

# ESTUDO PRELIMINAR DA COMPOSIÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS OZONIZADOS POR CROMATOGRAFIA GASOSA CONVENCIONAL E MULTIDIMENSIONAL

**Palavras-Chave:** CROMATOGRAFIA, ÓLEOS, OZONIZADOS.

**Autores:**

**Caroline Rocha Vaz (Instituto de Química, UNICAMP)**

**Prof. Dr. Fábio Augusto (orientador) (Instituto de Química, UNICAMP)**

## INTRODUÇÃO

Os óleos vegetais modificados por ozonização têm sido usados como agentes antissépticos desde a década de 30 do século passado, sendo bactericidas e fungicidas eficazes para uso dermatológico. Eles são preparados por ozonização de óleos brutos por passagem de ar ozonizado produzidos por geradores apropriados. Existem muitos estudos na literatura sobre a farmacologia de óleos ozonizados, mas a caracterização química desses materiais com instrumentação e abordagens analíticas modernas é muito restrita e limitada a trabalhos determinando propriedades físico-químicas ou determinação de constituintes majoritários.

Visto a situação que nos encontramos frente a pandemia da COVID 19 e as medidas adotadas pela UNICAMP, não foi possível ser realizadas as atividades experimentais a princípio propostas, levando a alterações quanto ao seu desenvolvimento. Com isso, este projeto propõe o levantamento bibliográfico acerca do tema, estudos recentes quanto a aplicação dos óleos

ozonizados, além de diferentes formas de identificação dos compostos derivados da ozonização, aplicados a diferentes tipos de óleos, além de compilar os resultados obtidos.

## LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO

É sabido das propriedades desinfetantes da molécula de ozônio sendo por este motivo a sua aplicação em ambientes hospitalares, ou no pré-tratamento domiciliar de água. O uso tópico de ozônio é realizado desde a Primeira Guerra Mundial por conta de seu efeito de desinfecção, sendo usado no tratamento de diversos tipos de feridas agudas e crônicas como queimaduras, úlceras por pressão, ou ainda, úlceras de membro inferior venosas ou arteriais. É válido, no entanto, ressaltar que seu uso terapêutico é considerado um “procedimento experimental” devido à falta de comprovação de seus benefícios, além de se tratar de um composto altamente tóxico.

Os óleos vegetais são formados majoritariamente por triacilgliceróis (Figura 1), que por sua vez são formados através da

esterificação completa de glicerol e ácidos graxos (Figura 2). Já os outros componentes presentes nos óleos, em menores quantidades, são chamados de compostos minoritários.

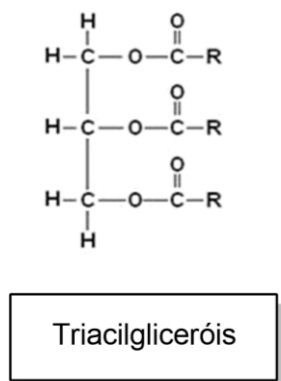


Figura 1 Estrutura das moléculas de Triacilgliceróis (adaptado).

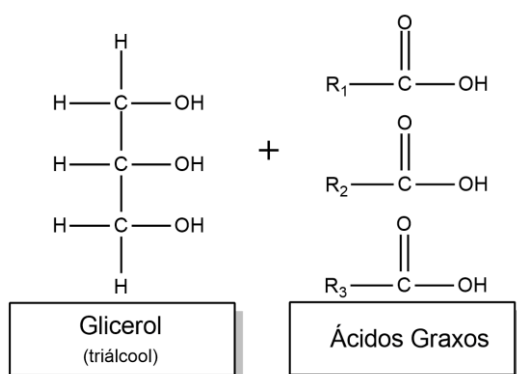


Figura 2 - Estrutura das moléculas de Glicerol e Ácidos Graxos (adaptado).

Focando um pouco nos óleos que seriam trabalhados neste projeto, no caso, os óleos de girassol e de oliva. O girassol é um cultivo que apresenta peculiaridades muito desejáveis como seu ciclo, a elevada qualidade e rendimento ao se produzir o óleo, além de se adaptar facilmente a diferentes condições climáticas o tornando uma boa opção para o plantio. Já a produção de oliva é mais delicada sendo facilmente influenciáveis por fatores climáticos, área geográfica, tempo de maturação que afetam na qualidade do fruto e conseqüentemente na qualidade do óleo produzido (inclusive a forma com que a

extração é realizada também influencia na qualidade).

Quando ozonizados, estes óleos podem ser utilizados como agentes antissépticos, bactericida e fungicida para uso tópico em dermatologia (principalmente por auxiliar na cicatrização das lesões cutâneas). Vários já foram os estudos realizados a fim de demonstrar os efeitos dos óleos ozonizados. No artigo "Avaliação do efeito de óleos ozonizados de girassol e coco no controle *Propionibacterium acnes*" foi mostrado que tanto os óleos de girassol quanto de coco apresentaram, *in vitro*, efeito bactericida sobre as cepas de *Propionibacterium acnes*, comuns em peles acneicas. Outros estudos buscaram aplicar esses produtos *in vivo*, mas especificamente em ratos e coelhos. No estudo "Efeitos da água e do óleo ozonizados no reparo tecidual de feridas cutâneas experimentalmente induzidas em ratos", a aplicação desses óleos mostrou-se positivo no que se diz à neovascularização (ou seja, no reparo tecidual do organismo) atuando em cada etapa da regeneração desde as fases iniciais do tratamento. Neste estudo foi utilizado o óleo de girassol. Na tese "Comparação entre diferentes ondas de laser e óleo de girassol ozonizado na epitelização de enxertos cutâneos aplicado em feridas recém-criadas de coelhos (*Oryctolagus Cuniculus*)" apresentou que tanto o uso de laser de baixa intensidade quanto o óleo de girassol ozonizado foram agentes auxiliares evitando a degradação do enxerto, contribuindo para que o desfecho fosse positivo. Ainda nesta tese, houveram casos de que uso do óleo se mostrou inferior por

predispôr a maceração tecidual influenciando na neoangiogênese (processo que atua no desenvolvimento dos tumores).

O processo de ozonização dos óleos pode ser realizado por meio da passagem do oxigênio ozonizado que, por sua vez, são produzidos por geradores de ozônio. O ozônio então, reage com os triacilglicerídeos

insaturados (retomando a Figura 1, significa que os grupos R1, R2 e R3 possuem ligações duplas ou triplas em sua estrutura) levando a clivagem oxidativa das duplas ligações. Esta reação resulta na produção de aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos e derivados peroxidados como proposto pelo mecanismo de Crigee, ilustrado na Figura 3.

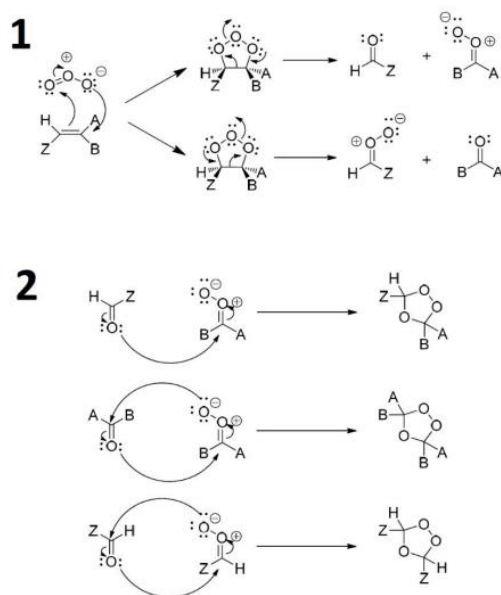


Figura 3. Possíveis produtos primários (cetonas, aldeídos e óxidos de carbonila, 1) e secundários (ozonídeos, 2) formados pela ozonização de compostos insaturados de acordo com os mecanismos de Crigee (modificado de [16]).

Estudos que analisem de forma quantitativa e que identifiquem de maneira mais eficiente os compostos resultantes da reação de ozonização são escassos, sendo difícil dizer quais compostos estão associados as propriedades que os óleos ozonizados possuem.

No artigo “Ozonized Oils: A Qualitative and Quantitative Analysis” a caracterização é focada na comprovação da ausência de ozônio no meio reacional além da identificação de possíveis produtos da reação, como o formaldeído. O resultado obtido neste estudo foi ausência de ozônio (determinado por método colorimétrico através da reação

índigo) e presença de formaldeído (analisado por teste com ácido cromotrópico).

Na tese de dissertação de doutorado “Caracterização de Óleo de Girassol Ozonizado em Diferentes Tempos Usando Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier” no qual foram analisados a estrutura química do óleo de girassol em diferentes tempos no decorrer de 90 minutos durante o processo de ozonização sem utilizar controle de temperatura no reator. Durante o processo, ocorreram alterações de temperatura a ozonização dentro do período avaliado, podendo ser considerados evidências da reação de ozonização do óleo. Para a análise dos dados obtidos por

espectroscopia por transformada de Fourier foram consideradas algumas regiões do espectro em específico, importantes para detectar diferenças resultantes da reação, sendo a região de mudança mais significativa próximo ao comprimento de  $1630\text{ cm}^{-1}$ , relativo ao rompimento das ligações duplas entre carbonos da cadeia lipídica, que por sua vez leva o aumento da cadeia de  $\text{CO}_2$  e, conseqüentemente, diminuindo os compostos  $-\text{HC}=\text{CH}-$ , como foi proposto pela mecanismo de Criegee (Figura 3, formação dos produtos primários).

No artigo "Olive Oil with Ozone-Modified Properties and Its Application", o azeite de oliva passou por ozonização no qual foram usadas duas concentrações de ozônio as amostras analisadas. As concentrações foram de  $0,04\text{ mol O}_3/100\text{ g}$  de óleo e  $0,10\text{ mol O}_3/100\text{ g}$  de óleo. Estas amostras foram então analisadas por cromatografia gasosa-espectrometria de massa (GC-MS) e análise de microextração em fase sólida de headspace (HS-SPME GC-MS) e, posteriormente, para depois ser avaliado sua aplicação em preparos cosméticos. Ao analisar as propriedades do azeite de oliva refinado e ozonizado, foi comparado as composições assim como os espectros obtidos por GC-MS para ambos os óleos. Analisando estas informações é possível ver uma variação significativa de composição ao comparar o óleo refinado e o ozonizado, inclusive com a detecção de compostos não visualizados antes da ozonização. Se atentando a análise por SPME GC-MS, curiosamente, os compostos voláteis não foram detectados no *headspace* do óleo

refinado. Outro ponto observado, é que o odor dos óleos ozonizados se deve principalmente a presença de aldeídos como o nonanal e o hexanal. Também foi possível ver as variações dos compostos produzidos com o aumento da concentração de ozônio de uma amostra para outra e a presença de outros compostos não detectados anteriormente. As emulsões à base de azeite de oliva ozonizado retêm suas propriedades por muito mais tempo se comparado com as emulsões à base de azeite refinado, de acordo com o estudo. O azeite ozonizado tratado com  $0,10\text{ mol O}_3/100\text{ g}$  de óleo possibilitou aumentar a vida útil da formulação não conservada em até seis meses.

## CONCLUSÕES

Com este levantamento, foi possível compilar os diversos efeitos que os óleos vegetais ozonizados podem ter, assim como, as variadas aplicações a quais são possíveis ser usados. Além disso, ainda que existem vários estudos mostrando os possíveis efeitos biológicos que estes óleos produzem (sejam estes benéficos ou maléficos), pouco se sabe ainda dos aspectos químicos, sendo este ponto um consenso entre os artigos vistos, que envolvem os processos de ozonização dos óleos vegetais tendo poucos registros de estudos focando nos produtos de tal reação, ou ainda, na análise destes.

## BIBLIOGRAFIA

W.A. Rutala, D.J. Weber. **Healthcare Infection Control Practices Advisory Committee (HICPAC). Guideline for Disinfection and Sterilization in Healthcare Facilities.** US Centers for Disease Control (CDC), Washington DC – EUA, 2008; p. 72.

- R. I. Mondardo, M. L. Sens, L. C. de Melo Filho. **Pré-tratamento com cloro e ozônio para remoção de cianobactérias.** Eng. sanit. ambient. 337 Vol.11 - Nº 4 - out/dez 2006, 337-342; p. 1 e 2.
- VIEBAHN-HÄNSLER, R.; FERNÁNDEZ, O. S. L.; FAHMY, Z. **Ozone in Medicine: Clinical Evaluation and Evidence Classification of the Systemic Ozone Applications, Major Autohemotherapy and Rectal Insufflation, According to the Requirements for Evidence-Based Medicine.** Ozone Sci Eng, Chelsea, v.38, n.5, p.322-345, 2016.
- Conselho Federal de Medicina. **Resolução 2.181 (20/4/2018);** Diário Oficial da União 10/7/2018 – p. 106
- L. Gioielli. **Óleos e gorduras vegetais: composição e tecnologia.** Revista Brasileira de Farmacognosia. 5. 211-232. 10.1590/S0102-695X1996000200008 (1995).
- P. A. Z. Suarez, S. M. Plentz Meneghetti, M. R. Meneghetti, C. R. Wolf (2007). **Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica.** Química Nova, 30(3), 667-676.
- I. M. S. Correia et al. **Avaliação das potencialidades e características físico-químicas do óleo de Girassol (*Helianthus annuus L.*) e Coco (*Cocos nucifera L.*) produzidos no Nordeste brasileiro.** Scientia Plena 10, 034201 (2014).
- COUTINHO. E. F. **A cultura da oliveira.** Pelotas: Embrapa, p 143. 2009
- Óleos.** Food Ingredients Brasil. nº 31 – 2014. p. 40-44.
- A. M. V. Rensi, B. C. A. Navarro, G. Andreani, R. A. Zangaro, D. I. Kozusny Andreani, J. C. Lima. **Avaliação do efeito de óleos ozonizados de girassol e coco no controle *Propionibacterium acnes*.** XXIV Congresso Brasileiro de Engenharia Biomédica – CBEB 2014. p. 1164 – 1166.
- R. C. Sanguanini. **Efeitos da água e do óleo ozonizados no reparo tecidual de feridas cutâneas experimentalmente induzidas em ratos.** Universidade federal de Goiás. Escola de Veterinária e Zootecnia. Goiânia, 2019.
- Kim HS, Noh SU, Han YW, Kim KM, Kang H, Kim HO, Park YM. **Therapeutic effects of topical application of ozone on acute cutaneous wound healing.** J. Korean Med. Sci. 2009; 24(3):368–374.
- N. de P. Reis Filho. **Comparação entre diferentes ondas de laser e óleo de girassol ozonizado na epitelização de enxertos cutâneos aplicados em feridas recém-criadas de coelhos (*Oryctolagus cuniculus*).** Universidade Estadual Paulista, UNESP (2019).
- A. Amar; A. F. Giovanini; M. P. Rosas; O. Cervantes. **Reatividade linfonodal e densidade microvascular nas metástases cervicais de carcinoma epidermóide com tumor primário oculto.** Rev. Bras. Otorrinolaringol. vol.72 no.3 São Paulo May/June 2006.
- M.F. Díaz, R. Hernández, G. Martínez, G. Vidal, M. Gómez, H. Fernández, R. Garcés. J. **Comparative study of ozonized olive oil and ozonized sunflower oil.** Braz. Chem. Soc. 17 (2006) 403
- E. Ugazio, V. Tullio, A. Binello, S. Tagliapietra, F. **Ozonated Oils as Antimicrobial Systems in Topical Applications. Their Characterization, Current Applications, and Advances in Improved Delivery Techniques.** Dosio. Molecules 25 (2020) 334
- Ugazio, E.; Tullio, V.; Binello, A.; Tagliapietra, S.; Dosio, F. **Ozonated Oils as Antimicrobial Systems in Topical Applications. Their Characterization, Current Applications, and Advances in Improved Delivery Techniques.** Molecules 2020, 25, 334.
- Uebele, D. T. R. **Caracterização de Óleo de Girassol Ozonizado em Diferentes Tempos Usando Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier.** Universidade Brasil. Instituto Científica e Tecnológico da Universidade Brasil. São Paulo, 2020.
- Radzimińska-Kazmierczak, M.; Smigielski, K.; Sikora, M.; Nowak, A.; Plucińska, A.; Kunicka-Styczynska, A.; Czarnańska-Chrebelska, K.H. **Olive Oil with Ozone-Modified Properties and Its Application.** Molecules 2021, 26, 3074. <https://doi.org/10.3390/molecules26113074>