



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

JOSINETE ANGELA DA PAZ

**DESENVOLVIMENTO DE NOVO MÉTODO SONOELETROCATALÍTICO PARA
HIDROGENAÇÃO DE SUBSTRATOS ORGÂNICOS**

Recife
2020

JOSINETE ANGELA DA PAZ

**DESENVOLVIMENTO DE NOVO MÉTODO SONOELETROCATALÍTICO PARA
HIDROGENAÇÃO DE SUBSTRATOS ORGÂNICOS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Pernambuco, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Doutora em Química.

Área de concentração: Química Orgânica

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Nvarro

Coorientador: Prof. Dr. Márcio Viar França

Lima

Recife

2020

Catálogo na fonte
Bibliotecário Cristiano Cosme S. dos Anjos, CRB4-2290

P348m Paz, Josinete Angela da
Desenvolvimento de novo método sonoeletrocatalítico para hidrogenação de substratos orgânicos/ Josinete Angela da Paz. – 2020.
103 f.: il., fig., tab.

Orientador: Marcelo Navarro.
Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN, Química, Recife, 2020.
Inclui referências e apêndices.

1. Química Orgânica. 2. Hidrogenação eletrocatalítica. 3. Ultrassom. 4. Química verde. I. Navarro, Marcelo (orientador). II. Título.

547 CDD (23. ed.) UFPE- CCEN 2021 - 89

JOSINETE ANGELA DA PAZ

**DESENVOLVIMENTO DE NOVO MÉTODO SONOELETROCATALÍTICO PARA
HIDROGENAÇÃO DE SUBSTRATOS ORGÂNICOS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Pernambuco, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Doutora em Química.

Aprovado em: 16/07/2020

BANCA EXAMINADORA

Prof. Marcelo Navarro (Orientador)
Universidade Federal de Pernambuco
Departamento de Química Fundamental

Prof. José Licarion Pinto Segundo Neto
Universidade Federal de Pernambuco
Departamento de Química Fundamental

Profa. Celmy Maria Bezerra de Menezes Barbosa
Universidade Federal de Pernambuco
Departamento de Engenharia Química

Prof. Frederico Duarte de Menezes
Instituto Federal de Pernambuco

Prof. Severino Carlos Bezerra de Oliveira
Universidade Federal Rural de Pernambuco
Departamento de Química

“O coração do homem pode fazer planos, mas a resposta certa dos lábios vem do Senhor.”
(BÍBLIA DA MULHER, Provérbios 16:1)

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pela vida e saúde que me concedeu nesse transcurso de minha vida. Sou grata a todos os meus familiares pelo apoio, em especial a minha mãe e melhor amiga Luzinete Pereira da Paz, ao meu querido e amado filho Guilherme Paz e Silva, a minha irmã Rozinete Angela e ao meu Pai Romualdo.

Ao meu esposo Moacir José da Silva, pela paciência, companhia e atenção.

Agradeço também aos meus parentes, em especial, meu primo Helber Elias, por todo seu incentivo acadêmico.

À minha amiga Charlene e aos seus Pais Glaucia e Charles e sua irmã Jessica que sempre me apoiaram.

Também agradeço aos meus amigos do laboratório, Ayrlane, Emerson, Pedro, Anderson, Jadson, Leticia, Isabella, Danilo e Jadielson.

Ao meu orientador Prof. Dr. Marcelo Navarro, e ao meu coorientador Prof. Dr. Márcio Vilar França Lima, pela rica oportunidade, ensinamentos, compreensão e orientação.

Aos amigos da vida, conquistados ao longo dessa trajetória acadêmica, em especial a Neide, Diana Josefa, Vivian, Suelâine, Edilma, Adson, Dmistoclis, Keyla, Mauro, Queila, Jamerson, Marlene, Ariadne, Otávio, Alana, Diana, Natanny, Jeize, Felipe, Helder e sua esposa Velucia.

Aos órgãos de fomento de apoio à pesquisa, CNPq e CAPES.

RESUMO

A hidrogenação é uma reação química de grande importância para as indústrias petroquímica e de química fina, no presente trabalho foi desenvolvido um novo método de hidrogenação eletrocatalítica (HEC) de cetonas α,β -insaturadas, em meio aquoso na presença de irradiação de ultrassom. A tese foi dividida em duas partes: a primeira foi dedicada ao estudo exploratório dos fatores influentes no processo de hidrogenação sonoeletrocatalítica (HSEC); a segunda foi dedicada à otimização do processo HSEC na modificação eletroquímica do safrol, por meio de ferramentas quimiométricas. Na primeira etapa, foram determinadas as condições ótimas para a HSEC da (R)-(+)-pulegona. O uso de ultrassom em modo contínuo (14 W), sem controle de temperatura, mostrou-se mais eficaz se comparado à aplicação de pulsos de ultrassom em intervalos de 0,2 s. A irradiação simultânea por ultrassom durante o processo eletroquímico mostrou um efeito sinérgico, capaz de gerar radicais $H^\bullet$ a partir da ruptura da ligação H-O da água, que, somados aos radicais $H^\bullet$ eletroquimicamente gerados na superfície do cátodo, aumentam a eficiência de corrente (até 200%) e os rendimentos (até 200%). Microesferas de quitosana foram utilizadas na remoção de Ni^{2+} da solução aquosa, apresentando uma eficiência de 64%. O método também foi aplicado na HSEC das substâncias: acetilcicloexeno, 2-cicloexen-1-one com 100% de rendimento, isoforona (91%), (S)-(+)-carvona (89,5%), β -ionona (77,5%), α -ionona (71%), 4-metilpent-2-one (93,5%), 2-metil-2-ciclopenten-1-ona (100%). Na segunda etapa do trabalho, a otimização da metodologia de HSEC proposta foi realizada por meio da aplicação de um planejamento fatorial fracionário (2^{5-1}) para hidrogenação do safrol, estimando as variáveis: material da matriz catódica (níquel ou cobre), uso de β -ciclodextrina (presença ou ausência), tipo de célula sonoeletroquímica (célula 4 vias ou com difusor de calor), modo de aplicação do ultrassom (contínuo ou pulsado) e controle de temperatura (presença ou ausência) da solução. Os dados estatísticos revelaram que as condições ótimas de operação foram: a célula eletroquímica de 4 vias, o uso da matriz catódica de cobre ou níquel, mediante aplicação contínua de ultrassom (14W), sem controle de temperatura e na ausência ou presença de β -ciclodextrina, corroborando assim os resultados preliminares da metodologia desenvolvida para reações de HSEC com cetonas α,β -insaturadas. O melhor rendimento encontra-se na tabela 2 com 93,78% de conversão, porém também temos mais entradas com rendimentos similares acima de 92% de conversão.

Palavras-chave: Hidrogenação eletrocatalítica. Ultrassom. Química verde. Safrol. Planejamento fatorial fracionado.

ABSTRACT

In the present work, a new electrocatalytic hydrogenation method (HEC) was developed for α,β -unsaturated ketones in an aqueous medium at the presence of ultrasound. The thesis was divided in two parts: the first was dedicated to the exploratory study of the significant factors in the process of sonoelectrocatalytic hydrogenation (SECH); the second was dedicated to the optimization of the SECH process for the electrochemical modification of safrole, using chemometric tools. In the first part, the optimal conditions for the SECH of (R)-(+)-pulegone were determined. The use of ultrasound at continuous mode (14 W), without temperature control, proved to be more effective when compared to the ultrasound pulses at 0.2 s intervals. The simultaneous ultrasound irradiation during the electrochemical process showed a synergistic effect, generating $H^\bullet$ radicals from water H-O bond rupture, in addition to $H^\bullet$ radical electrochemically generated on the cathode surface, increase the current efficiency (up to 200%) and product yields (up to 100%). Chitosan microspheres were used to remove Ni^{2+} ions from aqueous solution, showing 64% efficiency. The method was also applied to the HSEC of the substances: acetylcyclohexene, 2-cyclohexen-1-one, isophorone, (S)-(+)-carvone, β -ionone, α -ionone, 2-methyl-2-cyclopenten-1-one, and mesityl oxide. In the second part of the work, the optimization of the HSEC methodology was carried out through the application of fractional factorial design for the safrole hydrogenation, estimating the following variables: cathodic matrix material (nickel or copper), use of β -cyclodextrin (presence or absence), electrochemical cell design (4-way cell or with heat diffuser), ultrasound mode (continuous or pulsed), and temperature control (presence or absence) of the solution. Statistical data revealed that the cathodic matrix material and the use of β -cyclodextrin are inactive factors in experimental design. Hence, a fractional factorial design was carried out based on the other variables. The statistical results revealed that the optimal operating conditions were: the use of the copper cathodic matrix using the 4-way electrochemical cell, through the ultrasound (14W) continuous mode, without temperature control and in the absence of β -cyclodextrin, thus corroborating the preliminary results of the methodology developed for HSEC of α,β -unsaturated ketones.

Keywords: Electrocatalytic hydrogenation. Ultrasound. Green chemistry. Safrol. Fractional factorial design.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Etapas reacionais da hidrogenação catalítica heterogênea	21
Figura 2 –	Mecanismo de HEC de substratos insaturados	23
Figura 3 –	Esquema da sonda de ultrassom	30
Figura 4 –	Formas das sondas: 1. cilíndrica uniforme, 2. cone, 3. exponencial, 4. com degrau	32
Figura 5 –	Gráfico de percurso da cavitação	33
Figura 6 –	Implosão das bolhas próximas à superfície sólida	34
Figura 7 –	Célula eletroquímica de 4 vias usada nas reações de HSEC-AS. (1) Probe de titânio; (2) Cátodo de Ni(ou Cu); (3) Ânodo de Ni; (4) entrada do termopar	42
Figura 8 –	Célula eletroquímica de 4 vias com aleta usada nas reações de HSEC-AS	45
Figura 9 –	Estrutura da (R)-(+)-pulegona	49
Figura 10 –	Influência da potência do US na temperatura do sistema de HSEC-AS, cátodo Ni, ânodo de Ni, US em modo pulsado (0,2s) sob 7, 14 ou 35 W de potência, $j=350 \text{ mA.dm}^{-2}$, 0,5 mmol de (+)-(1) e 0,2 molL ⁻¹ de NH ₄ Cl. Figura 10-a pulsos de US, figura 10- US em modo contínuo	55
Figura 11 –	Efeito do controle de temperatura (banho de gelo) em processos de HSEC-AS. Condições do US: cátodo de Ni, ânodo de Ni, US em modo contínuo ou pulsado (0,2s) sob 14 W de potência, $j=350 \text{ mA.dm}^{-2}$, 0,5mmol de (+)-(1) e 0,2 mol ⁻¹ de NH ₄ Cl. Termografia das celas eletroquímicas usando (A) modo contínuo de US sem controle de temperatura; (B) modo contínuo de US com controle de temperatura (banho de gelo); (C) modo pulsado de US (0,2 s) sem controle de temperatura; (D) modo pulsado de US (0,2 s) com controle de temperatura	60
Figura 12 –	MEV da matriz catódica de níquel (A)	61
Figura 13 –	MEV do depósito de níquel após a irradiação do US (B), (C) e (D) ($j=350 \text{ mA dm}^{-2}$, 0,2 molL ⁻¹ de cloreto de amônio, US em modo contínuo e 14W de potência)	62

Figura 14 –	MEV do depósito de níquel na ausência do US (E) e (F) ($j=350$ mA dm ⁻² , 0,2 mol.L ⁻¹ de cloreto de amônio, agitação mecânica)	62
Figura 15 –	MEV das microesferas de quitosana/PVA e aspectos das soluções aquosas e das microesferas de quitosana antes e depois do tratamento de adsorção	64
Figura 16 –	Gráfico normal dos valores da Tabela 5	73
Figura 17 –	Termogramas dos reatores eletroquímicos. a) termograma da célula sonoeletroquímica com aleta (wing-type), sem controle de temperatura; (b) termograma da célula sonoeletroquímica de 4 vias sem controle de temperatura; (c) termograma da célula sonoeletroquímica com aleta (wing-type), com controle de temperatura (banho de gelo); (d) termograma da célula sonoeletroquímica de 4 vias com controle de temperatura (banho de gelo)	78
Figura 18 –	Comparações térmicas entre as células sonoeletroquímicas de 4 vias e com aleta, realizadas com ferramentas de CFD	79
Figura 19 –	Vetores de velocidade de reatores sonoeletroquímicos realizados com ferramentas de CFD. (a) célula com aleta e (b) célula de 4 vias	80
Figura 20 –	Efeito da célula sonoeletroquímica (com aleta ou 4 vias) na temperatura reacional do processo de HSEC-AS do safrol (dados experimentais). Condições reacionais: cátodo de Cu, ânodo de Ni, modo contínuo de US (14W), $j= 350$ mA dm ⁻² , 0,5 mmol de safrol e 0,2M de cloreto de amônia	81
Figura 21 –	Desenhos de celas de 4 vias (a), e cela de 4 vias com aleta (wing-type) (b) e (c)	95

LISTA DE ESQUEMA

Esquema 1 –	Síntese da Etilefrina	18
Esquema 2 –	Hidrogenação do CO ₂ a metanol	19
Esquema 3 –	Hidrogenação catalítica da quinolina	20
Esquema 4 –	HEC de olefinas	23
Esquema 5 –	Reação de substituição por um grupo alcóxi que ocorre na posição anomérica em um bromo-açúcar	38
Esquema 6 –	Preparação de spiropyrans fotocrômicos por condensação de salicilaldeído e um metilenolindolina	39
Esquema 7 –	Possíveis produtos de hidrogenação da (+)-pulegona	50
Esquema 8 –	Proposta de rota sintética para HSEC-AS da (+)-pulegona	51
Esquema 9 –	HSEC-AS do safrol	69

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Fatores e níveis estudados nos experimentos de HSEC do safrol	44
Tabela 2 –	Rendimentos reacionais da HSEC-AS da (+)-pulegona	52
Tabela 3 –	Comparação entre os procedimentos de HEC na literatura e HSEC-AS descrito nesse trabalho	65
Tabela 4 –	Fatores e níveis estudados nos experimentos de HSEC do safrol	71
Tabela 5 –	Estimativas dos contrastes do PFF e suas relações com os efeitos do planejamento completo. Os valores em negrito são os mais significativos	72
Tabela 6 –	Dados obtidos a partir da HSEC-AS do safrol em água. Fatores e níveis para o planejamento fatorial completo 2 ³ em duplicada. Os números entre parênteses depois da conversão indicam a ordem do experimento	74
Tabela 7 –	Estimativas dos efeitos principais e de interação calculados a partir dos valores das respostas fornecidos na tabela 6. Os valores em negritos correspondem aos efeitos mais significativos	74
Tabela 8 –	ANOVA	75

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A	Ampere
AS	Ânodo de sacrifício
Ads	Adsorvidos
β -CyD	beta-Ciclodextrina
δ	Camada de difusão
CTF	Catalisador de Transferência de Fase
CTFI	Catalisadores de Transferência de fase Inversa
CyD	Ciclodextrina
CFD	Dinâmica de Fluido Computacional
GC	Gas Chromatography (Cromatografia gasosa)
GC-FID	Gas Chromatography for flame ionization detector
GC-MS	Gas Chromatography coupled mass spectrometry
GP	Gerador de Planejamento
HC	Hidrogenação catalítica
HEC	Hidrogenação eletrocatalítica
HECAS	Hidrogenação eletrocatalítica com ânodo de sacrifício
HSEC	Hidrogenação sonoeletrocatalítica
HSEC-AS	Hidrogenação sonoeletrocatalítica com ânodo de sacrifício
Hz	Hertz
j	Densidade de corrente
K	Kelvin
KHz	kilohertz
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
mL	Mililitros
Mm	Micrômetro
μ s	Microsegundos
PF	Planejamento Fatorial
PFF	Planejamento Fatorial Fracionado
US	Ultrassom
W	Watt

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	OBJETIVOS	16
1.1.1	Objetivo Geral.....	16
1.1.2	Objetivos específicos	16
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	18
2.1	HIDROGENAÇÃO CATALÍTICA.....	18
2.1.1	Hidrogenação eletrocatalítica	22
2.1.2	Eletrosíntese orgânica e sua realção com a química verde	25
2.1.3	Ultrassom	28
2.1.4	Sonoquímica	29
2.1.5	Tipos de Ultrassom.....	29
2.1.6	Cavitação	33
2.1.7	Sonoeletroquímica: os benefícios do ultrassom em processos eletroquímicos.	35
2.2	ULTRASSOM E A QUÍMICA VERDE	37
2.3	PLANEJAMENTOS FATORIAIS	39
3	PARTE EXPERIMENTAL	42
3.1	PROCEDIMENTOS	42
3.1.1	Procedimento eletroquímico da HSEC-AS de cetonas α , β -insaturadas	42
3.1.2	Procedimento eletroquímico da HSEC-AS do safrol.....	44
3.2	SÍNTESE DAS MICROESFERAS DE QUITOSANA	46
3.3	PRINCÍPIOS BÁSICOS DO PLANEJAMENTO FATORIAL FRACIONADO	47
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
4.1	PARTE 1: HIDROGENAÇÃO SONOELETRCATALITICA DA (R)-(+)-PULEGONA.....	49
4.1.1	Modo contínuo do ultrassom	49
4.1.2	Aplicação de US em pulsos.....	54
4.1.3	O efeito da potência do ultrassom no processo de HSEC-AS.....	56
4.1.4	A influência do ultrassom na eficiência de corrente do processo de HSEC-AS	57
4.1.5	A influência do controle de temperatura no processo de HSEC-AS.....	58

4.1.6	Os efeitos do ultrassom na morfologia do cátodo	60
4.1.7	Aplicação de microesferas de quitosana na remoção de íons de níquel do meio aquoso	63
4.1.8	HSEC-AS de cetonas α,β -insaturadas em água	64
4.2	PARTE 2: OTIMIZAÇÃO EXPERIMENTAL DA HSEC-AS do SAFROL	69
4.2.1	A Hidrogenação sonoeletrocatalítica do safrol	69
4.2.1	Análise do Planejamento Fatorial Fracionado	69
4.2.2	Análise do Planejamento Fatorial completo 2^3	74
5	CONCLUSÕES.....	83
	REFERÊNCIAS	84
	APÊNDICE A- REAGENTES	94
	APÊNDICE B- EQUIPAMENTOS E MATERIAIS.....	95
	APÊNDICE C- CROMATOGRAMAS	97

1 INTRODUÇÃO

Diante da necessidade de um novo modo de viver e cuidar do planeta o qual vivemos, a comunidade científica enfrenta desafios de desenvolver novos produtos e metodologia de síntese, através de uma química verde, sustentável e econômica.

A hidrogenação é uma reação química de grande importância para as indústrias petroquímica e de química fina. Para a indústria petroquímica, muitos dos compostos encontrados no petróleo bruto são de pouca utilidade, pois contêm múltiplas ligações, devendo ser convertidos em compostos saturados antes de serem usados como commodities, a exemplo da gasolina. Nas indústrias de química fina e de ingredientes farmacêuticos, a reação de hidrogenação é frequentemente um passo importante na produção do produto final (BONRATH *et al.* 2012).

Cetonas são transformadas em álcoois secundários opticamente ativos através da hidrogenação catalítica (HC), esses álcoois são importantes blocos de construção em síntese de produtos químicos (GUILLENA E RAMÓN, 2016).

A hidrogenação eletrocatalítica (HEC) é uma metodologia de hidrogenação versátil, uma vez que produz o hidrogênio radicalar *in situ* e atende a alguns princípios da química verde (MOUTET, 1992; SANTANA *et al.* 2004; LIMA *et al.* 2008). A HEC vem sendo estudada e cada vez mais explorada com relação as condições reacionais e os parâmetros utilizados, isso desde o início do século XX (NAVARRO E NAVARRO 2004) a fim de ser utilizada a nível industrial.

Com relação ao fornecimento de energia em HEC se pode utilizar o ultrassom (US), pois a irradiação ultrassônica promove uma melhora significativa no rendimento reacional, diminuição do tempo de reação e atende ao princípio de eficiência energética da química verde. Essa melhora se dá através da cavitação, que é um processo físico de transmissão baseado em criar, aumentar e implodir bolhas de vapor de gás, em líquidos.

A presente tese está dividida em duas partes, complementares entre si, a saber: a primeira parte envolve ao estudo exploratório do comportamento do processo de hidrogenação sonoeletrocatalítica com ânodo de sacrifício (HSEC-AS) da pulegona e outras cetonas α,β -insaturadas e a segunda parte foi direcionada para a otimização do processo de HSEC-AS do safrol, por meio do uso de ferramentas quimiométricas. Os fatores avaliados

foram: design da célula eletroquímica, matriz catódica, modo de aplicação do US, controle da temperatura da solução e a presença de CyD.

A (+)-Pulegona((+)-(1)) ((R)-5-metil-2-(propan-2-en)cicloexanona) (Figura 9), é uma cetona monoterpênica que pode ser obtida de forma natural e/ou sintética, apresentando em sua estrutura, uma carbonila conjugada a uma ligação dupla exocíclica. Essa molécula representa o principal componente ativo do óleo essencial do Poejo (*Menthapulegium*) podendo ser utilizada na fabricação de inseticidas, devido sua ação repelente e em alguns alimentos como aditivos (ABDELLI *et al.*, 2016; BRAHMI *et al.*, 2016).

O safrol (4-alil-1,2-metilenodioxibenzeno) é um sesquiterpeno produzido pelo metabolismo de plantas e usado na indústria química para obter o butóxido de piperonila e a heliotropina (MAIA *et al.* 1987) sendo o principal constituinte dos óleos essenciais de sassafrás e cânfora e utilizado como precursor na síntese do fármaco N-metil-3,4-metilenodioxianfetamina (MDMA, Ecstasy) (KAMDEM e GAGE 1995). A hidrogenação do safrol produz di-hidrosafrol, um fenilpropanóide com atividade larvicida contra a lagarta-do-cartucho *Spodopteralitura* (BHARDWAJ *et al.* 2010) e atividade inseticida contra *M. domestica* (MOHOTTALAGE *et al.* 2007).

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Diante do exposto, o objetivo principal desse trabalho foi estudar os parâmetros envolvidos no sistema de hidrogenação sonoeletrocatalítica (HSEC) com ânodo de sacrifício (AS), hidrogenação sonoeletrocatalítica com ânodo de sacrifício (HSEC-AS) como metodologia verde, de modo a desenvolver um processo sonoeletrocatalítico de baixo custo para a hidrogenação de compostos com ligações múltiplas em meio aquoso.

1.1.2 Objetivos específicos

Dentro dos objetivos específicos podemos destacar:

- Analisar a influência de parâmetros como: potência e modo de aplicação do US na HEC da R-(+)-pulegona em água;
- Entender e correlacionar os efeitos do uso de US sobre a superfície catódica e da temperatura do sistema reacional;

- Caracterizar os materiais catódicos selecionados para estudo e estimar o efeito do US nas matrizes catódicas através de Microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- Otimizar as condições reacionais das reações de HSEC da R-(+)-pulegona e validar a metodologia desenvolvida mediante a realização de testes com diferentes cetonas α,β -insaturadas;
- Realizar a otimização do processo de HEC desenvolvido por meio da aplicação de planejamento fatorial fracionado (PFF) na HSEC-AS do safrol;
- Desenvolvimento uma nova célula sonoeletroquímica para o processo HSEC-AS com o objetivo de melhorar a dissipação do calor imposto pela irradiação de US no sistema reacional;

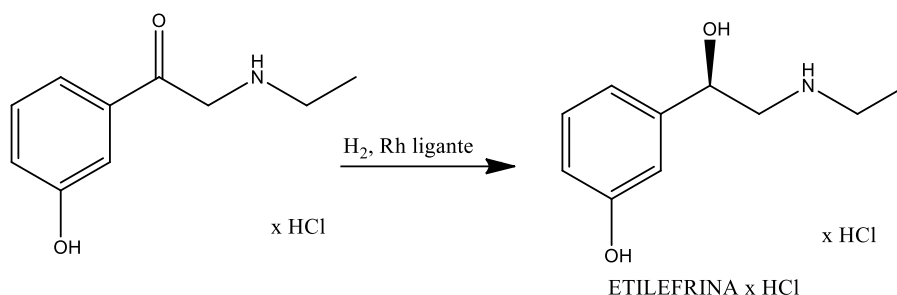
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 HIDROGENAÇÃO CATALÍTICA

Reações de adição de gás hidrogênio (H_2) a duplas ou triplas ligações de substratos orgânicos como olefinas, alcinos e compostos carbonílicos, estão entre os mais importantes processos na química orgânica preparativa (PONTÓLIO, PURGATO e ROMERO, 2004). Estas reações são denominadas de hidrogenação catalítica (HC) e são usualmente realizadas em escala laboratorial e industrial (RYLANDER, 1985), mediante a agitação da solução do substrato a ser reduzido, na presença de um catalisador e sob atmosfera de gás hidrogênio a elevadas temperaturas e pressões (100 a 300 °C e 40 a 100 bar, respectivamente) (GORP *et al.* 1999; CHEN *et al.* 2006; BERGER *et al.* 2001; HUŠ *et al.* 2017)

Os aminoálcoois opticamente ativos são ótimos exemplos de compostos importantes na indústria farmacêutica. A etilefrina, um estimulante cardíaco farmacologicamente ativo, pode ser obtida via hidrogenação enantiosseletiva de amino cetonas (Esquema 1). (KLINGLER 2007)

Esquema 1 - Síntese da Etilefrina



Fonte: KLINGLER 2007

As características físicas do catalisador (atividade, seletividade e estabilidade) tem um papel importante no desenvolvimento da reação de hidrogenação. Portanto a composição e propriedades químicas e físicas dos produtos finais, dependem de varios fatores reacionais, tais como tipo de catalisador, concentração, agitação, temperatura e pressão de H_2 (gás hidrogênio), definindo o potencial de aplicação e, portanto, o valor agregado ao produto.

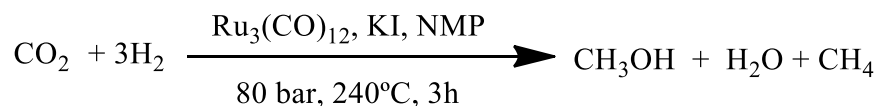
A indústria de alimentos utiliza a hidrogenação para saturar total ou parcialmente os ácidos graxos insaturados nos óleos vegetais para convertê-los em gorduras sólidas ou semi-sólidas, a exemplo da margarina (VELDSINK *et al.* 1997; PHILIPPAERTS, JACOBS e

SELS 2015). Na hidrogenação parcial, é altamente desejável a conversão de ácidos graxos poliinsaturados instáveis em ácidos graxos monoinsaturados mais estáveis, sem um aumento significativo no conteúdo de ácidos graxos saturados (PHILIPPAERTS, JACOBS e SELS 2015).

As reações de HC podem ser realizadas através de dois diferentes métodos: homogênea ou heterogênea. Na HC homogênea, o catalisador encontra-se na mesma fase do substrato e do produto. A catálise homogênea na maioria dos casos apresenta um ótimo desempenho catalítico, com uma alta seletividade, podendo obter-se produtos quirais com um excesso enantiomérico. Os catalisadores são complexos organometálicos, solúveis em solventes orgânicos. Como todos os componentes reacionais estão no mesmo estado de agregação uma limitação do processo está na separação entre o catalisador e o produto da reação (RYLANDER, 1985; ZINI e HOLLEBEN, 1992). Esta dificuldade levou ao desenvolvimento, por exemplo, de métodos em que o catalisador é fixado por ligação química a um polímero insolúvel, que permite fácil separação por filtração (MORRISON e BOYD, 1983).

Um exemplo de HC homogênea é a hidrogenação do CO₂ a metanol, a fim de minimizar a quantidade de gás carbônico lançados na atmosfera. No Esquema 2 pode observar a primeira hidrogenação do CO₂ realizada em 1995 por Tominaga e colaboradores, utilizando hidrogênio molecular, rutênio como catalisador, iodeto de potássio como eletrólito de suporte e N-metilpirrolidona como mediador (KAR *et al.* 2018).

Esquema 2 - Hidrogenação do CO₂ a metanol



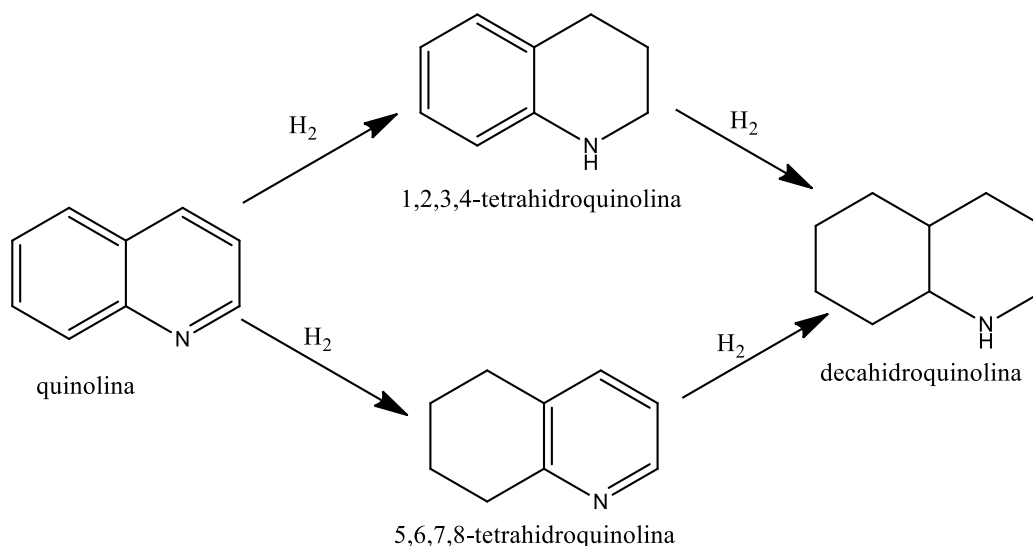
Fonte: KAR *et al.* 2018

A catálise heterogênea é um processo no qual o catalisador se encontra em um estado físico diferente dos reagentes e produtos, formando um sistema de mais de uma fase. Em consequência, os catalisadores heterogêneos podem ser mais facilmente reciclados, podendo ser regenerados ao término da reação. A primeira HC-heterogênea data de 1874, quando o acetileno foi hidrogenado na presença de paládio sobre uma matriz de carbono formando o etileno.

Os catalisadores heterogêneos desempenham um papel importante na indústria química devido a seu baixo custo, facilidade de separação e reciclagem. Cerca de 90% de todos os processos químicos envolvem uso de catalisadores e a nível industrial os catalisadores heterogêneos estão presentes em 80% das reações (WEI, SHAO e WANG, 2019).

Como exemplo de aplicação industrial da HC heterogênea, pode citar a obtenção de hidroquinolinas, utilizadas como intermediários na fabricação de produtos farmacêuticos e agroquímicos, a partir da HC da quinolina (Esquema 3). Buscando uma maior seletividade dos catalisadores na hidrogenação das quinolinas, alguns pesquisadores desenvolveram novos catalisadores, assim como fez Rahi e colaboradores em 2012, obtiveram catalisadores formados por nanopartículas de Pd ultrafinas suportadas em MgO (Pd/ MgO) . Ren e colaboradores em 2019 utilizaram nanopartículas de ouro dispersas em TiO₂ para HC de quinolinas. Esses novos catalisadores permitem uma melhor seletividade na hidrogenação de quinolinas substituídas e são mais estáveis e a recicláveis.

Esquema 3 - Hidrogenação catalítica quinolina



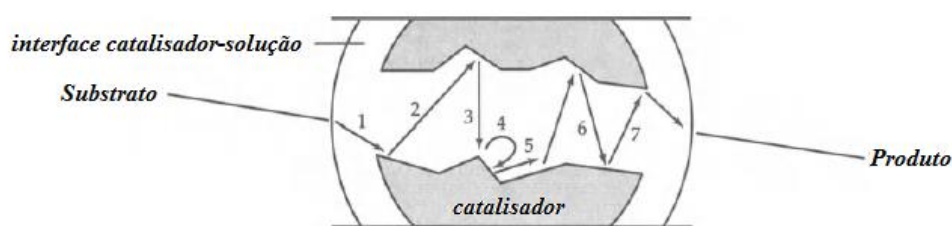
Fonte: WEI, SHAO e WANG 2019

Os catalisadores mais comumente utilizados em HC homogênea e heterogênea são os metais de transição, particularmente Pt, Pd, Rh, Ru e Ni. Dentre esses, o Ni tem sido mais frequentemente utilizado, devido ser um substituto barato em comparação ao paládio (PINHEIRO E AMARANTE, 2018), e é bastante usado na forma de “Ni de Raney” ou

NiCO_3 , enquanto os demais metais têm sido suportados em matrizes de carbono, alumina, ou sob a forma de complexos solúveis (RYLANDER, 1985; ZINI e HOLLEBEN, 1992).

O mecanismo de HC-heterogênea é bastante conhecido e possui 7 etapas essenciais (Figura 1). A primeira consiste na adsorção do hidrogênio no interior dos poros do catalisador, seguida da difusão do substrato através da interface sólido-fluido (catalisador-solução) (1). Em seguida ocorre a difusão do substrato no interior dos poros do catalisador (2) até a sua adsorção nos sítios ativos (3), onde a reação entre as espécies adsorvidas ocorre efetivamente (4). Como etapas seguintes ocorrem a dessorção do produto de hidrogenação (5), a sua difusão interna nos poros do catalisador (6) até a sua difusão externa (7).

Figura 1 - Etapas reacionais da hidrogenação catalítica heterogênea



. Fonte: Adaptado de RAGAINI, BIANCHI, 1998

Devido à versatilidade dos catalisadores homogêneos e facilidade de separação dos catalisadores heterogêneos, pesquisadores têm realizado esforços no intuito de desenvolver catalisadores que apresentem características híbridas aos dois materiais (ATALAYA e ERSOZ 2016). Bartoli e colaboradores (2015), por exemplo, desenvolveram um sistema de catalisadores à base de metais nobre suportados em poliéster que apresenta características e vantagens dos catalisadores homogêneos e heterogêneos, como eficácia, seletividade e reciclagem.

Ispir e colaboradores (2017), por sua vez, sintetizaram catalisadores homogêneos e heterogêneos de Rh ligados a base de Schiff. O grupo realizou a HC heterogênea e a homogênea a fim de comparar a eficiência dos processos. Os autores observaram que o mesmo complexo heterogêneo Rh ligado a base de Schiff, quando suportado em sílica apresentou melhor atividade catalítica, levando ao aumento dos rendimentos reacionais em 30% e à diminuição do tempo reacional, que passou de 60 minutos para 10 minutos.

A eficiência da hidrogenação está diretamente relacionada com a natureza, quantidade do metal e/ou o tipo de suporte utilizado. Para demonstrar essa dependência, Hus e colaboradores (2017) realizaram a hidrogenação do CO₂ a metanol utilizando como catalisador nanopartículas de Cu/ZnO em suporte de alumina. Os autores observaram que, ao utilizar uma maior quantidade de cobre ocorria uma sinergia entre os metais do catalisador (Cu/Zn), levando à melhoria nos rendimentos de hidrogenação. Recentemente, Salnikova e colaboradores (2019) relataram a HC do furfural utilizando Pd estabilizado por poliestireno como catalisador, alcançando aumento médio de 77% na seletividade da hidrogenação e uma diminuição de 4 horas do tempo reacional.

Zhang *et al.* (2019) com objetivo de utilizar recursos renováveis na formação de produtos químicos de valores agregado, realizaram a HC do 5-hidroximetilfurfural, um derivado de carboidratos em geral é considerado uma das mais valiosas matérias primas para a produção de 2,5-dimetilfurano. Para tanto, o etanol é utilizado como fonte de hidrogênio *in situ*, e o catalisador escolhido (CuZnCoOx), pode ser utilizado até 6 ciclos de experimentos sem perder nenhuma de suas funções alcançando rendimentos reacionais da ordem de 99% químico.

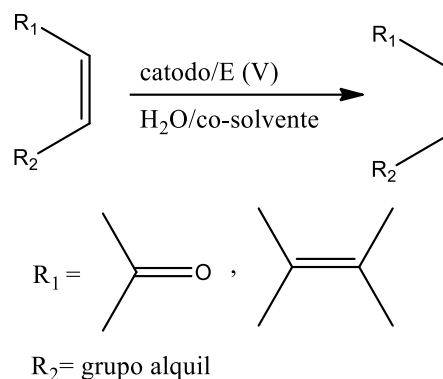
Apesar de atraente, as reações de HC, podem durar de 1 a 5 horas (CHEN *et al.* 2006) e evoluiu a necessidade do uso de equipamentos especiais para suportar as elevadas pressões e temperaturas requeridas (LIU LICHAO *et al.* 2017). Além do comprometimento energético do processo, em decorrência das condições elevadas de temperatura e pressão, a operação com H₂ é potencialmente insegura e requer condições especiais de transporte e armazenamento (YU *et al.*, 2015; LIU *et al.*, 2017; ZINE e HOLLEBEN 1992; VILAR, OLIVEIRA e NAVARRO, 2010), condições essas que não são necessárias na hidrogenação eletrocatalítica (HEC).

2.1.1 Hidrogenação eletrocatalítica

O hidrogênio utilizado para a hidrogenação de substratos orgânicos insaturados (Esquema 4) pode ser gerado eletroquimicamente “*in situ*”, de forma ativa (MOUTET, 1992; SANTANA *et al.* 2004; LIMA *et al.* 2008). A hidrogenação eletrocatalítica (HEC), como é conhecida desde o século passado (HABER, 1900; FOKIN, 1906; NAVARRO e NAVARRO, 2004, LIU LICHAO *et al.* 2017; PAZ *et al.* 2018), é um método que envolve a redução de prótons em cátodos de metais de transição. O próton, juntamente com as espécies orgânicas, é

adsorvido pelo eletrodo, onde ocorre a quebra da ligação π e formação das duas novas ligações σ do substrato orgânico.

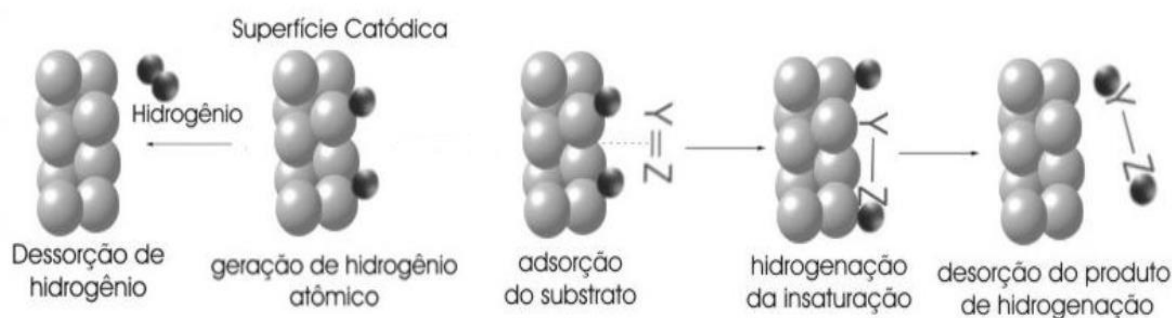
Esquema 4 - HEC de olefinas



Fonte: adaptado de SILVA *et al.* 2006

O mecanismo da HEC está associado à conjugação de dois mecanismos (Figura 2): a geração eletroquímica de hidrogênio, também chamada de reação de evolução de hidrogênio, e a HC propriamente dita.

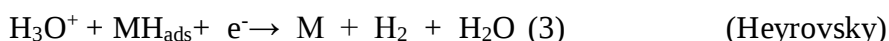
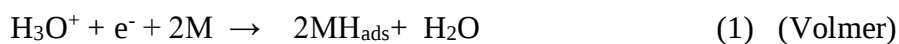
Figura 2 - Mecanismo de HEC de substratos insaturados



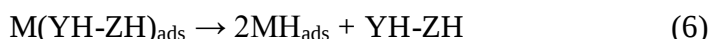
Fonte: Adaptado de LIMA *et al.* 2008

A reação de evolução de hidrogênio pode ser dividida em duas etapas: na primeira delas, conhecida como etapa de Volmer (Equação 1), ocorre a eletrorredução do próton dissolvido por adsorção química, gerando hidrogênio atômico que, por sua vez, adsorve na superfície do eletrodo (M). Na segunda etapa, ocorre a produção de hidrogênio gasoso, observada pela formação de bolhas, gerado pela combinação de dois átomos de hidrogênio ou

através da associação de um próton a um átomo de H (Equações 2 e 3, respectivamente) (NAVARRO e NAVARRO 2004; SANTANA *et al.*, 2003).



O segundo mecanismo, diz respeito à HC, cujas etapas foram anteriormente descritas na Figura 1 e podem ser aqui resumidas pela adsorção do substrato ($\text{Y}=\text{Z}$) na superfície do catalisador (Equação 4), hidrogenação (Equação 5) e dessorção do produto da superfície do eletrodo (Equação 6) (SANTANA *et al.* 2004).



Por ser um fenômeno de superfície, a HEC necessita de uma grande área superficial para alcançar resultados comparáveis aqueles obtidos pelo processo de HC convencional. Do ponto de vista industrial, a HEC não teve o mesmo sucesso que a HC, muito provavelmente em decorrência da necessidade de aparato eletroquímico, da fraca reatividade dos materiais eletródicos e da lenta cinética da reação de evolução de hidrogênio em eletrólitos alcalinos. Todavia, esse cenário vem sofrendo mudanças, principalmente devido ao desenvolvimento de eletrodos e processos eletroquímicos capazes de hidrogenar seletivamente diferentes classes de substratos (LIMA *et al.* 2008; SANTANA *et al.* 2003; SANTANA *et al.* 2004, CUI *et al.* 2019).

Atualmente ligas metálicas e diversos compostos como calcogenetos, carbonetos, fosfetos e nitretos, vem sendo explorando visando à melhoria do processo catalítico (CUI *et al.* 2019). Outro importante avanço foi a descoberta da influência de diferentes parâmetros no processo, tais como: eletrólito de suporte, solvente, presença de surfactantes, gás inerte, mediadores e catalisadores de transferência de fase (MAHDAVI *et al.* 1995; DABO *et al.* 1997, LIMA *et al.* 2008; SANTANA *et al.* 2003; SANTANA *et al.* 2004).

Portanto, apesar das limitações anteriormente citadas, a HEC usa condições experimentais brandas, contornando problemas relacionados à estocagem e transporte do

hidrogênio, haja vista que o mesmo é gerado eletroquimicamente “in situ”. Também permite o controle da produção do hidrogênio através do ajuste da voltagem e densidade de corrente aplicadas, fazendo com que o método seja mais vantajoso que a HC, tornando-se, portanto, uma promissora ferramenta de síntese catalítica de compostos saturados.

2.1.2 Eletrossíntese orgânica e sua realção com a química verde

A primeira reação de eletrossíntese orgânica foi observada por Faraday, em 1834, quando, ao realizar experimentos, observou que o acetato de sódio poderia ser eletrolisado a etano (FRONTANA-URIBE *et al.*, 2010; NAVARRO e NAVARRO, 2004; ZOUAOUI *et al.*, 2000). Esta reação foi posteriormente estudada por Kolbe que entre os anos de 1849 e 1854 entendeu, interpretou e realizou a síntese de alcanos diméricos usando ácidos orgânicos carboxilados (FRONTANA-URIBE *et al.* 2010).

Entre os anos de 1940 e 1960 a eletrossíntese orgânica passou a ter um importante papel na preparação de moléculas orgânicas que apresentavam viabilidade econômica no campo industrial (HAUPIN, 1983). Durante os anos de 1960 e 1970, Baizer desenvolveu o processo de eletrohidrodimerização da acrilonitrila produzindo fibras de Nylon®. Esta foi a primeira reação de eletrossíntese comercial bem-sucedida (BAIZER e DANLY 1980).

Atualmente a área de eletrossíntese orgânica tem mostrado ser um processo bastante interessante e estudada pela comunidade científica. Do ponto de vista sintético, sua eficiência se deve ao fato da via eletroquímica tornar possível a síntese de produtos dificilmente obtidos através dos métodos convencionais, pois as condições experimentais são flexíveis e permitem o trabalho em ampla faixa de potências. Neste sentido, a eletrossíntese orgânica foi reconhecida como uma das metodologias que podem atender vários dos critérios estabelecidos pelos princípios da Química Verde. Como exemplo, a eletrossíntese orgânica pode ser usada sem a utilização de reagentes tóxicos ou perigosos em reações de oxidação ou redução, é capaz de reduzir o consumo de energia ou até mesmo ser usada para a produção in situ de reagentes instáveis e perigosos. Estes são alguns dos importantes atributos que fazem da eletrossíntese orgânica um processo ambientalmente favorável (FRONTANA-URIBE *et al.* 2010).

Os conceitos fundamentais da Química Verde começaram a ser definidos por Paul Anastas e John C. Warner, fundadores dos princípios e fundamentos da química verde, quando publicaram em 1985 o livro *Green Chemistry: Theory and Practice* (ANASTAS e

WARNER, 1998). Os “12 Princípios da Química Verde” descritos neste trabalho declararam uma filosofia que motivou cientistas acadêmicos e industriais da época a guiar o movimento da química verde.

Na última década do século XX, mais precisamente no ano de 1991 a agência ambiental norte-americana EPA (Environmental protection agency), criou uma linha de financiamentos para projetos de pesquisas intitulada por “Rotas sintéticas alternativas para prevenção da poluição” com objetivo de financiar trabalhos de síntese que prevenissem a poluição do meio ambiente.

Em 1992, no Rio de Janeiro, ocorreu uma reunião com os chefes de Estado, onde se elaborou um documento em que os participantes se comprometiam em prezar pelo desenvolvimento sustentável. Em 1995, o governo norte americano também lançou um programa de premiação “The Presidential Green chemistry challenge” incentivando cada vez mais a preservação do meio ambiente.

As diretrizes para a prática química, em nível laboratorial e industrial, voltada à sustentabilidade, constituem os chamados 12 (doze) princípios da Química Verde (PRADO, 2003; LENARDÃO *et al.*, 2003; MARCO *et al.* 2019):

1. **Prevenção:** Evitar a produção de resíduo é melhor do que tratá-lo após sua geração.
2. **Economia de átomos:** Incorporar ao máximo todos os átomos do material de partida no produto final.
3. **Síntese de produtos menos perigosos:** Utilizar e produzir nas sínteses, substâncias que possuam pouca ou nenhuma toxicidade à saúde humana e ao ambiente.
4. **Desenho de produtos seguros:** Os produtos químicos devem ser projetados de tal modo que realizem a função desejada e ao mesmo tempo não sejam tóxicos.
5. **Diminuição do uso de solventes e auxiliares:** O uso de substâncias auxiliares (solventes, agentes de separação, secantes etc.) precisa sempre que possível, tornar-se desnecessário e, quando utilizadas, estas substâncias devem ser inócuas.
6. **Busca pela eficiência de energia:** A utilização de energia deve ser minimizada. Se possível, os processos químicos devem ser conduzidos à temperatura e pressão ambiente.
7. **Uso de fontes renováveis de matéria-prima:** Sempre que possível escolher a utilização de matérias-primas renováveis em detrimento as fontes não renováveis.

8. **Evitar a formação de derivados:** A derivatização (uso de reagentes bloqueadores, de proteção ou desproteção, modificadores) desnecessária deve ser minimizada ou, se possível, evitada, porque estas etapas requerem reagentes adicionais e podem gerar resíduos.
9. **Catálise:** Reagentes catalíticos, tão seletivos quanto possível, são melhores que reagentes estequiométricos
10. **Desenvolvimento de compostos degradáveis:** Os produtos químicos precisam ser concebidos de tal modo que, ao final de sua função, se fragmentem em produtos de degradação inócuos e não persistam no ambiente.
11. **Análise em tempo real para a prevenção da poluição:** Torna-se necessário o desenvolvimento e/ou aprimoramento de metodologias analíticas que viabilizem um monitoramento e controle dentro do processo, em tempo real, antes da formação de substâncias nocivas.
12. **Química intrinsecamente segura para a prevenção de acidentes:** As substâncias, bem como a maneira pela qual são utilizadas em um processo químico, devem ser escolhidas a fim de minimizar o potencial para acidentes químicos, incluindo vazamentos, explosões e incêndios.”

Diante do exposto, pode-se afirmar que a eletrossíntese orgânica atende a 9 (nove) destes princípios. Como exemplos, podemos citar o trabalho de Dong *et al.* (2009) que utilizaram líquidos iônicos como eletrólito de suporte na eletrossíntese de polímeros condutores e relatam que a morfologia do polímero é alterada, melhorando assim sua atividade condutora, quando comparados com polímeros eletrossintetizado sem solução (5º postulado).

De acordo com Ahmed *et al.*, (2010) o uso da redução eletroquímica na coloração de fibras têxteis beneficia o meio ambiente, pois minimizam o consumo de produtos químicos e diminuem a carga de lixo despejada nos efluentes. A corrente elétrica é utilizada como um mediador reciclável, pois ela substitui agentes redutores não regenerados usados atualmente (3º princípio).

Amadelli e colaboradores (2011) realizaram a degradação oxidativa de compostos fenólicos, através dos métodos de eletrólise direta e a eletrogeração *in situ* de oxidantes ativos (2º, 4º, 6º e 9º princípios) . O furfural pode se hidrogenado eletroquimicamente para a formação de álcool furfurílico, um intermediário bastante utilizado na indústria de perfumaria,

farmacêutica e de polímeros (7º princípio) (LI ZHENGLONG *et al.* 2012).

Navarro e colaboradores realizaram a hidrogenação eletrocatalítica de diversos compostos carbonilados, à temperatura e pressão ambiente (7º e 9º princípios) (VILAR, OLIVEIRA e NAVARRO 2010; VILAR e NAVARRO, 2012; PAZ *et al.* 2018).

Boye, Dieng e Brillas (2002) realizaram a degradação eletroquímica do ácido 4-clorofenoxiacético através de monitoramento em tempo real por cromatografia gasosa com espectrômetro de massas (GC-MS) (11º princípio).

O 12º princípio sugere reações seguras para prevenção de acidentes, como, a produção de espécies reativas *in situ*, a exemplo de Ortiz e colaboradores (2004) que oxidaram dihidropiridinas a piridinas aromatizadas, com rendimento de até 100%, através da eletrorredução do O₂ e formação *in situ* do ânion radical superóxido.

2.1.3 Ultrassom

O som são ondas mecânicas que se propagam em meios materiais. Em geral quanto mais denso for o meio, maior será a velocidade de propagação da onda. Essas ondas mecânicas são subdivididas em 3 classes, sendo elas: infrassom, som e ultrassom (US). A frequência do som, o qual é audível ao ouvido humano, permeia entre 16 Hz e 16 kHz. O US corresponde a frequências maiores que 20 kHz e se divide em duas áreas: de alta e baixa potência. As ondas de baixa potência (abaixo de 5 W) são utilizadas na medicina em exames de fetos e testes de diagnósticos; alguns animais também utilizam o US para localização através do eco. As ondas de alta potência (acima de 5 W) causam mudanças físicas e químicas nos materiais através do processo conhecido como cavitação, podendo ser aplicadas para homogeneização, limpeza de materiais, polimerização, despolimerização, emulsificação, dentre outros (BARBOSA e SERRA, 1992).

Em 1917, Paul Langevin, considerado o “Pai do US”, transmitiu ondas sonoras na água do mar. O seu trabalho surgiu como uma proposta para localizar icebergs e evitar desastres como do R.M.S.Titanic. A partir de estudos e do desenvolvimento de transdutores piezoelétricos, aparelhos geradores de ondas sonoras começaram a ser comercializados em 1950. Desse ponto em diante iniciou-se o estudo das ondas ultrassônicas aplicadas à química, inaugurando uma subárea da química chamada de Sonoquímica (MARTINES, DAVOLOS e JÚNIOR, 2000).

2.1.4 Sonoquímica

A sonoquímica é o estudo da influência das ondas ultrassônicas em sistemas químicos. O princípio dessa técnica é a cavitação acústica, que ocorre devido à transmissão de energia acústica do transdutor ultrassônico para o sistema reacional. A aplicação de ultrassom em sistemas químicos, ao nível laboratorial e industrial, tem se mostrado um campo promissor de investigação.

Ondas sonoras de alta frequência foram usadas com sucesso em aplicações industriais para monitoramento e diagnóstico de entalhe de tubulação, materiais alimentares, corrosão, estacionamento com sensores, dentre outras. Atualmente, a produção limpa e eficiente de gás hidrogênio através das ondas ultrassônicas, uma área da sonoquímica conhecida como “produção de hidrogênio induzida por ultrassom” (do inglês: sono-hydro-genprocess), vem ganhando destaque (RASHWAN *et al.* 2019).

Na medicina, as ondas de ultrassom já são bastante exploradas como na administração de medicamentos, aplicações terapêuticas, terapia para câncer de bexiga e em exames. Na química, sabe-se que o US acelera as reações e os processos químicos, melhora o rendimento reacional, diminui o uso de energia e melhora a difusão em processos eletroquímicos (RASHWAN *et al.* 2019).

2.1.5 Tipos de Ultrassom

Existem dois tipos de geradores de ondas ultrassônicas: o banho e a sonda de US. No banho de US, a aplicação das ondas é indireta, pois nesse aparelho a energia é transmitida através da água, sendo, portanto, apenas uma parte da irradiação absorvida pelo sistema reacional. O restante da energia é dissipado pelo meio. Esse tipo de aparelho é bastante utilizado na limpeza de materiais e pode ser utilizado em reações químicas. Os banhos de US não são dispositivos poderosos, portanto, a intensidade da irradiação que chega à amostra é menor do que o esperado, sendo muitas vezes utilizados em reações químicas apenas para o aquecimento (LUIS e MARTÍNEZ, 2006).

Há três tipos mais gerais do banho do ultrassom:

- O Banho ultrassônico comum, ou clássico, encontrado na maioria dos laboratórios e indústrias, funciona com apenas uma frequência (40 kHz) onde a temperatura pode ser controlada.

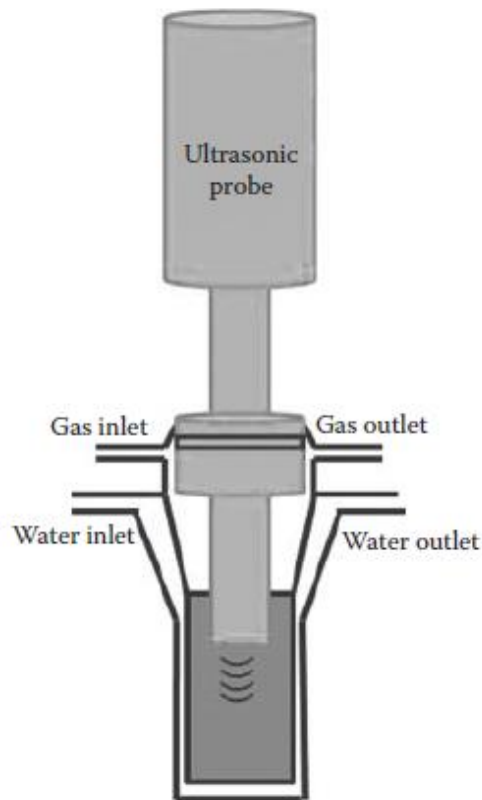
- Um segundo tipo de banho US possui uma unidade de multifrequência, que opera simultaneamente transdutores ultrassônicos com diferentes frequências, como, por exemplo, 25 kHz na parte inferior (limpeza agressiva) e 40 kHz (limpeza fina) na parte lateral.

- O terceiro tipo, corresponde ao modelo mais avançado em termos de tecnologia, incluindo os seguintes recursos:

1. Frequência dupla de sonicação.
2. Uma escolha de 25/45 ou 35/130 kHz.
3. Regulagem de potência.
4. Controle da intensidade da sonicação, através do controle de amplitude (10-100%).
5. Três modos de operação:
 - a. Varredura: neste modo, a frequência varia dentro de um intervalo definido. A eficiência ultrassônica é distribuída de forma mais homogênea no banho do que durante a operação padrão.
 - b. Padrão: a frequência é definida.
 - c. Degaseificação: a energia é interrompida por um curto período para que as bolhas não sejam retidas pelas ondas ultrassônicas.
6. Controle de aquecimento e tempo (SANTOS e CAPELO, 2007; LUIS e MARTÍNEZ 2006)

A sonda de US é geralmente utilizada para provocar efeitos que não podem ser alcançados com o banho de ultrassom, pois a irradiação é transmitida em contato direto com o sistema reacional (Figura 3). Sendo assim, o efeito ultrassônico se torna mais eficiente e pode fornecer até 100 vezes mais energia ao sistema reacional do que o banho de US (BARBOSA e SERRA 1992).

Figura 3 - Esquema da sonda de ultrassom.



Fonte: POLLET e HIHN 2012

A sonda de US é formada por 4 (quatro) partes essenciais:

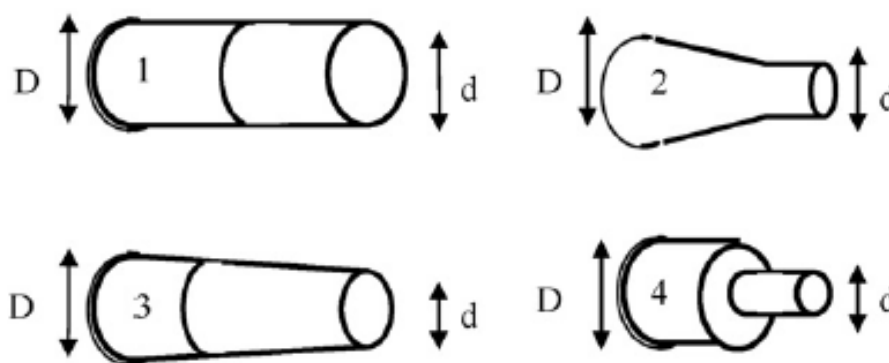
1. O gerador, que converte a tensão da rede em energia elétrica de alta frequência, geralmente 20 kHz. Nessa parte do equipamento é estabelecido o modo de aplicação de US, o tempo e a potência.
2. O conversor ultrassônico, que transforma energia elétrica em vibrações mecânicas de frequência.
3. As hastes de reforço que aumentam a amplitude da sonicação.
4. A sonda (parte mais importante de todo o sistema) permite que a vibração da haste de reforço seja transmitida a solução podendo apresentar diferentes tamanhos, formas e composição de acordo com a necessidade reacional.

Há alguns critérios a serem levados em consideração para a escolha do tipo de sonda a ser utilizado. Inicialmente, deve-se identificar qual será o material de análise. Para realização

de extração elementar de tecidos moles, por exemplo, a sonda tem que ser de um material que não permita a contaminação, podendo ser feito de sílica de vidro. Porém, caso seja necessário transmitir mais energia para o meio reacional, pode-se utilizar a sonda feita de titânio (LUIS e MARTÍNEZ 2006). Nesse caso nunca são utilizadas sondas de Cr ou Al pois pode haver contaminação com o metal (WIBETOE *et al.* 1999).

A segunda preocupação está relacionada ao volume da amostra a ser sonicada. O menor volume que pode ser sonicado com uma sonda ultrassônica é 10 mL (LUIS e MARTÍNEZ 2006). A forma da sonda também está associada à quantidade volumétrica que será irradiada (Figura 4). A forma cilíndrica uniforme é bastante utilizada para homogeneização de substâncias, produção de melhores emulsões e degaseificação de líquidos, podendo ser utilizada em volumes maiores que 10 mL (Figura 4.1). A forma cônica em perspex® com ângulo de 45°, é tradicionalmente usada em cosméticos e produtos alimentícios para avaliar a dureza e a espalhabilidade, também pode ser usada para testar produtos quebradiços como o biscoito (Figura 4.2) (MECMESIN 2020). A forma exponencial mesmo sendo mais difícil de ser fabricada é a mais comum em laboratórios pois é a mais apropriada para microaplicações (Figura 4.3). A forma de sonda com degrau apresenta o maior aumento de amplitude (potência, ganho de amplitude $(D/d)^2$) de todas as formas das sondas (Figura 4.4) (LUIS e MARTÍNEZ 2006; SANTOS e CAPELO, 2007).

Figura 4 - Formas das sondas: 1. cilíndrica uniforme, 2. cone, 3. exponencial, 4. com degrau.



Fonte: SANTOS e CAPELO, 2007

O terceiro, e não menos importante critério, diz respeito a relação direta entre a utilização de uma sonda ultrassônica e a temperatura do sistema reacional. Ao se aplicar US em

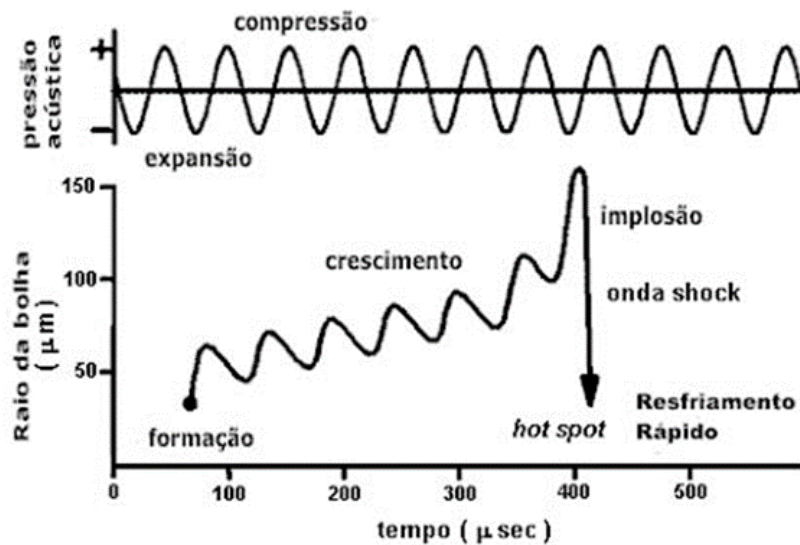
um líquido, uma das consequências é a elevação da temperatura do meio. Neste sentido, como o reator fica aberto à atmosfera, caso haja presença de analitos voláteis, o aumento da temperatura pode gerar perdas por volatilização (CAPELO *et al.* 2005). Entretanto, com objetivo de evitar as perdas por volatilização, a temperatura do sistema reacional pode ser controlada. Há três formas essenciais de controle de temperatura: (i) utilização de banho de gelo, (ii) aplicação de US em pulsos ou (iii) através do uso de reatores com a presença de dispositivos que promovam a dissipação de calor.

No primeiro caso, o banho de gelo, o dispositivo reacional é inserido em um sistema contendo gelo e água e a sonicação é realizada. Isso garante uma rápida dissipação do calor e pode manter a temperatura em uma faixa de controle predeterminada. No modo pulsado de sonicação, o amplificador liga e desliga a potência da sonda repetidamente, evitando o acúmulo de temperatura na reação (PAZ *et al.* 2018). A terceira estratégia é o uso de dispositivos que permitam a movimentação constante da solução reacional levando à dissipação do calor. Alternativamente, as três estratégias podem ser utilizadas em conjunto (CAPELO *et al.* 2005).

2.1.6 Cavitação

A cavitação é um processo físico de transmissão baseado em criar, aumentar e implodir bolhas de gás em um sistema líquido. O fenômeno ocorre através da variação de pressão dentro do sistema, por meio de ciclos de compressões/expansões, que são capazes de quebrar as forças intermoleculares de Van der Waals, e gerar as bolhas cavitacionais. Essas bolhas aumentam de volume ao longo dos ciclos e, posteriormente, colapsam de modo violento, liberando energia cinética suficiente para conduzir as reações químicas. O modelo do colapso de bolhas é conhecido como “teoria do hotspot” (Figura 5), ocorrendo na faixa de 4500 a 5000K de temperatura e pressões superiores a 1000 atmosferas. Cada bolha em colapso pode ser considerada como um microreator em que as temperaturas de vários milhares de graus e pressões superiores a mil atmosferas são criadas instantaneamente (GARBELLINI, SALAZAR e AVACA 2008; BARBOSA e SERRA, 1992).

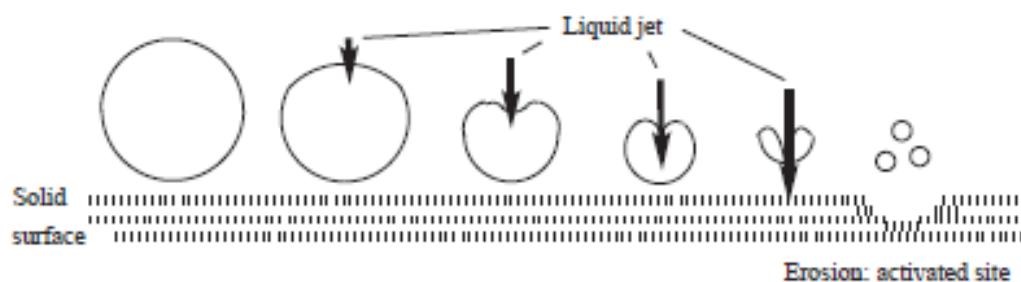
Figura 5 - Gráfico de percurso da cavitação.



Fonte: <http://omnishops.com.br/teste/Lipo-cavitacao2.php>

A cavitação possui natureza mecânica e tem duas possíveis fontes: as ondas de choque implodem as bolhas isoladamente e próximas à superfície e o impacto do jato com velocidades estimadas em até 100 m.s^{-1} , que são geradas por aglomerados de cavidades colapsando perto da superfície (CAPELO *et al.*, 2005; MASON, 1997). Uma consequência direta do fenômeno de cavitação quando aplicado sobre superfícies sólidas é o processo de erosão (Figura 6). A teoria mais popular é que a erosão dos metais resulta do colapso assimétrico de bolhas isoladas ou muito próximas da superfície, que produz ondas de choque e jatos de líquidos com força suficiente para deformar a superfície, aumentando o número de arestas, fendas e defeitos resultando na exposição de novos fragmentos de superfície que outrora eram indisponíveis (SANTOS *et al*, 2009; SUSLICK, 1990).

Figura 6 - Implosão das bolhas próximas à superfície sólida.



Fonte: CINTAS e LUCHE, 1999

A cavitação também é responsável por promover mudanças físicas e químicas no sistema, causando a quebra homolítica do solvente e geração de radicais, que podem reagir com outras substâncias para induzir novas reações e/ou se recombinar. O processo cavitacional, induzido pelo colapso das bolhas quando elevadas temperaturas e pressões são atingidas, produz radicais livres nos líquidos. Dentre os solventes que ocorre esse tipo de reação, o principal é a água, gerando os radicais hidrogênio ($H^{\bullet}$) e hidroxila ($OH^{\bullet}$) (XUE *et al.* 2020; SHESTAKOVA *et al.* 2015).

O US também é utilizado com objetivo de formar espécies reativas, úteis para degradação de compostos, como Abramov e colaboradores que desenvolveram um método que combina a sonoeletroquímica com adição de ozônio para a destruição de 1,3-dinitrobenzeno e do 2,4-dinitrotolueno em soluções aquosas, o uso do US aumentou a taxa de redução eletroquímica e a sinergia entre o US e a ozonização permitiu a destruição quase completa desses compostos com maior velocidade (ABRAMOV *et al.* 2006).

2.1.7 Sonoeletroquímica: os benefícios do ultrassom em processos eletroquímicos.

O uso do ultrassom na eletroquímica foi inicialmente desenvolvido e utilizado na indústria metalúrgica, principalmente para a limpeza da superfície antes da eletrodeposição. Estudos recentes demonstraram que a irradiação ultrassônica simultânea em sistemas eletroquímicos pode alterar parâmetros limitantes e melhorar significativamente reações e técnicas eletroquímicas. Essas melhorias incluem: o aprimoramento de processos difusionais, o aumento do rendimento e eficiência eletroquímica, diminuição de problemas relacionados ao envenenamento/incrustação de catalisadores e a alteração dos mecanismos de reação. A origem de cada um desses efeitos é diversificada, mas um efeito bem estabelecido na literatura, resultante da irradiação ultrassônica é a geração e subsequente colapso de bolhas de cavitação em uma célula eletroquímica, o que pode ser importante tanto dentro do meio eletrolítico quanto próximo à superfície do eletrodo. A superfície do eletrodo causa colapso assimétrico de uma bolha que, por sua vez, leva à formação de um jato de líquido de alta velocidade que é direcionado para a superfície. Este “jateamento” leva à diminuição da camada limite de transferência de massa no eletrodo. Isso melhora a transferência de massa geral do sistema e, como consequência, a velocidade de reação na superfície do eletrodo (POLLET e HIHN 2012).

Muitos dos efeitos observados na sonoeletroquímica podem ser explicados pelo aprimoramento do transporte de massa em processos controlados por difusão. Os trabalhos de Hagan, Compton e Lorimer foram provavelmente os primeiros exemplos “modernos” de investigação de fenômenos de transferência de massa sob sonicação (HAGAN *et al.* 1994; COMPTON *et al.* 1994 e LORIMER *et al.* 1996).

Sabe-se que o ultrassom de potência diminui a espessura da camada de difusão (δ , $<1\ \mu\text{m}$), e que este efeito se deve ao colapso assimétrico de bolhas de cavitação na superfície do eletrodo, levando à formação de jatos de alta velocidade de líquido (duração de cerca de 0,5-0,7 μs) direcionado para sua superfície (POLLET e HIHN 2012).

Em outro trabalho, Pollet *et al.* (2007) mostraram, com a ajuda de modelos matemáticos baseados em equações de balanço de massa, que uma equação semelhante a Levich pode ser gerada para frequências ultrassônicas de 20 e 40 kHz, permitindo a geração de uma velocidade de fluxo “equivalente” sob sonicação, um parâmetro importante e útil na engenharia química. Por fim, Pollet *et al.* (2007) também observaram que jatos de líquido poderiam atingir a superfície do eletrodo com velocidade acima de 50 - 200 m.s^{-1} (POLLET *et al.*, 2007).

A sonoeletroquímica também tem sido estudada no campo da eletrodeposição e galvanoplastia. Kochergin e Vyaselva (1966), Walker (1993), por exemplo, relataram pela primeira vez o efeito benéfico do ultrassom na deposição e revestimento de metais. Eles descobriram que uma das principais vantagens do ultrassom é a melhoria da taxa de deposição, qualidade e aderência do eletrodepósito e a limpeza da superfície do eletrodo.

Em seu trabalho Kochergin e Vyaselva (1966) mostraram que o ultrassom oferece vantagens quando aplicado à eletrodeposição de metais. Essas vantagens são as seguintes: (1) aumento na espessura do eletrodepósito, (2) o aumento na eficiência catódica e da porosidade e (3) o aumento na dureza do depósito:

1. *Aumento da espessura do eletrodepósito*: o ultrassom reduz a espessura da camada de difusão, pois produz cavitação na superfície, microjateamento e transmissão acústica. Esses três efeitos são conhecidos por auxiliar a transferência em massa de espécies eletroativas da solução para a superfície do eletrodo. Assim, sob essas condições, espécies eletroativas são descarregadas na superfície do eletrodo, o que, em termos de eletrodeposição, significa um aumento na espessura do revestimento.

2.Aumento na eficiência catódica e da porosidade: A eficiência catódica é um parâmetro importante na indústria de galvanoplastia, pois indica a porcentagem de corrente usada para a eletrodeposição do metal. É comum que seja obtida uma eficiência catódica inferior a 100%. Isto é devido à eletrólise do eletrólito de suporte com a produção de, por exemplo, hidrogênio) ou à formação de um filme na superfície do eletrodo (por exemplo, óxido de metal). Foi demonstrado por Walker (1993) que o ultrassom é capaz de remover bolhas de hidrogênio ou filmes de óxido presentes na superfície do eletrodo levando ao aumento da eficiência catódica e da porosidade do depósito.

3.Aumento da dureza: A irradiação ultrassônica aumenta a dureza do eletrodepósito e sua compactação, devido à formação de pequenos grãos (WALKER 1993).

2.2 ULTRASSOM E A QUÍMICA VERDE

A química e a engenharia química estão intimamente preocupadas com a geração e o uso de energia. Atualmente, cerca de 85% da energia do mundo é obtida pela queima de combustíveis fósseis. O problema de ter energia limpa suficiente está relacionado com a população, com o padrão de vida e com a eficiência energética. Os seres humanos sempre precisarão de energia, e os químicos e engenheiros químicos continuarão a desempenhar um papel central no aprendizado de como produzi-la e usá-la.

Nesse contexto, químicos, engenheiros químicos e engenheiros elétricos precisarão se unir para desenvolver novas maneiras de gerar e transportar energia para uso humano e industrial de maneira sustentável. De acordo com o estudo do comitê de Desafios para as Ciências Químicas no século 21, os químicos e engenheiros químicos têm, como exemplo, a tarefa de desenvolver (National Research Council 2003):

- Células a combustível práticas, menos caras e mais estáveis, com membranas, catalisadores, eletrodos e eletrólitos aprimorados;
- Materiais, processos e infraestrutura para geração, distribuição, armazenamento e entrega de hidrogênio para preparar o caminho para um futuro verdadeiramente sustentável;

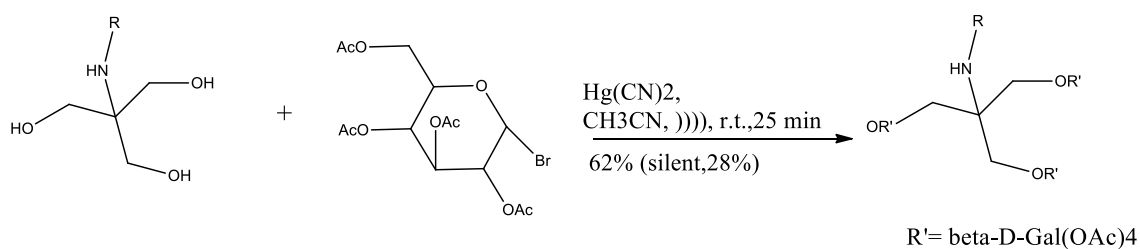
- Tecnologias e catalisadores para o uso mais limpo de carvão como combustível e para a conversão de carvão em outros combustíveis;
- Processos de transformação para usar a biomassa como fonte de combustível renovável;
- Processos químicos para torná-los seguros, compactos, flexíveis, eficientes em termos energéticos, ambientalmente favoráveis e propícios à rápida comercialização de novos produtos.

Portanto, uma alternativa promissora para atender as demandas acima mencionadas é o uso de US, uma vez que a técnica tem sido reconhecida para aplicação em processos sintéticos sustentáveis e ecológicos, permitindo o uso de metais não ativos e reagentes brutos, além de meios aquosos (CRAVOTTO e CINTAS, 2006).

O US já é utilizado desde o século XIX, porém o valor verde dessa irradiação só tem sido considerado pelos ambientalistas há cerca de duas décadas. O US é bastante utilizado em laboratórios como fonte de energia, acelerando os processos reacionais, homogeneizando-os e fornecendo uma melhor seletividade (CINTAS e LUCHE 1999).

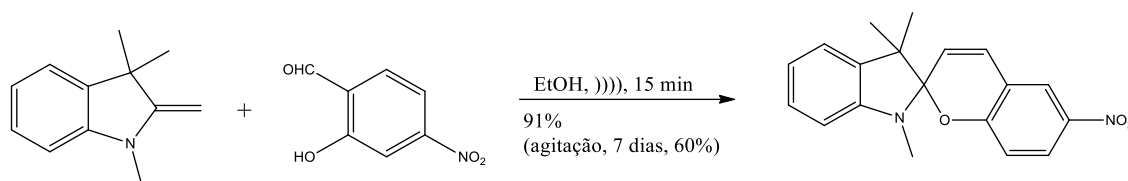
Muitas sínteses orgânicas foram introduzidas na química do verde por se tornarem mais limpas e rápidas com o auxílio do US, tais como: reações de substituição (Esquema 5), adição (Esquema 6), reduções, polimerizações, oxidações, epóxições, dentre muitas outras (TAGLIAPIETRA, GAUDINO e CRAVOTTO 2015).

Esquema 5 - Reação de substituição por um grupo alcóxi que ocorre na posição anomérica em um bromo-açúcar.



Fonte: Cintas e Luche, 1999

Esquema 6 - Preparação de spiropyrans fotocrômicos por condensação de salicilaldeído e um metilenolindolina



Fonte: Cintas e Luche, 1999

A aplicação de US promove melhorias reacionais em algumas outras áreas como, preparação de materiais, micromateriais, nanoestruturas e catalisadores; modificações de sólidos, aerogéis, química alimentar dentre outras (CHATEL 2018 e CINTAS e LUCHE 1999). Nos processos catalíticos, o US também tem mostrado resultados interessantes e há reações em que a velocidade é aumentada em até 100.000 vezes (CORRÊA e ZUÍN, 2012 e VENKATESHWARLU *et al.* 2019).

2.3 PLANEJAMENTOS FATORIAIS

Diversos estudos foram desenvolvidos demonstrando a influência de alguns parâmetros, tanto na HEC quanto em processos mediados por US, tais como: ondas ultrassônicas, pressão estática externa, temperatura e viscosidade do meio (RASO *et al.* 1999), tipo matriz catódica e ânodo de sacrifício (SANTANA *et al.* 2003; SANTANA *et al.* 2004; VILAR, OLIVEIRA e NAVARRO 2010), configuração de células eletroquímicas (LI *et al.* 2012), densidade de corrente (SANTANA *et al.* 2003; SANTANA *et al.* 2004), pH da solução, eletrólito de suporte (LIMA *et al.* 2008; VILAR e NAVARRO 2012), tipo de solvente (ROBIN *et al.* 1990), presença de surfactantes (CHAMBRION *et al.* 1995), tipo e concentração de ciclodextrinas (CyD) (MEDEIROS *et al.* 2017), etc. No entanto, a avaliação desses parâmetros é trabalhosa, demorada e requer recursos não triviais que consistem em pessoal, equipamento, tempo, capital, logística ou dedicação exclusiva da capacidade intelectual. Principalmente, se o método clássico em que uma variável é alterada enquanto as outras permanecem em níveis fixos é adotado.

Planejamentos fatoriais são ferramentas popularmente usadas no estudo de vários fatores em uma investigação científica, sendo a mais utilizada entre os brasileiros segundo de BARROS NETO *et al.* (2006). Normalmente, um planejamento fatorial (PF) é a primeira

ferramenta de escolha de um pesquisador quando há necessidade de se definir os fatores mais significativos, bem como estimar seus efeitos sobre a variável de resposta escolhida, permitindo, em análise posterior, a realização de um menor número de experimentos. Os planejamentos fatoriais com apenas dois níveis (2k) são os sistemas aplicados com mais frequência. Sua simplicidade permite a extração e interpretação simples dos resultados.

Medeiros *et al.* (2016), por exemplo, relataram um PF completo de três fatores (2^3 PF) para a HEC da isoforona usando ciclodextrina (CyD) como catalisador de transferência de fase inversa (CTFI), a fim de quantificar a influência do tempo de encapsulamento, o tipo de CyD e sua concentração nos rendimentos de reação. Em relação à taxa de conversão, a análise estatística mostrou que o tempo de encapsulamento era inerte no nível de confiança estatística de 95%. Em outro trabalho, Lima *et al.* (2008) relataram um PF completo 2^4 no processo de HEC da pulegona, a fim de quantificar a influência da temperatura, do co-solvente, eletrólito de suporte e da matriz catódica na taxa de conversão e a seletividade. O modelo estatístico permitiu o cálculo de quatro efeitos principais, seis interações de dois fatores, quatro interações de três fatores e uma interação de quatro fatores. Apenas o co-solvente e o eletrólito de suporte apresentaram efeitos principais significativos na seletividade da reação.

Em trabalho recente, Oliveira *et al.* (2018) usaram um PF completo 2^3 para otimizar alguns parâmetros relacionados ao eletrodo de pó de grafite que mais influenciaram a reação de eletro-redução de brometo de benzila. Com um nível de confiança estatística de 95%, o tratamento térmico e o tipo de material que constitui o eletrodo foram os fatores mais significativos.

Entretanto, quando o número de fatores a serem investigados é elevado, o número de experimentos necessários para obtenção das respostas aumenta, sendo necessária uma análise estatística mais trabalhosa. Um PF completo com dois níveis e 5 (cinco) fatores (2^5), por exemplo, resulta em um total de 32 experimentos (ou 64 experimentos se realizado em duplicada). Haverá, portanto, cinco efeitos de primeira ordem, dez efeitos de segunda ordem, dez efeitos de terceira ordem, cinco efeitos de quarta ordem e um efeito de ordem cinco. Todos esses experimentos nem sempre resultam em informações úteis ou interessantes e, portanto, podem levar ao desperdício de tempo e recursos.

O aumento do número de fatores aumenta o número de interações de ordem superior e também as chances de que um ou mais deles não afetem a resposta de forma significativa (NETO, SCARMINIO e BRUNS 2010). Nesses casos, o uso da ferramenta de planejamento fatorial fracionário (PFF) é a abordagem mais prática, econômica e indicada. A técnica é

amplamente utilizada no campo da pesquisa médica (JAYNES *et al.* 2013), mas pouco explorada na área eletroquímica (TEREZO e PEREIRA 2000; TARLEY *et al.* 2009; HU e TSOU 2003). O PFF leva a uma análise investigativa que permite a execução do experimento com o menor custo, tempo e uso mais eficaz dos recursos.

3 PARTE EXPERIMENTAL

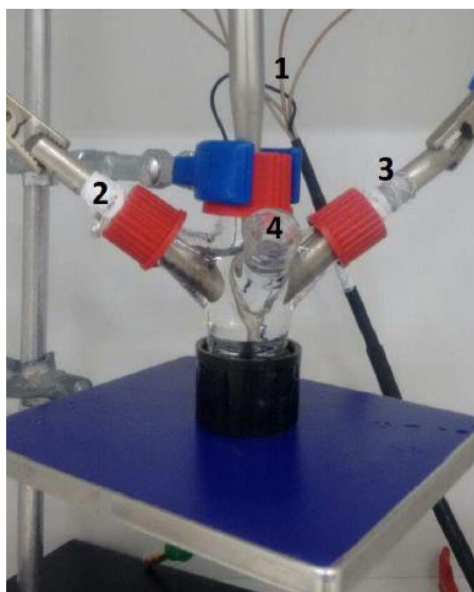
3.1 PROCEDIMENTOS

3.1.1 Procedimento eletroquímico da HSEC-AS de cetonas α , β -insaturadas

Para os procedimentos de HSEC-AS de cetonas α , β -insaturadas, foi utilizada a cela eletroquímica de 4 vias (Figura 13 a). A cela foi montada de acordo com a Figura 7 através da inserção de 02 (duas) barras de Ni, sendo uma usada como matriz catódica ($d = 0,1$ dm, $A = 0,078$ dm²) e outra como ânodo de sacrifício ($d = 0,1$ dm, $A = 0,078$ dm²).

A etapa básica dos experimentos consistiu em preencher a célula eletrolítica com 25,0 mL de eletrólito de suporte (NH_4Cl ; 0,2 mol.L⁻¹), e 0,5 mmol de substrato ((+)-Pulegona foi escolhida como substrato padrão).

Figura 7 - Célula eletroquímica de 4 vias usada nas reações de HSEC-AS. (1) Probe de titânio; (2) Cátodo de Ni(ou Cu); (3) Ânodo de Ni; (4) entrada do termopar.



Fonte: PAZ *et al.* 2018

A irradiação ultrasônica ($20 \text{ kHz} \pm 500 \text{ Hz}$) da mistura reacional foi realizada por meio de uma ponteira de titânio (probe) (MS 73 microtip; liga de Ti-6Al-4V; 3.0 mm diâmetro), submersa 3,0 cm na mistura reacional. A ponteira ultrassônica tem um diâmetro de 13 mm, suportando uma potência máxima de 70 W. O probe foi conectado e isolado do transdutor

através da inserção de um disco de Teflon®. O transdutor, conectado ao gerador, converte a frequência do gerador em US, que foi aplicado de modo contínuo (7W, 14W ou 35W) ou de maneira pulsada nas mesmas potências, a cada 0,2 s. Um termopar (0,7°C de precisão) foi inserido na cela eletroquímica para acompanhar a temperatura interna da solução. As distancias entre os eletrodos foi de 1,5 cm e a distância do probe para cada eletrodo foi de 0,5cm (Figura 7).

Os procedimentos de HSEC-AS foram realizados usando uma densidade de corrente constante de 350 mA.dm⁻² até o consumo total da carga necessária para a hidrogenação completa da ligação dupla C=O ou C=C, 2 F. mol⁻¹. O potencial da cela eletroquímica variou entre -1,71 V e -1,85V. A influência da temperatura reacional também foi estudada. Para tanto, um banho de gelo convencional foi utilizado. A temperatura do banho de gelo foi acompanhada por meio da inserção de um termômetro digital. Uma câmera de infravermelho Flir i7® foi usada para averiguar com mais precisão pequenas variações no perfil da temperatura do sistema reacional, por meio de uma imagem térmica com informações de temperatura em cada pixel.

Após a eletrólise, a solução aquosa foi extraída com éter dietílico, secada com Na₂SO₄ e analisada por cromatografia gasosa com detector de ionização de chama (GC-FID) ou detecção de espectrometria de massa (GC-MS). Comparações com amostras autênticas por GC-FID (acetilciclohexeno, 2-ciclohexenona, α-ionona e 4-metil-3-penten-2-ona) foram realizadas com o intuito de identificar os produtos de hidrogenação e os reagentes. Tolueno (0,067 mmol) foi utilizado como padrão interno na quantificação dos produtos e reagentes.

A irradiação ultrasônica (20 kHz ± 500 Hz) da mistura reacional foi realizada por meio de uma ponteira de titânio (probe) (MS 73 microtip; liga de Ti-6Al-4V; 3.0 mm diâmetro), submersa 3,0 cm na mistura reacional. A ponteira ultrasônica tem um diâmetro de 13 mm, suportando uma potência máxima de 70 W. O probe foi conectado e isolado do transdutor através da inserção de um disco de Teflon®. O transdutor, conectado ao gerador, converte a frequência do gerador em US, que foi aplicado de modo contínuo (7W, 14W ou 35W) ou de maneira pulsada nas mesmas potências, a cada 0,2 s. Um termopar (0,7°C de precisão) foi inserido na cela eletroquímica para acompanhar a temperatura interna da solução. As distancias entre os eletrodos foi de 1,5 cm e a distância do probe para cada eletrodo foi de 0,5cm (Figura 7).

Os procedimentos de HSEC-AS foram realizados usando uma densidade de corrente constante de 350 mA.dm⁻² até o consumo total da carga necessária para a hidrogenação

completa da ligação dupla C=O ou C=C, 2 F.mol⁻¹. O potencial da cela eletroquímica variou entre -1,71 V e -1,85V. A influência da temperatura reacional também foi estudada. Para tanto, um banho de gelo convencional foi utilizado. A temperatura do banho de gelo foi acompanhada por meio da inserção de um termômetro digital. Uma câmera de infravermelho Flir i7® foi usada para averiguar com mais precisão pequenas variações no perfil da temperatura do sistema reacional, por meio de uma imagem térmica com informações de temperatura em cada pixel.

Após a eletrólise, a solução aquosa foi extraída com éter dietílico, secada com Na₂SO₄ e analisada por cromatografia gasosa com detector de ionização de chama (GC-FID) ou detecção de espectrometria de massa (GC-MS). Comparações com amostras autênticas por GC-FID (acetilciclohexeno, 2-ciclohexenona, α -ionona e 4-metil-3-penten-2-ona) foram realizadas com o intuito de identificar os produtos de hidrogenação e os reagentes. Tolueno (0,067 mmol) foi utilizado como padrão interno na quantificação dos produtos e reagentes.

3.1.2 Procedimento eletroquímico da HSEC-AS do safrol

Os procedimentos de HSEC-AS do safrol foram realizados através de um PFF no qual foram estudados os fatores e níveis descritos na Tabela 1. Neste sentido, para os experimentos foi utilizada a cela eletroquímica de 4 vias e a cela de 4 vias com aleta (figura 8), também conhecida como wing-type cell. As celas foram montadas, dependendo do planejamento experimental, através da inserção de barras metálicas de Ni ou Cu usadas como matrizes catódicas ($d = 0,1$ dm, $A = 0,078$ dm²) e outra barra de Ni empregada como ânodo de sacrifício (com as mesmas medidas das do catodos). As matrizes foram reutilizadas diversas vezes, após remoção do depósito de níquel oriundo do ânodo, através de polimento abrasivo de sua superfície.

Tabela 1 - Fatores e níveis estudados nos experimentos de HSEC do safrol.

Fatores	(-)	(+)
(A) Design de célula	<i>wing-type cell</i>	4 vias
(B) Matrix catodica	Ni	Cu
(C) Mode do US	pulso	Continuo
(D) Controle de temperatura	Sem	Com
(E) β -CyD	Sem	Com

Figura 8 - Célula eletroquímica de 4 vias com aleta usada nas reações de HSEC-AS.



Fonte: produção própria

Um dos fatores estudados no planejamento experimental foi a influência do CTFI (catalise de transferencia de fase inversa) (β -CyD). Neste sentido, para os experimentos em que era previsto o uso da β -CyD foram utilizados 5 mL de uma solução 7 mmol.L^{-1} do CTFI. Neste sentido, a etapa fundamental dos experimentos consistiu no preenchimento das células eletrolíticas com quantidade suficiente de eletrólito de suporte (NH_4Cl ; $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$) e 0,5 mmol de substrato. Para os experimentos com a cela eletroquímica de 4 vias e na ausência de β -CyD foi utilizado um volume de 25,0 mL de eletrólito de suporte e para aqueles em que o CTFI era necessário foram utilizados 20 mL do eletrólito e 5 mL de β -CyD.

A irradiação ultrasônica ($20 \text{ kHz} \pm 500 \text{ Hz}$) da mistura reacional foi realizada de maneira semelhante ao descrito no item 3.3.1, excetuando-se a maneira com a qual o US foi aplicado e com a altura de submersão do *probe* na solução. Quando a cela de 4 vias foi utilizada, a altura de submersão do *probe* foi de 3 cm. Em contrapartida, com o uso da cela de 4 vias com aleta, a submersão foi de 1,5 cm.

O US foi aplicado de duas formas, de acordo com o planejamento: em modo contínuo ou em pulsos. O modo contínuo de US foi utilizado em uma potência de 14 W, enquanto os pulsos foram aplicados nesta mesma potência com intervalos de 0,4 s.

O controle de temperatura foi realizado com um banho de gelo convencional. A temperatura do banho de gelo foi acompanhada por meio da inserção de um termômetro digital, enquanto um termopar ($0,7^\circ\text{C}$ de precisão) foi inserido na cela eletroquímica para

mensurar a temperatura interna da solução. Um termômetro infravermelho Flir i7® (2% de precisão e sensibilidade térmica de 0,1°C) foi usado para verificar as variações no perfil de temperatura do sistema.

As distâncias entre os eletrodos e o *probe* foram as mesmas que aquelas descritas na sessão 3.3.1, assim como o procedimento de extração e análise dos produtos e reagentes.

3.2 SÍNTESE DAS MICROESFERAS DE QUITOSANA

Para preparar as microesferas de quitosana misturou-se 20 mL de quitosana 4% (m/v em ácido clorídrico 0.1mol.L⁻¹) com 20 mL de uma solução 4% de Polivinil acetato (PVA). A solução obtida foi gotejada em 200 mL de uma solução 4% de hidróxido de sódio e mantida sob constante agitação. O hidróxido de sódio provocou a coagulação do sistema quitosana/PVA e formou pequenas esferas. Após esse processo, as esferas poliméricas formadas, são deixadas em repouso na solução de hidróxido de sódio por 2 horas a fim de garantir a completa coagulação do sistema quitosana/PVA. Em seguida, as esferas são retiradas da solução alcalina e lavadas em água deionizada.

As esferas, em seguida, foram colocadas em uma solução de glutaraldeído 2,5% durante 2 horas. Depois disso, as esferas foram lavadas com água deionizada e mantidas em um béquer com água durante 2 horas para remover todo o glutaraldeído não reticulado. Por fim, as esferas foram mantidas em um forno a 60 °C por um período de 48 horas

Realizaram-se análise de MEV para a caracterização das esferas obtidas, quanto à sua morfologia. As esferas obtidas foram utilizadas para a remoção do Ni⁺² da solução residual, decorrentes do processo de hidrogenação com ânodo de sacrifício de Ni. Para tanto, foram adicionados 1 g de esferas a 10 mL do resíduo aquoso de hidrogenação. A mistura foi mantida sob agitação lenta durante 24 horas. Após este tempo, a solução sobrenadante foi filtrada. Finalmente, uma alíquota da solução de resíduo original e uma alíquota do sobrenadante após o ensaio de adsorção foram analisadas quanto à concentração de Ni⁺² por meio Fluorescência de raios-X por dispersão de energia (EDX) utilizando o equipamento SHIMADZU Rayny 720.

3.3 PRINCÍPIOS BÁSICOS DO PLANEJAMENTO FATORIAL FRACIONADO

O primeiro princípio essencial a ser compreendido é que qualquer experimento de PFF causa a confusão entre os efeitos dos fatores. Na linguagem estatística, essa confusão é chamada de "confundimento". Assim, diz-se que dois ou mais efeitos de fatores são confundidos se uma estimativa de um efeito inclui simultaneamente os efeitos de um ou mais dos outros fatores.

A chave para selecionar PFF apropriados é identificar o “gerador do planejamento” (GP), que são as interações ordinárias de alta ordem que dividem as execuções de teste para um fatorial completo em frações que possuem propriedades desejáveis (GUNST 2009).

O GP para o PPF 2^{5-1} descrito nesse trabalho é da forma $I = \pm ABCDE$, onde A, B, C, D, E são fatores individuais do planejamento e os sinais + e – foram escolhidos aleatoriamente. Uma vez selecionado o GP, todos os efeitos de confusão entre os fatores podem ser determinados pela multiplicação à esquerda e à direita da equação do GP pelos efeitos dos fatores. Usado esta conversão, o padrão de confusão completo para a metade da fração com $I = ABCDE$ é o seguinte:

$$A = BCDE; \quad AB = CDE; \quad BD = ACE;$$

$$B = ACDE; \quad AC = BDE; \quad BE = ACD;$$

$$C = ABDE; \quad AD = BCE; \quad CD = ABE;$$

$$D = ABCE; \quad AE = BCD; \quad CE = ABD;$$

$$E = ABCD; \quad BC = ADE; \quad DE = ABC;$$

Na terminologia estatística, diz-se que o uso da meia fração confunde os principais efeitos com o efeito de interação de quatro fatores ($A = BCDE$, $B = ACDE$, $C = ABDE$; $D = ABCE$ e $E = ABCD$) e a interação de dois fatores estão confundidos com o efeito de três fatores ($AB = CDE$, $AC = BDE$...). O valor do contraste calculado é na verdade uma estimativa da soma dos dois efeitos. No entanto, como os cálculos não se referem mais a um planejamento completo, mas a uma fração dele, usamos a letra **I** para representar esses contrastes. Para mostrar que o contraste calculado confunde os dois efeitos e de fato estima sua soma, é costume usar a notação $I_A = A + BCDE$, e assim por diante (BRUNS *et al.* 2006).

O último princípio é a resolução do planejamento, que captura a quantidade de confundimento. A resolução é designada por um numeral romano subscrito, geralmente III, IV, V ou VI. O número de fatores que compõem o termo mais curto dessas relações é, por definição, a resolução do projeto. Para definir uma meia fração, um GP é suficiente. Neste trabalho, esta relação ($I = \pm \mathbf{ABCDE}$) contém cinco fatores, e por esta razão a resolução do PFF 2^{5-1} é V e é referida como 2_V^{5-1} .

Por razões econômicas, foram estudados cinco fatores no processo de HSEC-AS do safrol, com 16 experimentos, metade da fração de um PF 2^5 . O PF foi estabelecido usando dois níveis selecionados para cada variável conhecida como níveis “baixo” e “alto” e representados pelos valores codificados (-) e (+), respectivamente. Os valores das variáveis para os dois níveis dos fatores foram escolhidos após a realização de uma série de experimentos (LIMA *et al.* 2008; MEDEIROS *et al.* 2016; PAZ *et al.* 2018).

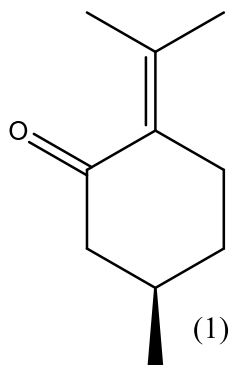
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 PARTE 1: HIDROGENAÇÃO SONOELETROCATALITICA DA (R)-(+)-PULEGONA

4.1.1 Modo contínuo do ultrassom

A síntese de uma variedade de substâncias orgânicas, em particular na área de química fina, envolve como etapa determinante, a hidrogenação seletiva de intermediários insaturados carbonilados. A hidrogenação de compostos carbonílicos α,β -insaturados é relativamente fácil, haja vista que a ligação C=C é termodinamicamente favorecida sobre a ligação C=O por, aproximadamente, 35 kJ.mol^{-1} e esse comportamento está associado com a força da ligação π uma vez que esta ligação carbonílica é mais forte que a ligação π olefínica e, portanto, mais difícil de hidrogenar (MOHR e CLAUS, 2001).

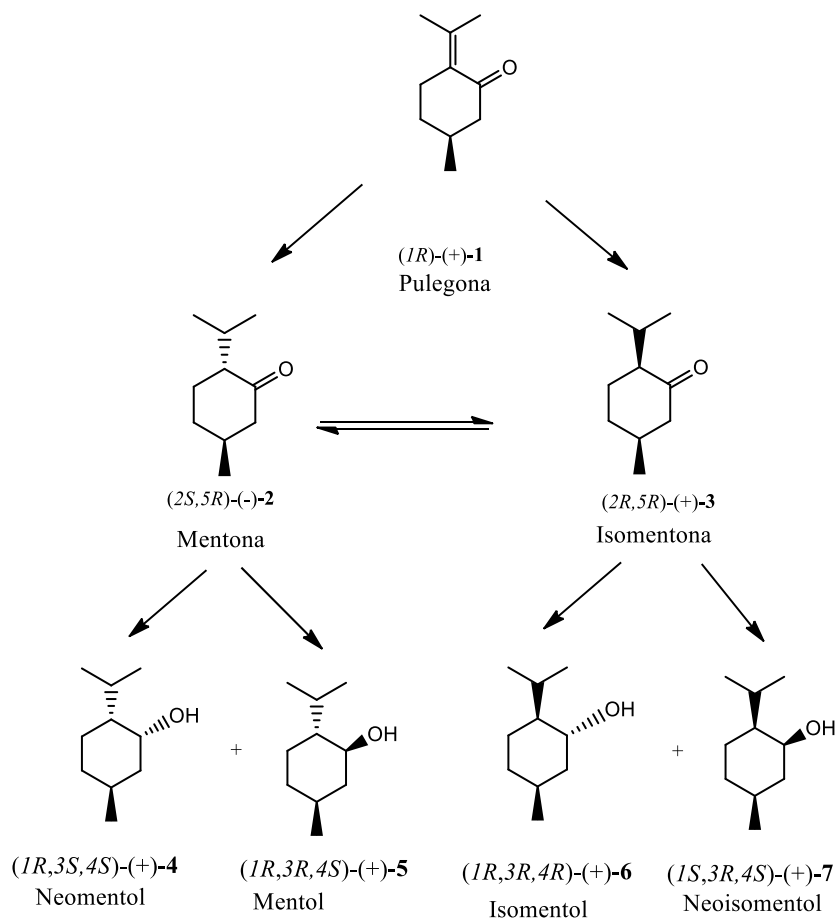
Figura 9 - Estrutura da (R)-(+)-pulegona.



Fonte: Estrutura elaborada pelo chem draw ultra 12.0

A hidrogenação de (+)-**(1)**, geralmente ocorre via Esquema 7 (PAZ *et al.* 2018), fornecendo (-)-mentona((-)-**(2)**) e (+)-isomentona((+)-**(3)**), que por sua vez formam 4 (quatro) álcoois diastereoisoméricos: (+)-neomentol ((+)-**(4)**), (-)-mentol ((-)-**(5)**), (+)-neoisomentol ((+)-**(6)**) e (-)-isomentol ((-)-**(7)**).

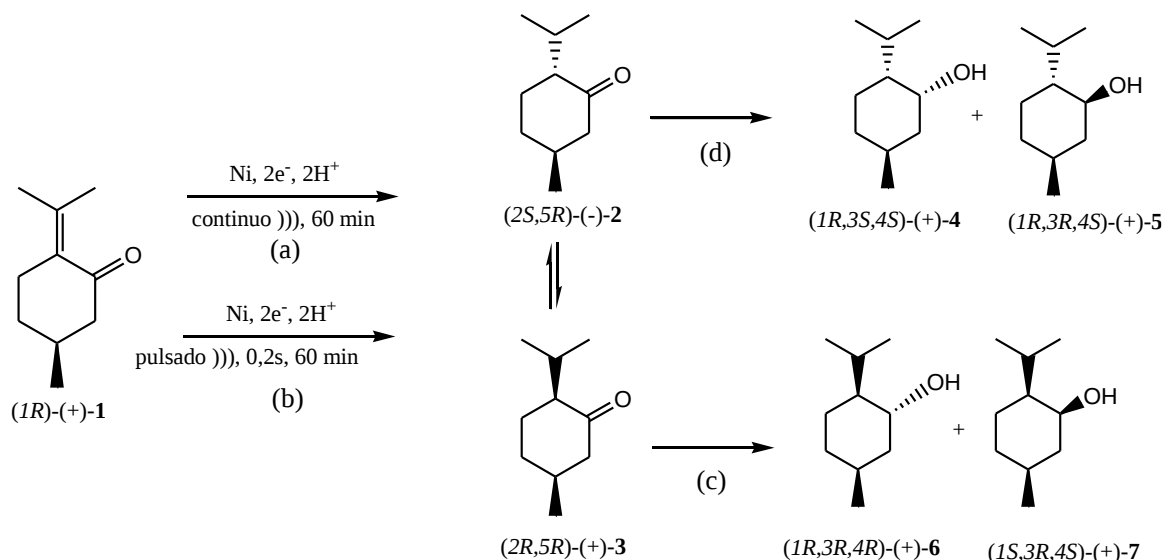
Esquema 7 - Possíveis produtos de hidrogenação da (+)-pulegona.



Fonte: PAZ *et al.* 2018

Neste trabalho, **(+)-(1)** foi sonoeletrocataliticamente hidrogenada utilizando o procedimento de HSEC-AS. Independente da carga utilizada e da potência de US empregado nos experimentos, somente **(-)-(2)** e **(+)-(3)** foram produzidos (razão média de 1,21, Tabela 2 entradas 1-6). O produto majoritário em todos os experimentos descritos na Tabela 2 (entradas 1-6) foi o composto **(-)-(2)** (configuração *trans* dos grupos metil e isopropil, conformação diequatorial). Por outro lado, **(-)-(2)** e **(+)-(3)** são susceptíveis a epimerização, mudando a configuração do átomo de carbono vizinho ao grupo carbonila e permanecendo em equilíbrio. A produção de **(+)-(4)**, **(-)-(5)**, **(+)-(6)** e **(-)-(7)** foi praticamente nula, indicando que o processo de HSEC-AS, em modo contínuo, ocorre de acordo com o caminho (a) do Esquema 8.

Esquema 8 - Proposta de rota sintética para HSEC-AS da (+)-pulegona.



Fonte: PAZ *et al.* 2018

A estereoquímica da hidrogenação de (+)-**(1)**, em modo contínuo e diferentes potências, não foi influenciada quando se comparou a razão dos rendimentos dos produtos (-)-**(2)**/(+)-**(3)** (divisão dos rendimentos = 1,21, Tabela 2, entradas 1-6) com aquelas obtidas utilizando agitação mecânica (divisão dos rendimentos = 1,27, Tabela 2, entrada 7), ou seja, sem a utilização de US. Ademais, a HSEC-AS de (+)-**(1)** mostrou-se mais eficiente do ponto de vista de rendimentos, seletividade e eficiência de corrente quando comparados aos dois procedimentos em que não houve o uso de US, seja com ou sem agitação mecânica, (Tabela 2, entradas 7 e 8, respectivamente)

Tabela 2 - Rendimentos reacionais da HSEC-AS da (+)-pulegona.

Entrada	Banho de gelo	Modo do US ^a	Potência (W)	Carga (F.mol ⁻¹)	Rendimentos ^e (%)				Conversão (%)	Eficiência de corrente ^f (%)	Seletividade ^g (%)
					2	3	4	6			
1	Sem	Contínuo	7	1	41,5	41,0	0,0	0,0	82,5	165,5	100,0
2	Sem	Contínuo	7	2	49,0	40,5	0,0	0,0	89,5	89,5	100,0
3	Sem	Contínuo	14	1	47,0	43,0	0,0	0,0	90,0	180,0	100,0
4	Sem	Contínuo	14	2	50,0	41,0	0,0	0,0	91,0	91,0	100,0
5	Sem	Contínuo	35	1	50,5	38,5	0,0	0,0	89,0	168,0	100,0
6	Sem	Contínuo	35	2	49,5	41,5	0,0	0,0	91,0	91,0	100,0
7	Sem	Agitação mecânica ^b	----	2	9,5	7,5	3,5	2,0	22,5	28,0	76,0
8	Sem	----- ^c	----	2	5,0	3,0	3,5	0,0	11,5	15,0	70,0
9	Sem	----- ^d	14	1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
10	Sem	Pulso 0,2s	7	1	39,0	44,5	0,0	0,0	83,5	167,0	100,0
11	Sem	Pulso 0,2s	7	2	42,0	43,5	0,0	0,0	85,5	85,5	100,0
12	Sem	Pulso 0,2s	14	1	42,0	46,0	0,0	0,0	88,0	176,0	100,0
13	Sem	Pulso 0,2s	14	2	44,0	45,0	1,5	0,0	90,5	92,0	98,0
14	Sem	Pulso 0,2s	35	1	46,0	42,0	1,5	0,0	89,5	182,0	98,0
15	Sem	Pulso 0,2s	35	2	44,5	44,5	1,5	0,0	90,5	92,0	98,0
16	Com	Pulso 0,2s	14	2	33,0	43,5	4,0	0,0	80,5	84,5	95,0
17	Com	contínuo	14	2	32,0	24,0	7,0	4,5	67,5	79,0	83,0

^a Condições de síntese: 0,5 mmol de **(+)-(1)**; 25,0 ml de NH₄Cl (0,2 mol L⁻¹) como eletrólito de suporte; $j=350 \text{ mA dm}^{-2}$; cátodo de Ni; Ânodo de sacrifício de Ni; US em modo contínuo ou pulsado (0,2s) (7, 14 ou 35W) durante 30 ou 60 min (1Fmol⁻¹ e 2Fmol⁻¹, respectivamente); experimentos realizados em triplicadas.

^b Condições de síntese: 0,5 mmol de **(+)-(1)**; 25,0 ml de NH₄Cl (0,2 mol L⁻¹) como eletrólito de suporte; $j=350 \text{ mA dm}^{-2}$; catodo de Ni; Ânodo de sacrifício de Ni; sem utilização de US; tempo reacional de 60 min; experimento realizado em duplicata.

^c Condições de síntese: 0,5 mmol de **(+)-(1)**; 25,0 ml de NH₄Cl (0,2 mol L⁻¹) como eletrólito de suporte; $j=350 \text{ mA dm}^{-2}$; catodo de Ni; Ânodo de sacrifício de Ni; sem utilização de US e agitação mecânica; tempo reacional de 60 min; experimento realizado em duplicata.

^d Condições de síntese: 0,5 mmol de **(+)-(1)**; 25,0 ml de NH₄Cl (0,2 mol L⁻¹) como eletrólito de suporte; tempo reacional de 30 min sem aplicação de corrente elétrica e utilizando apenas US; experimento realizado em triplicata.

^e resultados obtidos a partir de análise cromatográfica.

^f eficiência de corrente = $(Q_{\text{teórica}}/Q_{\text{experimental}}) \times [\{(-)-(2)\% + (+)-(3)\% \} + 2 \times \{ (+)-(4)\% + (+)-(6)\% \}]$.

^g seletividade = $[((-)-(2) \% + (+)-(3) \%) / \text{conversão} \%] \times 100$

4.1.2 Aplicação de US em pulsos

Os pulsos de US foram aplicados em intervalos de 0,2 s com objetivo de comparar os resultados de HSEC desse procedimento com aqueles obtidos através do modo contínuo de US. De acordo com os resultados, pequenas diferenças foram observadas nas taxas de hidrogenação, isto é, o efeito causado pelos modos de US (contínuo ou pulsado) está dentro do erro experimental (Tabela 2, entradas 1-6 e 10-15, respectivamente).

De modo oposto aos resultados obtidos com a irradiação contínua do US, o uso de pulsos de US parece mudar o equilíbrio entre (-)-(2) e (+)-(3) (razão média de 0,93, Tabela 2, entradas 10-13). No entanto, a irradiação de US em elevada potência (35W) restaura o equilíbrio original e a distribuição dos produtos (-)-(2) e (+)-(3) (razão média de 1,05, Tabela 2, entradas 14 e 15).

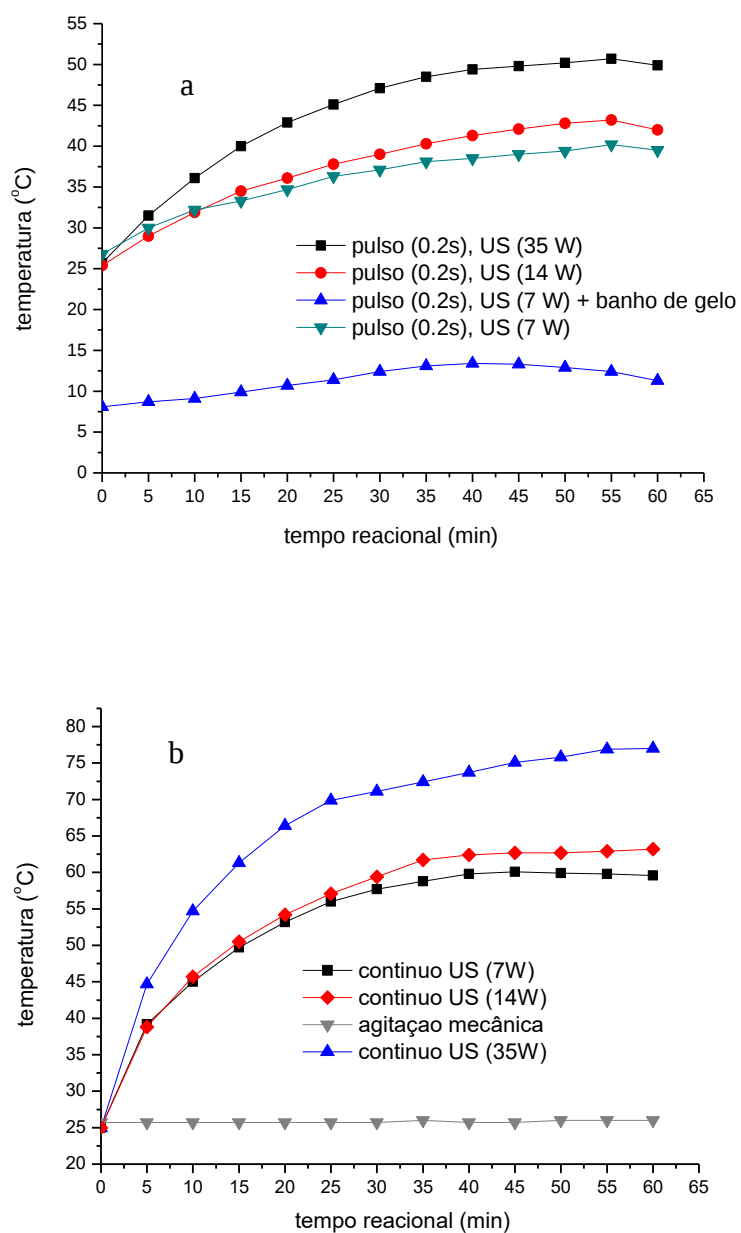
De acordo com KUKULA e CERVENÝ 2000, a distribuição dos produtos depende tanto da taxa de hidrogenação como da taxa de epimerização. Os autores afirmam que, se a taxa de hidrogenação é alta, o equilíbrio de epimerização entre (-)-(2) e (+)-(3) é estabilizado rapidamente, e a mudança na distribuição dos produtos não ocorre. Na verdade, o uso de 35W de US em modo pulsado (Tabela 2, entrada 14 e 15) provoca uma elevação da temperatura da solução (Figura 10) aumentando a probabilidade de reação entre o metal/olefina, $M(Y=Z)_{ads}$, e metal/hidrogênio, $M(H)_{ads}$, corroborando a afirmação anteriormente citada. Por sua vez, o uso de US em baixas potência leva a menor temperatura da solução (Figura 10) diminuindo assim a taxa de hidrogenação (Tabela 2, entradas 10-13, 16, 17).

Nesse sentido, o uso de pulsos de US em baixas potências, de alguma maneira promove uma competição entre a epimerização e a reação de hidrogenação e muda o equilíbrio entre (-)-(2) e (+)-(3). Portanto, é evidente que a sonicação apresenta sob certas condições experimentais (Tabela 2), um pequeno efeito estereoquímico e sua magnitude depende da potência e do modo do US. No entanto, sabe-se que os efeitos estereoquímicos são incomuns em sonoquímica e várias hipóteses podem ser empregadas para explicar esse comportamento (LUNCHE 1996). Por conseguinte, uma interpretação mais detalhada deste efeito seria prematura e fora do escopo deste trabalho.

Por fim, a produção de compostos com grupos hidroxila axial resultou, de acordo com as condições reacionais (Tabela 2, entradas 7-8 e 13-17), na produção de (+)-(4) e (+)-(6). Esta produção seletiva depende das condições de reação e pode ser explicada pelo modo de adsorção do substrato na superfície do catalisador (cátodo Ni). (-)-(2) e (+)-(3) adsorvem na superfície do catalisador através da conformação cadeira, ou seja, do lado do grupo equatorial

menos impedido (KEKULA e CERVENÝ 2000). Assim, os produtos com grupo hidroxila em axial são formados, indicando que a HSEC-AS de (+)-(1), no modo pulsado, segue o caminho (b) do Esquema 8.

Figura 10 - Influência da potência do US na temperatura do sistema de HSEC-AS, cátodo Ni, ânodo de Ni, US em modo pulsado (0,2s) sob 7, 14 ou 35 W de potência, $j=350 \text{ mA.dm}^{-2}$, 0,5 mmol de (+)-(1) e 0,2 molL⁻¹ de NH₄Cl. Figura 10-a pulsos de US, figura 10-b US em modo contínuo.



4.1.3 O efeito da potência do ultrassom no processo de HSEC-AS

Uma vez que a HEC acontece na interface eletrodo-solução, vários efeitos podem ser induzidos através da sonicação da solução eletrolítica. A indução do movimento convectivo das espécies eletroativas em solução é o principal efeito da aplicação de US. Além disso, a aplicação do ultrassom resulta 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. (TICIANELLI e GONZALEZ, 2013; GARBELLINI, AVACA e SALAZAR, 2010; FRENKEL *et al.*, 2001).

Quando o US é aplicado ao sistema eletroquímico, parâmetros como frequência (Hz), intensidade (W.cm^{-2}), potência (W), fonte de US e temperatura devem ser considerados. A força de transmissão acústica é diretamente proporcional a potência do US e inversamente proporcional à viscosidade da solução eletrolítica (GARBELLINI, AVACA, e SALAZAR, 2010; FRENKEL 2001). Neste sentido, quando se aplica uma potência de 7W nas reações de HECAS, foi observado um aumento médio de 63,5% nos rendimentos (Tabela 2, entrada 1-2) quando comparado à reação sob agitação mecânica (Tabela 2, entrada 7) e de 74,5% quando comparada ao processo sem agitação (Tabela 2, entrada 8). Ao se duplicar a potência (14W) observou-se um leve aumento médio de 4,5% nos rendimentos (Tabela 2, entradas 3-4) quando comparados aqueles obtidos com 7W (Tabela 2, entradas 1-2). A utilização de 35W de potência não alterou os rendimentos reacionais, mostrando que a reação de HSEC-AS parece ter atingido um *plateau*. Na verdade, a energia ultrasônica que um sistema absorve é limitada. Quando uma grande quantidade de energia entra em um sistema, um elevado número de bolhas de cavitação é acumulado entorno do *probe*. Nesses casos, as bolhas de cavitação atenuam as ondas sonoras dificultando o transporte de energia acústica e a distribuição de calor no meio reacional (CASTRO e CAPOTE 2007).

Como anteriormente citado, a temperatura é um fator que pode influenciar diretamente a taxa de conversão, a seletividade, a eficiência eletroquímica e a vida útil do catalisador. De acordo com a Figura 11 quanto maior a potência de US mais elevada é a temperatura da solução. Portanto, o aumento da temperatura da solução corresponde a uma maior probabilidade de reação das espécies adsorvidas, $M(Y=Z)_{\text{ads}}$ e $M(H)_{\text{ads}}$, o que poderia justificar os rendimentos observados na Tabela 3 (entradas 1-6). Entretanto, a taxa de dessorção eletroquímica não é significativamente afetada pela temperatura (LESSARD *et al* 2014). Portanto, em temperaturas maiores do que a ideal (Figura 10), a quantidade de espécies

adsorvidas torna-se estável e não são observadas alterações significativas nos rendimentos reacionais.

4.1.4 A influência do ultrassom na eficiência de corrente do processo de HSEC-AS

A eficiência de corrente é diretamente proporcional à razão entre a taxa de hidrogenação catalítica (Eqs. (4)-(6) página 24) e a taxa de geração de H_2 (Eqs. (2) e (3) página 24) (MAHDAVI *et al.* 1995, LESSARD, 2014), que pode ser usada para medir a eficiência do processo de HEC. Essa relação (hidrogenação/geração de H_2) pode ser afetada por fatores como a temperatura e potência de US. Sabe-se que a sonicação promove um aumento na eficiência de corrente de uma variedade de eletrossínteses. Nokata *et al.*, por exemplo, relataram que na presença de US houve um crescimento de 54% da e.c nas reações de eletrorredução do p-metilbenzaldeído em comparação a reação na ausência da irradiação, utilizando apenas $0,5 \text{ F.mol}^{-1}$ de carga e uma potência de 12 W (MATSUDA, ATOBE e NONAKA 1994).

A razão máxima de hidrogenação/geração de H_2 , ou seja, a máxima eficiência de corrente deve corresponder a uma saturação completa tanto dos sítios de adsorção do substrato orgânico e quanto dos Hads (VILAR e NAVARRO 2012, LESSARD 2014).

Conforme mostrado na Tabela 2 (entradas 2, 4, 6, 11, 13, 15-17), após o consumo de 2 F.mol^{-1} , independentemente do modo do US, potência e controle de temperatura usado, as eficiências de corrente do processo de HSEC-AS foram reprodutíveis e superiores a 79%. Nessa condição, os hidrogênios quimiosorvidos ($M(H)_{ads}$) gerados por via eletroquímica reage com o substrato $M(Y=Z)_{ads}$ e, conseqüentemente, há uma pequena formação de H_2 (Eqs. (2) e (3), pág.24), e tanto a formação de hidrogênio atômico como a difusão de (+)-(1) para a superfície do eletrodo (Eq. (1) e (4), pág. 24) se tornam etapas importantes no processo.

De modo inesperado, após o consumo de 1 F.mol^{-1} , ou seja, um mol de elétrons por mol do substrato, o que corresponde à metade da carga necessária para completar a hidrogenação da ligação $C=C$, a eficiência de corrente de todas as reações, independentemente do modo e potência do US, bem como do controle de temperatura usado, é aumentada drasticamente (Tabela 2, entradas 1, 3, 5, 10, 12 e 14). Esse efeito pode ser explicado pela formação de H radical gerado pela irradiação do US. Sabe-se que as altas temperaturas e pressões criadas em decorrência das implosões das bolhas de cavitação, causam a formação de radicais livres $H^\bullet$ e $OH^\bullet$, originados através da ruptura da ligação H-O

da água (BARBOSA e SERRA, 1992; MARTINES, DAVOLOS e JÚNIOR 2000; CINTAS e LUCHE 1999).

A detecção de alguns intermediários tem sido difícil e a confirmação dos radicais $H^\bullet$ gerados por US só foi possível por métodos eletroquímicos (BIRKIN *et al* 2014). Por exemplo Han, Sheng e Liang (HAN, SHENG e LIANG 2006) relatam um novo método de preparação de pontos quânticos de CdSe sob a irradiação ultrassônica de alta intensidade. Os autores propuseram um possível mecanismo para a formação de pontos quânticos em que o radical $H^\bullet$ é capaz de reduzir a espécie $SeSO_3^{2-}$ a Se^{2-} , levando à formação do ponto quântico acima mencionado.

No presente trabalho, as bolhas formadas por cavitação podem estar presas em certos locais dos poros da matriz catódica por efeitos da força de radiação acústica. Conforme anteriormente discutido, devido a ação do US e dos processos de cavitação, a superfície catalítica fica mais acessível ao substrato, aumentando a probabilidade de cobertura do catalisador por radicais $H^\bullet$ adsorvidos gerados tanto pela irradiação dos US quanto pelo processo eletroquímico.

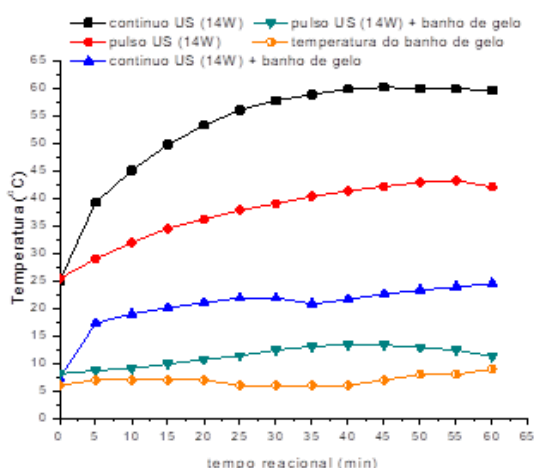
Observe que a aplicação 14W de US, na ausência de corrente elétrica (Tabela 2, entrada 9) não forma produtos de hidrogenação. Portanto, adicionalmente aos resultados descritos na Tabela 2, entradas 7 e 8, é notório que o uso do US, em detrimento da corrente elétrica, não foi capaz de realizar a hidrogenação da (+)-(1). Por isso, uma explicação mais plausível para esses resultados seria um sinergismo entre a irradiação do US e o processo HECAS, em que os radicais $H^\bullet$ são produzidos a partir do processo de sonicação, melhorando a cobertura dos poros do catalisador com $M(H)_{ads}$ (além do processo eletroquímico), explicando assim os altos valores de eficiência de corrente observados

4.1.5 A influência do controle de temperatura no processo de HSEC-AS

O controle de temperatura desempenha um papel importante no processo de US. Se a temperatura não é controlada, processos como a degradação dos compostos de interesse e volatilização de analitos podem ocorrer (CAPELO, *et al.*, 2005; SANTOS *et al.*, 2009). Controlar a temperatura não é uma tarefa fácil. No entanto, três estratégias podem ser utilizadas para evitar os afeitos acima mencionados. O primeiro deles é o uso do banho de gelo ou banho termostático. Na segunda, pode-se utilizar a irradiação ultrassônica com

interrupções (modo pulsado), de modo a evitar o acúmulo de calor no sistema reacional. E por fim, pode-se associar as duas estratégias citadas acima (SANTOS *et al*, 2009).

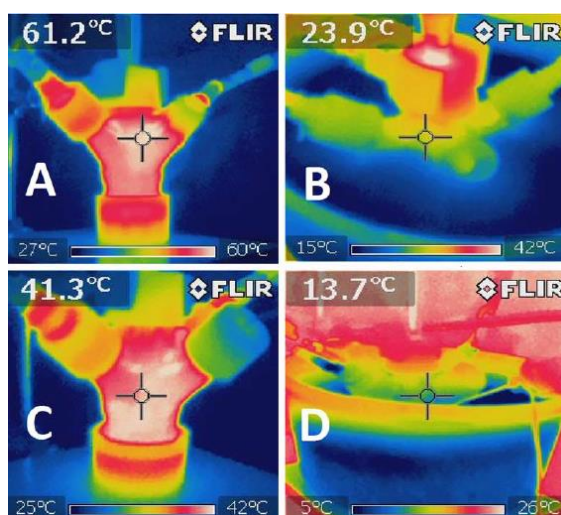
Conforme observado na Figura 11, o uso do banho de gelo diminui a temperatura do sistema quando se aplica o US em modo contínuo ($61,2 \pm 0,7^\circ\text{C}$ para $23,9 \pm 0,7^\circ\text{C}$) e modo pulsado ($41,3 \pm 0,7^\circ\text{C}$ para $13,7 \pm 0,7^\circ\text{C}$). Esses comportamentos podem ser mais precisamente vistos através dos termogramas A-B e C-D, respectivamente, que mostram os perfis de temperatura dos sistemas usando o sistema de banho de gelo. Uma vez que o banho de gelo garante uma rápida dissipação do calor, a temperatura da solução é menor quando comparada aquela semo controle de temperatura. A influência do controle de temperatura é mais pronunciada no modo pulsado do que no modo contínuo (Tabela 2, entradas 16 e 17, respectivamente).



De fato, em temperaturas baixas as espécies adsorvidas (Eqs. (1) e (4), pág.24) possuem menor mobilidade e, portanto, menor é o rendimento de hidrogenação. Por outro lado, sem controle de temperatura, a eficiência do uso do US em modo contínuo (Tabela 2, entrada 4) não é alterada, estando a taxa de conversão, a eficiência de corrente e a seletividade do processo dentro do erro experimental, quando comparado ao uso de US no modo de pulso

(Tabela 2, entrada 13). Neste contexto, sabe-se que a aplicação contínua de US durante a catálise é capaz, conforme anteriormente mencionado, de provocar melhorias no transporte de massa e consequentemente nos rendimentos reacionais. Portanto, a aplicação contínua de US (14 W) sem controle de temperatura, é a técnica mais eficaz se comparada com a aplicação de pulsos de 0,2s, independentemente do controle de temperatura empregado.

Figura 11 - Efeito do controle de temperatura (banho de gelo) em processos de HSEC-AS. Condições do US: cátodo de Ni, ânodo de Ni, US em modo contínuo ou pulsado (0,2s) sob 14 W de potência, $j=350 \text{ mA.dm}^{-2}$, 0,5mmol de (+)-(1) e 0,2 mol-1 de NH_4Cl . Termografia das celas eletroquímicas usando (A) modo contínuo de US sem controle de temperatura; (B) modo contínuo de US com controle de temperatura (banho de gelo); (C) modo pulsado de US (0,2 s) sem controle de temperatura; (D) modo pulsado de US (0,2 s) com controle de temperatura.

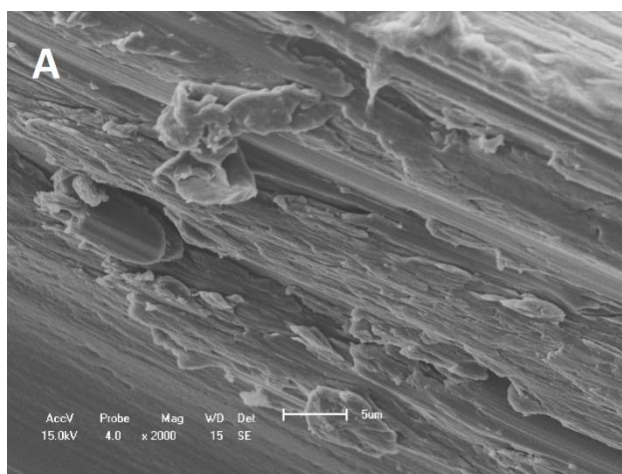


Fonte: PAZ *et al.* 2018

4.1.6 Os efeitos do ultrassom na morfologia do cátodo

No presente trabalho, o ânodo de sacrifício de níquel foi usado em uma célula de compartimento único com o objetivo de renovação constante da superfície da matriz catódica. Este processo foi utilizado em sistemas eletro-redutores para evitar reações de oxidação lateral no ânodo (CHAUSSARD, 1990), durante o processo de HEC (VILAR, OLIVEIRA e NAVARRO 2010; SANTANA *et al.*, 2004; LIMA *et al.*, 2008; MEDEIROS *et al.*, 2017). De modo geral, os resultados da Tabela 2 mostram que partículas pequenas favorecem a hidrogenação da ligação C=C (seletividade de 98% em média, entradas 1-6 e 9-16), enquanto que partículas grandes favorecem a hidrogenação da ligação C=O gerando álcoois saturados (seletividade de 21,5%, em média, entradas 7 e 8).

Figura 12 - MEV da matriz catódica de níquel (A).



Fonte: PAZ *et al.* 2018

Como pode-se observar a Figura 12A, a superfície da matriz catódica de Ni difere daquela quando irradiado por US de modo contínuo (Figura 13B, 13C e 13D). A análise MEV da matriz catódica de Ni contendo Ni eletrodepositado durante o processo de irradiação por US, revela partículas uniformemente distribuídas em extensos aglomerados (Figura 13B-D), em comparação com a matriz de Ni (Figura 12A). Os clusters de Ni eletrodepositados são menores na matriz tratada pelo US levando a um aumento da área de superfície efetiva disponível para a reação HSEC-AS e, deste modo, elevando a eficiência do processo (Tabela 2, entradas 1 e 2). A diminuição do tamanho da partícula foi resultado da energia da cavitação gerada pelo processo de US. Por outro lado, a análise de MEV do depósito de Ni na matriz do cátodo de Ni tratada em condições puramente eletroquímicas (Figura 14E e 14F) revelou partículas maiores do que as formadas sob o tratamento do US, o que justifica a baixa eficiência do processo como mencionado anteriormente (Tabela 2, entrada 7).

Figura 13 - MEV do depósito de níquel após a irradiação do US (B), (C) e (D) ($j=350 \text{ mA dm}^{-2}$, $0,2 \text{ molL}^{-1}$ de cloreto de amônio, US em modo contínuo e 14 W de potência);

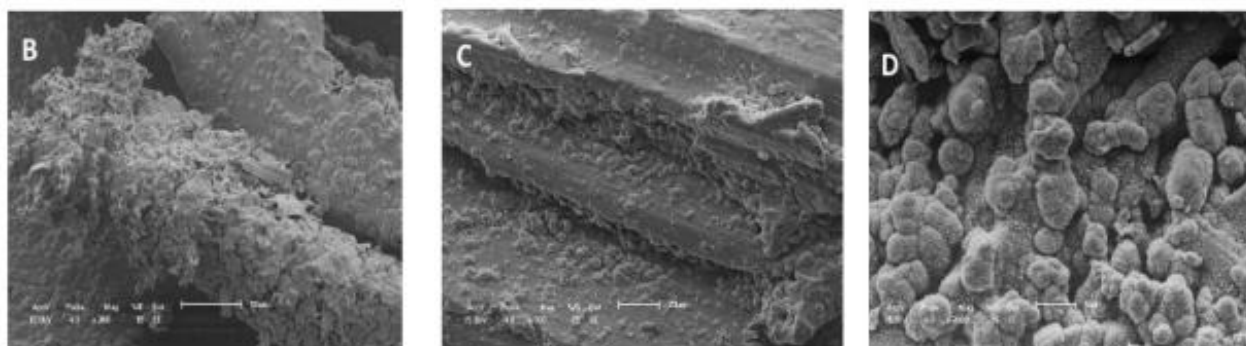
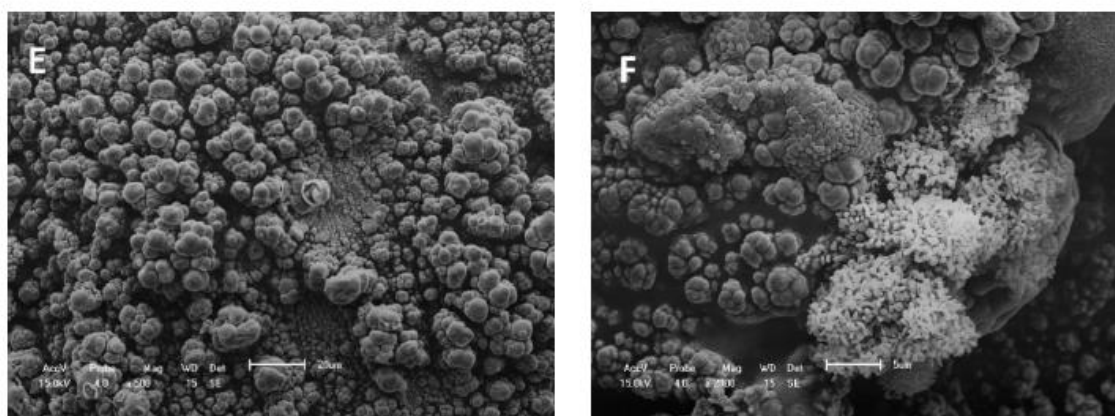


Figura 14 - MEV do depósito de níquel na ausência do US (E) e (F) ($j=350 \text{ mA dm}^{-2}$, $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ de cloreto de amônio, agitação mecânica)

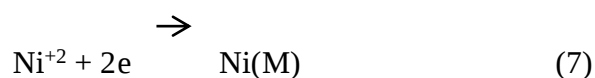


Fonte: PAZ *et al.* 2018

De fato, Vilar e Navarro (2012) investigaram os efeitos do US sobre a morfologia das partículas e a reatividade do catalisador, onde a irradiação do eletrodo em banho de US altera a morfologia da superfície (forma, espaçamento, homogeneidade e tamanho das partículas) do catalisador de Ni, aumentando os rendimentos de hidrogenação em 5%. Neste procedimento, a parede da célula eletroquímica dificulta a propagação da irradiação do US. Por conseguinte, a quantidade de energia que atinge a reação é baixa, cerca de 5 W.cm^{-2} . Apesar disso, observou-se um efeito de suavização na superfície do níquel. Por outro lado, o *probe* do US fornece energia diretamente no sistema, proporcionando assim uma cavitação mais eficiente no líquido e aumentando os efeitos do US na superfície do catalisador, como pode ser visto nas análises de MEV (Figuras 12, 13 e 14).

4.1.7 Aplicação de microesferas de quitosana na remoção de íons de níquel do meio aquoso

Neste trabalho foi utilizado o ânodo de sacrifício de níquel em uma célula de compartimento único, o qual fornece um sistema eletroquímico simples para hidrogenação de vários compostos orgânicos. Sua utilização faz com que os catalisadores tenham sua durabilidade prolongada, pois, permite uma constante renovação da sua superfície (Eq.(7)).

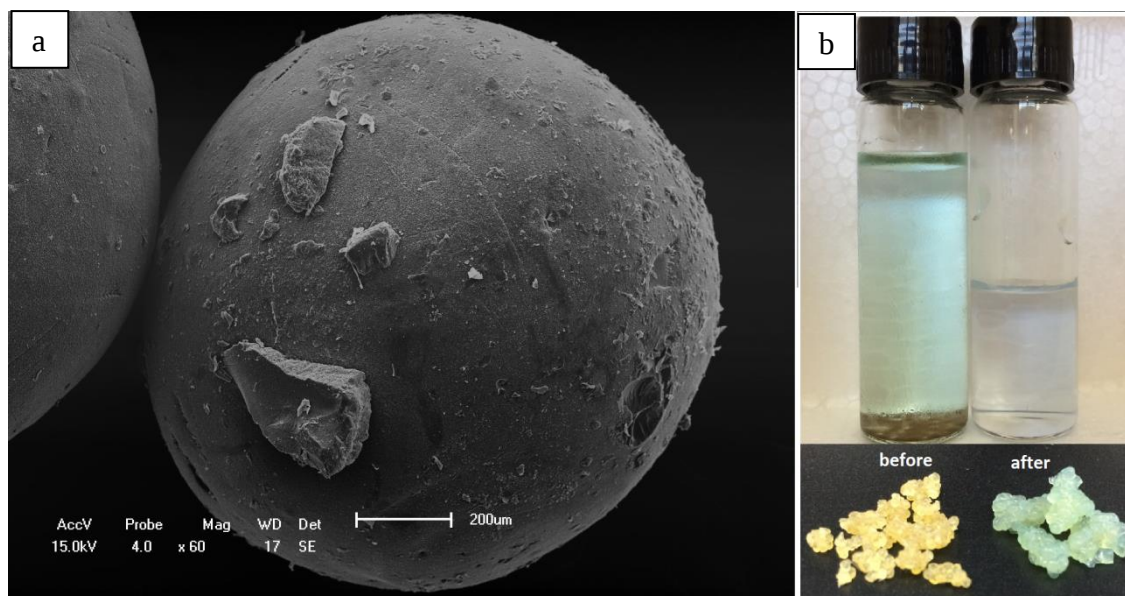


Apesar das vantagens e resultados discutidos ao longo deste trabalho, o uso do ânodo de sacrifício de níquel traz uma inconveniência do ponto de vista ambiental, uma vez que íons de níquel são gerados em solução (Eq. (8)).

De acordo com o primeiro dos 12 (doze) princípios da Química Verde: é melhor evitar o desperdício do que tratar ou limpar os resíduos depois de terem sido gerados (FRONTANA-URIBE *et al.*, 2010). Contudo, não há como evitar a geração de íons de níquel usando a técnica de ânodo de sacrifício e célula de compartimento único. Porém, uma alternativa interessante para contornar esta desvantagem é o uso de quitosana como matriz adsorvente para remoção de metais pesados da solução (ABDELWAHAB *et al.*, 2016; AYOUB, *et al.*, 2013). Neste sentido, e visando a remediação do resíduo, esferas de quitosana/álcool polivinílico (quitosana/PVA) foram preparadas e aplicadas como adsorvente para remoção de íons Ni^{+2} da solução aquosa.

A Figura 15a mostra a micrografia da esfera de quitosana/PVA produzida. As microesferas são homogêneas e possuem um diâmetro de 1 mm. A Figura 15b também apresenta as esferas antes e depois da exposição à solução residual contendo íons Ni^{+2} . Após a adsorção, a cor azul das esferas é uma evidência da extração de íons Ni^{+2} gerada durante o processo HSEC-AS. A análise EDX mostrou que a concentração de íons Ni^{+2} na solução original foi reduzida de 591,5 mg.Kg⁻¹ para 209,9 mg.Kg⁻¹ (64%). As esferas obtidas têm uma capacidade de adsorção de níquel de aproximadamente 3, 816 mg.g⁻¹, o que está de acordo com outras obras da literatura (ZHAN, ZENG e CHENG 2016; ABDELWAHAB, *et al.*, 2016; AYOUB *et al.*, 2013; ALIABADI *et al.*, 2014).

Figura 15 - MEV das microesferas de quitosana/PVA e aspectos das soluções aquosas e das microesferas de quitosana antes e depois do tratamento de adsorção.



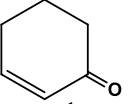
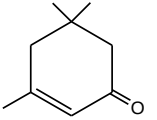
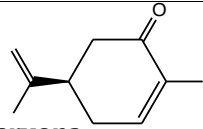
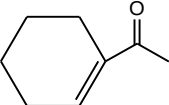
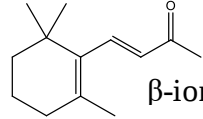
Fonte: PAZ *et al.* 2018

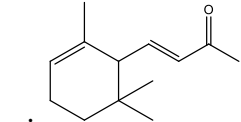
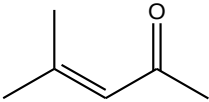
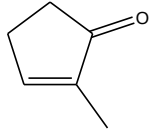
4.1.8 HSEC-AS de cetonas α,β -insaturadas em água

Controlar a seletividade na hidrogenação de cetonas e aldeídos α,β -insaturados é um tópico bastante estudado na literatura (MEDEIROS *et al.* 2017; VILAR, OLIVEIRA e NAVARRO 2010; VILAR e NAVARRO 2012; SANTANA *et al.* 2003, ABOO *et al.* 2019). Esforços consideráveis tem sido aplicado para hidrogenar duplas C=O em detrimento a dupla C=C para produzir álcoois alílicos que são úteis na indústria de química fina. Porém, esse controle seletivo é uma tarefa difícil, uma vez que a hidrogenação da ligação C=C é termodinamicamente favorecida sobre a hidrogenação C=O. Nesse sentido, a hidrogenação de cetonas α,β -insaturadas produz uma cetona saturada (SONE) como produto majoritário enquanto a hidrogenação da ligação C=O gera um álcool insaturado (UOL). Tanto SONE quanto UOL podem ser hidrogenados em álcool saturado (SOL).

A Tabela 3 mostra a comparação entre diferentes procedimentos HEC descritos na literatura e o processo HSEC-AS descrito neste trabalho para uma variedade de cetonas α,β -insaturadas.

Tabela 3 - Comparação entre os procedimentos de HEC na literatura e HSEC-AS descrito nesse trabalho

entrada	Substrato	cátodo	solvente	Carga (F.mol ⁻¹)	Produtos ^c (%)			eficiência de corrente ^d (%)	seletividade ^e (%)	Referência
					SONE	UOL	SOL			
1	 2-cicloexen-1-one	Ni	H ₂ O ^a	1,0	100	0,0	0,0	200	100	Este trabalho
2		Ni	H ₂ O ^b	2,0	40	0,0	0,0	40	100	Este trabalho
3		Ni	H ₂ O/MeOH	2,1	94	0,0	0,0	89,5	100	VILAR 2010
4		Ni	H ₂ O/MeOH	2,0	74-80	0,0	0,0	74-80	100	DABO 1997
5		Ni ^f	H ₂ O/MeOH	2,0	93-95	0,0	0,0	93-95	100	MAHDAVI1995
6	 isoforona	Ni	H ₂ O ^a	1,0	85,5	0	5,5	193	94	Este trabalho
7		Ni	H ₂ O ^b	2,0	25	0,0	0,0	25	100	Este trabalho
8		Ni	H ₂ O/MeOH	6,0	96	0,0	0,0	32	100	VILAR 2010
9		Ni ^f	H ₂ O/MeOH	2,0	48-51	0,0	0,0	48-51	100	MAHDAVI1995
10		Ni ^g	H ₂ O	2,0	67	0,0	1	69,0	98,5	MEDEIROS 2017
11	 carvona	Ni	H ₂ O ^a	1,0	89,5	0,0	0,0	182	100	Este trabalho
12		Ni	H ₂ O ^b	2,0	26,0	0,0	0,0	26	100	Este trabalho
13		C/poly1.Ni(0)	H ₂ O/MeOH	6,0	46,0	35	0,0	61	47	ZOUAQUI 2000
14		Ni	H ₂ O/MeOH	2,0	65	0,0	0,0	65	100	MAHDAVI1995
15	 1-(ciclohex-1-en-1-yl)etanone	Ni	H ₂ O ^a	1,0	81,5	0,0	8,5	197	91	Este trabalho
16		Ni	H ₂ O ^b	2,0	35,5	0,0	1,5	38,5	96	Este trabalho
17		Ni	H ₂ O/MeOH	4,2	91	0,0	3	46	97	VILAR 2010
18	1-(ciclohex-1-en-1-yl)etanone	Ni ^f	H ₂ O/MeOH	4	92	0,0	2	46	98	MAHDAVI1995
19	 β-ionona	Ni	H ₂ O ^a	2,0	77,5	0,0	0,0	77,5	100	Este trabalho
20		Ni ^f	H ₂ O/MeOH	6,25	89	0,0	0,0	28	>99	MAHDAVI 1995

21	 α -ionona	Ni	H ₂ O ^a	2,0	71	0,0	0,0	71	100	Este trabalho
22	 4-metil-pent-em-2-one	Ni	H ₂ O ^a	1,0	93,5	0,0	0,0	187	100	Este trabalho
23	 2-metil-2-ciclopenten-1-ona	Ni	H ₂ O ^a	1,0	100	0,0	0,0	200	100	Este trabalho

^aCondições de eletrolise: 1,0 mmol de substrato; 25,0 mL de NH₄Cl (0,2 M) como eletrólito de suporte; $j = 350 \text{ mA dm}^{-2}$ (densidade de corrente (j) foi determinada a partir da área do eletrodo ($0,078 \text{ dm}^2$)); cátodo de Ni; Anodo de sacrifício de Ni; irradiação do US em modo contínuo (14 W), 60 min; os experimentos foram feitos em duplicatas.

^b Condições de eletrolise: 1,0 mmol do substrato; 25,0 mL de NH₄Cl (0,2 M) como suporte de eletrólito; $j = 350 \text{ mA dm}^{-2}$ (densidade de corrente (j) foi determinada a partir da área do eletrodo ($0,078 \text{ dm}^2$)); cátodo de Ni; ânodo de sacrifício de Ni; Sem a utilização do US; tempo da reação de 60 min; os experimentos foram feitos em duplicatas.

^crendimentos obtidos a partir de análise cromatográfica. Alguns produtos foram determinados por espectroscopia de massas.

^d $(Q_{\text{teórica}}/Q_{\text{experimental}}) \times (\text{SONE}(\%) + 2 \times \text{SOL}(\%))$

^eSeletividade = $(\text{SONE}(\%) / \text{conversão}(\%)) \times 100$

^fEletrodo de níquel fractal.

^gCondições de eletrolise: 6,0 mL de NH₄Cl (0,2 M) como suporte de eletrólito; 4,0 mL de β -CyD ($3,0 \text{ mmol L}^{-1}$), isoforona (1 mmol); $j = 350\text{-}250 \text{ mA dm}^{-2}$; Ni/Ni cátodo; Ni ânodo de sacrifício; agitação mecânica.

Como esperado, a ligação C=C conjugada da ciclohex-2-enone foi mais facilmente hidrogenada que a ligação C=O (Tabela 3, entrada 1). 2-ciclohexanol não foi detectado na mistura reacional. Após a passagem de 1 F.mol⁻¹, o uso do US melhora o processo de HEC levando a rendimentos reacionais de 100% (Tabela 3, entrada 1), sendo este resultado comparável com outros procedimentos de HEC descritos na literatura (Tabela 3, entradas 3-5) e 2,5 vezes superior à reação de controle (Tabela 3, entrada 2).

A HSEC-AS da isoforona leva à produção de 85,5% de cetonas saturadas e 5,5% de álcool saturado (91% de rendimento total, Tabela 3, entrada 6), representando um aumento de 66% no rendimento do produto de hidrogenação quando comparado à reação de controle realizada na ausência de US (Tabela 3, entrada 7). A HEC da isoforona em dihidroisoforona foi estudada em diferentes condições experimentais, com o mesmo material do eletrodo (níquel) (Tabela 3, entradas 8-10). A hidrogenação da isoforona na presença de metanol (32-51% de eficiência de corrente, Tabela 3, entrada 8 e 9) foi mais difícil do que em solução aquosa (68% de eficiência de corrente, Tabela 3, entrada 10).

Em trabalhos recentes, Medeiros *et al.* (2017) observaram que, usando β -CyD como CTFI na HECAS da isoforona, tanto a eficiência de corrente quanto o rendimento de hidrogenação aumentam. Os autores atribuem os resultados ao aumento da concentração de isoforonano no sistema devido à formação do complexo de inclusão com a β -CyD. Em sistemas aquosos, a eficiência de corrente na presença de β -CyD foi aproximadamente três vezes menor (68%, Tabela 3, entrada 10) do que a obtida em solução aquosa irradiada por US (193%, Tabela 3, entrada 6). No que diz respeito à seletividade, a presença de grupos *gem*-dimetila em C5 e C3, respectivamente, dificulta a adsorção da isoforona na superfície do catalisador (Eq.(4), pág 24 e, como consequência, aumenta a seletividade do processo, exceto na presença de US (94% de seletividade, Tabela 3, entrada 6). Curiosamente, nas condições experimentais utilizadas, o rendimento de dihidroisopropil foi claramente melhorado pela presença de US, mostrando que não só o impedimento estérico influencia na seletividade, mas também a energia liberada no sistema pela irradiação do US.

A (S)-(+)-carvona, uma ciclohexenona conjugada que contém uma ligação C=C exocíclica, foi hidrogenada na presença de US (Tabela 3, entrada 11). De forma semelhante aos substratos citados anteriormente, sob a irradiação do US ocorre o aumento dos rendimentos dos produtos de hidrogenação (89,5%, Tabela 3, entrada 11) quando comparado aqueles obtidos na ausência de US (26%, Tabela 3, entrada 11). Como esperado, a ligação C=C endocíclica conjugada foi hidrogenada preferencialmente à ligação vinílica e a *trans*-

dihidrocarvona foi o principal produto formado (88%, Tabela 3, entrada 11). De fato, o isômero *trans* dihidrocarvona é favorecido cineticamente devido à adsorção da ligação dupla conjugada do (S)-(+)-carvona na superfície do catalisador de níquel (Eq. 4) ser menos impedida uma vez que os dois grupos alquila estão localizados em posição equatorial. A HEC da ligação dupla exocíclica ocorreu, porém, produziu pequenas quantidades de carvomentona (1,5%, Tabela 3, entrada 11). Finalmente, a HSEC-AS da (S)-(+)-carvona foi mais seletiva do que outros procedimentos de HEC e com relação a eficiência de corrente, foi muito mais eficiente (Tabela 3, entrada 11) independente do tipo de solvente e catalisador utilizados (Tabela 3, entradas 13 e 14).

O acetilciclohexeno, possuindo uma ligação dupla endocíclica, é mais difícil de hidrogenar (Tabela 3, entrada 15) quando comparada ao 2-ciclohexeno (Tabela 3, entrada 1), conforme novamente esperado e devido aos efeitos estéricos. Sob a irradiação dos US, a hidrogenação teve aumento de rendimentos (83%, Tabela 3, entrada 15), quando comparados àqueles obtidos em reação eletrocatalítica (37%, Tabela 3, entrada 16). Em sistemas MeOH/H₂O, a carga necessária para hidrogenar o acetilciclohexeno foi 4 vezes maior (4,2 e 4 F.mol⁻¹, Tabela 3, entradas 17 e 18 respectivamente) do que a obtida em solução aquosa irradiada por US (1 F.mol⁻¹, Tabela 4, entrada 15). Pode-se observar com a eficiência de corrente das entradas 1, 6, 11 e 15, que a facilidade de hidrogenação diminui na seguinte ordem: 2-ciclohexeno > acetilciclohexeno > isoforona > (S)-(+)-carvona, corroborando os resultados descritos por Vilar, Oliveira e Navarro 2010.

Apocarotenóides são classes de compostos terpenóides, que incluem alguns compostos voláteis importantes, como β -ionona e α -ionona. Como esperado para ambos apocarotenóides, a dupla C=C foi hidrogenada mais rapidamente do que a ligação C=O, produzindo cetonas saturadas com rendimentos de 77,5% e 71%, respectivamente (Tabela 3, entradas 19 e 21). Devido a extensão da conjugação da β -ionona, a HSEC-AS produziu dihidro- β -ionona (60,5%), como produto principal e tetra-hidro- β -ionona (17%) como produto secundário. Por outro lado, a HEC da β -ionona em cátodo de Ni e metanol leva a hidrogenação do composto menos substituídos C=C, ou seja, a dihidro- β -ionona com 99% de seletividade após 89% de conversão e 28% de eficiência de corrente (Tabela 3, entrada 20). Em relação a α -ionona, a HSEC-AS foi seletiva para produzir a dihidro- α -ionona com 71% de eficiência de corrente (Tabela 3, entrada 21). O processo HSEC-AS revelou ser útil para sintetizar a metil-isobutil-cetona (93,5% de rendimento, Tabela 3, entrada 22), um solvente industrial usado em tintas e outros revestimentos protetores. A metodologia também foi

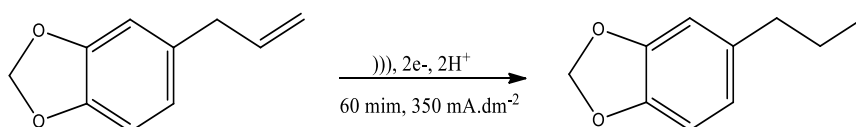
adequada para produzir 2-metil-2-ciclopenten-1-ona com excelentes rendimentos de hidrogenação (Tabela 3, entrada 23).

4.2 PARTE 2: OTIMIZAÇÃO EXPERIMENTAL DA HSEC-AS DO SAFROL

4.2.1 A Hidrogenação sonoeletrocatalítica do safrol

A produção de di-hidrosafrol é uma tarefa difícil devido à sua baixa solubilidade na água. De fato, na presença de β -CyD como CTFI, a HECAS do safrol não foi eficiente para produzir di-hidrosafrol (30%), levando a uma baixa eficiência de corrente (5%) (VILAR e NAVARRO 2010). No presente trabalho, o safrol foi eficientemente hidrogenado em di-hidrosafrol usando o procedimento HSEC-AS (Esquema 9) com bons rendimentos (Tabela 4, 47,16% a 93,78%). Além disso, a eficiência de corrente para produzir o di-hidrosafrol sob irradiação de US foi 7 vezes maior do que a utilizada no procedimento de HECAS na presença de β -CyD (VILAR, OLIVEIRA e NAVARRO, 2010).

Esquema 9 - HSEC-AS do safrol.



Fonte: PAZ *et al.* 2020

4.2.1 Análise do Planejamento Fatorial Fracionado

Conforme comentado anteriormente, em um planejamento 2_v^{5-1} , os efeitos principais são confundidos apenas com as interações de quarta ordem, enquanto as interações de dois fatores são misturadas com as de três fatores. Nesse sentido, uma suposição comum e razoável na prática estatística é que as interações de terceira ordem ou superior são consideradas insignificantes porque são menos importantes do que as interações de ordem mais baixa (BRUNS, SCARMINIO e NETO 2006).

Para o processo de HSEC-AS, a mudança do nível de um fator (uma variável) na resposta do processo (conversão) foi avaliada. Isto é obtido a partir do contraste entre os resultados médios obtidos para o nível alto da variável quando as outras variáveis estiverem

mudando. O efeito principal de um fator sobre a resposta pode ser calculado pela diferença entre duas médias (Eq. (9)), em que (+) é a resposta média obtida para o nível e (-) é a resposta média obtida para o nível.

$$\text{efeito principal} = \bar{y}_+ - \bar{y}_- \quad (9)$$

Por exemplo, para quantificar a influência do projeto da célula sonoeletroquímica (**fator A**) na conversão do safrol, as médias das conversões obtidas usando a célula com aleta (wing-type) (nível (+), Tabela 4 entradas 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14 e 16). Foram determinadas através da equação 10.

$$\bar{y}_+ = \frac{92.58 + 92.90 + 93.11 + 92.09 + 83.85 + 85.41 + 93.78 + 92.45}{8} = 90.77 \quad (10)$$

De modo semelhante, através dos dados de conversão da Tabela 4 (entradas 1, 3, 5, 7, 9, 11, 13 e 15), podemos calcular as médias das conversões obtidas usando a célula eletroquímica de 4 vias (nível (-)), equação 11.

A diferença entre esses dois valores ($\bar{y}_+ - \bar{y}_- = 21,23$) nos dá o efeito do fator **A** sobre

taxa de conversão. De maneira semelhante, a estimativa dos outros efeitos principais foi calculada.

Como já mencionado, as interações de dois fatores são confundidas com o efeito de interação de três fatores ($AB = CDE$, $AC = BDE$...). Assim, os efeitos de contraste ($l_{AB} = l_{CDE}$, $l_{AC} = l_{BDE}$...) podem ser definidos como a diferença na resposta média (conversão) entre os experimentos realizados no nível alto (+) e baixo (-) da interação. Portanto, as estimativas do efeito de interação de dois fatores de $l_{AB} = l_{CDE}$, por exemplo, são facilmente calculadas como 0,35 (Eq. (12), (13) e (14)).]

$$\bar{y}_+ = ([86,37 + 92,90 + 75,56 + 92,09 + 49,50 + 85,41 + 68,33 + 92,45]/8) \quad (12)$$

$$\bar{y}_- = ([92,58 + 86,68 + 93,11 + 72,60 + 83,85 + 47,16 + 93,78 + 70,09]/8) \quad (13)$$

$$l_{AB} = l_{CDE} = \bar{y}_+ - \bar{y}_- = 80,33 - 79,98 = 0,35 \quad (14)$$

De forma similar, as estimativas dos efeitos principais e das interações de dois fatores foram calculadas e o conjunto completo de relações entre os contrastes deste PFF e os efeitos do planejamento completo é descritos tabela 5 juntamente com os valores dos contrastes calculados a partir dos dados da tabela 4.

Tabela 4 - Dados obtidos do HSEC-AS do safrol em água. Fatores e níveis do PFF 2^{5-1} . O número entre parênteses após a conversão indica a ordem da execução da experiência.

entrada	A	B	C	D	E	Conversão ^a
1	-	-	-	-	+	86.37% (10)
2	+	-	-	-	-	92.58% (2)
3	-	+	-	-	-	86.68% (3)
4	+	+	-	-	+	92.90% (14)
5	-	-	+	-	-	75.56% (15)
6	+	-	+	-	+	93.11% (4)
7	-	+	+	-	+	72.60%(5)
8	+	+	+	-	-	92.09% (1)
9	-	-	-	+	-	49.50% (13)
10	+	-	-	+	+	83.85% (6)
11	-	+	-	+	+	47.16% (7)
12	+	+	-	+	-	85.41% (12)
13	-	-	+	+	+	68.33% (11)
14	+	-	+	+	-	93.78% (8)
15	-	+	+	+	-	70.09% (9)
16	+	+	+	+	+	92.45% (16)

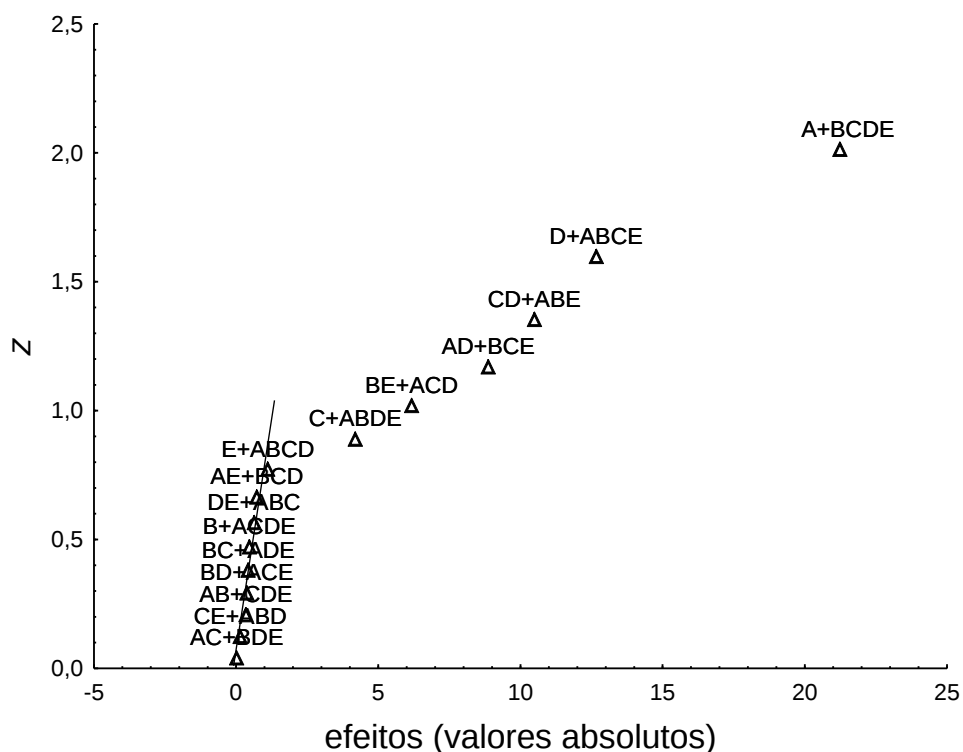
^acondições de eletrólise: 0,5 mmol de safrol; 25,0 mL de NH_4Cl ($0,2 \text{ mol.L}^{-1}$) como eletrólito de suporte; $j = 350 \text{ mA.dm}^{-2}$ (densidade de corrente (j) foi determinado a partir da área de superfície do eletrodo ($0,078 \text{ dm}^2$)); célula tipo asa ou célula tipo quarto vias; Cátodo de Ni ou Cu; presença ou ausência de $\square$ -CyD; com ou sem controle de temperatura; ânodo de sacrifício de Ni; irradiação do US de modo contínuo ou pulsado (0,4 s) (14W) sob 60 min (2F.mol^{-1}). Todos experimentos foram feitos em duplicada.

Tabela 5 – Estimativas dos contrastes do PFF e suas relações com os efeitos do planejamento completo. Os valores em negrito são os mais significativos

Relação entre as colunas da Tabela zz	Contrastes	Estimativas
$A = BCDE$	$l_A = A + BCDE$	21,24
$B = ACDE$	$l_B = B + ACDE$	-0,46
$C = ABDE$	$l_C = C + ABDE$	4,19
$D = ABCE$	$l_D = D + ABCE$	-12,67
$E = ABCD$	$l_E = E + ABCD$	-1,12
$AB = CDE$	$l_{AB} = AB + CDE$	0,35
$AC = BDE$	$l_{AC} = AC + BDE$	-0,02
$AD = BCE$	$l_{AD} = AD + BCE$	8,87
$AE = BCD$	$l_{AE} = AE + BCD$	0,73
$BC = ADE$	$l_{BC} = BC + ADE$	-0,42
$BD = ACE$	$l_B = BD + ACE$	0,37
$BE = ACD$	$l_{BE} = BE + ACD$	-6,18
$CD = ABE$	$l_{CD} = CD + ABE$	10,49
$CE = ABD$	$l_{CE} = CE + ABD$	-0,14
$DE = ABC$	$l_{DE} = DE + ABC$	-0,63
$I = ABCDE$	$l_I = \text{média} + \frac{1}{2}(ABCDE)$	80,15

A Figura 16 mostra o gráfico normal para todos os efeitos calculados. A análise por meio de um gráfico normal é uma técnica que permite distinguir, nos resultados de um planejamento, os valores que correspondem realmente aos efeitos daqueles outros que são devidos apenas ao ruído. Se os efeitos estimados forem uma réplica independente de uma distribuição normal, todas as observações estarão agrupadas próximas de uma linha reta. Efeitos estimados que não estão na tendência linear são potencialmente significativos. A partir do gráfico normal (Figura 16), foi observado que os efeitos principais A, C e D (tipo de célula eletroquímica, modo de US e controle de temperatura, respectivamente) e as interações CD, BE e AD são significativas

Figura 16 - Gráfico normal dos valores da Tabela 5.



Fonte: Paz *et al.* 2020

Neste sentido, corroborando tanto os resultados do Navarro e Vilar (2012) e Varmar *et al.* (1999), o sucesso da reação na presença da sonicação em relação a presença/ausência de β -CyD (Tabela 5) mostra que o US pode de fato substituir tanto um CTF quanto um CTFI. No que concerne a matriz catódica, os dados estatísticos sugerem que o cobre pode ser satisfatoriamente usado como material catódico nas reações de HSEC-AS. Portanto, podemos remover as colunas correspondentes da Tabela 4, levando ao surgimento de um PF completo 2^3 PF completo em duplicada para as três variáveis significativas (A, C e D), descritas na Tabela 6.

Tabela 6 - Dados obtidos a partir da HSEC-AS do safrol em água. Fatores e níveis para o planejamento fatorial completo 2^3 em duplicada. Os números entre parênteses depois da conversão indicam a ordem do experimento

fatores				(-)		(+)
(A) Tipo de Celula				wing-type		4vias
(C) Modo do US				Pulsado		Contínuo
(D) Controle de temperatura				Sem		Com
entrada	A	C	D	Rendimentos (%)		Média (%)
1	-	-	-	86.37(10)	86.68(3)	86.53
2	+	-	-	92.58(2)	92.90(14)	92.74
3	-	+	-	75.56(15)	72.60(5)	74.08
4	+	+	-	93.11(4)	92.09(1)	92.60
5	-	-	+	49.50(13)	47.16 (7)	48.33
6	+	-	+	83.85(6)	85.41(12)	84.63
7	-	+	+	68.33(11)	70.09(9)	69.21
8	+	+	+	92.45(16)	93.78(8)	93.12

4.2.2 Análise do Planejamento Fatorial completo 2^3

A Tabela 7 apresenta os valores dos efeitos principais e de suas interações, calculadas a partir dos rendimentos descritos na Tabela 6.

Tabela 7 - Estimativas dos efeitos principais e de interação calculados a partir dos valores das respostas fornecidos na tabela 6. Os valores em negritos correspondem aos efeitos mais significativos.

Entrada	Média*	Rendimento (%)
		80,15 ± 0,30
<i>Efeito principal</i>		
1	A	21,24 ± 0,60
2	C	4,19 ± 0,60
3	D	-12,66 ± 0,60
<i>Interação de dois fatores</i>		
4	AD	8,86 ± 0,60
5	BE	-6,17 ± 0,60
6	CD	10,48 ± 0,60

*Média das respostas experimentais.

A análise de variância dos modelos (Tabela 8) mostra que não há falta de ajuste no nível de confiança de 95% para a conversão, indicando que esses modelos fornecem uma descrição satisfatória dos dados experimentais.

Tabela 8 - ANOVA.

Entrada	Fonte de variação	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática	<i>F</i>	<i>p</i>
1	Fator A	1803,7	1	1803,7	1267,08	0,0000
2	Fator C	70,3921	1	70,3921	49,45	0,0001
3	Fator D	641,609	1	641,609	450,72	0,0000
4	Interação AD	314,53	1	314,53	220,95	0,0000
5	Interação BE	152,523	1	152,523	107,15	0,0000
6	Interação CD	439,951	1	439,951	309,06	0,0000
7	Falta de ajuste	0,002025	1	0,002025	0,00	0,9708
8	Erro puro	11,3881	8	1,4235		
9	Total	3434,1	15			

% variação explicada: 99,67

Existem três efeitos principais significativos: o tipo de célula eletroquímica, o controle de temperatura do sistema e o tipo de US aplicado, em ordem decrescente de importância. Todas as interações de dois fatores foram significativas e serão analisados a seguir.

4.2.2.1 Influência do modo de ultrassom (Fator C)

O US tem sido reconhecido como uma técnica chave para processos sintéticos sustentáveis e verdes, permitindo o uso de metais não ativos e reagentes brutos, bem como meios aquosos. Paz *et al.* (2018) desenvolveram um processo de HEC assistido por ultrassom para hidrogenar cetonas α , β -insaturadas usando ânodo de sacrifício. O uso do US levou ao aumento significativo dos rendimentos de hidrogenação e na redução do tempo de reação quando comparado a outros procedimentos de HEC descritos na literatura.

Neste sentido, no presente trabalho, foi verificado que o efeito do modo US no modo contínuo, aumenta 4,19%, em média, os rendimentos de hidrogenação. Ademais, existe uma interação significativa envolvendo o modo de US e o controle de temperatura (Tabela 7, entrada 6). Isso significa que, quando o US é alterado do modo de pulso para o modo

contínuo ao mesmo tempo em que é usado banho de gelo para o controle de temperatura, o rendimento da hidrogenação aumenta em média 10,48%.

Esses resultados corroboram os dados da literatura referentes ao uso do modo US contínuo no processo de HSEC-AS (PAZ *et al.* 2018). No entanto, os resultados do presente trabalho, diferem das observações realizadas no trabalho de PAZ *et al.* (2018) no que concerne ao controle de temperatura haja visto que os autores observaram que a presença de banho de gelo leva a diminuição dos rendimentos reacionais.

4.2.2.2 Efeito do Tipo de célula eletroquímica e do controle de temperatura

O efeito principal do tipo de célula sonoeletroquímica é positivo (Tabela 7, entrada 1), ou seja, o uso da célula de 4 vias em substituição a célula com aleta aumenta, em média, 21,24% os rendimentos de hidrogenação em qualquer nível de combinação dos outros fatores.

De maneira inversa, o efeito principal do controle de temperatura é negativo (Tabela 7, entrada 3), significando que o uso de um banho de gelo leva a uma diminuição de 12,66%, em média, nos rendimentos de hidrogenação.

4.2.2.3 O efeito da matriz catódica e da presença de β -CD

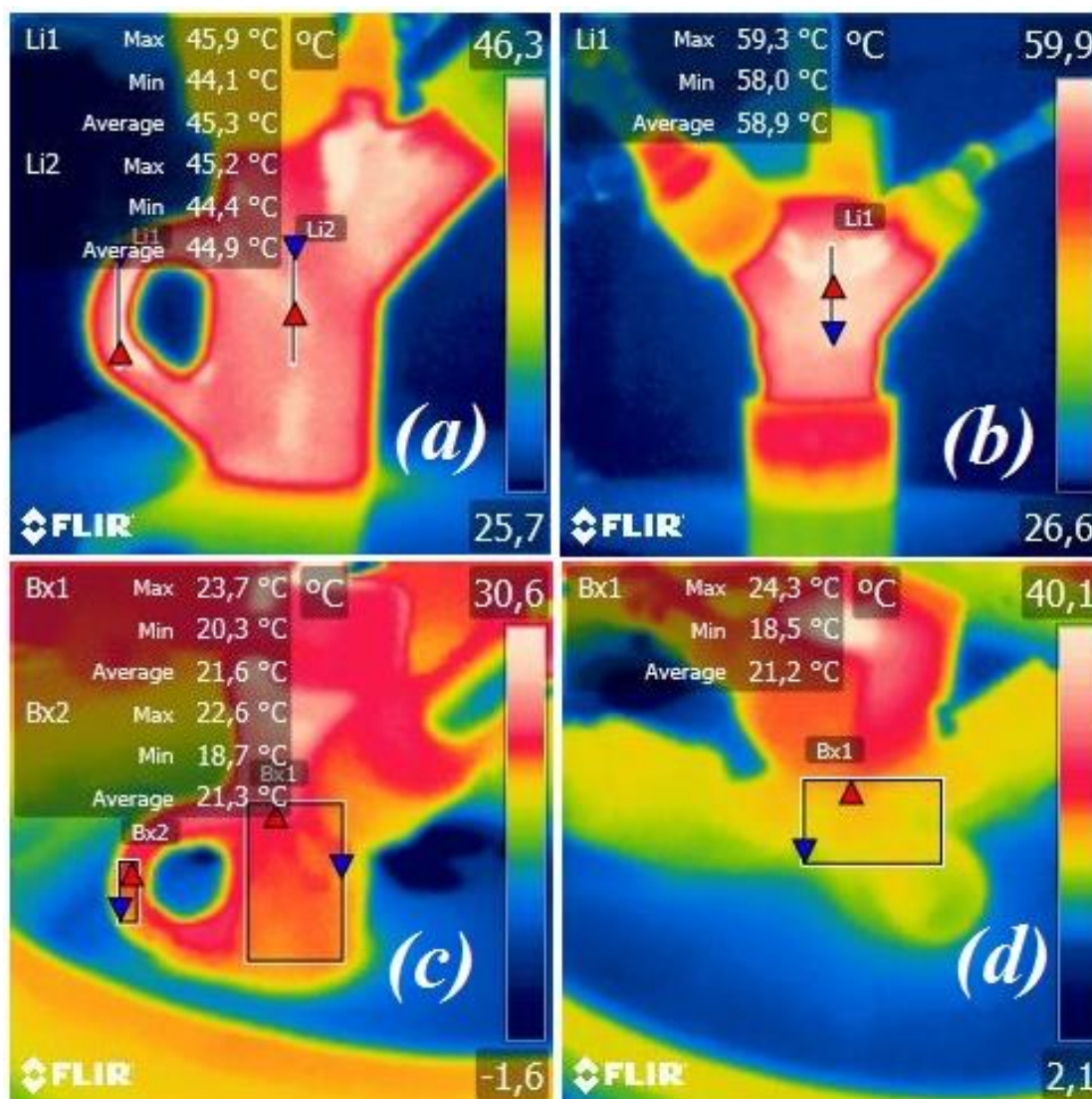
Analisando os dados da Tabela 7 (entrada 5), observa-se uma interação significativa envolvendo os fatores BE (matriz catódica e presença de CTFI), cujo efeito é negativo no planejamento. Neste sentido, quando a matriz catódica é alterada de Ni para Cu ao mesmo tempo em que é usado β -CD, os rendimentos da hidrogenação diminuem, em média, 6,17%. Este resultado sugere que, *a priori*, a utilização de matriz catódica de Ni na ausência de β -CD levam a um aumento médio nos rendimentos de hidrogenação. Todavia, levando em consideração que estes fatores, analisados isoladamente, não apresentam significância estatísticas, podem ser considerados inertes. Portanto, levando-se em conta os custos operacionais e o desempenho do processo em termos de rendimentos descritos na literatura (VILAR. M.; OLIVEIRA, J. L. NAVARRO, M, 2010; PAZ, J. A. da *et al.* 2018; MEDEIROS, A. O. de *et al.*, 2016), é razoável afirmar que a utilização de Cu em detrimento ao Ni, na ausência de CTFI, pode ser uma excelente opção experimental.

4.2.2.4 Ponto ótimo de operação

Analisando os dados da Tabela 7 (entrada 4), observa-se uma interação de segunda ordem significativa envolvendo o tipo de célula eletroquímica e o controle de temperatura empregado no sistema. Isto significa dizer que, o uso da cela de 4 vias (em detrimento a cela *wing-type*), simultaneamente a utilização de banho de gelo (controle de temperatura, levam a um aumento médio de 8,86% nos rendimentos de hidrogenação. Esse comportamento está relacionado à presença de uma asa no corpo da célula sonoeletroquímica de 4 vias levando a uma diminuição da temperatura global da reação, conforme pode ser verificado nos termogramas (a) e (b) da Figura 17. De fato, a aleta atua como um trocador de calor aletado, que é predominantemente usado para dissipar o calor para o ambiente, resfriando o equipamento e diminuindo a temperatura do fluido. Assim, a sinergia entre a base plana da célula sonoeletroquímica e o uso de aleta em seu design parecem desempenhar um papel importante no controle da temperatura da solução.

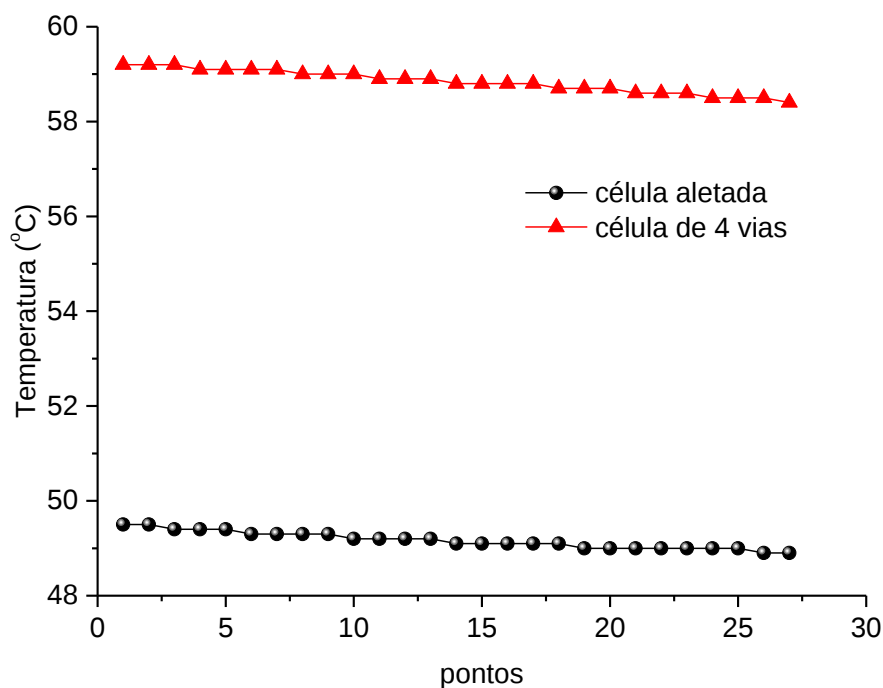
Com o objetivo de comprovar a capacidade de dissipação de calor da aleta e a conseqüente diminuição da temperatura da solução no processo eletroquímico, PAZ *et al.* (2020) realizaram a simulação das duas células sonoeletroquímicas (4 vias e com aleta (*wing-type*)). Os autores utilizaram a ferramenta de dinâmica de fluido computacional (CFD, acrônimo do inglês, *computational fluid dynamic*) para capturar 28 pontos de temperatura em regiões definidas das duas células sonoeletroquímicas (Figura 17, termogramas (a) e (b)). Como pode ser visto na Figura 18 com a célula sonoeletroquímica com aleta (*wing-type*), a temperatura da solução diminui em 9,7 °C, em média, quando comparada com o uso da célula de 4 vias. Portanto, corroborando PAZ *et al.* (2020), a célula sonoeletroquímica com aleta parece permitir um fluxo convectivo natural, levando à diminuição da temperatura. Esta hipótese pode ser validada através da análise do campo de velocidade gerado através da simulação CFD realizada por PAZ *et al.* (2020) (Figura 19).

Figura 17 - Termogramas dos reatores eletroquímicos. a) termograma da célula sonoeletroquímica com aleta (wing-type), sem controle de temperatura; (b) termograma da célula sonoeletroquímica de 4 vias sem controle de temperatura; (c) termograma da célula sonoeletroquímica com aleta (wing-type), com controle de temperatura (banho de gelo); (d) termograma da célula sonoeletroquímica de 4 vias com controle de temperatura (banho de gelo)



Fonte: Paz *et al.* 2019

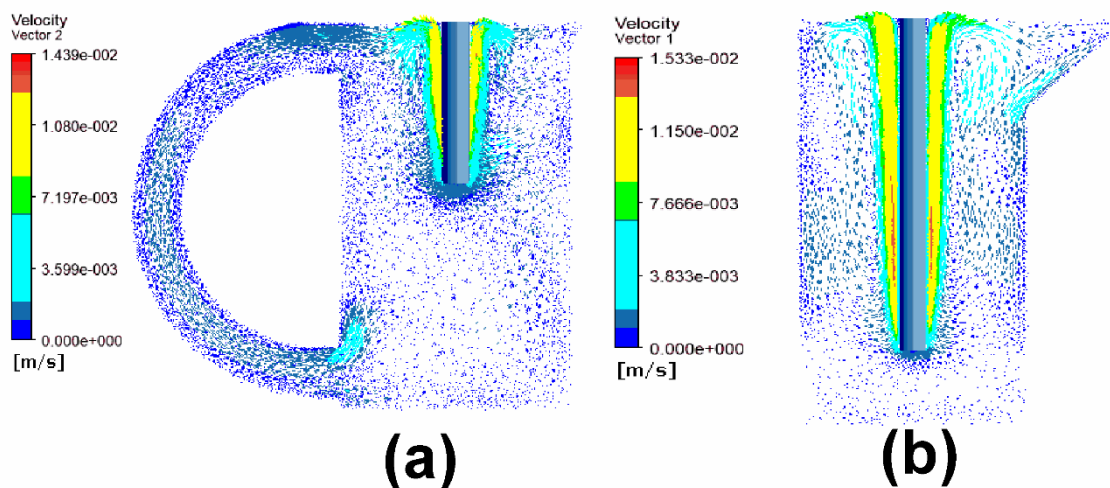
Figura 18 - Comparações térmicas entre as células sonoeletroquímicas de 4 vias e com aleta, realizadas com ferramentas de CFD.



Fonte: Paz *et al.* 2019

Observa-se que em ambas as células sonoeletroquímicas (Figura 19a e 19b), um motor térmico foi originado devido à convecção natural imposta pela irradiação por US. No entanto, na célula com aleta (Figura 19a) a circulação convectiva é mais intensa e, consequentemente, a dissipação térmica é melhorada, corroborando assim a hipótese anteriormente levantada.

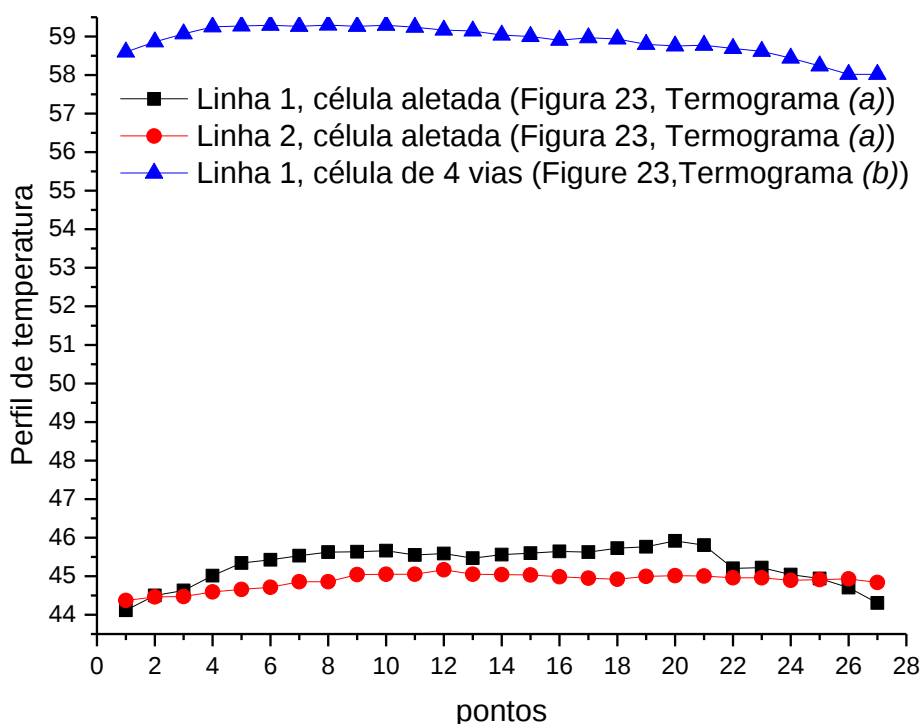
Figura 19 - Vetores de velocidade de reatores sonoeletroquímicos realizados com ferramentas de CFD. (a) célula com aleta e (b) célula de 4 vias.



Fonte: Paz *et al.* 2020

Para fins de comparação com os dados extraídos dos cálculos de CFD, a ferramenta de linha do software Flir® foi utilizada para capturar 28 pontos de temperatura em duas regiões da célula com aleta (Figura 20, linhas 1 (Li1) e 2 (Li2) do termograma (a) da Figura 17) e uma região da célula de 4 vias (Figura 20, linha 1 (Li1) do termograma (b) da Figura 17). Portanto, considerando o uso do US no modo contínuo (14W), a célula com aleta claramente diminui a temperatura da solução reacional em aproximadamente 14°C, quando comparado à temperatura média da solução ao usar a célula de 4 vias ($58,9 \pm 0,4^\circ\text{C}$ para $45,1 \pm 0,3^\circ\text{C}$, Figura 20). Esse comportamento corrobora com os resultados observados na simulação de CFD, em que o uso da célula de 4 vias aumenta a temperatura da reação. Por outro lado, a aplicação de banho de gelo concomitante ao uso da célula com aleta mostrou-se ineficaz quando comparado ao uso da célula de 4 vias, estando a temperatura da solução dentro do erro experimental (Figura 17, termogramas (c) e (d), $21,2 \pm 0,7^\circ\text{C}$ e $21,3 \pm 0,7^\circ\text{C}$, respectivamente).

Figura 20 - Efeito da célula sonoeletroquímica (com aletas 4 vias) na temperatura reacional do processo de HSEC-AS do safrol (dados experimentais). Condições reacionais: cátodo de Cu, ânodo de Ni, modo contínuo de US (14W), $j = 350 \text{ mA dm}^{-2}$, 0,5 mmol de safrol e 0,2M de cloreto de amônio.



Fonte: Paz *et al.* 2020

De fato, a eficiência do processo de HEC é geralmente influenciada pela temperatura e aspectos relacionados ao substrato insaturado. Portanto, para uma dada molécula insaturada, fatores como concentração e solubilidade têm um papel importante. Geralmente, quanto mais alta a temperatura, maior a solubilidade das espécies eletroativas na solução; consequentemente, maior é a probabilidade de reação entre a molécula insaturada e hidrogênio adsorvido na matriz catódica (LESSARD, 2014). Portanto, qualquer alternativa experimental que resulte no aumento da temperatura da solução e na solubilidade do substrato, aumenta os rendimentos da reação. Nesse sentido, tanto do ponto de vista experimental quanto dos cálculos de CFD reportados por Paz *et al.* (2020), a célula sonoeletroquímica de 4 vias deve ser a escolha preferida para o processo de HSEC-AS.

Assim, visando à maximização dos rendimentos da hidrogenação do safrol, devemos explorar mais minuciosamente a região próxima às configurações experimentais usando: a célula eletroquímica de 4 vias, nível (+), o modo contínuo de US, nível (+), com controle de temperatura, nível (+), uso da matriz catódica Cu, nível (+) e na ausência do CTFI (β -CyD), nível (-).

5 CONCLUSÕES

Nesse trabalho foi comprovado o efeito do ultrassom na melhoria dos rendimentos de reações de hidrogenação eletrocatalítica (HEC) de substratos orgânicos. O tempo reacional diminui e os rendimentos aumentam, quando comparados a outros procedimentos de HEC descritos na literatura. A associação do ultrassom (US) com a HEC nos forneceu um método de hidrogenação ambientalmente correto com economia energética. Na primeira parte do trabalho foram estudados os parâmetros envolvidos no sistema de HSEC-AS da (R)-(+)-pulegona, e posteriormente validados, através da hidrogenação de outras cetonas α,β -insaturadas. Os melhores parâmetros reacionais foram: aplicação de US com *probe* na potência de 14 W, modo contínuo e sem controle de temperatura. O efeito sinérgico eletroquímico/US aumenta a produção dos radicais $H^\bullet$, melhorando o desempenho do sistema HSEC-AS, levando a rendimentos excelentes e eficiência de corrente superiores a 100%. Na segunda parte do estudo, o método de HSEC-AS foi otimizado utilizando ferramentas quimiométricas como o PF e PFF na hidrogenação do safrol para di-hidrosafrol. Dentre os fatores avaliados: o design da célula eletroquímica, a matriz catódica, o modo de aplicação do US, o controle da temperatura da solução e a presença de CyD; apenas 3 deles foram significativos. O design da célula eletroquímica (4 vias), o modo de aplicação do US (contínuo) e o controle da temperatura da solução (sem controle). Contudo a melhor configuração do PFF para a HSEC-AS do safrol foram: I. a célula eletroquímica de 4 vias, nível (+), II. o modo contínuo de US, nível (+), III. com controle de temperatura, nível (+), IV. uso da matriz catódica Cu, nível (+) e V. na ausência do CTFI (β -CyD), nível (-), mostraram que os rendimentos de hidrogenação do safrol podem alcançar valores de até 94%. O presente trabalho mostrou a importância do uso de ferramentas estatísticas e computacionais, design de células etc., para avaliar e otimizar o desempenho do sistema sonoeletrocatalítico estudado. Esses resultados permitiram reduzir o custo das reações, consumo de energia e o impacto ambiental.

REFERÊNCIAS

- ABDELLI, M.; MOGHRANI, H; ABOUNB, A.; MAACHI, R., Algerian *Mentha pulegium* L. leaves essential oil: Chemical composition, antimicrobial, insecticidal and antioxidant activities. **Industrial Crops and Products**, v. 94, p. 197–205, dez. 2016.
- ABOO, A. H.; BEGUM, R.; ZHAO, L. A.; FARROQ, Z. H.; XIAO, Metanol as hydrogen source: Chemoselective transfer hydrogenation of α,β -undersaturated ketones with a rhodacycle. **Chinese Journal of catalysis**, v. 40, n. 11, p. 1795-1799, nov. 2019.
- ABDELWAHAB, H. E.; HASSAN, S. Y.; MOSTAFA, M. A.; SADEK, M. M. El., Synthesis and Characterization of glutamic-Chitosan Hydrogel for copper and nickel removal from wastewater. **Molecules**, v. 21, p. 684-678, maio 2016.
- ABRAMOV, V. O.; ABRAMOV, O. V.; GEKHMEN, A. E.; KUZNETSOV, V.M.; PRICE, G. J., Ultrasonic intensification of ozone and electrochemical destruction of 1,3-dinitrobenzene and 2,4-dinitrotoluene. **Ultrasonic Sonochemistry**, v.13, n.4, p.303-307, maio 2006.
- AHMED, NAHED SE; EL-SHISHTAWY, REDA M., The use of new technologies in coloration of textile fibers. **Journal of Materials Science**, v. 45, n. 5, p. 1143-1153, março 2010.
- ALIABADI, M.; IRANI, M.; ISMAEILI, J.; NAJAFZADEH, S., Design and evaluation of chitosan/hydroxyapatite composite nanofiber membrane for the removal of heavy metal ions from aqueous solution. **Journal of the Taiwan Institute of chemical Engineers**, v. 45, n. 2, p. 518-526, março 2014.
- AMADELLI, R.; SAMIOLO, L.; BATTISTI, de A. VELICHENKO, A. B., Electro-oxidation of some phenolic compounds by electrogenerated O_3 and by direct electrolysis at PbO_2 anodes. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 158, n. 7, p. 87-92, 2011.
- ANASTAS, P. T.; WARNER, J. C., **Green Chemistry: Theory and Practice**, Oxford University Press: New York, 1998.
- ATALAYA, S.; ERSOZ, G., **Novel Catalysts in Advanced oxidation of Organic Pollutants**. [New York:] Springer Briefs in green Chemistry for Sustainability, 2016.
- AYOUB, A. VENDITTI, R. C.; PAWLAK, J. J.; SALAM, A.; HUBBE, M.A., Novel hemicellulose-chitosan biosorbent for water desalination and heavy metal removal. **ACS sustainable Chemistry engineering**, v.1, n.9, p. 1102-1109, jun. 2013.
- BARBOSA, J. C. de S.; SERRA, A. A., Ultra-som (I): influência do ultra-som na química. **Química nova**, v. 15, n. 4, p. 302-316, 1992.
- BARROS NETO, B. de; SCARMINIO I. S.; BRUNS, R. E., 25 Anos de quimiometria no Brasil. **Química nova**, v. 29, n. 6, p.1401-1406, 2006.

BARTOLI, M.; ROSI, L.; PETRUCCI, G. ARMELAO, L.; OBERHAUSER, W.; FREDIANI, M. PICCOLO, O.; RATHOD, V. D.; PAGANELLI, S., Na easily recoverable and recyclable homogeneous polyester-based Pd catalytic system for the hydrogenation of α,β -unsaturated carbonyl compounds. **Catalysis Communications**, v. 69, p. 228-233, 2015.

BAIZER, M. M.; DANLY, D. E., The electrochemical route to adiponitrile – 1 discovery. **Chemtech**, 10, v.10, p.161-164, 1980.

BERGER, A.; SOUZA, R. F. de; DELGADO, M. R.; DUPONT, J., Ionic liquid-phase asymmetric catalytic hydrogenation: hydrogen concentration effects on enantioselectivity. **Tetrahedron: Asymmetry**, v.12, n.13, p.1825–1828, 2001.

BÍBLIA DA MULHER, Provérbios capítulo 16, verso 1, português Novo testamento. Tradução de João Ferreira de Almeida, Revista e atualizada, 2ª edição, Sociedade Bíblica do Brasil e Editora Mundo Cristão, 803, 1993.

BHARDWAJ, A.; TEWARY, D.K.; KUMAR, R.; KUMAR, V.; SINHA, A.K.; SHANKER, A., Larvicidal and structure-activity studies of natural phenylpropanoids and their semisynthetic derivatives against the tobacco armyworm *Spodoptera litura* (Fab.) (Lepidoptera: Noctuidae). **Chemistry Biodiversity**, v.7, n.1, p.168–177, jan. 2010.

BOYE, B.; DIENG, M. M.; BRILLAS, E., Degradation of herbicide 4-chlorophenoxyacetic acid by advanced electrochemical oxidation methods. **Environmental Science & Technology**, v.36, n.13, p.3030-3035, maio 2002.

BONRATH, BY W.; MEDLOCK, J.; SCHUTZ, J.; WUSTENBERG, B.; NETSCHER, T., Hydrogenation in the vitamins and fine chemical industry - an overview. **Intechopen**, capítulo 3, p. 69-85, out. 2012. Disponível em: <https://www.intechopen.com/books/hydrogenation/hydrogenation-in-the-vitamins-and-fine-chemicals-industry-an-overview>. Acesso em: 2 maio 2021.

BRAHMI F.; ABDENOUR, A.; BRUNOC, M.; SILVIAC, P.; ALESSANDRAC, P.; DANILOC, F.; DRIFAA, Elsebai, Y-G.; FAHMI, M.; KHODIR, M.; MOHAMED C., Chemical composition and in vitro antimicrobial, insecticidal and antioxidant activities of the essential oils of *Mentha pulegium* L. and *Mentha rotundifolia* (L.) Huds growing in Algeria. **Industrial Crops and Products**, v. 88, p.96–105, março 2016.

BRUNS, R. E.; SCARMINIO, I. S.; NETO, B. DE B., **Statistical Design**, 1 ed., Elsevier B.V., Amsterdam, 2006.

CAPELO, J.L.; GALELIO, M.M.; FELISBERTO, G.M.; VAZB, C.; PESSOA, J. C., Micro-focused ultrasonic solid-liquid extraction (μ FUSLE) combined with HPLC and fluorescence detection for PAHs determination in sediments: optimization and linking with the analytical minimalism concept. **Talanta**, v.66, n.5, p.1272-1280, jun.2005

CASTRO, M. D. L.; CAPOTE, F. P., Techniques and instrumentation in analytical chemistry. **Analytical applications of ultrasound**, v. 26, p.4-12, 2007

CHATEL, G., How sonochemistry contributes to green Chemistry? **Ultrasonics sonochemistry**, v.40: parte B, p.117-122, jan. 2018.

CHAMBRION, P.; ROGER, L.; LESSARD, J.; BÉRAUD, V.; MAILHOT, J.; THOMALLA, M., The influence of surfactants on the electrocatalytic hydrogenation of organic compounds in micellar, emulsified, and hydroorganic solutions at Raney nickel electrodes. **Canadian Journal of Chemistry**, v.73, p.804–815, 1995.

CHAUSSARD, J.; FOREST, J.C.; NEDELEC, J.Y.; PERICHON, J.; SIBILLE, S.; TROUPEL, M., Use of sacrificial anodes in electrochemical functionalization of organic Halides. **Synthesis**, v.5, p.369-381, 1990.

CHEN, D.; SHARMA, S. K.; ACKMEZ M. **Handbook on Applications of Ultrasonic Sonochemistry for Sustainability**. Boca Raton: CRC Press, 2012,

CHEN, Y.; QIU, J.; WANG, X.; XIU, J., Preparation and application of highly dispersed gold nanoparticles supported on silica for catalytic hydrogenation of aromatic nitro compounds, **Journal of catalysis**, v.242,n.1, p. 227-230, ago. 2006.

CINTAS, P.; LUCHE, J. L., The sono chemical approach, **Green Chemistry**, v. 1, [n.3], p.115-124, 1999.

COMPTON, R. G., EKLUND, J. C., PAGE, S. D., SANDERS, G. H. W., BOOTH, J., Voltammetry in the presence of ultrasound. Sonovoltammetry and surface effects. **Journal of Physical Chemistry**, v.98, p.12410–12414, 1994.

CORRÊA, A. G.; ZUÍN, V. G.; **Química verde fundamentos e aplicações**, São Carlos EDUFSCar, 2012. 172 p (Série de textos da escola de verão em química, v.5).

CRAVOTTO, G.; CINTAS, P., Power ultrasound in organic synthesis: moving cavitation chemistry from academia to innovative and large-scale applications. **Chemical Society Reviews**, v.35, p.180-196, 2006.

CUI, B.; ZHANG, M.; ZHAO, Y.; HU, S., Heterogenization of few-layer MoS₂ with highly crystalline 3D Ni₃S₂ nanoframes effectively synergizes the electrocatalytic hydrogen generation in alkaline medium. **Materials Today Energy**, v.13, p.85-92, 2019.

DABO, P.; MAHDAVI, B.; MÉNARD, H.; LESSARD, J., Selective electrocatalytic hydrogenation of 2-cyclohexen-1-one to cyclohexanone. Short communication, **Electrochimica Acta**, v.42, n.9, p.1457-1459, 1997.

DONG, B.; SONG, D.; ZHENG, L.; XU, J.; LI, N., Electrosynthesis of polyfluorene in an ionic liquid and characterization of its stable electrocatalytic activity for formic acid oxidation. **Journal of electroanalytical Chemistry**, v.633, n.1, p.63-70, 2009.

FRENKEL, V.; GURKA, R.; LIBERZON, A.; SHAVIT, U. KIMMEL, E., Preliminary investigations of ultrasound induced acoustic streaming using particle image velocimetry. **Ultrasonics**, v.39, p.153-156, 2001.

FRONTANA-URIBE, B. A.; LITTLE, R. D.; IBANEZ, J. D.; PALMA, A. VAZQUEZ-MEDRANO, R., Organic electrosynthesis: a promising green methodology in organic chemistry. **Green Chemistry**, v.12, p.2099-2119, 2010.

FOKIN, VON S., Die rolle der metallhydride bei reductions reaktionen und neue daten zur erklärung der frage über die zusammensetzung einiger fette und tranen. **Zeitschrift für elektrochemie**, v.41, p.749-768, 1906.

GARBELLINI, G. S.; AVACA, L. A.; SALAZAR-BANDA, G. R., Potencialidades do uso de ultrassom na determinação do pesticida carbaril empregando eletrodos de diamante. **Química nova**, v.33, n.10, p.2261-2265, 2010.

GARBELLINI, G. S.; SALAZAR-BANDA, G. R. AVACA, L. A., Aplicação do ultrassom em sistemas eletroquímicos: considerações teóricas e experimentais. **Química nova**, v.31, n.1, p.123-133, 2008.

GORP. VAN. K.; BOERMAN. E. CAVENAGHI, C. V.; BERBEN, P. H., Catalytic hydrogenation of fine chemicals: sorbitol production. **Catalysis Today**, v.52, p.349-361, 1999.

GUILLENA, G.; RAMÓN, D. J. **Hydrogen transfer reactions: reductions and Beyond**. [Suíça:] Springer, 2016. (Topics in current chemistry collections)

HABER, F.; Über die elektrische Reduktion von Nichtelektrolyten. **Theoretisches allgemeiner art**, v.32, p.193-, 1900.

HAGAN, C. R. S.; COURRY, L. A., Comparison of hydrodynamic voltammetry implemented by sonication to a rotating disk electrode. **Analytical Chemistry**, v.66, p.399-411, 1994.

HAN, H.-Y.; SHENG, Z.-H.; LIANG, J.-G., A novel method for the preparation of water-soluble and small-size CdSe quantum dots. **Materials letters**, v.60, p.3782-3785, 2006.

HAUPIN, W. E.; Electrochemistry of the Hall-Héroult process for aluminum smelting. **Journal of Chemical Education**, v. 60, abr. 1983.

HU, C.C.; TSOU, T.W. The optimization of specific capacitance of amorphous manganese oxide for electrochemical supercapacitors using experimental strategies. **Journal Power Sources**, v.115, p.179-186, 2003.

HUŠ, M.; DASIREDDY, V. D. B. C.; NEJA, S. S.; LIKOZAR, B., Mechanism, kinetics and thermodynamics of carbon dioxide hydrogenation to methanol on Cu/ZnAl₂O₄ spinel-type heterogeneous catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 207, p.267-278, 2017.

ISPIR, E.; SAHIN, E.; IKIZ, M.; AKTAS, A., Comparative transfer hydrogenation of ruthenium(II) catalysts derived from a Schiff base ligand. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 830, p.188-195, 2017.

JAYNES, J.; DING, X.; XU, H.; WONG, W. K.; HO, C. M., Application of fractional factorial designs to study drug combinations. **Statistics in Medicine**, v.32, p.307-318, 2013.

KAMDEM, D. P.; GAGE, D. A., Chemical composition of essential oil from the root bark of *Sassafras albidum*. **Planta Medica**, v. 61, p.574-575, 1995.

KAR, S.; KOTHANDARAMAN, J.; GOEPPERT, A.; PRAKASH, G. K. S., Advances in catalytic homogeneous hydrogenation of carbon dioxide to methanol. **Journal of CO₂ utilization**, v. 23, p.212-218, 2018

KOCHERGIN, S. M.; VYASELVA, G.Y. **Electrodeposition of Metals in Ultrasonic Fields**. New York: Consultants Bureau, 1966.

KUKULA, P. CERVENÝ, L., Stereoselective hydrogenation of (-)-menthone and (+)-isomenthone mixture using nickel catalysts. **Research on chemical intermediates**, v. 26, p. 913-922, 2000.

KLINGLER, F. D., Asymmetric hydrogenation of prochiral Amino ketones to amino alcohols for pharmaceutical use. **Accounts of Chemical Research**, v. 40, p.1367-1376, 2007.

LENARDÃO, E. J.; FREITAG, R. A.; DABDOUB, M. J.; BATISTA, A. C. F.; DA SILVEIRA, C. C. "GREEN CHEMISTRY"- Os 12 princípios da química verde e sua inserção nas atividades de ensino e pesquisa. **Química nova**, v.26, n.1, p.123-129, 2003.

LESSARD, J., Electrocatalytic Hydrogenation. In: KREYSA, G., KEN-ICHIRO-OTA, SAVINELL, R. F. **Encyclopedia of Applied Electrochemistry**. Springer Netherlands, New York, 2014.

LI, Z.; KELKAR, S.; LAM, C. H.; LUCZEK, K.; JACKSON, J. E.; MILLER, D. J.; SAFFRON, C. M. Aqueous electrocatalytic hydrogenation of furfural using a sacrificial anode. **Electrochimica Acta**, v.64, p.87-93, 2012.

LIFSHER, M.; California picks first products for 'green chemistry' screening. **Los angeles Times**, 13 de mar. 2014.

LIMA, M. V. F.; MENEZES, F.V.; NETO, B.B.; NAVARRO, M.A., factorial design analysis of (+)-pulegone electrocatalytic hydrogenation. **Journal electroanalytical chemistry**, v.613, p.58-66, 2008.

LIU LICHAO, LIU, H.; HUANG, W.; HE, Y.; ZHANG, W.; WANG, C.; LIN, H., Mechanism and kinetics of the electrocatalytic hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol. **Journal of electroanalytical chemistry**, v.804, n.1, p.248-253, 2017.

LIU, Z.; DONG, W.; CHENG, S.; GUO, S.; SHANG, N.; GAO, S.; FENG, C.; WANG, C.; WANG, Z. Pd₉Ag₁-N-doped-MOF-C: An efficient catalyst for transfer hydrogenation of nitro-compounds. **Catalysis Communications**, v.95, p.50-53, 2017

LORIMER, J. P.; MASON, T. J., Sonochemistry part 1- The physical aspects. **Chemical Society Reviews**, v. 16, p.239-274, 1987.

- LORIMER, J. P.; POLLET, B.; PHULL, S.S.; MASON, T.J.; WALTON, D.J.; GEISSLER, U., The effect of ultrasonic frequency and intensity upon limiting currents at rotating disc and stationary electrodes. **Electrochimica Acta**, v.41, p.2737–2741, 1996.
- LUIS, J.; MARTÍNEZ, C, **Ultrasound in Chemistry**:Analytical Applications, 2006.
- LUNCHE, J. L. Synthetically useful sonochemical reactions in solution. **Ultrasonics sonochemistry**, v.3, n.3, p.215-221, 1996
- MAHDAVI, B.; CHAMBRION, P.; BINETTE.J.; MARTEL, E.; LESSARD, J., Electrocatalytic hydrogenation of conjugated enones on nickel boride, nickel and raney nickel electrodes. **Canadian journal of chemistry**, v.73, p.846-852, 1995.
- MAIA, J. G. S.; DA SILVA, M. L.; LUZ, A. I. R.; ZOHHBI, M. D. G. B.; RAMOS, L. S. Espécies de Piper da Amazônia Ricas em Safrol, **Química Nova**, v.10, p.200–204, 1987.
- MARCO, B. A. DE.; RECHELO, B. S.; TÓTOLI, E. G.; KOGAWA, A. C.; SALGADO, H. R. N., Evolution of green chemistry and its multidimensional impacts: A review, **Saudi Pharmaceutical Journal**, v.27, p.1-8, 2019. Disponível em: <https://www.mecmesin.com/pt-pt/node/888>. Acesso em: 11 fev. 2020
- MARTINES, M. A. U.; DAVOLOS, M. R.; JÚNIOR, M. J., O efeito do ultra-som em reações químicas. **Química nova**, v.23, n.2, p.251-256, 2000
- MASON, T.J., Ultrasound in synthetic organic chemistry. **Chemical society reviews**, v.26. p.443-451, 1997.
- MATSUDA, K.; ATOBE, M.; NONAKA, T., Ultrasonic effects on electroorganic processes. Product-selectivity in electroreduction of benzaldehydes. **Chemistry letters**, v.23, n.9, p.1619-1622, 1994.
- MECMESIN. **Cone Probe, perspex, 45 degrees, M3**. Disponível em <https://www.mecmesin.com/pt-pt/node/888> . Acesso em: 2 jun. 2020.
- MEDEIROS, A.O. de; PAZ, J. A.; SALES, A.; NAVARRO, M.; MENEZES, F. D., de; VILAR, M., Statistical design analysis of isophorone electrocatalytic hydrogenation: the use of cyclodextrins as inverse phase transfer catalysts. **Journal of Inclusion phenomena and macrocyclic chemistry**, v.87, p.13-20, 2016.
- MOHOTTALAGE, S.; TABACCHI, R.; GUERIN, P.M., Components from Sri Lankan Piper betle L. leaf oil and their analogues showing toxicity against the housefly, *Musca domestica*. **Flavour and Fragrance Journal**, v.22, p.130–138, 2007.
- MOHR, C.; CLAUS, P., Hydrogenation properties of supported nanosized gold particles.**Science progress**, v.84, n.4, p.311-334, 2001.
- MOUTET, J.C.; Electrocatalytic hydrogenation on hydrogen-active electrodes.A review, **Organic Preparation and Procedures International**, v.24, n.3, p.309-325, 1992.

MORRISON, R. T.; BOYD, R. N.; **Química Orgânica**. 8. Ed. Lisboa: Calouste Gulbenkian, p. 408-41, 1983.

NAVARRO, D. M. A. F.; NAVARRO, M. Hidrogenação de compostos orgânicos utilizando método eletroquímico para geração de hidrogênio in situ: Hidrogenação eletrocatalítica. **Química nova**, v.2,v.27, p.301-307, 2004

NATIONAL RESEARCH COUNCIL. **Beyond the Molecular Frontier**: Challenges for Chemistry and Chemical Engineering. Washington, DC: The National Academies Press, 2003.

NETO, B. de, B; SCARMINIO I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos**: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria. [Porto Alegre:] Bookman, 4. ed. ,2010.

NOBEL PRIZE ORG. **MLA style**: Yves Chauvin Facts. Disponível em: <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2005/chauvin/facts>. Acesso em: 30 de jan. 2020

OLIVEIRA, S. L. ALBA, J. F. G.; SILVA, V. L.; RIBEIRO, R. T.; FALCÃO, E. H. L.; NAVARRO, M. The effect of surface functional groups on the performance of graphite powders used as electrodes. **Journal of electroanalytical Chemistry**. v.8018, p.106-113, 2018.

Ortiz, M. E.; N´uñez-Vergara, L. J.; Camargo C.; Squella, J. A.; Oxidation of Hantzsch 1,4-Dihydropyridines of Pharmacological Significance by Electrogenated Superoxide **PharmaceuticalResearch**, v.21, p.428–435, 2004.

PAZ, J. A. DA; SALES, A.; SILVA, L. D. DA; SILVA, É. F. M. DA; COSTA, J. A. P. DA; NAVARRO, M.; MENEZES, F. D. de; VILAR, M. Ultrasound assistedelectrocatalytichydrogenation in water. **Applied CatalysisA, General** v. 550, p. 245-255, 2018.

PAZ, J.A. DA; DE MENEZES, F.D.; SELVA, T. M. G.; NAVARRO, M.; DA COSTA, J. A. P.; DA SILVA, R. D.;VILLA, A. A. O.; , M. VILAR, Sonoelectrochemical hydrogenation of saftrole: a reactor design,statistical analysis and computational fluid dynamic approach, **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 63, p.1-9, 2020.

PHILIPE, C. ROGER, L. LESSARD, J. BÉRAUD, V. MAILHOT, J. THOMALLA, M. The influence of surfactants on the electrocatalytic hydrogenation of organic compounds in micellar, emulsified, and hydroorganic solutions at Raney nickel electrodes.**Canadian Journal of Chemistry**. v.73, p.804-815, 1995.

PHILIPPAERTS, A.; JACOBS, P.; SELS, B. Catalytic hydrogenation of vegetable oils, capitulo 10 do livro. **Catalitic hydrogenation for biomass valorization**, p.223-241, 2015.

PINHEIRO, D. L. J.; AMARANTE, G. W. Recentes avanços em reações orgânicas catalisadas por níquel. **Química nova**, v.41, n. 9, 2018.

PONTOLIO, J. O. S.; PURGATO, F. L. S.; ROMERO, J. R. Hidrogenação eletrocatalítica de substratos orgânicos: estudos da eficiência dos metais nobre níquel, paládio e platina usando eletrodos modificados. **Química nova**, v. 4, n. 27, p. 550-554, 2004.

PRADO, A. G. S.; Química verde, os desafios da química do novo milênio. **Química nova**, v. 26, n. 5, p. 738-744, 2003.

POLLET, B. G.; HIHN, J. Y. Sonoelectrochemistry: From Theory to Applications. In: CHEN, D., SHARMA, S. K., MUDHOO, Ackmez. **Handbook on Applications of Ultrasound Sonochemistry for Sustainability**. Boca Raton: CRC Press, 2012. p.623-654.

POLLET, B.G.; HIHN, J.Y.; DOCHE, M.L.; LORIMER, J.P.; MANDROYAN, A.; MASON, T.J. Transport limited current close to an ultrasonic horn: Equivalent flow velocity determination. **Journal of Electrochemical Society**, v.154, p.131–138, 2007.

RAHI, R.; FANG, M.; AHMED, A.; SÁNCHEZ-DELGADO, R. A. Hydrogenation of quinolines, alkenes, and biodiesel by palladium nanoparticles supported on magnesium oxide. **Dalton transactions**, v.48, p.14490-14497, 2012.

RASHWAN, S. S.; DINCER, I.; MOHANY, A.; POLLET, B. G. The Sono-Hydro-Gen process (Ultrasound induced hydrogen production): Challenges and opportunities. **international journal of hydrogen energy**, v.44, p.14500 – 14526, 2019.

RASO, J.; MAÑAS, P.; PAGÁN, R.; SALA, F.J. Influence of different factors on the output Power transferred into medium by ultrasound. **Ultrasonics Sonochemistry**, v.5, p.157-167, 1999.

REN, D.; HE, L.; YU, L.; DING, R. S.; LIU, Y. M.; CAO, Y.; HE, H. Y.; FAN, K. N. An Unusual Chemoselective Hydrogenation of Quinoline Compounds Using Supported Gold Catalysts. **Journal of the American chemical society**, v.134, p.17592–17598, 2012.

ROBIN, D.; COMTOIS, M.; MARTEL, A.; LEMIEUX, R.; CHEONG, A. K.; BELOT, G.; LESSARD, J. The electrocatalytic hydrogenation of fused poly cyclic aromatic compounds at Raney nickel electrodes: the influence of catalyst activation and electrolysis conditions, **Canadian Journal Chemistry**, v.68, p.1218–1227, 1990.

RYLANDER, P. N.; **Hydrogenation methods**. London : Academic Press Inc, 1985.

SALNIKOVA, K. E.; MATVEEVA, V. G.; LARICHEV, Y. V.; BYKOVA, A. V.; DEMIDENKO, G. N.; SHKILEVA, I. P.; SULMAN, M. G. The liquid phase catalytic hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol. **Catalysis Today**, v.329, p.142-148, 2019.

SANTANA, D. S.; LIMA, M. V. F.; DANIEL, J. R. R. NAVARRO, M. Electrocatalytic hydrogenation of organic compounds using current density gradient and sacrificial anode of nickel. **Tetrahedron Letters**, v.44, p.4725-4727, 2003.

SANTANA, D. S.; MELO, G. O.; LIMA, M. V. F.; DANIEL, J. R. R. AREIAS, M. C. C.; NAVARRO, M. Electrocatalytic hydrogenation of organic compounds using a nickel sacrificial anode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.569, p.71-78, 2004.

SANTOS, H.M.; CAPELO, J.L. Trends in ultrasonic-based equipment for analytical sample treatment. **Talanta**, v.73, p.795-802, 2007

SANTOS, H. M.; LODEIRO, C.; CAPELO-MARTÍNES, J.L. The Power of Ultrasound. In: CAPELO-MARTÍNES, J.L., **Ultrasound in Chemistry**. Weinheim: Wiley-VCH, 2009.

SHESTAKOVA, M.; VINATORU, M.; MASON, T, J.; SILLANPÄÄ, M.
Sonoelectrocatalytic decomposition of methylene blue using Ti/Ta₂O₅-SnO₂ electrodes. **Ultrasonics Sonochemistry**, v.23, p.135-141, 2015.

SILVA, A.P. da; MOTA S. D. C.; BIEBER, L. W.; NAVARRO, M. Homogeneous electro-mediated reduction of unsaturated compounds using Ni and Fe as mediators in DMF. **Tetrahedron**, v.62; p.5435-5440, 2006.

SILVA, F. M. DA.; LACERDA, P. S. B. DE; JUNIOR, J. J., Desenvolvimento sustentável e química verde. **Química nova**, v.1, n.28, p.103-110, 2005.

SUSLICK, K.S. Sonochemistry. **Science**, v.247, p.1439-1445, 1990.

STATSOFT INC. **Statistica**: data analysis software system , versão 6, 2004. Disponível em: <http://www.statsoft.com> . Acesso em: 20 jun.2020

TAGLIAPIETRA, S.; GAUDINO, E. C.; CRAVOTTO, G. The use of power ultrasound for synthesis in green chemistry. In: GALLEGO-JUAREZ, J., GRAFF, K. **Power Ultrasonic**. [Sawston: Woodhead Publishing], 2015. p. 997-1022

TARLEY, C.R.T.; SILVEIRA, G.; DOS SANTOS, W.N.L.; MATOS, G.D.; DA SILVA, E.G.P.; BEZERRA, M.A.; MIRÓ, M.; FERREIRA, S.L.C. Chemometric tools in electroanalytical chemistry: methods for optimization based on factorial design and response surface methodology. **Journal Microchemical**, v.92, p.58-67, 2009.

TEREZO, A.J.; PEREIRA, E.C. Fractional factorial design applied to investigate properties of Ti/IrO₂-Nb₂O₅ electrodes. **Electrochimica Acta**, v.45, p.4351-4358, 2000.

TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R., **Eletroquímica**: princípios e aplicações. 2 ed. São Paulo: EDUSP, 2013.

VARMAR, R. S.; NAICKER, K. P.; KUMAR, D., Can ultrasound substitute for a phasetransfer catalyst? Triphase catalysis and sonochemical acceleration in nucleophilic substitution of alkyl halides and α -tosyloxyketones: Synthesis of alkyl azides and α -azidoketones. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v.149, p.153–160, 1999.

VENKATESHWARLU, R.; SINGH, N. S.; SIDDIAIAH, V.; RAMAMOHAN, H.; DANDELA, R.; PAL, M., Síntese de 1,2-Diaril azaindóis assistida por ultrassom via catálise Pd/C-CU: identificação de potenciais agentes citotóxicos. **Tetrahedron letters**, v.60, n.52, 2019.

VILAR, M.; OLIVEIRA, J. L. NAVARRO, M. Investigation of the hydrogenation reactivity of some organic substrates using an electrocatalytic method. **Applied Catalysis A: general**, v.372, p.1-7, 2010.

VILAR, M.; NAVARRO, M. β -cyclodextrin as inverse phase transfer catalyst on the electrocatalytic hydrogenation of organic compounds in water. **Electrochimica acta**, v.59, p.270-278, 2012.

VLISSIDES, A. G.; PAPAIOANNOU, D.; LOIZIDOY, M.; KARLIS, P. K.; ZORPAS, A. A. Testing an electrochemical method for treatment of textile dye wastewater. **Waste management**, v.20, n.7, p.569-574, 2000.

WALKER, R. The effect of ultrasound on electrodeposition and electroplating. In T.J. Mason (Ed.). **Advances in Sonochemistry**,. Cirencester: JAI Press. 1993, v. 3.

WEI, Z.; SHAO, F.; WANG, J. Recent advances in heterogeneous catalytic hydrogenation and dehydrogenation of *N*-heterocycles. **Chinese Journal of Catalysis**, v.40, p. 980-1002, 2019.

WIBETOE G.; TAKUWA D. T.; LUND W. Gerald Sawula Coulter particle analysis used for studying the effect of sample treatment in slurry sampling electrothermal atomic absorption spectrometry. **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, v.363, p.46-54, 1999.

XUE, F.; LI, C.; ADHIKARI, B. Physicochemical properties of soy protein isolates-cyanidin-3-galactoside conjugates produced using free radicals induced by ultrasound. **Ultrasonics sonochemistry**, v.64, jun. 2020.

YU, L.; ZHANG, Q.; LI, S-S.; HUANG, J.; LIU, Y-M.; HE, HE-Y.; CAO, Y. Gold-Catalyzed reductive transformation of nitro compounds using formic acid mild, efficient, and versatile. **Chem Sus Chem**, v.8, p.3029-3035, 2015.

ZHAN, L.; ZENG, Y.; CHENG, Z. Removal of heavy metal ions using chitosan and modified chitosan: A review. **Journal of molecular Liquids**, v.214, p.175-191, 2016.

ZHANG, Z.; YAO, S.; WANG, C.; LIU, M.; ZHANG, F.; HU, X.; CHEN, HAO.; GOU, X.; CHEN, K.; ZHU, Y.; LU, X.; OUYANG, P.; FU, J. CuZnCoOx multifunctional catalyst for in situ hydrogenation of 5-hydroxymethylfurfural with ethanol as hydrogen Carrier. **Journal of Catalysis**, v.373, p.314–321, 2019.

ZINI, C.A.; HOLLEBEN, M. L. A. V.; Hidrogenação catalítica heterogênea por transferência e sua relação com outros métodos de redução de cetonas α - β -insaturadas. **Química nova**, v.15, n.1, p.40-54, 1992.

ZOUAOUI, A.; STÉPHAN, O.; OURARI, A.; MOUTET, J. C. Hidrogenação eletrocatalítica de cetonas e enonas em macropartículas de níquel dispersas em filmes de poli(pirrol-alquilamônio). **Electrochimica Acta**, v.46, n.1, p.49-58, 2000.

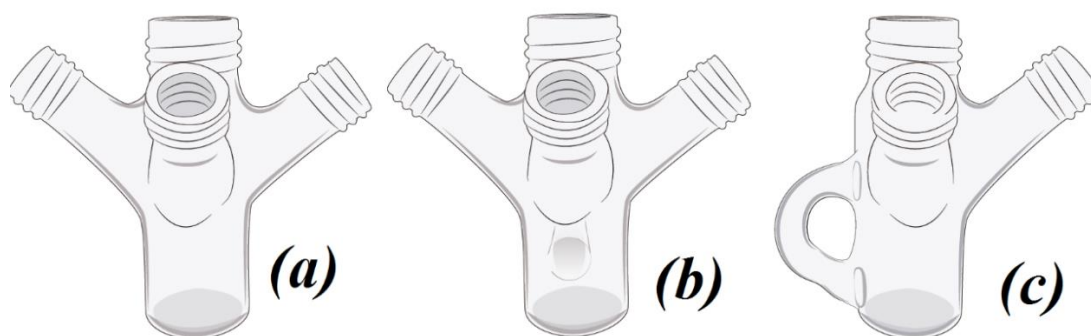
APÊNDICE A- REAGENTES

A R-(+)-pulegona (96%) foi adquirida da Acros. O safrol (97%) e a β -CyD foram obtidos da Sigma-Aldrich. Éter dietílico, cloreto de amônio, ácido clorídrico, hidróxido de sódio e sulfato de sódio foram adquiridos da Vetec. Acetilciclohexeno, 2-ciclohexenona, isoforona, (S)-(+)-carvona, α -ionona, β -ionona, 2-metil-2-ciclopentenona, 4-metil-3-penten-2-ona, todos com 99% de pureza, quitosana, álcool poli vinílico (PVA) e glutaraldeído foram obtidos da Sigma Aldrich. A água utilizada foi deionizada utilizando o equipamento MilliQ[®]. E todos foram usados sem tratamento prévio.

APÊNDICE B- EQUIPAMENTOS E MATERIAIS

Todos os procedimentos eletroquímicos foram realizados utilizando um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT101 acoplado a um computador através de interface externa USB, utilizando o programa NOVA 1.11. As células eletroquímicas utilizadas possuíam compartimento único de 30 mL de capacidade (Figura 22). Ambas células eletroquímicas utilizadas foram registradas como propriedade de desenho industrial no Instituto Nacional de Propriedades Industrial (INPI) do Brasil (Figura 22a [BR 30 2018 001943 1] e Figuras 22b/22c [BR 30 2017 003822 0]).

Figura 21 - Desenhos de celas de 4 vias (a), e cела de 4 vias com aleta (wyng-type) (b) e (c).



Fonte: PAZ *et al.* 2020

Barras de Ni e Cu foram usadas como matrizes catódicas ($d = 0,1 \text{ dm}$, $A = 0,078 \text{ dm}^2$). Ni foi utilizado como ânodo de sacrifício ($d = 0,1 \text{ dm}$, $A = 0,078 \text{ dm}^2$). As matrizes catódicas foram reutilizadas diversas vezes, após remoção do depósito de níquel oriundo do ânodo, através de polimento abrasivo de sua superfície.

Para a aplicação de US foi usado um equipamento Bandelin Sonoplus ultrasonic homogenizer HD 2070 com *probe* (sonda) cilíndrico de titânio (MS 73 microtip; Ti-6Al-4 V liga; 3 mm diâmetro).

Uma câmera de infravermelho Flir i7 (2% de precisão, $\varepsilon=0.95$ e sensibilidade térmica de $0,1^\circ\text{C}$) foi usada para averiguar com mais precisão pequenas variações no perfil da

temperatura do sistema reacional, por meio de uma imagem térmica com informações de temperatura em cada pixel. O perfil de temperatura da solução também foi acompanhado por meio de um termopar Dual Input Datalogging Thermometer (0,1°C de resolução máxima; 0,7°C de precisão).

Microscopias eletrônicas de varredura (MEV) (o equipamento encontra-se na central analítica da UFPE - Universidade Federal de Pernambuco) foi utilizada para análises morfológicas das partículas de níquel eletrodepositadas sobre as matrizes catódicas sendo realizadas em um instrumento SHIMADZU SS-550. As análises de Fluorescência de raios-X por dispersão de energia (EDX) foram realizadas por meio do equipamento SHIMADZU Rayny 720.

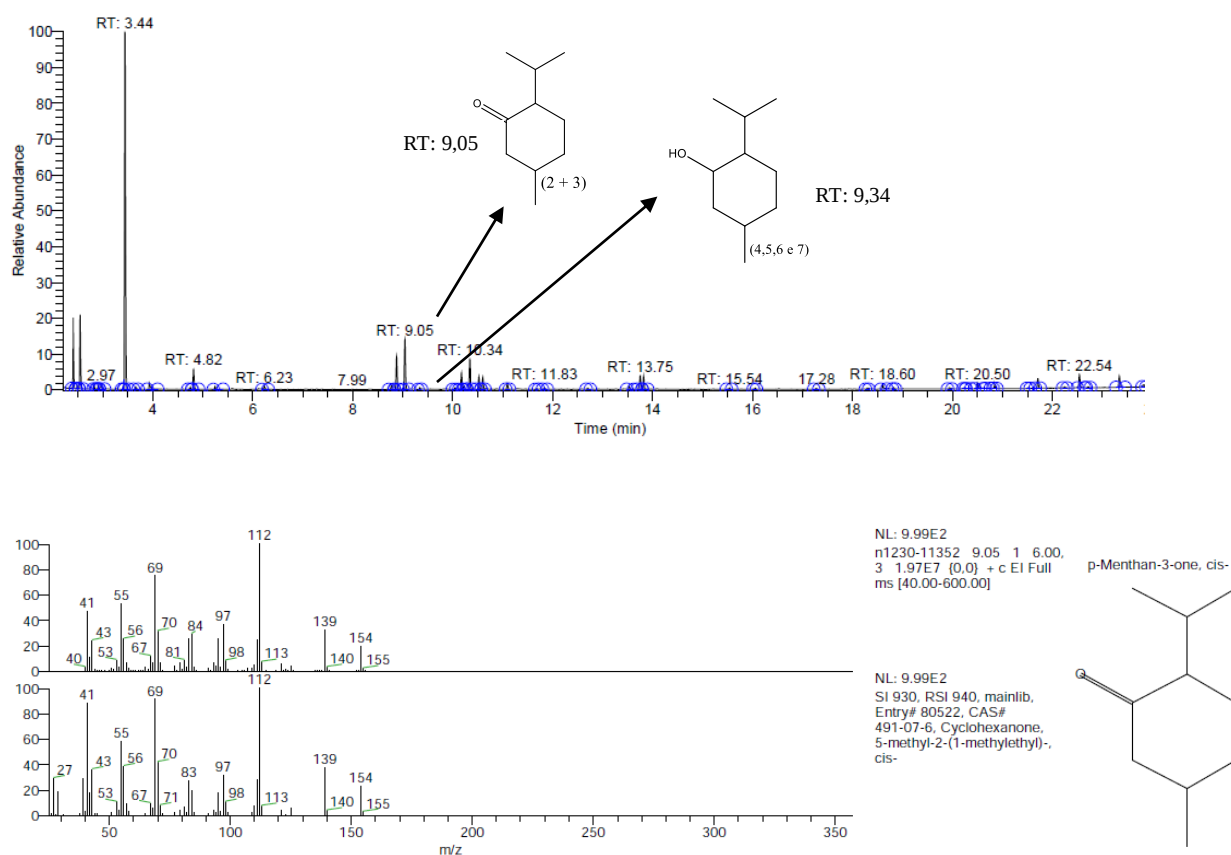
A análise dos produtos foi realizada por cromatografia gasosa com detector de ionização de chama (GC-FID) ou detecção por espectrometria de massa (GC-MS) (os equipamento encontram-se na central analítica da UFPE - Universidade Federal de Pernambuco). As medições de GC-FID foram realizadas em um cromatógrafo de gás Varian 3380 GC equipado com um detector de ionização de chamas. Este instrumento GC-FID foi operado com coluna de 30 m $\times$ 0,25 mm 2,0 μ L da amostra foi injetada a uma temperatura de 250 °C no modo *split* com razão de 200:1. O programa de temperatura começou com 40 °C mantendo-se por 2 min seguido de uma rampa de 10 °C/min⁻¹ até 220 °C, sendo a temperatura mantida por 2 min. Tolueno (0,067 mmol) foi usado como padrão interno para quantificar o produto. A cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS) foi realizadas um aparelho Shimadzu GC/MS modelo GC17A, com armadilha de íons de 70 eV, equipado com uma coluna TGMS capilar de 30 m. O programa de temperatura começou com 60 °C durante 3 minutos, seguido de uma rampa de 10 °C/min⁻¹ até 240°C e 60 °C. min⁻¹ até 300 °C permanecendo nesta temperatura por 4 min.

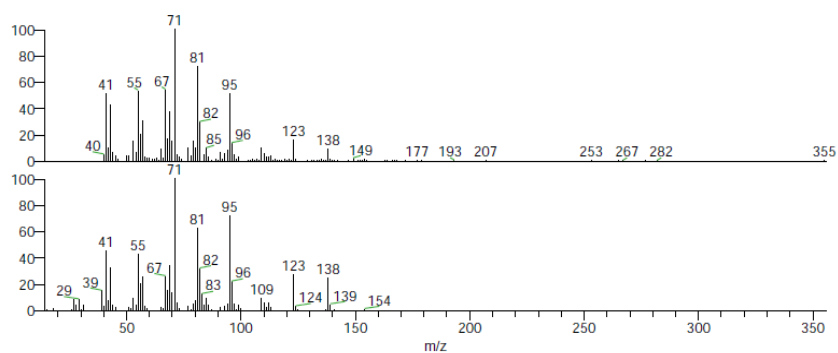
A significância estatística dos principais efeitos e de suas possíveis interações sobre a taxa de conversão foi avaliada com base na análise das tabelas de variância (ANOVA). Todos os cálculos estatísticos e análises gráficas foram realizados com o pacote de software Statistica®.

APÊNDICE C- CROMATOGRAMAS

Abaixo é mostrado os cromatogramas obtido por GC-MS das reações de HSEC-AS. De acordo com o cromatograma é possível constatar a eficácia do método, e os produtos desejados foram obtidos.

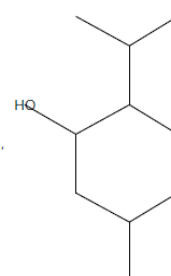
Cromatogramas 1– obtido por GC/MS (EI, 60 eV) da reação da pulegona.



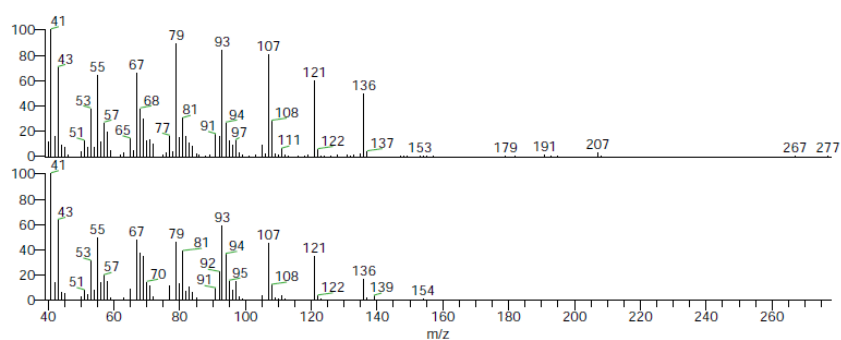
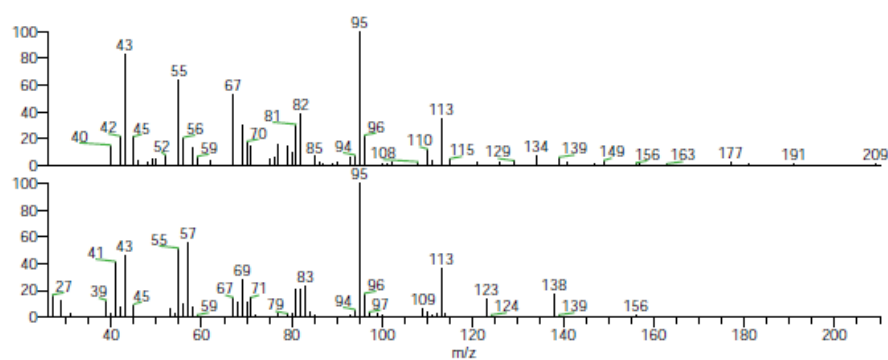
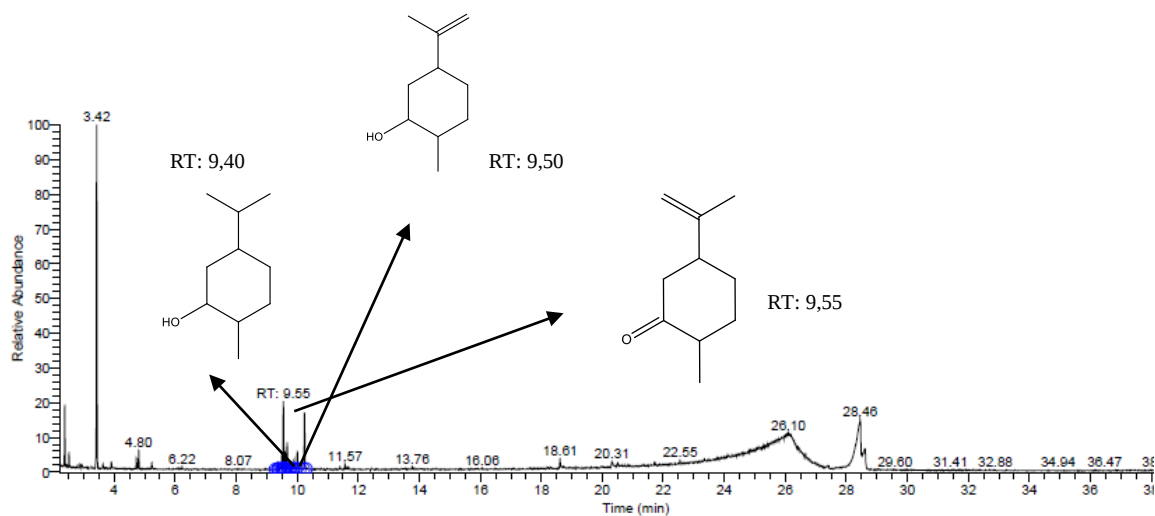


NL: 9.99E2
n1230-11410 9.34 1 6.00, 3
6.21E5 {0,0} + c EI Full ms
[40.00-600.00] Menthol, trans-1,3,cis-1,4-

NL: 9.99E2
SI 855, RSI 887, mainlib.
Entry# 35701, CAS# 490-99-3,
Cyclohexanol,
5-methyl-2-(1-methylethyl)-,
(1a,2a,5a)-

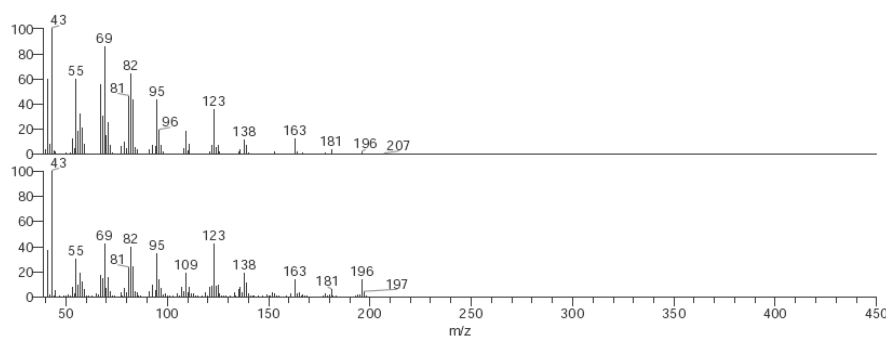
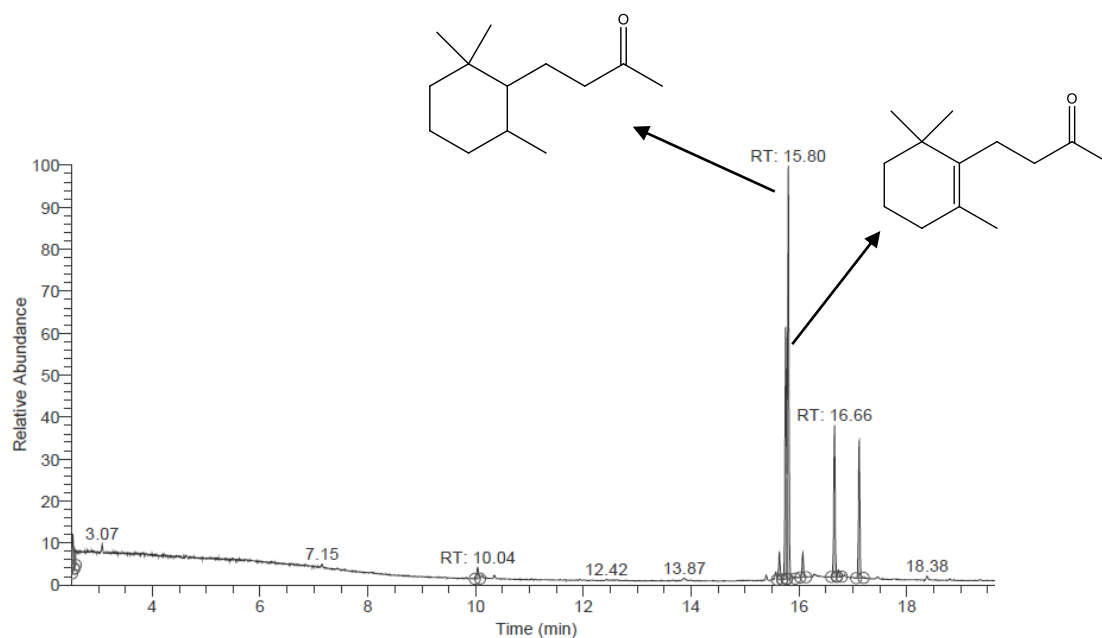


Cromatogramas 2– obtido por GC/MS (EI, 60 eV) da reação da carvona.



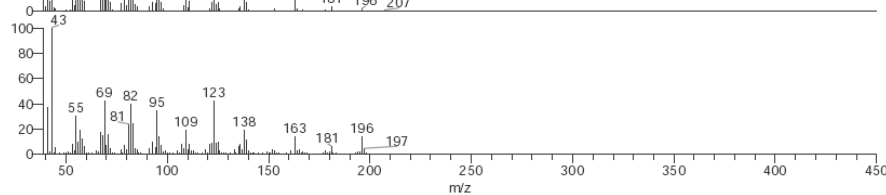
Cromatogramas 3– obtido por GC/MS (EI, 60 eV) da reação da β -ionona

RT: 15,75

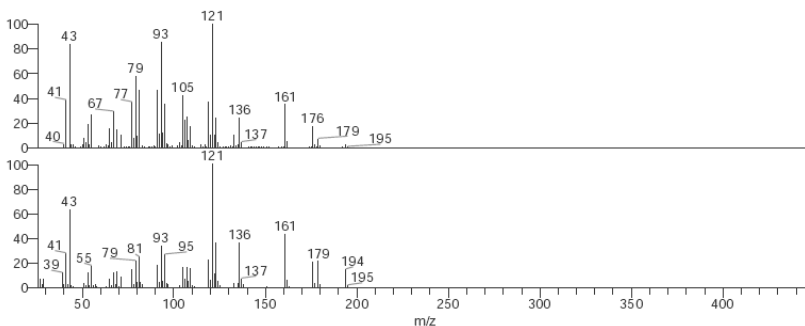
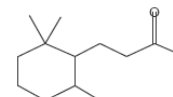


NL: 9.99E2
o0923-283898 15.75
1 6.00, 3 1.97E7
(0.0) + c EI Full ms
[40.00-450.00]

Tetrahydroionone

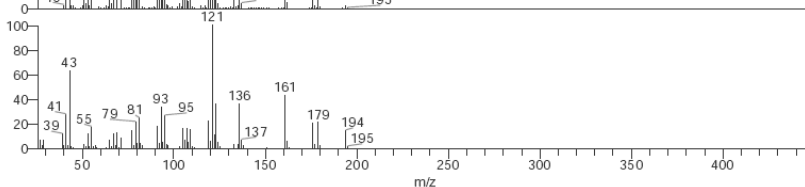


NL: 9.99E2
SI 837, RSI 837,
mainlib, Entry# 11019,
CAS# 60761-23-1,
Tetrahydroionone

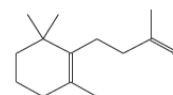


NL: 9.99E2
o0923-283912 15.80 1
6.00, 3 3.29E7 (0.0) + c EI
Full ms [40.00-450.00]

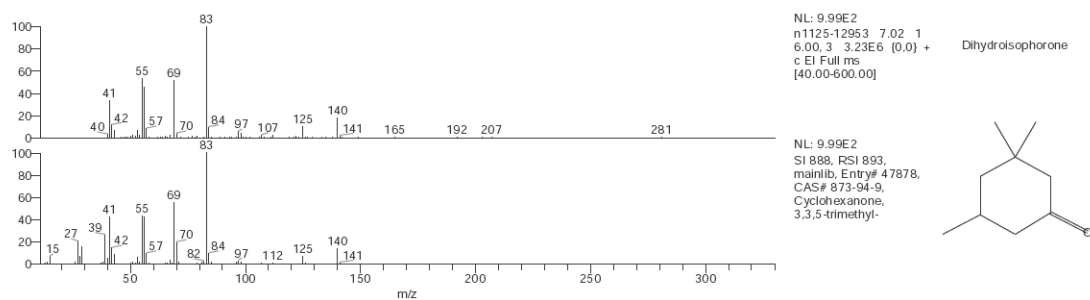
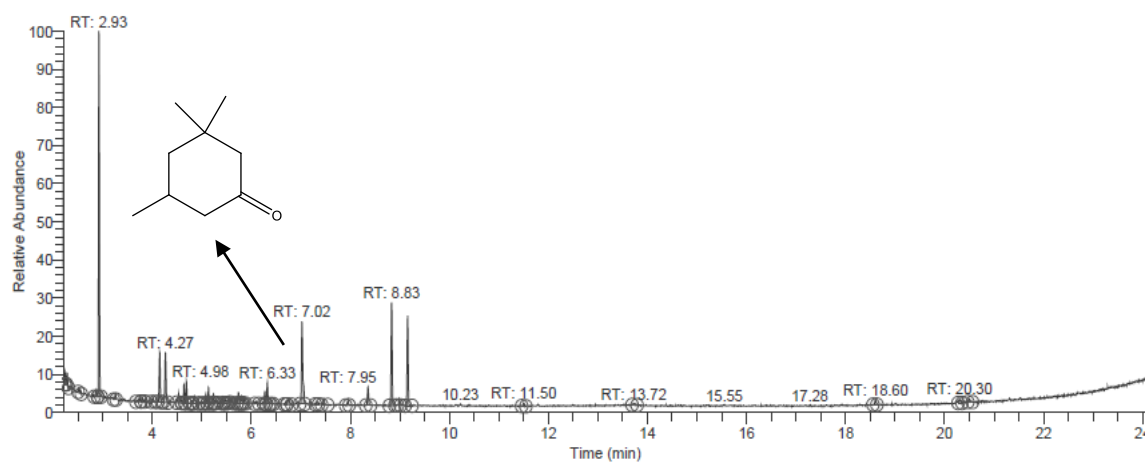
α,β -Dihydro- α -ionone



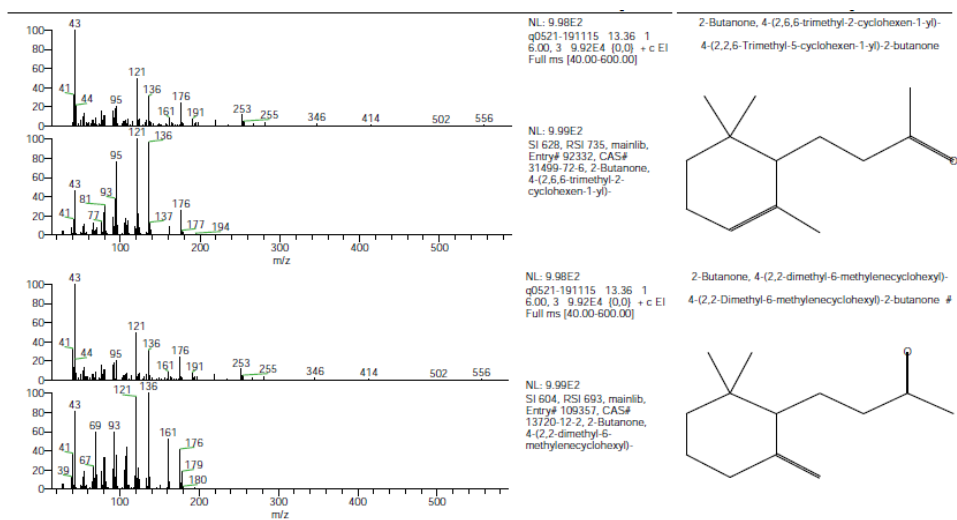
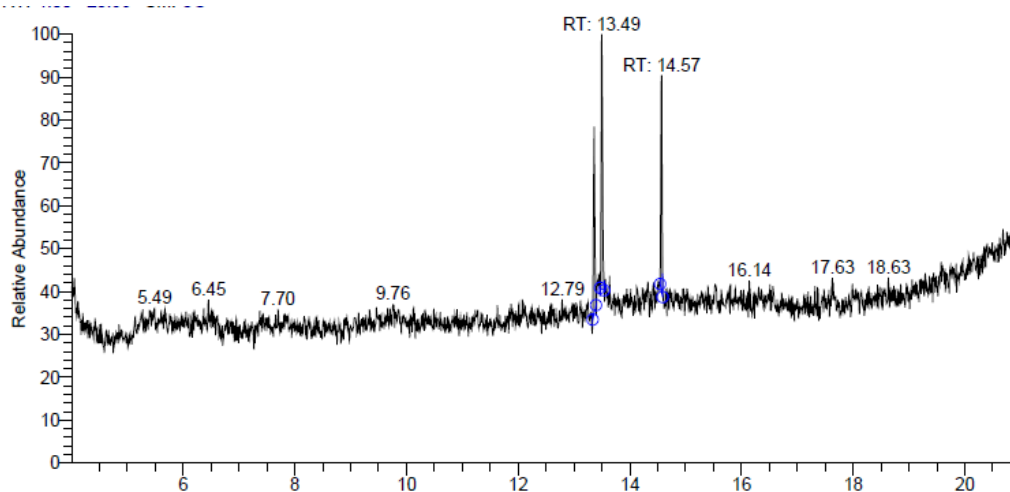
NL: 9.99E2
SI 884, RSI 898, mainlib,
Entry# 91404, CAS#
17283-81-7, 2-Butanone,
4-(2,6,6-trimethyl-1-
cyclohexen-1-yl)-



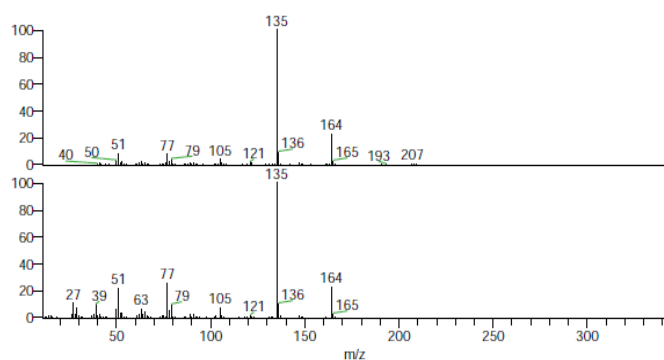
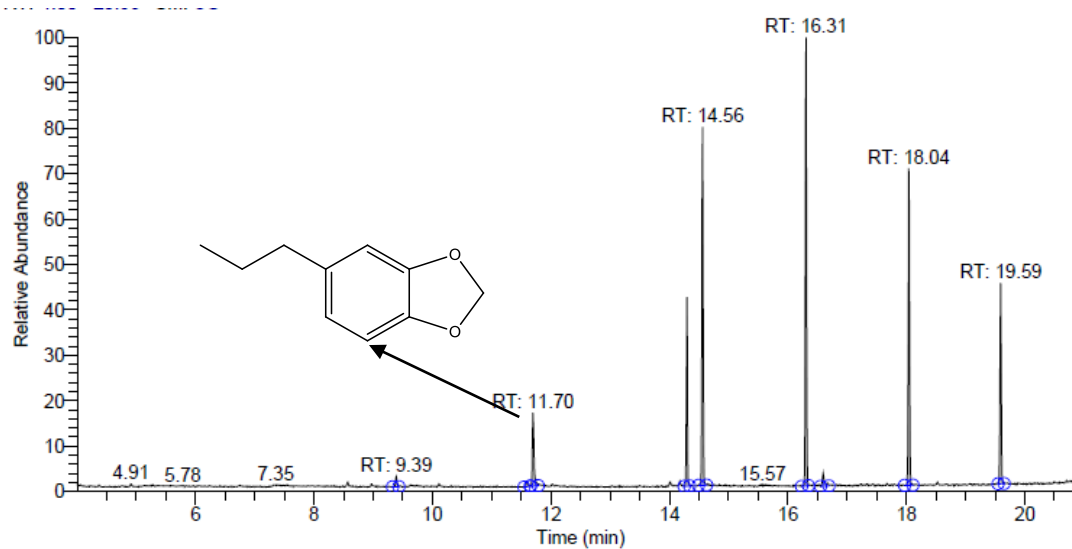
Cromatogramas 4– obtido por GC/MS (EI, 60 eV) da reação da Isoforona



Cromatogramas 5– obtido por GC/MS (EI, 60 eV) da reação da α -ionona



Cromatogramas 6– obtido por GC/MS (EI, 60 eV) da reação da Safrol



NL: 9.98E2
Q0508-14917 11.70
1 6.00, 3 2.41E6
{0,0} + c EI Full ms
[40.00-600.00]

1,3-Benzodioxole, 5-propyl-
Benzene, 1,2-(methylenedioxy)-4-propyl-

NL: 9.99E2
SI 879, RSI 889,
mainlib, Entry#
106694, CAS#
94-58-6,
1,3-Benzodioxole,
5-propyl-

