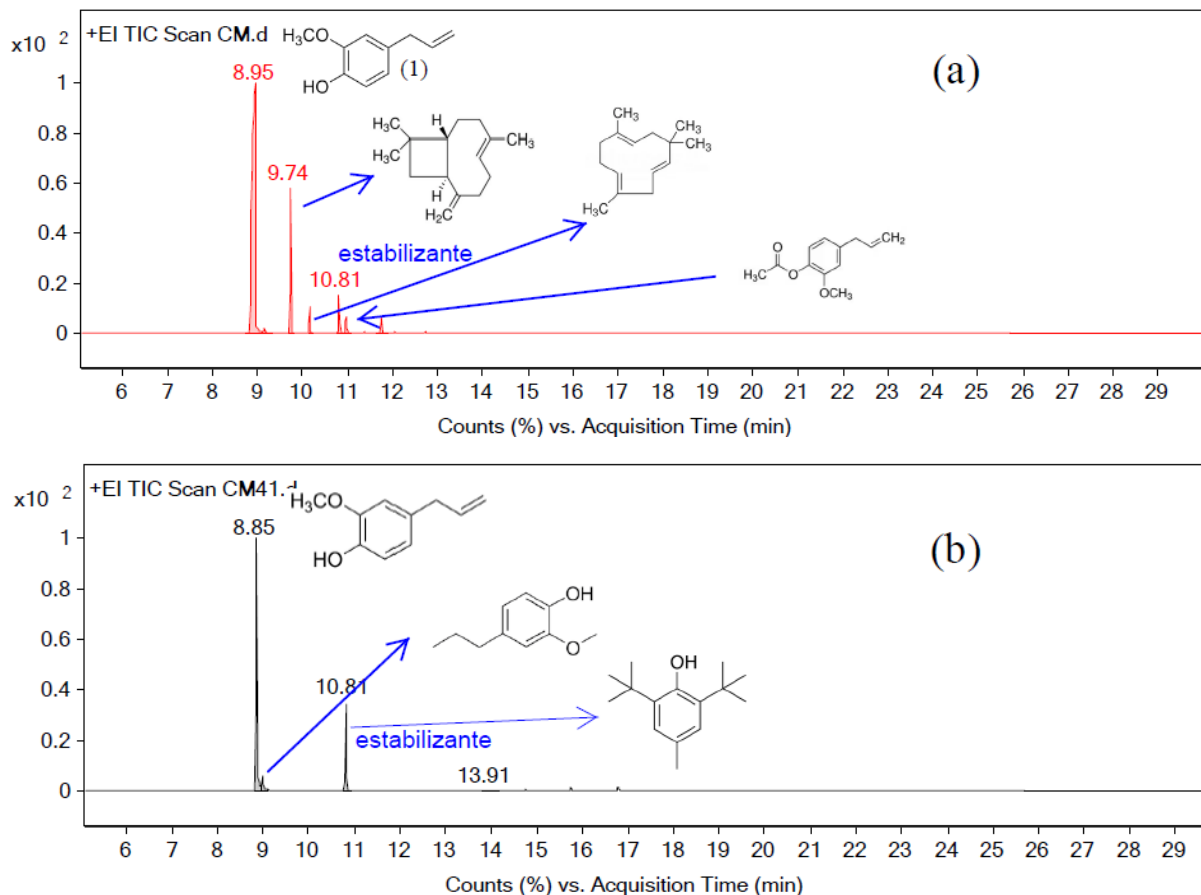
pH	Condutividade	Turbidez	Cor	Cloreto	DQO	Acidez	Alcalinidade
7,85	42,06 mS/cm	1,20NTU	15	15.216,7 2 mg/L Cloreto	~989,7(mg de O ₂ /L)	0	120,0 mg CaCO ₃ /L

Fonte: A autora.

A condutividade elétrica da água do mar é geralmente reportada em milisiemens por centímetro (mS/cm). Valores típicos para a água do mar dos oceanos Atlântico e Pacífico são em torno de 50 mS/cm. Essa medida é uma representação comum da salinidade da água do mar, refletindo a capacidade da água de conduzir eletricidade devido à presença de íons dissolvidos. Especificamente, valores de condutividade elétrica podem variar ligeiramente com base em fatores como temperatura, salinidade e pressão, mas os valores médios encontrados são consistentes com cerca de 50 mS/cm. Neste sentido, a condutividade da água do mar coletada está de acordo com a literatura e, portanto, foi utilizada como eletrólito de suporte nas reações de hidrogenação sono- e eletrocatalítica [30].

O cravo-da-índia é uma árvore da família Myrtaceae, nativa das Ilhas Maluku na Indonésia, e é usado principalmente como uma especiaria. Existem três tipos de óleo de cravo: o óleo de botão, o óleo de folha e óleo de caule. Em qualquer tipo de cravo o componente majoritário é o eugenol (4-Alil-2-Metoxifenol) [31,32]. Esta afirmação é suportada através da análise de cromatografia gasosa com espectro de massas realizada no óleo comercial de cravo botão, no qual foram identificados: eugenol (**1**), β -cariofileno, α -humuleno e acetato de eugenila (Figura 2a) como produtos.

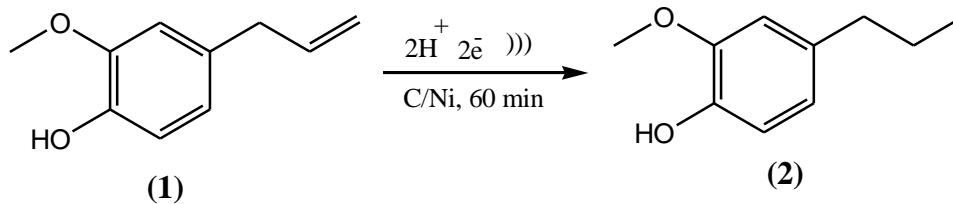
Figura 2. Espectro de massas do óleo essencial comercial de cravo botão (a) e do óleo modificado (b)



Fonte: A autora

Neste trabalho, (1) foi hidrogenado na presença ou ausência de US, produzindo o 2-metoxi-4-propil-fenol (ou dihidroeugenol, (2)) (Figura 3). Este resultado foi comprovado mediante identificação estrutural dos componentes por meio da espectrometria de massas (Figura 2b).

Figura 3. Hidrogenação eletrocatalítica (ou sonoeletrocatalítica) do eugenol



Fonte: A autora

Conforme os dados da Tabela 2, o aumento da velocidade de agitação favorece a produção de (2), aumentando de 2,5% a 3,8%, em média, os rendimentos reacionais (Tabela 2, entradas 1-3). De fato, velocidades de agitação superiores a 380 rpm (Tabela 2, entrada 1) promovem uma maior dispersão do óleo na solução reacional, aumentando assim a quantidade de substrato disponível para a reação.

Tabela 2. Resultados da HEC do óleo essencial comercial de cravo botão. Condições reacionais: 0,5 mmol de óleo de cravo botão, corrente de 27,3 mA e densidade de corrente de 350 mA/dm² por 60 minutos.

Entrada	Velocidade de agitação (rpm)	Rendimento (%) ^a , (2)
1	380	9,85
2	940	13,01
3	1500	14,17

^a rendimento cromatográfico

Isso ocorre porque há o aumento do transporte de massa do óleo até a superfície do eletrodo. Entretanto, os rendimentos variam dentro do erro experimental para as velocidades de 940 rpm e 1500 rpm (Tabela 2, entradas 2 e 3) demonstrando que o fluxo convectivo gerado pela agitação, não é sinérgico ao ponto de solubilizar o óleo no meio reacional. Desta feita, com intuito de melhorar o rendimento do processo foi aplicado US ao aparato experimental (Tabela 3).

Tabela 3. Resultados da HEC do óleo essencial comercial de cravo botão. Condições reacionais: 0,5 mmol de óleo de cravo botão, corrente de 27,3 mA e densidade de corrente de 350 mA/dm², US por 60 minutos.

Entrada	Potência elétrica (W)	Cátodo	Potência Acústica (W)	Rendimento (%) ^a , (2)	Referência
1	7	Grafite	2,83	15,01	Este trabalho
2	14	Grafite	4,13	21,89	Este trabalho
3	21	Grafite	4,98	25,71	Este trabalho
4	28	Grafite	6,14	33,18	Este trabalho
5	35	Grafite	7,16	49,8	Este trabalho
6	-----	Ru/ACC	-----	0	[34]

^a rendimento cromatográfico. ^b Ru/ACC (Rutênio disperso em tecido de carvão ativado), 20 mM eugenol, 30 mL 0.2 M HCl, 100 mA, 80°C, 540 min.

A hidrogenação ocorre na interface eletrodo-solução. Portanto, qualquer processo que promova a melhoria dos fenômenos de superfície em processos eletroquímicos, deve ser estudado. Neste sentido, a aplicação de US em processos eletroquímicos tem se revelado promissora no que diz respeito a contornar limitações experimentais impostas por sistemas eletroquímicos convencionais, tais como, os problemas relacionados ao transporte de massa na interface eletrodo/solução.

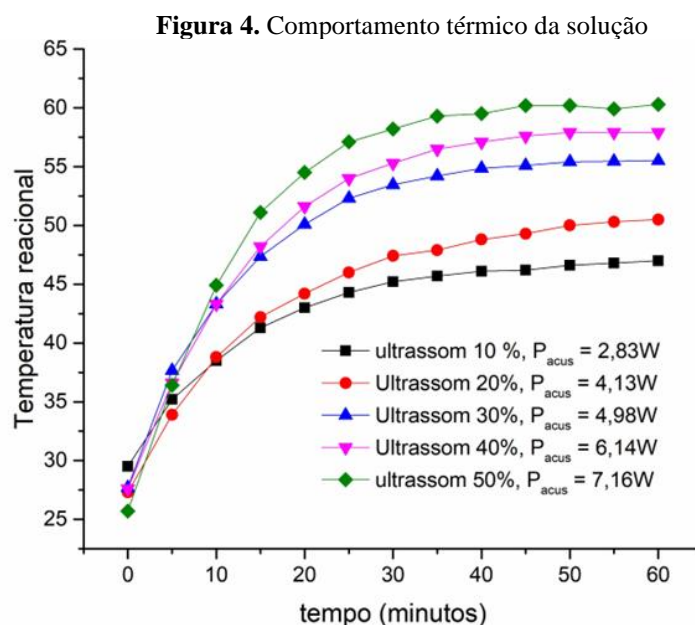
De fato, observa-se que o uso de US aumenta os rendimentos reacionais (Tabela 3, entradas 1-5) quando comparado aos resultados obtidos na ausência da irradiação sônica (Tabela 2). Porém, comparativamente aos rendimentos obtidos sob agitação vigorosa (Tabela 2, entradas 2 e 3) este aumento não é significativo quando aplicamos 7 W de potência elétrica ao sistema (Tabela 3, entrada 1).

Todavia, quando a potência elétrica, *i.e.* quando a energia elétrica consumida pelo sistema de ultrassom aumenta, os rendimentos aumentam. A potência elétrica é importante para avaliar o consumo energético do sistema, mas não indica diretamente a eficiência do processo sonoquímico, pois nem toda a energia elétrica é convertida em energia acústica devido a perdas em forma de calor e outras ineficiências do sistema. Neste sentido, é necessário avaliar os resultados descritos na Tabela 3, por meio de dados de potência acústica uma vez que ela é responsável direta pelas transformações químicas nos processos sonoquímicos. De acordo com a Tabela 3, o aumento da potência acústica aplicada ao sistema eletroquímico, aumenta os rendimentos de hidrogenação, sendo este efeito mais pronunciado ao aplicar 7,16 W de potência acústica (49,8%, Tabela 3, entrada 5). Este fato pode ser correlacionado sinergeticamente com a indução do movimento convectivo das espécies eletroativas em solução, resultando na

diminuição da dupla camada elétrica, no aumento da transferência de massa da espécie eletroativa até a superfície do eletrodo e na aceleração das reações controladas por difusão.

Adicionalmente, dados da literatura, atestam que a eficiência do processo de HEC é geralmente influenciada pela temperatura e aspectos relacionados ao substrato insaturado [29a, 29b, 33]. Portanto, para uma dada molécula insaturada, *e.g.* eugenol, fatores como concentração e solubilidade têm um papel importante. Geralmente, quanto mais alta a temperatura, maior a solubilidade da espécie eletroativa na solução; conseqüentemente, maior é a probabilidade de reação entre a molécula insaturada e o hidrogênio adsorvido na matriz catódica [33]

De fato, quanto maior a potência acústica de US aplicada, mais elevada é a temperatura da solução (Figura 4) e maiores são os rendimentos de hidrogenação (Tabela 3). Portanto, o aumento da temperatura da solução corresponde a uma maior dispersão do óleo em solução e, conseqüentemente, uma probabilidade de reação na superfície do eletrodo, justificando assim os rendimentos observados na Tabela 3 (entradas 1-5) e corroborando a afirmação anteriormente citada.



Fonte: A autora

Por fim, podemos observar que não há na literatura dados que reportem a hidrogenação sonoeletrocatalítica de óleos essenciais, tampouco do (1). Garedeew, Young-Farhat, Jackson e Saffron (2019), descreveram o processo de HEC do eugenol empregando eletrodo de Rutênio disperso em tecido de carvão ativado. As condições reacionais utilizaram condições ambientalmente não amigáveis, ou seja, temperatura de 80°C e solução eletrolítica de HCl. Após 540 min, o processo não se mostrou seletivo para produção de (2) (Tabela 3, entrada 6), gerando como produtos o 2-metoxi-4-propilciclohexanol e o 4-propilciclohexanol atestando assim, a eficácia da metodologia desenvolvida.

Conclusões

Diante dos resultados, podemos afirmar que a hidrogenação sonoeletrocatalítica do óleo essencial comercial de cravo-da-india (*syzygium aromaticum*), mediada por ultrassom, é viável e eficaz, gerando rendimentos de, aproximadamente, 50%. O uso de água do mar como fonte alternativa e barata para produção de hidrogênio *in situ*, bem como o uso de material catódico de baixo custo, *e.g.* grafite, fazem do processo sonoeletroquímico uma alternativa verde e ambientalmente sustentável para modificação de compostos orgânicos presentes em óleos essenciais.

Agradecimentos

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

Referências

- [1] ATILHAN, Selma et al. Green hydrogen as an alternative fuel for the shipping industry. *Current Opinion in Chemical Engineering*, v. 31, p. 100668, 2021.
- [2] DAWOOD, Furat; ANDA, Martin; SHAFIULLAH, G.M.. Hydrogen production for energy: an overview. **International Journal Of Hydrogen Energy**, [S.L.], v. 45, n. 7, p. 3847-3869, fev. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.12.059>.
- [3] RAPTIS, Dimitrios; SEFERLIS, Andreas K.; MYLONA, Vasiliki; POLITIS, Constantin; LIANOS, Panagiotis. Electrochemical hydrogen and electricity production by using anodes made of commercial aluminum. **International Journal Of Hydrogen Energy**, [S.L.], v. 44, n. 3, p. 1359-1365, jan. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.11.202>.
- [4] Akkerman I, Janssen M, Rocha J, Wij H. Photobiological hydrogen production: photochemical efficiency and bioreactor design. *Int J Hydrogen Energy* 2002;27:1195e208.
- [5] SALOMÃO, Pedro E.A.; GOMES, Danielle S.; FERREIRA, Everson J.C.; MOURA, Francisco; NASCIMENTO, Lucas L.; PATROCÍNIO, Antônio O.T.; PEREIRA, Márcio C.. Photoelectrochemical hydrogen production from water splitting using heterostructured nanowire arrays of Bi₂O₃/BiAl oxides as a photocathode. **Solar Energy Materials And Solar Cells**, [S.L.], v. 194, p. 276-284, jun. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2018.12.037>.
- [6] HISATOMI, Takashi; KUBOTA, Jun; DOMEN, Kazunari. Recent advances in semiconductors for photocatalytic and photoelectrochemical water splitting. **Chem. Soc. Rev.**, [S.L.], v. 43, n. 22, p. 7520-7535, 13 jan. 2014. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c3cs60378d>.
- [7] Yan XL, Konishi S, Hori M, Hino R. Nuclear hydrogen production: an overview. In: Yan XL, Hino R, editors. *Nucl. Hydrog. Prod.* CRC Press; 2011. p. 47e79.
- [8] RASHWAN, Sherif S.; DINCER, Ibrahim; MOHANY, Atef; POLLET, Bruno G.. The Sono-Hydro-Gen process (Ultrasound induced hydrogen production): challenges and opportunities. **International Journal Of Hydrogen Energy**, [S.L.], v. 44, n. 29, p. 14500-14526, jun. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.04.115>.
- [9] RAMACHANDRAN, R. An overview of industrial uses of hydrogen. **International Journal Of Hydrogen Energy**, [S.L.], v. 23, n. 7, p. 593-598, jul. 1998. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0360-3199\(97\)00112-2](http://dx.doi.org/10.1016/s0360-3199(97)00112-2).
- [10] Zhang H. US Patent: method of manufacturing a semiconductor film and a semiconductor device by sputtering in a hydrogen atmosphere and crystallizing. 1993. number 5,236,850.
- [11] CECERE, D.; GIACOMAZZI, E.; INGENITO, A.. A review on hydrogen industrial aerospace applications. **International Journal Of Hydrogen Energy**, [S.L.], v. 39, n. 20, p. 10731-10747, jul. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.04.126>.
- [12] GRUNDT, T. Hydrogen by water electrolysis as basis for small scale ammonia production. A comparison with hydrocarbon based technologies. **International Journal Of Hydrogen Energy**, [S.L.], v. 7, n. 3, p. 247-257, 1982. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0360-3199\(82\)90088-x](http://dx.doi.org/10.1016/0360-3199(82)90088-x)
- [13] Suban M, Tu sek J, Uran M. Use of hydrogen in welding engineering in former times and today. *J Mater Process Technol* 2001;119:193e8. [https://doi.org/10.1016/S0924-0136\(01\)00956-6](https://doi.org/10.1016/S0924-0136(01)00956-6).
- [14] Sinha AK, Livinstein HJ. US Patent: hydrogen annealing process for stabilizing metal-oxide-semiconductor structures. 1979. number 4,151,7.
- [15] MYERS, T.H.; VANMIL, B.L.; HOLBERT, L.J.; PENG, C.Y.; STINESPRING, C.D.; ALAM, J.; FREITAS, J.A.; DMITRIEV, V.A.; PECHNIKOV,.; SHAPOVALOVA, Y. Use of high temperature hydrogen annealing to remove sub-surface damage in bulk GaN. **Journal Of Crystal Growth**, [S.L.], v. 246, n. 3-4, p. 244-251, dez. 2002. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0022-0248\(02\)01748-7](http://dx.doi.org/10.1016/s0022-0248(02)01748-7).
- [16] Elango V, Murphy MA, Smith BL, Davenport KG, Mott GN, Moss GL. US patent: method for producing ibuprofen. number 4,981,995. 1991. Nov, 6, 1972.
- [17] KING, Jerry W.; HOLLIDAY, Russell L.; LIST, Gary R.; SNYDER, Janet M.. Hydrogenation of vegetable oils using mixtures of supercritical carbon dioxide and hydrogen. **Journal Of The American Oil Chemists' Society**, [S.L.], v. 78, n. 2, p. 107-113, fev. 2001. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1007/s11746-001-0229-8>.
- [18] SMEJKAL, Q; SMEJKALOVA, L; KUBICKA, D. Thermodynamic balance in reaction system of total vegetable oil hydrogenation. **Chemical Engineering Journal**, [S.L.], v. , n. 60, p. 146-155, 26 set. 2008. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2008.09.020>.
- [19] OHKUMA, Takeshi; OOKA, Hirohito; HASHIGUCHI, Shohei; IKARIYA, Takao; NOYORI, Ryoji. Practical Enantioselective Hydrogenation of Aromatic Ketones. **Journal Of The American Chemical Society**, [S.L.], v. 117, n. 9, p. 2675-2676, mar. 1995. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ja00114a043>.

- [20] ZACCHERIA, Federica; RAVASIO, Nicoletta; PSARO, Rinaldo; FUSI, Achille. Heterogeneous selective catalytic hydrogenation of aryl ketones to alcohols without additives. **Tetrahedron Letters**, [S.L.], v. 46, n. 21, p. 3695-3697, maio 2005. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tetlet.2005.03.159> [21] B.E. Conway, B.V. Tilak, *Electrochim Acta*, 47 (2002) 3571-3594
- [22] G. Cravotto, P. Cintas, *Chem. Soc. Rev.*, 35 (2006) 180-196
- [23] 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>.
- [24] Mason TJ: Sonochemistry and sonoprocessing: the link, the trends and (probably) the future. *Ultrason. Sonochem.* 2003, 10: 175–179
- [25] Chatel G: Sonochemistry – New opportunities for Green Chemistry. World Scientific: London, 2017, 170 p
- [26] P.V. Cherepanov, M. Ashokkumar, D. V. Andreeva, *Ultrasonics Sonochemistry*, 23 (2015) 142-147
- [27] SANTANA, Diogo S.; MELO, Givaldo O.; LIMA, Márcio V.F.; DANIEL, Jorge R.R.; AREIAS, Madalena C.C.; NAVARRO, Marcelo. 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>.
- [28] VILAR, Márcio; OLIVEIRA, Jadson L.; NAVARRO, Marcelo. 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>.
- [29a] PAZ, Josinete Angela da; SALES, Ayrlane; SILVA, Larissa Dias da; SILVA, Émerson Felipe Mendonça da; COSTA, José Angelo Peixoto da; NAVARRO, Marcelo; MENEZES, Frederico Duarte de; VILAR, Márcio. 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>.
- [29b] 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>.
- [30] TYLER, Robert H.; BOYER, Tim P.; MINAMI, Takuto; ZWENG, Melissa M.; REAGAN, James R.. Electrical conductivity of the global ocean. *Earth, Planets And Space*, [S.L.], v. 69, n. 1, p. 1-10, 14 nov. 2017. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1186/s40623-017-0739-7>.
- [31] SAADALLAH, Hamza A.; AL-TARJUMAN, Janan K.; SULTAN, Fatimah I.. Isolation and identification of phenolic compounds from *Eugenia caryophyllus* and study on its biological effect against *Macrophomina phaseolina*. **Journal of Applied And Natural Science**, [S.L.], v. 15, n. 4, p. 1608-1618, 20 dez. 2023. ANSF Publications. <http://dx.doi.org/10.31018/jans.v15i4.4880>.
- [32] MATOS, Luana Ferreira; BARBOSA, Douglas Rafael e Silva; LIMA, Emanuel da Cruz; DUTRA, Kamilla de Andrade; NAVARRO, Daniela Maria do Amaral Ferraz; ALVES, Jéssica Lafaiete Ribeiro; SILVA, Gutierrez Nelson. 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>.
- [33] LESSARD, J., *Electrocatalytic Hydrogenation*. In: *Encyclopedia of Applied Electrochemistry*, Springer Netherlands, new York, 2014.
- [34] GAREDEW, Mahlet; YOUNG-FARHAT, Daniel; JACKSON, James E.; SAFFRON, Christopher M.. Electrocatalytic Upgrading of Phenolic Compounds Observed after Lignin Pyrolysis. *Acs Sustainable Chemistry & Engineering*, [S.L.], v. 7, n. 9, p. 8375-8386, 20 mar. 2019. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b00019>.