

113  
2º



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO**

**FACULTAD DE QUIMICA**

**ESTUDIO FITOQUIMICO DEL ALCALOIDE  
RICININA. OTROS USOS DEL ACEITE DE  
RICINO Y DEL BAGAZO.**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:**

**QUIMICO FARMACEUTICO BILOGO**

**P R E S E N T A ;**

**MARIA AMADA ROCIO REYES VACA**



**TEJIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

**México, D. F.**

**1991**



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## CONTENIDO

INTRODUCCION . . . . .	1
OBJETIVOS . . . . .	4
GENERALIDADES Y ANTECEDENTES . . . . .	5
PARTE EXPERIMENTAL . . . . .	30
DISCUSION DE RESULTADOS . . . . .	45
CONCLUSIONES . . . . .	66
BIBLIOGRAFIA . . . . .	68
ESPECTROS . . . . .	72

## INTRODUCCION

El elevado crecimiento demográfico mundial, ha provocado que se busquen nuevas fuentes de alimento para humanos y animales. Las semillas han sido de gran importancia a través del desarrollo de la humanidad, siendo parte primordial de su alimentación. Estas tienen un alto contenido de aceite y proteínas que pueden compararse a las que se encuentran en los animales. Por lo que en el presente estudio se propone la utilización de las semillas de higuera como una fuente alternativa para la obtención de proteínas, describiéndose los resultados obtenidos. La higuera es una planta que no requiere de muchos cuidados, se adapta fácilmente.

Se reproduce por semilla, y las produce en grandes cantidades. Estas semillas tienen un alto contenido de aceite (64-75%) Caster Oil ó aceite de ricino, el resto lo constituye un bagazo que tiene un alto contenido de proteínas (35%).

De éste bagazo (Cake) se aisló y purificó la ricinina (alcaloide), realizando su estudio por difracción de rayos X para confirmar su estructura. Además se llevó a cabo una reacción fotoquímica de éste alcaloide, obteniéndose el producto de fotoirradiación.

El bagazo no tiene uso en la alimentación debido a la presencia de tres potentes tóxicos: una proteína termolábil (Ricina), un alérgeno (C<sub>B</sub>-I<sub>A</sub>) y un alcaloide tóxico - - (Ricinina).

Por la información recopilada y por el trabajo experimental realizado consideramos que es factible eliminar en un alto porcentaje las sustancias tóxicas, siendo posible su uso en la alimentación animal.

Se realizaron una serie de pruebas biológicas utilizando bagazo sin tratamiento y destoxificado.

También se realizaron intentos de transformar químicamente el aceite de ricino en aceite comestible.

Se llevó a cabo primero la deshidratación seguida de una hidrogenación, obteniéndose un aceite con características espectroscópicas similares al comestible, falta de realizar los análisis fisicoquímicos de éste aceite, además determinar la toxicidad, digestibilidad, etc.

También se trataron de hacer experimentos para modificar químicamente el aceite de ricino y transformarlo en productos que tienen interés actualmente como son los hidrocarburos ligeros.

## OBJETIVOS

1. Confirmar la estructura química del alcaloide ricinina por su estudio de difracción de rayos X.
2. La irradiación con luz ultravioleta de la ricinina para obtener su isómero cíclico.
3. Realizar algunos intentos de destoxificación del bagazo proveniente de las semillas Ricinus communis para su posible uso en la alimentación animal.
4. Llevar a cabo reacciones para transformar el aceite de ricino en:
  - A) Aceite comestible.
  - B) Hidrocarburos de peso molecular pequeño

## GENERALIDADES Y ANTECEDENTES

La planta de higuera < Ricinus communis > pertenece a la familia de las euforbiáceas, es llamada también; semilla de ricino, catapucia mayor (México, Colombia), higuera infernal, Thapati (México), Dega (Otomí), Koch (Maya), Palma - cristi (Cuba), Tártago (Venezuela), Yuntrunduchidraha (Mixteco), Yaga, Hllapa, Hilapa, Yaga higo (Zapoteca) (1).

La planta se cree originaria de Africa Tropical, pero fué cultivada en la India y Oriente. Actualmente está difundida por todos los países tropicales y subtropicales.

El aceite y hojas de la planta fueron utilizadas desde tiempos remotos en el antiguo Egipto, también por los Griegos y los Romanos.

Varía desde una hierba monóica en las regiones templadas, hasta un árbol que alcanza alturas de 12m . En la India puede alcanzar una altura hasta de 48m , siendo un árbol perenne.



Se conocen unas 17 variedades que pueden agruparse en líneas generales en arbustos y árboles que producen semillas grandes y plantas herbáceas anuales que producen semillas menores.

Actualmente se cultivan sobre todo las variedades menores y mediante cultivos se han conseguido plantas de elevado rendimiento en semillas.(2)

### Descripción

El tallo es irregular, hueco, nudoso, ramificado y de color verde rojizo. Las hojas son grandes alternadas peltadas palmadas con 5-12 lóbulos siendo éstos aserrados ó dentados.

Las flores son monoicas y apetaladas, tienen corto pedículo y se producen agrupadas en racimos terminales estando colocadas las masculinas en la parte inferior y las femeninas en la parte superior. Las primeras tienen el cáliz pequeño, con 5 divisiones, los estambres se ramifican.

Las femeninas tienen también el cáliz con 5 divisiones, el ovario es globuloso, trilocular y erizado de puntas rojizas, el estigma es bifido y afechado.

El fruto es una cápsula trilocular, cubierta generalmente con espinas blandas y presentando deshiscencia en tres partes, cada una de las cuales contienen una semilla aovada con albúmen.

### Características de las semillas

Las semillas muestran considerables diferencias en tamaño y color, son ovales, un tanto comprimidas, de 8 a 18 mm de longitud, de 4 a 12 mm de anchura y de 4 a 8 mm de grueso.

La testa es muy lisa, fina y brillante; el color puede ser gris, más ó menos uniforme, pardo ó negro. Generalmente existe en uno de sus extremos una carúncula pequeña, con frecuencia amarillenta, a partir de la cual discurre el rafe para terminar en una chalaza ligeramente prominente, en el extremo opuesto de la semilla.

La testa se elimina fácilmente y deja al descubierto el resto papiráceo de la nucela que rodea a un gran endospermo oleoso. Dentro de éste se halla el embrión, con dos cotiledones finos, planos, y una radícula dirigida hacia la carúncula.

Las semillas de ricino si están en buenas condiciones tienen un olor muy débil; sabor un tanto acre, si se rompen las testas se produce enranciamiento.(2)

### Composición química de las semillas.

Contienen dos sustancias tóxicas, la proteína ricina y el alcaloide ricinina . Contienen del 64-71% de aceite, el 98% de éste aceite lo constituyen ésteres del glicerol y triglicéridos del ácido ricinoléico, el remanente está compuesto de monoglicéridos, esteroles, fosfolípidos, ácidos grasos libres, hidrocarburos y ceras.

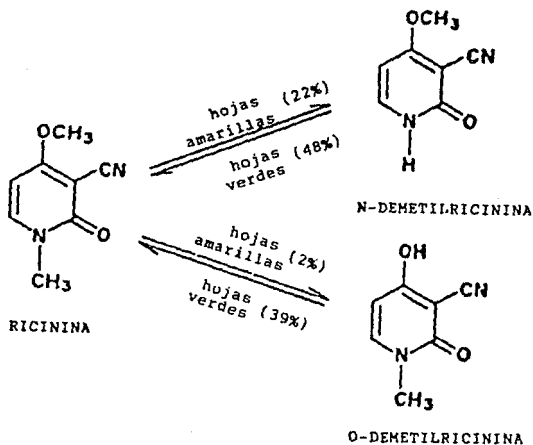
El contenido de proteína es de 18-26% y la cantidad de ricinina presente es de 87-158mg por 100g de semilla.

Las semillas maduras contienen aproximadamente 2% de carbohidratos, contienen además sustancias fenólicas, incluyendo a los taninos.(3)

## Composición química de las hojas.

Las hojas de Ricinus communis contienen dos alcaloides: ricinina (0.55%) y N-demetilricinina (0.016%) siendo el N-demetilricinina un metabolito exogénico de la ricinina, identificándose además un nuevo metabolito O-demetilricinina. (4,5,6,7,8,9,10,11,12).

En el siguiente esquema se muestran las reacciones de metilación y demetilación del alcaloide ricinina que se efectúa en las hojas de la planta.



Otros componentes determinados en las hojas son seis flavonoides glucósidos:

Kaemferol-3-O- $\beta$ -D xilopiranosido,  
 Kaemferol-3-O- $\beta$ -D glucopiranosido,  
 Kaemferol-3-O- $\beta$ - rutinósido  
 Quercetin-3-O- $\beta$ -D xilopiranosido,  
 Quercetin-3-O- $\beta$ -D glucopiranosido y  
 Quercetin-3-O- $\beta$ - rutinósido. (11)

Hasta la fecha no se sabe que la higuera sea atacada por plagas, hongos e insectos, sin embargo en México se ha encontrado en ésta planta un hemíptero, el Tingis spinosa que no es una plaga, sino que vive a expensas de las hojas de la planta.

También las hojas de la higuera sirven de alimento a una especie de gusano de seda (Bombyx cynthia).

Tanto la ricinina natural como la sintética tienen un efecto tóxico en la larva de Carpocapsa pomonella. (13, 14)

### Destoxificación del bagazo.

Después de la extracción del aceite de ricino, queda un bagazo el cual tiene un alto contenido de proteínas (36-48%), éste no se puede utilizar en la alimentación animal ó humana, debido a la gran toxicidad que presenta. Se ha establecido que son tres los elementos que la causan: un alcaloide (Ricini-  
nina), una proteína termolábil (ricina) y la serie de los alérgenos  $C_B - I_A$ .

México produce alrededor de 10, 000 ton. anuales de aceite de ricino por lo tanto, una cantidad similar de bagazo, que generalmente se emplea en la agricultura como fertilizante y como combustible en la propia industria y en las ladrilleras.

Existen muchos estudios para destoxificar la harina, basándose principalmente en la utilización de vapor y presión. A continuación mencionaremos brevemente algunos de ellos.

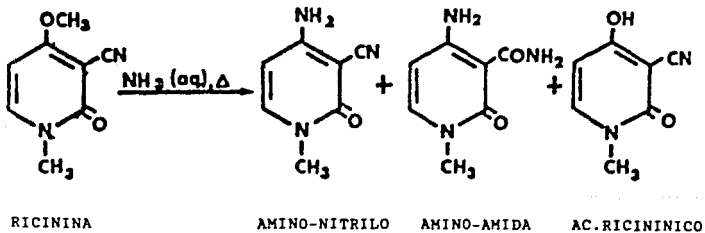
La información encontrada hasta el momento resulta ser muy ambigua, ya que en algunos estudios determinan que aún

después de tratar el bagazo para lograr su destoxificación no es factible su utilización en la alimentación animal. (15, 16, 17, 18, 19, 20)

Encontrándose por otro lado información en la cual con los tratamientos realizados eliminan completamente la toxicidad. (21)

Según J. W. Hinkson (20) et al. los tratamientos empleados en la destoxificación eliminan completamente la ricina y los alérgenos de la serie C<sub>B</sub> - I<sub>A</sub> pero no el alcaloide ricinina.

Uno de éstos métodos involucra el tratamiento de la harina con hidróxido de amonio a temperaturas elevadas.





Aproximadamente el 16% de la ricinina presente en la harina de castor es convertida en amino-nitrilo, durante el tratamiento con amoníaco. Se ha demostrado que el material derivado es menos tóxico que la ricinina.

En la investigación que llevaron a cabo Masaru Funatsu - et al.(22) el residuo lo destoxificaron con un tratamiento de autoclave por 5 minutos a 125 °C y 2 kg/cm<sup>2</sup> de presión en presencia de un exceso de agua. Con éste residuo se realizaron experimentos con pollos, inyectando intraperitonealmente con una solución de cloruro de sodio.

Los pollos no mostraron síntomas alérgicos en 7 semanas ni en la 8<sup>o</sup> semana.

Por otra parte el bagazo de ricino también ha sido usado a un nivel del 18% en raciones para bovinos de carne sin producir enfermedades.(23) Pero cuando fué usado como suplemento protéico en las mismas proporciones, la mantequilla hecha de la leche producida, fué ligeramente más viscosa y el valor de iodo se redujo.(24)

Cuando la harina de ricino fué incluida en una proporción del 10% en raciones para ganado en crecimiento, su respuesta fué menor que los alimentados con harina de algodón. De ésta forma se concluyó que la incorporación de harina no tratada aún en pequeñas cantidades no es económicamente rentable.

Okamoto et al.(25) reportan crecimiento retardado en pollos de dos a siete semanas de edad, cuando porcentajes del 5 al 10% de harina tratada fué incorporada a su dieta.

En un estudio realizado por Polit, Pablo F. et al.(21) sobre las propiedades fisicoquímicas y nutricionales de las proteínas de Ricinus communis indica que mediante el tratamiento realizado por extracción y precipitación de proteínas se elimina totalmente la toxicidad y aparentemente los alérgenos.

En el análisis de aminoácidos se tiene deficiencia de lisina y de aminoácidos conteniendo azúfre. Esta harina se utilizó en la alimentación de ratas, suplementándola con lisina y - - DL-metionina.

Por otro lado en una evaluación que realizó Katsuhito et al.(26) determinó que la dosis mínima letal de ricinina por vía intraperitoneal en ratones es de 0.016 mg/g, en pollos por vía oral 0.1 mg/g . Se observó que el peso de los pollos se incrementa normalmente si el alimento contiene 0.028% de ricinina durante cuatro semanas.

La toxicidad de Ricinus communis en otras especies animales es la siguiente: La dosis letal para equinos : 0.1g de semilla por kg de peso: para bovinos 2.5g, para ovinos 1.25g, y para porcinos 1.4g.

Los síntomas iniciales cuando se presenta la intoxicación son: aletargamiento, incoordinación, sudoración abundante y espasmos tetánicos de los músculos, el corazón late con tanta fuerza que llega a estremecer el cuerpo. En todos los casos se presenta diarrea profunda y acuosa pero no se reportan envenenamientos en los que las heces se encuentran sanguinolentas, salvo en el ganado bovino.

También se observan vómitos y dolores abdominales intensos la piel de las orejas, abdomen y muslos se tornan cianóticos.

El examen postmortem muestra lesiones en los aparatos digestivo y respiratorio. Hay señales evidentes de gastroenteritis acompañada en ocasiones de hemorragias puntiformes. El contenido intestinal está líquido ó semilíquido, los ganglios linfáticos mesentéricos están inflamados, hígado y bazo en ocasiones se presentan congestionados. Los pulmones pueden hallarse edematosos y la tráquea y los brónquios llenos de líquido espumoso. (27,28)

### Aceite de ricino.

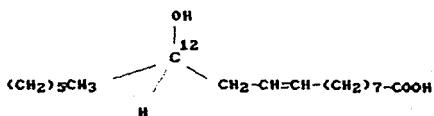
Es un líquido viscoso, incoloro ligeramente amarillento ó verde pálido, transparente de olor característico y sabor dulce amargo, expuesto al aire no se solidifica ni aún con el transcurso del tiempo, soluble en ácido acético glacial, benceno, cloroformo, acetato de etilo, etanol, (diferencia que tiene con casi todos los aceites vegetales, los cuales son insolubles en cualquier alcohol).

Está constituido por ácidos grasos en forma de triglicéridos.

A continuación se indica la composición promedio de los ácidos grasos del aceite de ricino. (28)

ácido Ricinoléico	87%
ácido oleico	7%
ácido linoléico	3%
ácido Palmítico	2%
ácido estearico	1%
ácido dihidroxiestearico	trazos

El aceite de ricino es ópticamente activo, debido a que su principal componente, el triglicérido del ácido ricinoléico (comprendiendo en éste nombre los dos isómeros el ricinoléico y el isoricinoléico), tiene un carbón asimétrico.



## Constantes físicas del aceite de ricino(28,29)

Valor Iodo (U. js)	81 - 91
Valor ácido	4
Valor saponificación	176 - 187
Valor de hidróxilo	161 - 169
Valor de acetilo	144 - 150
Valor Polenske	0.5
Valor Deichert Meissi	0.5
Ácidos grasos libres %	0.3 - 0.6
Materia insaponificable	0.3 - 1.0
Temperatura de ebullición	256 °C
Temperatura de ignición	440 °C
Punto de encendido	230 °C
Punto de solidificación	-10° a 18°
Gravedad específica 15.5°/15.5°	0.957 - 0.967
Viscosidad a 250 °C	6 - 8 (Escala de Gardner-Holt)
Peso en el grado Técnico	8.1 - 8.9 lbs/gal
Tensión superficial a 20 °C	39 Dinns/cm
Tensión superficial a 80 °C	32.5 Dinns/cm
$\eta_D^{25}$	1.473 - 1.477
$\eta_D^{40}$	1.466 - 1.473

### Usos del aceite de ricino.

El aceite de ricino y sus derivados son materia prima para varias industrias químicas.

- La farmacéutica.
- La textil.
- la de lubricantes.
- La hulera.
- la de pinturas, pigmentos y barnices.
- la jabonera.
- la de los insecticidas.
- la de los polímeros.
- la de los plásticos y adhesivos. y otras más.

Algunos de los procesos involucrados en convertir química - mente el aceite de ricino son los siguientes:

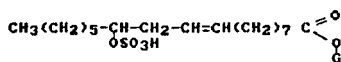
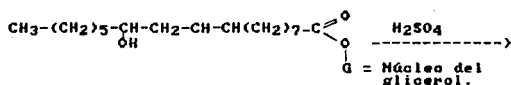
#### A.- Sulfonación

De la sulfonación de aceite de ricino resulta un éster sulfúrico en el que el grupo hidroxilo del ácido ricinoléico se ha esterificado.



El aceite de ricino sulfonado es un agente humectante de actividad aniónica; sirve también para el acabado del algodón y lino. (30,31)

Mediante éste proceso se obtiene el aceite rojo Turco, el cual es un nivelador de colorantes textiles. (21)



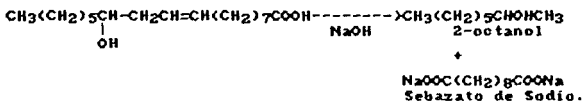
Aceite Rojo Turco

### B.- Oxidación

Los aceites de ricino oxidados se preparan poniendo aceite de ricino en contacto con aire ú oxígeno a temperatura de 60 a 130 °C, con catalizador ó sin él. Estos se usan como plastificantes de lacas en cuero artificial y en telas enceradas. Son compatibles con las sustancias que se usan en productos de nitrocelulosa y dan a éstos lustre, potencia adhesiva y elasticidad.

### C.- Fusión Alcalina

La fusión alcalina del ácido ricinoléico produce 2-octanol y sebazato de sodio.



El ácido sebácico se condensa con hexametildiamina para obtener la poliamida, nylon 6.10. Su éster dioctílico es un plastificante para PVC. (30,32,33,34)

#### D.- Descomposición Pirolytica

La pirólisis del aceite de ricino a 340-400 °C produce el *n*-heptaldeído y el ácido undecilénico: el heptaldeído se usa en la manufactura de sabores y fragancias sintéticas.

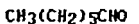
El ácido undecilénico combinado con el undecilenato de zinc se usa como tratamiento contra la Tinea Pedis ó pie de atleta. (30)

El heptaldehído se puede reducir a *n*-heptanol siendo un alcohol plastificante aceptable.

Al tratar el ácido undecilénico con HBr se produce una adición "anti-markonikoff". Al sustituir el bromo con NH<sub>2</sub> se obtiene el ácido *w*-aminoundecanóico; el cual puede polimerizarse para obtener nylon II. De acuerdo al siguiente esquema.

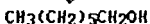


Destilación, seca



*n*-heptaldeído

H<sub>2</sub> ↓

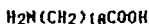


*n*-heptanol

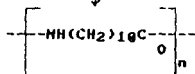


ácido undecilénico.

↓ Adición anti-markonikoff  
seguida por reacción con NH<sub>3</sub>



ácido *w*-aminoundecanóico



Nylon II

Este Nylon II se utiliza en la industria automotriz.

### E.- Saponificación

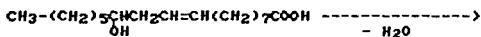
El aceite de ricino saponificado sirve para preparar ricinoleatos de alquilo y otros ésteres que se usan como plastificantes químicos.

Es materia prima para la síntesis química, como para emulsivos, detergentes y agentes de flotación.

### F.- Deshidratación

La deshidratación consiste en la eliminación del OH<sup>-</sup> y de un H<sup>+</sup> contiguo (del C<sub>11</sub> ó del C<sub>13</sub>) de la porción de ácido ricinoléico del triglicérido, introduciendo con esto tres nuevas dobles ligaduras.

La reacción se puede representar de la siguiente manera.



ácido 9,12-octadecadienóico

+



ácido 9,11- octadecadienóico.

como catalizadores se utilizan pequeñas cantidades de ácidos, sales ácidas, óxidos, el ácido sulfúrico y sus sales pueden o-

casionar la carbonización del aceite, es preciso filtrar el producto al final de la operación. otros catalizadores son las tierras activadas.

En general, el aceite de ricino se deshidrata por calentamiento al vacío a una temperatura de 250-300 °C con algunos de los catalizadores ya mencionados. Siendo la energía de activación para esta reacción de 188 J/mol (43 Cal/mol).<sup>(38)</sup>

La deshidratación catalítica convierte al aceite de ricino en un excelente aceite secante.<sup>(38,35)</sup>

#### G.- Hidrogenación

Siendo el ácido ricinoléico un ácido no saturado se puede añadir hidrógeno al doble enlace para formar un ácido saturado de mayor punto de fusión.

La hidrogenación se efectúa introduciendo hidrógeno a presión en el aceite fuertemente agitado a una temperatura de - - 150 °C aproximadamente.

El aceite hidrogenado se usa como lubricante sólido, en cosméticos, en pomadas, a partir de éste se fabrican velas, cera para zapatos, papel carbón.<sup>(38)</sup>

#### H.- Otros usos que tiene el aceite son:

En la industria farmacéutica como catártico, siendo su efecto demasiado intenso, como, para utilizarlo en la constipación común.

Cuando se emplea externamente es un emoliente blando, sin embargo en el intestino delgado es hidrolizado por las lipazas pancreáticas para formar glicerol y ácido ricinoléico.

El ricinoleato, al igual que otros surfactantes aniónicos reduce la absorción neta de agua y de electrolitos y estimula la peristaltis intestinal; la acumulación de líquidos y la evacuación de las heces son fenómenos rápidos y completos, como son de desear antes de un exámen radiológico. (30,36,37)

El ricinoleato de sodio se usa como agente esclerosante en una solución al 2% para venas varicosas, usado contra la intoxicación intestinal por bacterias.

El sulfato ácido del ácido ricinoléico es usado en jaleas anticonceptivas.

## FOTOQUIMICA

La fotoquímica es el estudio de las reacciones químicas iniciadas con luz. La interacción de la materia con la radiación electromagnética da como resultado la excitación de la materia a un nivel de energía más alto.<sup>(38)</sup>

La fotoquímica involucra la interacción bimolecular de el cuanto de luz y la molécula con los subsecuentes cambios físico y químicos como resultado de ésta interacción.

La luz es uno de los reactantes en el sistema fotoquímico.

En términos generales, la fotoreacción se divide en tres estados :

- 1.- La actividad absorptiva : consiste en la interacción del fotón y la formación de una molécula electrónicamente excitada.
- 2.- El proceso de fotoquímica primario : involucra electrónicamente la excitación molecular.
- 3.- El proceso secundario : cuando ocurre la formación de los intermediarios.

En trabajos previos se ha demostrado que las 2-piridonas y N-metil piridonas producen interesantes fotociclizaciones estables cinéticamente. (39,40,41,42,43)



## PARTE EXPERIMENTAL

Las constantes físicas y espectroscópicas se determinaron en los siguientes aparatos:

Los puntos de fusión en un aparato FISHER-JONES y no se encuentran corregidos.

Los espectros de IR, en los espectrofotómetros PERKIN-ELMER modelos 681, 283-B y NICOLET FT-55X las unidades están dadas en  $\text{cm}^{-1}$  y los determinó el Q. Misael V. Torres.

Los espectros de  $^1\text{H-NMR}$ , en un aparato VARIANT FT-80A que opera a 80 MHz. Los desplazamientos se dan en ppm, utilizando las siguientes abreviaturas s= singulete, d= doblete, t= triplete, empleando como disolvente deuterocloroformo y tetrametilsilano como referencia interna, éstos espectros fueron determinados por el Q. Jorge Cárdenas y el Q. Rubén Luis Gaviño.

Los espectros de masas en un espectrofotómetro HEWLETT-PACKARD modelo 5985 B por impacto electrónico y los determinó el Q. Luis Velasco.

El desarrollo de las reacciones y la pureza de los productos fueron seguidas por cromatoplasmas de sílicagel 60 Merck-F-254, de 0.25 mm. de espesor, usando como revelador una solución de sulfato cérico al 1% en ácido sulfúrico 2N y en algunos casos u.v. Para la purificación en cromatografía preparativa en capa fina se utilizaron cromatoplasmas de sílicagel Merck 60 F-254 de 2 mm. de espesor.

Para las cromatografías en columna se empleó sílicagel 60 Merck C70-230 mesh ASTM.

### Obtención del alcaloide ricinina.

En las factorías que en la ciudad de Oaxaca se dedican a la extracción del aceite de las semillas de Ricinus communis que da como subproducto un bagazo que aún contiene residuos de aceite. Para realizar el presente estudio se compraron -- 69 kg de éste bagazo; trabajándose en porciones de 1 kg -- aproximadamente.

Por extracción continua, en un soxhlet del bagazo (1,4 kg) con etanol (5 litros) durante 24 hrs. y al evaporarse el di solvente al vacío quedó un residuo aceitoso cuando se dejó -- reposar y enfriar, se formó una mezcla de cristales de color rojo y de color blanco. El aceite residual se decantó y los cristales se lavaron varias veces con hexano, hasta eliminar la mayor parte del aceite; quedando así una mezcla de cristales. Estos se disolvieron en etanol y se les añadió acetona para precipitar los azúcares ésta operación se repitió varias veces hasta que al evaporarse el disolvente quedaron unos cristales de color rojo intenso, se purificaron

por recristalización en metanol obteniéndose cristales de color rojo de punto de fusión 200-201 °C con un Rf de 0.35. Se obtuvieron 831.7 mg los cuales se identificaron por p.f., IR, E.M., RMN<sup>1</sup>H como ricinina.

IR,  $\nu(\text{cm}^{-1})$  ; 2222 (C≡N), 1639 (α-piridona), 1604 (C=C)  
 RMN<sup>1</sup>H, ppm: 3.51 (s 3H N-CH<sub>3</sub>), 3.99 (s 3H O-CH<sub>3</sub>)  
 6.15 (d J=8Hz H-5), 7.7 (d J=8Hz H-6)

E.M. (m/z) (%): 149 (28) M<sup>+</sup>, 82(31), 164 (100), 42 (53), 12 (33).

Se recristalizó nuevamente en metanol y se logró obtener un cristal único que permitió realizar un estudio por difracción de rayos X.

### Decoloración de la ricinina con carbón activado

Se disolvió la ricinina (50mg), cristales rojos en agua destilada (20ml), se calentó a ebullición, se agregó carbón activado (5 mg aproximadamente), se filtró y se dejó cristalizar a temperatura ambiente, obteniéndose una mezcla de cristales de color rosa y de color blanco.

Se purificaron por recristalización en metanol obteniéndose cristales de color blanco, de p.f. 288-289 °C.

Siendo sus datos espectroscópicos similares a los descritos anteriormente.

Al recristalizarlos nuevamente en metanol no se logró obtener un cristal único por lo cual no se realizó el estudio de rayos X de éstos cristales blancos.

### Reacción fotoquímica de la ricinina.

Primeramente se realizó la fotorreacción utilizando una mezcla de metanol/acetona 50:250 ml para disolver la ricinina (200mg). Se irradió en un equipo fotoquímico Rayonet (lámparas 300nm/recipiente de pyrex, se burbujeó argón durante 15 minutos). La irradiación se efectuó durante 8 hrs. Se controló la fotorreacción por TLC (C.C.F.) (Acetato de etilo), tomando en cuenta que no hubiera formación de mezcla de productos; teniendo al final de la reacción un olor característico. Se eliminó el disolvente quedando un residuo aceitoso de color amarillo claro. El residuo mostró por C.C.F. tener dos productos principales, uno de ellos siguió siendo la ricinina por su Rf 0.13 y el otro producto de Rf 0.73 (acetato de etilo) se separó por C.C.F. preparativa (Acetato de etilo), la franja de Rf 0.73 se extrajo con acetato de etilo, se filtró la sílice residual y se evaporó el disolvente, quedó un aceite de color amarillo claro, el cual no se logró cristali--zar.

Nuevamente se llevó a cabo la reacción fotoquímica utilizando el mismo equipo y bajo las mismas condiciones, cambiando únicamente el disolvente. La ricinina (280mg) se disolvió en metanol (300ml).

Se evaporó el disolvente al vacío obteniéndose un residuo aceitoso que contenía algunos cristales, éstos se filtraron y se identificaron como ricinina recuperada.

El residuo aceitoso se separó por C.C.F./preparativa. La primera franja de Rf 0.73 se extrajo con acetato de etilo, se evaporó el disolvente; quedó un aceite color amarillo claro, éste se logró cristalizar en acetato de etilo/hexano obteniéndose cristales de color amarillo claro, los cuales se purificaron por recristalización hasta obtener cristales de color blanco de p.f. 63-64 °C fotoricinina (89.3mg)

Siendo sus datos espectroscópicos los siguientes:

IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 2224 ( $\text{C}=\text{N}$ ), 1638 ( $\alpha$ -piridona)

$^1\text{H NMR}$ , ppm: 2.88 (s 3H N-CH<sub>3</sub>), 3.78 (s 3H O-CH<sub>3</sub>),

4.50 (s 1H H-5), 5.3 (s 1H H-6)

### Destoxificación del bagazo

El lote obtenido de bagazo para este trabajo es el resultado de la extracción del aceite de ricino por medio de prensa hidráulica, no fué pasada una segunda vez.

Se puso a secar a temperatura ambiente considerando éste como bagazo sin tratamiento. Parte de éste bagazo se trató en autoclave durante 90 minutos.

En otro lote del bagazo sin tratamiento se realizó la extracción del alcaloide ricinina con etanol como previamente se ha mencionado se trató de realizar la máxima extracción hasta lograr tener la mínima cantidad de ricinina. Este se consideró como bagazo extraído con etanol. Un lote de éste bagazo se trató en el autoclave durante 30 minutos.

Con éstos lotes de bagazo se realizaron una serie de pruebas biológicas variando la dieta a cada grupo experimental.

Por otro lado también, del bagazo sin tratamiento se realizó la obtención de aislados proteínicos, utilizando el siguiente método. La harina y una solución de NaCl se mezclaron en una relación 1:15 p/v, se ajustó a el pH de máxima solubili-



dad (pH 12) se agitó durante 30 minutos, se dejó sedimentar y se decantó, el sedimentó, se centrifugó a 3600 r.p.m. y se filtró en papel Watham H 42. El filtrado se ajustó al punto isoelectrico para precipitar la proteína pH 7, se decantó y se centrifugó nuevamente durante 10 min a 3600 r.p.m. . El precipitado se secó a 50 °C, utilizándose posteriormente para realizar pruebas biológicas.

## Pruebas Biológicas

Se utilizaron ratones adultos de la cepa CD-1 de aproximadamente 38g de peso.

Los grupos experimentales se formaron de 6 animales cada uno. Grupo A, B, C, D, E, F, G, .

Las dietas empleadas se muestran en la siguiente tabla

Ingredientes	Grupos						
	A	B	C	D	E	F	G
Alimento balanceado	100%	75%	75%	75%	75%	50%	20%
Bagazo tratado en autoclave 1 hr	—	25%	—	—	—	—	—
Bagazo sin tratamiento	—	—	25%	—	—	50%	80%
Bagazo extraído con etanol	—	—	—	25%	—	—	—
Bagazo extraído con etanol y tratado con autoclave (30 min)	—	—	—	—	25%	—	—

**Notas:**

No se estudiaron al mismo tiempo los grupos experimentales.

Se varió la dieta de algunos grupos.

A los 45 días a los ratones del grupo B se les dió solo alimento balanceado. Se observaron durante 45 días sacrificándolos, estando aparentemente normales.

A los 98 días a los ratones del grupo E se les dió bagazo sin tratamiento 25%, se les fué aumentando la dosis posteriormente hasta llegar al 50% .

A los cinco meses se sacrificaron 3 ratones del grupo E y se fijaron sus órganos.

A los cinco meses y medio se sacrificaron a los 3 ratones restantes del grupo E.

Se repitió el tratamiento de el grupo E siendo semejantes los resultados obtenidos.

Por otra parte, en la Escuela Nacional de Agricultura (Chapingo) se realizaron las pruebas biológicas utilizando la harina a la cual se le dió el tratamiento aislado de proteína ya mencionado.

Ratones adultos de la misma cepa fueron divididos en tres grupos experimentales de acuerdo a un diseño completamente al azar.

Los animales se pesaron diariamente y su estado de salud se observó tres veces al día (cada 6 horas).

**Tabla No. 2**

**Dietas empleadas en los grupos experimentales**

<b>Ingredientes:</b>	<b>Tratamiento testigo.</b>	<b>Tratamiento harina cruda</b>	<b>Tratamiento aislado de proteínas.</b>
Harina cruda de higuera.	---	28.6g	---
Aislado de proteína.	---	---	28g
Caseína.	11g	---	---
Almidón de maíz.	73g	65.4g	64g
Aceite.	10g	5g	10g
Vitaminas.	1g	1g	1g
Celulosa	5g	---	5g

### Deshidratación del aceite de ricino

Con aceite de ricino adquirido en la farmacia Paris se llevaron a cabo los intentos de deshidratación.

En los primeros intentos se llevó a cabo la deshidratación de aceite de ricino utilizando  $\text{NaHSO}_4$  (2%) como catalizador; no se obtuvieron resultados satisfactorios ya que durante la reacción el aceite se quemaba obteniéndose un aceite de color café obscuro. Para purificar las muestras se pasaron por columnas de Tonsil, carbón activado, carbón activado-celita. Obteniéndose el aceite de color amarillo claro, disminuyendo su olor a rancio.

Posteriormente se realizó la deshidratación con una muestra de aceite de ricino (46g), se mezcló con hexano (150ml) se le agregó  $\text{KHSO}_4$  (2%) como catalizador.

Se calentó en un equipo formado por una bola esmerilada de dos bocas de 250ml, introduciendo por una de ellas una corriente de argón hasta el fondo del matraz, en la otra boca se conectó un refrigerante y un termómetro, se calentó a  $260^\circ\text{C}$  durante 90 minutos.

Se obtuvo 44.1g de aceite de color amarillo claro.

Para purificarlo se pasó por una columna de Tonsil.

### Hidrogenación del aceite de ricino

Una vez deshidratado el aceite de ricino se realizó la hidrogenación.

Previamente se prehidrogenó el catalizador (100mg al 10% Paladio/carbón) en hexano (15ml), durante 6 horas.

Transcurrido éste tiempo se le agregó el aceite de ricino deshidratado. En los primeros intentos se utilizó aceite que se había deshidratado con varios días de anticipación. Obteniéndose una vez filtrado el catalizador, un aceite de color amarillo claro. Para purificar las muestras obtenidas se pasaron por una columna de Tonsil ó carbón activado.

Posteriormente una vez deshidratado el aceite de ricino se realizó la hidrogenación de éste aproximadamente durante 15 horas.

Una vez prehidrogenado el catalizador se le agregó el aceite deshidratado (3.14g) disuelto en hexano (50 ml), se hidrogenó durante 8 horas. Se monitoreó el desarrollo de la reacción por C.C.F. comparándolo con aceite comestible de cártamo y el deshidratado. Se purificó la muestra en una columna de Tonsil . Se obtuvo un aceite de color amarillo claro, después

de 12 horas aproximadamente se solidificó, siendo una parte soluble en hexano y otra parte en cloruro de metileno.

Se obtuvo el espectro IR, de éstas dos muestras. La parte soluble en hexano se pasó por una columna de Tonsil (4.49g).

Las fracciones obtenidas se compararon por C.C.F. (Hexano/acetato de etilo 9:1) con el aceite comestible de cártamo. Se observó que las fracciones 11-12 tenían un  $R_f$  0.54 similar al del aceite comestible  $R_f$  0.56 se determinó su espectro IR.

## DISCUSION DE RESULTADOS

La higuera es una planta que no requiere de muchos cuidados y que genera una gran cantidad de semillas, se encuentra lo mismo silvestre que cultivada en la mayoría de las regiones tropicales y subtropicales, siendo por éstas características fácil de obtener en grandes proporciones.

El bagazo de las semillas de Ricinus communis que se empleó en éste trabajo se compró en la ciudad de Oaxaca, donde se utiliza industrialmente el aceite de ricino.

Tuson (44) en 1864 aisló por primera vez el alcaloide ricinina.

Posteriormente hasta (1923,1925) fué caracterizado químicamente por Späth y Koller(45,46).

Cuando realizamos la extracción del alcaloide ricinina como se describió en la parte experimental, obtuvimos unos cristales de color rojo, hasta el momento no hemos encontrado un reporte que describa los cristales rojos de la ricinina.

Consideramos que ésto se debe a que la cristalizamos directamente del extracto etanólico del bagazo, sin pasarlo por



carbón activado cosa que siempre se ha hecho para purificar la ricinina.

Probablemente la formación de los cristales rojos se deba a la presencia de algún otro componente que se elimina con carbón activado, puede tratarse de impurezas microscópicas - - que en el estudio de rayos X no se pudo determinar su estructura, pero podemos considerarlas como núcleos de cristalización ya que los cristales rojos siempre fueron más - - grandes que los que se obtuvieron al purificarlos con carbón activado.

También podemos pensar que la coloración que tienen estos cristales se debe a empaquetamiento molecular ó un polimorfismo.

Para llevar a cabo el estudio de rayos X se purificaron estos cristales rojos en metanol hasta obtener un cristal único. Confirmamos mediante éste estudio, la estructura química de la ricinina.(47)

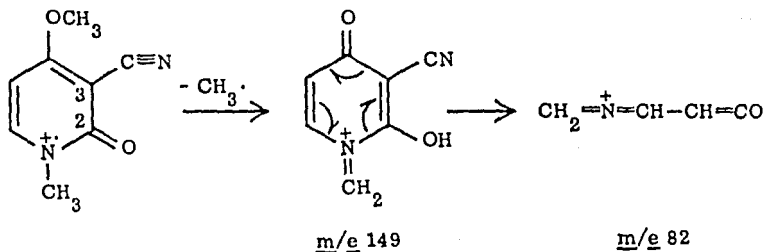
Al decolorar con carbón activado los cristales rojos en - - agua caliente, se obtuvieron cristales de color blanco de - - p.f. 200-201 °C, semejantes a los descritos en la bibliografía.(28,48,49)

Para confirmar que se trataba de el mismo compuesto se hicieron los análisis espectroscópicos, tanto de los cristales rojos como en los blancos. En IR, se observa una banda característica del grupo  $\text{C}\equiv\text{N}$  a 2222 una para  $\alpha$ -piridona a 1657 y una a 1604 para  $\text{C}=\text{C}$ .

En RMN<sup>1</sup>H, ( $\text{CD}_2\text{O}$ ) mostró tener una señal a 3.51 para un grupo metilo unido a un átomo de nitrógeno a 3.99 se tiene la presencia de un grupo metilo unido a un átomo de oxígeno a 6.15 se tiene una señal doble ( $J = 8\text{Hz}$ ) correspondiente a el protón en el C-5.

Por espectrofotometría de masas se detectó un pico para el ión molecular a  $m/z$  149 (28%)  $\text{M}^+$ , a  $m/z$  82 (31%),  $m/z$  164 (100%).

Correspondiendo éstos fragmentos a los descritos teóricamente y que se representa en el siguiente esquema. I



Una vez que supimos aislar, purificar y caracterizar al alcaloide ricinina (I) como se describe en la parte experimental, decidimos realizar un estudio fotoquímico de éste compuesto, usando las condiciones que tenemos en el laboratorio.

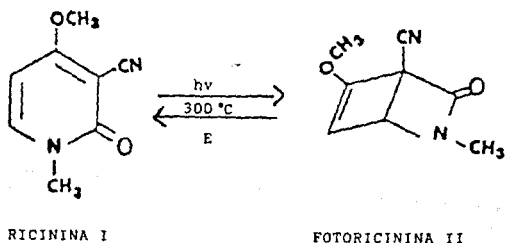
Inicialmente se hizo la reacción fotoquímica usando una mezcla de disolventes (metanol/acetona 50:250ml).

Con ésta mezcla no logramos obtener buenos resultados: pero cuando llevamos a cabo la reacción fotoquímica usando solo el metanol (300ml), se disolvió la ricinina en éste disolvente (200 mg.), burbujeándose argón durante 15 minutos, para eliminar el oxígeno y posteriormente se irradió durante 8 hrs en un equipo fotoquímico Rayonet (lámparas de 300 nm/tubo de vidrio Pyrex ). Al evaporar el disolvente se obtuvo un residuo aceitoso de color amarillo claro .

Los dos productos se separaron por C.C.F. preparativa. Al separar la franja correspondiente al nuevo compuesto y evaporar el disolvente quedó un residuo aceitoso de color amarillo claro. Este se logró cristalizar con una mezcla de acetato de etilo/hexano, obteniéndose unos cristales de color amarillo claro, los cuales se purificaron por recristalización

en metanol (cristales blancos) de p.f. 63-64 °C (89.3 mg). En IR, éstos cristales tienen una banda característica en 2224 de grupo nitrilo, en 1638 de un  $\alpha$ -piridona, encontrando que éstos datos espectroscópicos son similares a los descritos por Roy C. De Selmm et al.<sup>(43)</sup> ellos mencionan la formación de la fotoricinina (II) como un ejemplo más de irradiación de piridonas, por lo que consideramos que es interesante describir los datos espectroscópicos complementarios que obtuvimos y con ello se confirmó que se tiene el monómero (II) (fotoricinina).

Estos biciclos se forman por la activación de los dobles enlaces conjugados.



ESQUEMA II

Es sabido que la ricinina es tóxica, tanto para animales como para el hombre.

El conocer el comportamiento de las moléculas de origen natural, en éste caso de la ricinina en diferentes condiciones de reacción.

Nos permite presuponer, que la forma en que actúan sobre otros organismos ó en la planta que la forma, pueda deberse a que sus grupos funcionales se activan de diferente manera.

En el caso de la activación fotoquímica, las dobles ligaduras conjugadas se activan y forman ciclos de cuatro miembros.

Es conocido que éste tipo de sistema (I) son reversibles abriéndose el anillo y recuperándose los dobles enlaces y el exceso de energía (luminosa ó calorífica) la emite al medio, Esquema (II), éste proceso, pensamos que se puede llevar a cabo en los sistemas vivos y que sean los causantes de la toxicidad de éste tipo de moléculas ó bien sean formas de obtención de energía para llevar a cabo sus procesos vitales.

Además como se observa en la molécula de la fotoricinina existe la otra parte del bicyclo que es una lactama de cuatro miembros que entre otros ejemplos la tienen las moléculas de las penicilinas y que son fundamentales para sus actividades antibióticas.

En éste estudio, se hizo un análisis térmico diferencial de éste fotocompuesto (en forma preliminar) y se encontró la reversibilidad del sistema bicyclico (gráfica N<sup>o</sup> 1). Lo anteriormente expuesto nos permite sugerir una explicación de la presencia ó la producción de éste metabolito secundario (ricinina) en la planta de Ricinus communis, no solamente es posible que lo use como un dispositivo de defensa contra mamíferos y larvas por su toxicidad.

Por otra parte como ya se mencionó las semillas de Ricinus communis tienen un alto contenido de aceite (aceite de ricino) y para obtenerlo se someten a una extracción mecánica ó por disolventes, de éste proceso que da un abundante bagazo (cake) rico en proteínas, generalmente se quema ó se usa como fertilizante barato. Pero no tiene uso en la alimentación animal ó de humanos, debido a la presencia de tres potentes tóxicos, una proteína termolábil ricina, una serie de alérgenos que se describen como C<sub>B</sub>-1A y un alcaloide tóxico: la ricinina.

Es muy amplia y ambigua la información que hemos recolectado hasta el momento sobre la toxicidad de éstos compuestos.

En algunos estudios se describe que eliminan completamente la toxicidad (21) y en otros se menciona que únicamente se eliminan la proteína y/o el alergénico, pero no así el alcaloide ricinina. (17,18,19,20)

En ésta parte del estudio se describen los intentos que se han realizado para hacer factible su uso en la alimentación animal.

El bagazo que se usó se compró en una factoría de aceite de ricino de la ciudad de Oaxaca. Se puso a secar a temperatura ambiente. Este bagazo como tal, se manejó como "bagazo sin tratamiento".

De un lote de éste se realizó la extracción del alcaloide ricinina como ya se describió.

A otra parte del bagazo se le realizó una serie de tratamientos variando temperatura y presión, se le llevaron a cabo pruebas biológicas (Tabla I).

Se utilizaron ratones adultos de la cepa CD-1 de aproximadamente 30g de peso, se formaron grupos experimentales (7) de 6 ratones cada uno (hembras y machos).

Las dietas empleadas en cada grupo quedan reunidas en la siguiente tabla (1).

TABLA Nº 1

Ingredientes	G r u p o s :						
	A	B	C	D	E	F	G
Alimento balanceado	100%	75%	75%	75%	75%	50%	20%
Bagazo tratado en autoclave (1h)	---	25%	---	---	---	---	---
Bagazo sin tratamiento	---	---	25%	---	---	50%	80%
Bagazo extraído con etanol.	---	---	---	25%	---	---	---
Bagazo extraído con etanol y tratado en autoclave (30 min)	---	---	---	---	25%	---	---



El grupo A se consideró como testigo ya que su dieta fue solo de alimento balanceado.

A los ratones del grupo B cuya dieta consistió inicialmente en un 75% de alimento balanceado y 25% del bagazo tratado en autoclave, a los 45 días estando aparentemente en buenas condiciones físicas se les cambió la dieta, dándoles solamente alimento balanceado, se observaron durante 30 días más, sacrificándolos, estando bien físicamente y sanos, siendo por tanto 75 días la vida del grupo B.

Los ratones del grupo C cuya dieta estaba formada del 75% de alimento balanceado y un 25% de bagazo sin tratamiento, murieron todos a los 8 días.

Los del grupo D que tenían en su dieta un 15% de bagazo extraído con etanol a los 5 días tenían el pelo hirsuto por todas partes, ya no comían alimento y se comieron un ratón.

A los seis días todos los ratones se encontraron muertos, se notan los pulmones infiltrados.

Los ratones del grupo E cuya dieta consistió en un 75% de alimento balanceado y 25% de bagazo extraído con etanol y tratado en autoclave durante 30 min., se observaron durante

90 días, sin manifestar durante ese tiempo alguna alteración.

Después de ese tiempo se les comenzó a dar bagazo sin tratamiento en un 25%, aumentándoles a 50% después de 20 días y posteriormente a 80% a los 15 días. Se sacrificaron 3 ratones y se fijaron sus órganos, a los 5 meses y medio totales desde el inicio del tratamiento, se sacrificaron los 3 ratones restantes.

Los ratones del grupo F murieron a los 5 días.

Los del grupo G, que tenían en su dieta 85% de bagazo sin tratamiento, murieron a los 3 días.

Se repitió la prueba biológica usando la dieta empleada en el grupo E, pero el 25% de bagazo extraído con etanol se autoclaveó durante 30 min.; siendo semejantes los resultados.

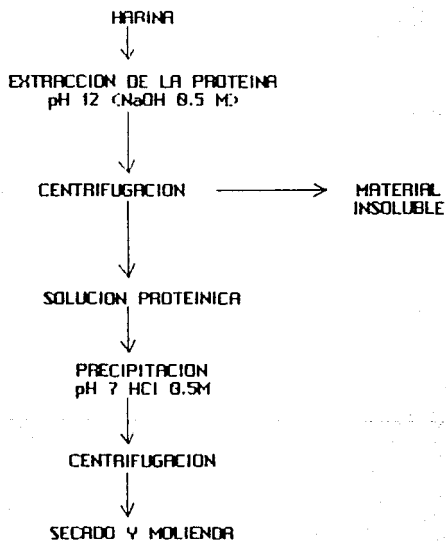
Cada uno de éstos grupos no se estudiaron al mismo tiempo. Por los resultados obtenidos de éstas pruebas biológicas se determinó que disminuye la toxicidad del bagazo cuando se ha extraído con etanol y tratado en autoclave.

Además se demostró que el animal va creando inmunidad, al ir aumentando poco a poco la dosis.

Por lo que es posible disminuir hasta el llegar a la eliminación total la toxicidad en éste bagazo, siendo factible su uso, en la alimentación animal. Se ha pensado que este proceso de destoxificación se podría implementar en el campo mexicano empleando ollas express y cocerlo como frijoles, y tener una proteína para alimentar chivos.

Por otra parte, se hicieron intentos de obtener "aislados proteínicos" del bagazo de Ricinus communis que es una técnica para preparar alimentos balanceados y posteriormente con ello se alimentó a ratones adultos (Pruebas que se hicieron en la Escuela Nacional de Agricultura).

En el siguiente esquema se muestra la metodología usada para obtener aislados proteínicos.



Se utilizaron ratones adultos de la misma cepa, los cuales fueron divididos en tres grupos experimentales al azar.

Dietas empleadas en los grupos experimentales

Ingredientes.	Tratamiento Testigo.	Tratamiento harina cruda.	Tratamiento aislado de proteínas.
Harina cruda de higuierilla.	-----	28.6g	-----
Aislado de proteína.	-----	-----	28g
Caseína	11g	-----	-----
Almidón de Maíz.	73g	65.4g	64g
Aceite.	10g	5g	10g
Vitaminas.	1g	1g	1g
Celulosa	5g	-----	5g

El lote de ratones tratado con harina cruda de higuierilla murió (todos los individuos) a las 72 horas: el consumo de alimento fué del 50% en relación al lote testigo.

Al terminar el experimento, se realizaron cortes del hígado y se analizaron, encontrándose congestión por hemo -

aglutinación en los tejidos de los tratados con harina cruda. Los lotes testigo y el tratado con el aislado de proteínas, fueron sacrificados después de 28 días, no encontrándose anomalía en los análisis histológicos del hígado.

Los síntomas que presentan los ratones que se alimentaron con harina cruda son, alergia, la cual se presenta como alteraciones respiratorias, oculares y cutáneas. La modalidad respiratoria de la enfermedad, generalmente se manifiesta por estornudos, escurrimientos nasales, y crisis de asma.

En su forma ocular se presenta una violenta conjuntivitis con edema. Muchas veces se presenta un edema cutáneo.

No se presentaron alérgias en los individuos del lote testigo ni en los de aislados de proteínas. En los tratados con harina cruda se detectó malestar general, baja notable en su vitalidad y tendencia a dormir.

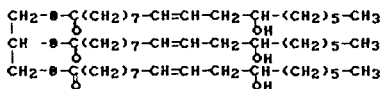
Estos síntomas pueden deberse al alergénico ó al efecto de la ricinina.

En cuanto a los ensayos para tratar de convertir el aceite de ricino en aceite comestible.

Se ha encontrado en la bibliografía que los Chinos utilizaban el aceite de ricino en la alimentación, quitándole sus pro

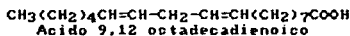
propiedades drásticas, haciéndolo hervir con una pequeña cantidad de alumbre y azúcar.

Si observamos la fórmula estructural del aceite de ricino: el componente principal está formado por un triéster glicérico el cual tiene en su cadena un hidróxilo a la doble ligadura.

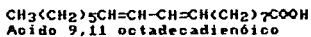


Acete de Ricino (Castor Oil)

Si de alguna manera se elimina agua, se tendrá un aceite poliinsaturado con características semejantes a las de un aceite comestible.



+



### Deshidratación del aceite de ricino.

Para llevar a cabo ésto se adquirió aceite de ricino (grado medicinal) en la Farmacia Paris, dado que otro grado de aceite tiene impurezas tóxicas.

Se realizaron varios intentos de transformación, primeramente se hizo la deshidratación del aceite utilizando como catalizador  $\text{NaHSO}_4$  (Sulfato ácido de sodio 2%).

No se obtuvieron resultados alentadores porque el calentamiento (240 °C) al que se sometió, produjo una carbonización. Mejores resultados se tuvieron cuando la deshidratación se hizo de la siguiente manera: el aceite (46g) se llevó hasta una temperatura de 240 °C empleando como catalizador  $\text{KHSO}_4$  (2%) en una atmósfera de Argón se obtuvo un aceite de color amarillo claro.

Desde el inicio de la reacción se estuvo comparando con — aceite comestible de cártamo por C.C.F. (hexano/acetato de etilo 9:1).

Para purificarlo se pasó por una columna de Tonsil (tierra Bentonita muy barata, que se fabrica en los estados de Puebla y Tlaxcala), en C.C.F (hexano/acetato de etilo 9:1) se ob



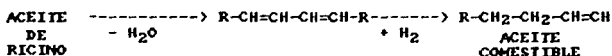
servó que dos de las fracciones (11,12) Tenían un Rf y su espectro IR similares al del aceite comestible de cártamo.

Se pensó que si se hidrogenaba parcialmente al producto de deshidratación se obtendría una mayor cantidad de aceite de las características del comestible. Se hizo con un lote de aceite recién deshidratado (Pd/C 10%, H<sub>2</sub>, Hexano) se prolongó la hidrogenación durante 8 horas, notándose que si la hidrogenación no se hacía rápidamente, el aceite deshidratado se enranciaba. Una vez hecha la hidrogenación, el resultado era una mezcla de un aceite con una grasa.

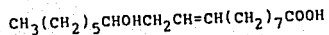
La muestra soluble en hexano se purificó de nuevo con Tonsil, como eluyente, hexano, el aceite por C.C.F. mostró semejanzas al aceite comestible.

Cabe aclarar que no se han hecho pruebas fisicoquímicas ni análisis bromatológicos, así como tampoco pruebas de toxicidad de los aceites parecidos al comestible, por que todo se ha hecho a nivel laboratorio. Obviamente se necesitan repetir éstas operaciones a mayor escala y hacer un estudio comparativo de costos para determinar si es factible económicamente ésta transformación, que consideramos sería una alter

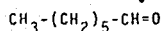
nativa interesante de seguir estudiando para solucionar el cada vez mayor consumo de aceites comestibles en México.



Otro de los intentos de transformar químicamente el aceite de ricino, fué la obtención de hidrocarburos ligeros para lo cual hemos diseñado la siguiente estrategia: llevar a cabo una descomposición pirolítica del aceite de ricino a una temperatura de 340-400 °C, produciéndose el n-heptaldehído, a partir del cual es posible llevar a cabo la siguiente secuencia de reacciones.



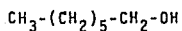
PIROLISIS



HEPTALDEHIDO

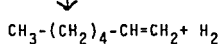
SE USA EN LA MANUFACTURA  
DE SABORES Y FRAGANCIAS  
SINTETICAS.

REDUCCION



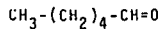
HEPTANOL

DESHIDRATACION

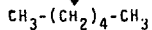


1-HEPTENO

OXIDACION

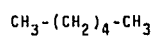


REDUCCION



n-HEXANO

HIDROG.



n-HEPTANO

HIDROCARBUROS

"GASOLINAS"

DECARBONILACION

3

Debido a la característica especial del aceite de ricino por la presencia del grupo hidroxilo alílico, la pirólisis provoca la ruptura descrita, llegando a la formación del heptanol.

Nosotros únicamente hemos llegado a la formación del heptal deído faltando aún, llevar a cabo el resto de la secuencia de reacciones para la obtención final del hidrocarburo de peso molecular pequeño como el heptano y el hexano. La petroquímica cuenta actualmente con una amplia gama de catalizadores para convertir grupos aldehído a metilos por reducción. Esta parte de reacciones especiales se está llevando a cabo por personal especializado del I.M.P.

Que de acuerdo a los resultados esperados, se obtendrán los hidrocarburos hexano y pentano puros, los cuales en éste momento tienen un alto valor económico por litro  $\approx 11,000.00-$

Como se sabe, el hexano de uso industrial es una fracción del petróleo formado por mezclas de hidrocarburos :  $C_5$ ,  $C_6$ ,  $C_7$ , etc. hidrocarburos, que actualmente son abundantes, pero en breve se tendrán que fabricar.

## CONCLUSIONES

- 1.- Se confirmó la estructura química del alcaloide (ricinina) mediante el estudio de difracción de rayos X, hecho a los cristales rojos. En el caso de los cristales blancos de la ricinina no fué posible obtener un cristal único para llevar a cabo éstos análisis.
- 2.- Se obtuvo la fotoricinina, se estableció por sus datos espectroscópicos y de análisis térmico diferencial de que se trata del monómero (II).
- 3.- Por los resultados de las pruebas biológicas, consideramos que es factible la utilización del bagazo en la alimentación de animales, pero es necesario seguir con éste trabajo por que aún queda mucho por hacer. Ya que se deben de realizar estudios más profundos en otro tipo de animales como son conejos, pollos, vacas, chivos etc. para determinar cuales son los efectos que presentan, así como para determinar la dosis a la cual se le puede mezclar con alimento balanceado sin producir efectos tóxicos.

- 4.- También consideramos la posibilidad de que se pueda obtener aceite comestible a partir del aceite de ricino mediante reacciones de deshidratación e hidrogenación, esto como una alternativa para solucionar el problema de consumo cada vez mayor en México.
  
- 5.- Por medio de la pirólisis catalítica se llegó a la obtención del heptaldehído, pensamos que se pueden realizar una serie de reacciones para llegar a la obtención de hidrocarburos de peso molecular pequeño (hexano ó heptano) que actualmente tienen un elevado valor económico. Además de pensar en la posibilidad de que actualmente son abundantes pero que en un corto periodo de tiempo se van a tener que fabricar.

## BIBLIOGRAFIA

- 1) Youngken H.W., Tratado de Farmacognosia Ed. Atlante S.A., p. 677 (1951).
- 2) Trease G.E., Evans W. Ch., Tratado de farmacognosia, Nueva Editorial Interamericana, pp. 346-347, (1967).
- 3) Boroludina, R.A.; Bukhatchenko, S.L. *Kleshchevina* 92-8 (1980). *C.A.* 95:1 11759K (1981).
- 4) Yang K.S. and Waller G.R., *Phytochemistry*, 4, 803 (1965).
- 5) Waller G.R., Tang M.S.I., Scott R., Goldberg F.J., Mayes J.S., and Auda H, *Plant Physiol.*, 48, 803 (1965).
- 6) Waller G.R., Yang K.S., Gholson R.K., and Hadwiger I.R., *J. Biol. Chem.* 241, 4411 (1966).
- 7) Skursky L. Burselon D., and Waller G.R., *J. Biol. Chem.*, 244, 3238 (1969).
- 8) Waller G.R., and Lee J.L.C., *Plant Physiol.*, 44, 522 (1969).
- 9) Lee H.J., and Waller G.R. *Phytochemistry*, 11, 965 (1962).
- 10) Waller G.R., and Skursky L., *Plant Physiol.*, 58, 622 (1973).
- 11) Johnson R.D., and Waller G.R., *Phytochemistry*, 13, 1493 (1974).
- 12) Kang S.S., Cordell G.A., Soejarto D.D., and Fong H.H.S., *Journal of Natural Products*, 48, 155-156 (1985).
- 13) Siegler E.H., Scheschter M.S., and Haller H.L., *J. Econ Entomol.* 37, 416-418 (1944).
- 14) *C.A.* 36, 6675<sup>o</sup>

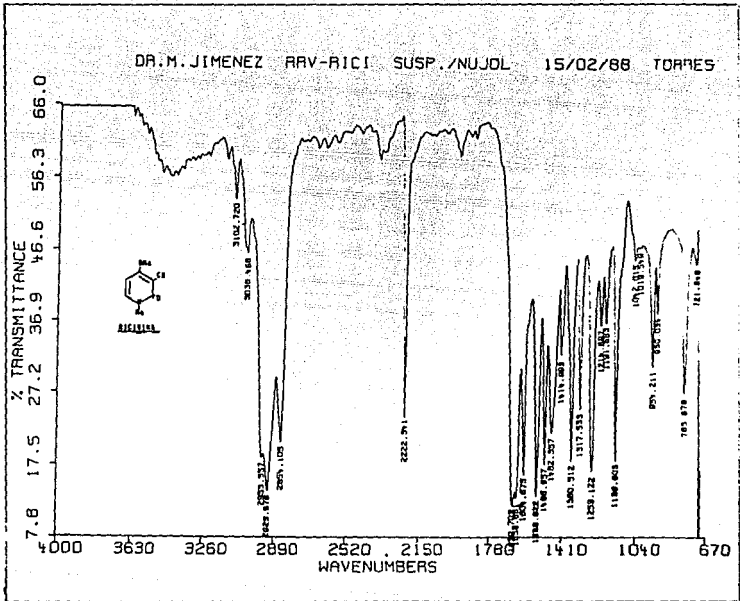
- 15) Mourgne M., and co-workers, *Bull. Soc. Chem. Biol.*, **48**, 1465 (1958).
- 16) Gardner H.K. Jr., and co-workers., *J. Am. Oil Chem. Soc.* **37**, 142 (1968).
- 17) Mottola R.C., and co-workers *J. Agric. Food Chem.*, **16**, 725 (1968).
- 18) Mottola R.C., and co-workers, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **48**, 518 (1971).
- 19) Mottola R.C., and co-workers, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **49**, 101 (1972).
- 20) Hinkson J.W., and co-workers, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **49**, 196 (1972).
- 21) Polit, Pablo F., Sgarbieri, Valdemiro C., *J. Agric Food Chem.* **24**(D), 795-798 (1976).
- 22) *C.A.*, **63**, 10584h.
- 23) Bris B.J., and Algee J.W., Castor bean by products for cattle rations. *Feedstuffs.*, **16**, p. 20 (1978).
- 24) Popvic M.P., *Act. Vet. Belgrade*, **17**, 253 (1967).
- 25) *C.A.*, **65**, 2914 (1966).
- 26) *C.A.*, **64**, 16528d, (1966).
- 27) Follweiler F.L., and Haley D.E., *J. Am. Med. Assoc.* **84**, 1418 (1925).
- 28) The Merck Index., an Encyclopedia of chemicals, drugs, and Biologicals. p. 265, (1983).
- 29) The United States Pharmacopeia, p. 237-238, 1998.
- 30) Naciones Unidas, Producción y Elaboración del aceite de Ricino (1974).

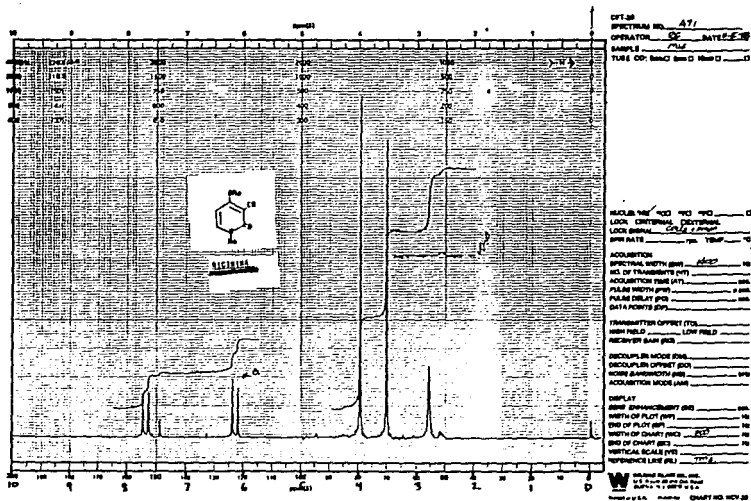


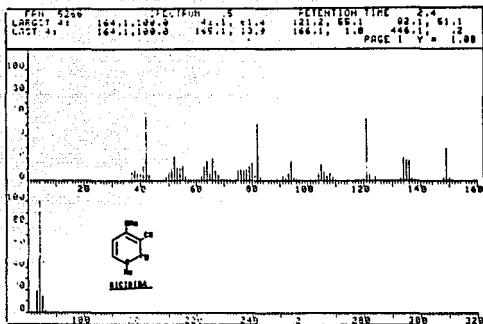
- 31) Kremers F., *J. Am. Oil Chem. Soc.* **48**; 314 (1971).
- 32) Diamond M.J., and Applewhite T.H., *J. Am. Oil Chem. Soc.* **42**, 882 (1965).
- 33) Diamond M.J., and Applewhite T.H., *J. Am. Oil Chem. Soc.* **44**, 656 (1967).
- 34) Diamond M.J., and co-workers, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **48**, 678 (1971).
- 35) Achaya K. T. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **48**, 759 (1971).
- 36) Goodman Gilman Alfred, *Las bases farmacológicas de la terapéutica*, Editorial Médica Panamericana, p.965 (1981).
- 37) Goth Andres, *Farmacología Médica*, Ed. The C.V. Mosby Company, p. 463, (1979).
- 38) Turo, N.J., *Modern Molecular Photochemistry*, Ed., The Benjamin/Cummings Co., (London), p. (1978).
- 39) Matsushima., and Kazuhide Terada., *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, 1445-1448 (1985).
- 40) Taylor E.C., and Kan R.O., *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 776 (1963).
- 41) Ayer W.A., Itayatsu R., de Mayo P. and Stothers J.B., *Tetrahedron Letters* Nº 18, 648 (1961).
- 42) Corey E.J., *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 958-961 (1964).
- 43) De Selms R.C., and Schleigh W.R., *Tetrahedron Letters* Nº 34, 3563-3566 (1972).
- 44) Tuson R., *J. Chem. Soc.*, **17**, 195 (1864).
- 45) Späth, E. y Koller, G., *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **56** 2454-2460 (1923).
- 46) Späth, E. y Koller, G., *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **58**, 2124-2126 (1925).

- 47) Soriano, Garcia M., Jiménez E. M., Reyes Vaca R.,  
Toscano R. R., *Acta Cryst.*, **45**, 957-959 (1989).
- 48) Thomas Anderson Henry, *The Plant Alkaloids*, Ed., The  
Blakiston Company, p. 5 (1949).
- 49) Marion Léo, *The Alkaloids Chemistry and Physiology*,  
pp. 206-209 (1958).

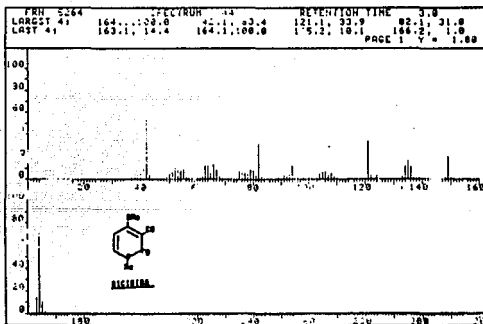
## ESPECTROS



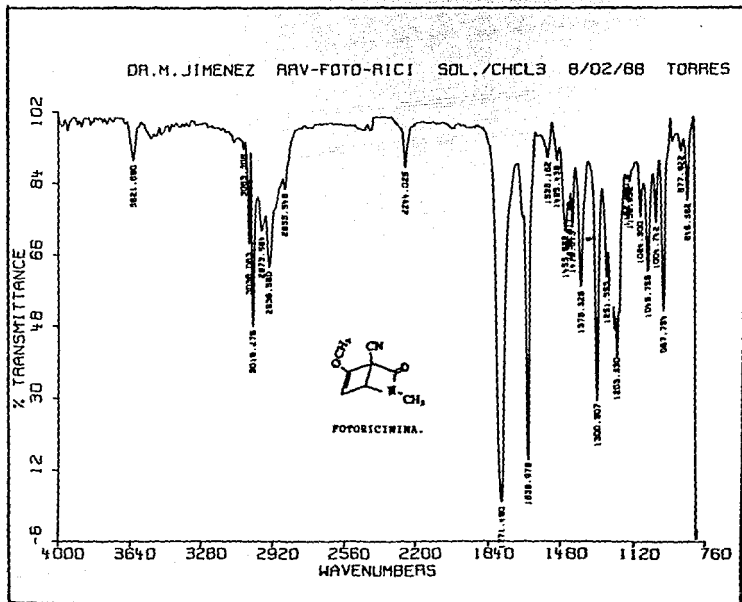


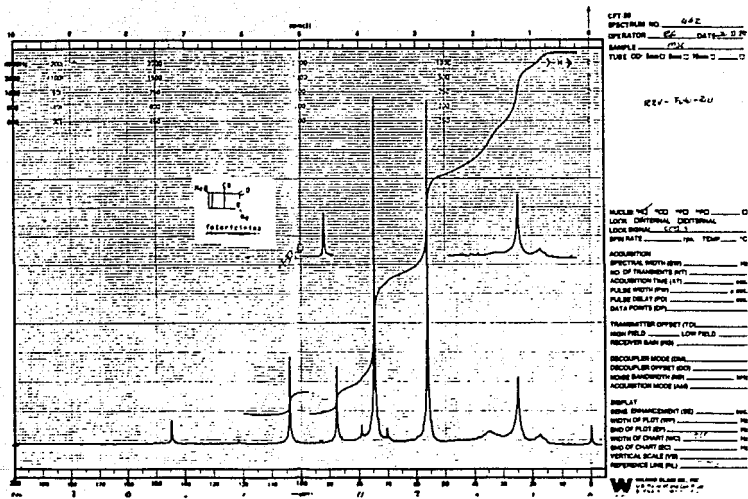


CRISTALES BLANCOS.



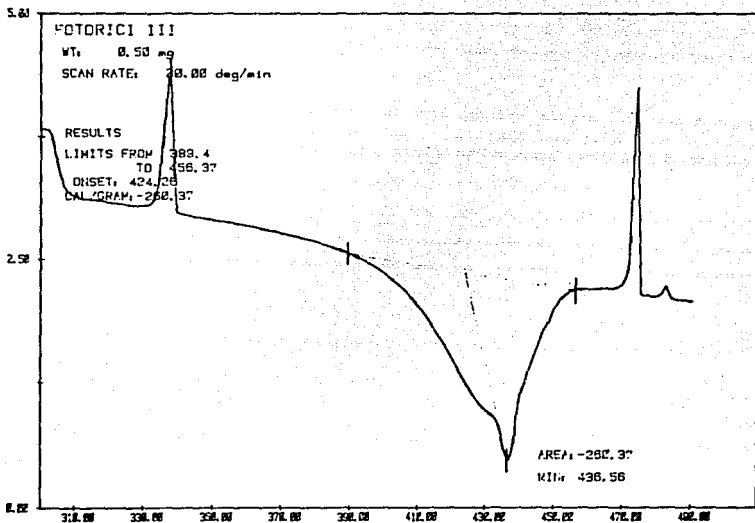
CRISTALES ROJOS.





77

GRAFICA # I



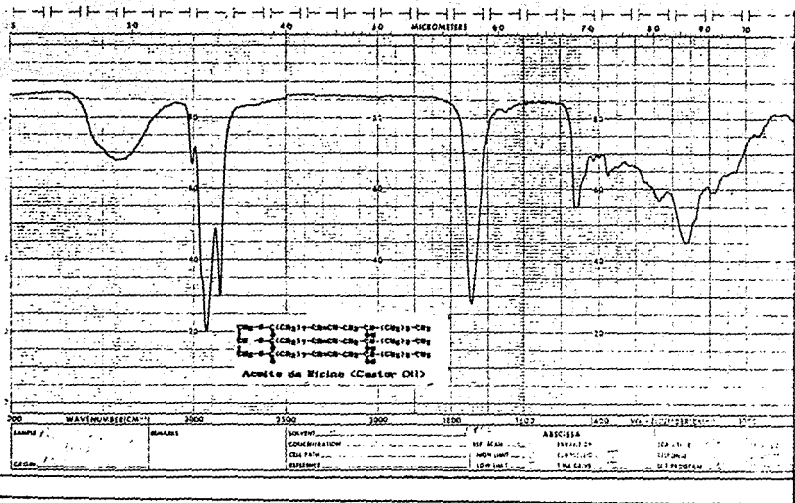
RENE VALLEJA IRIBE

TEMPERATURE (K)

DATE: 98/01/89 TIME: 16:30

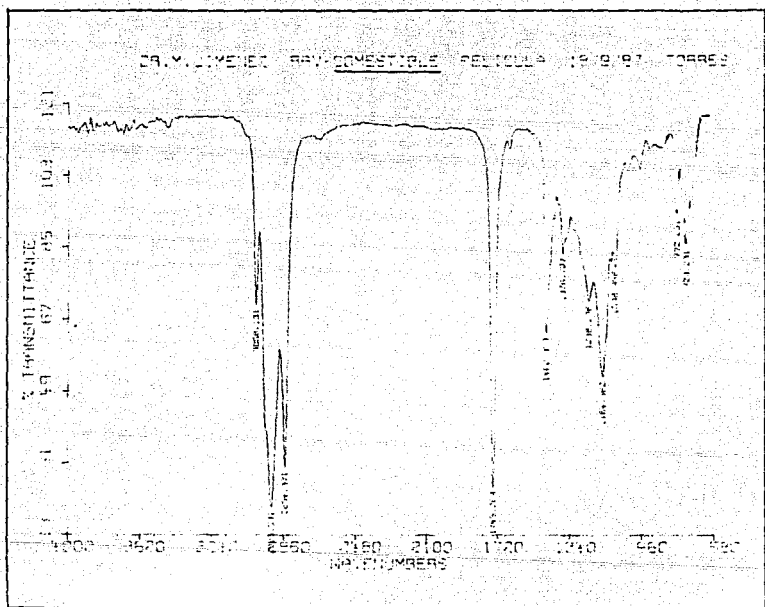
PERKIN-ELMER Thermal Analyst

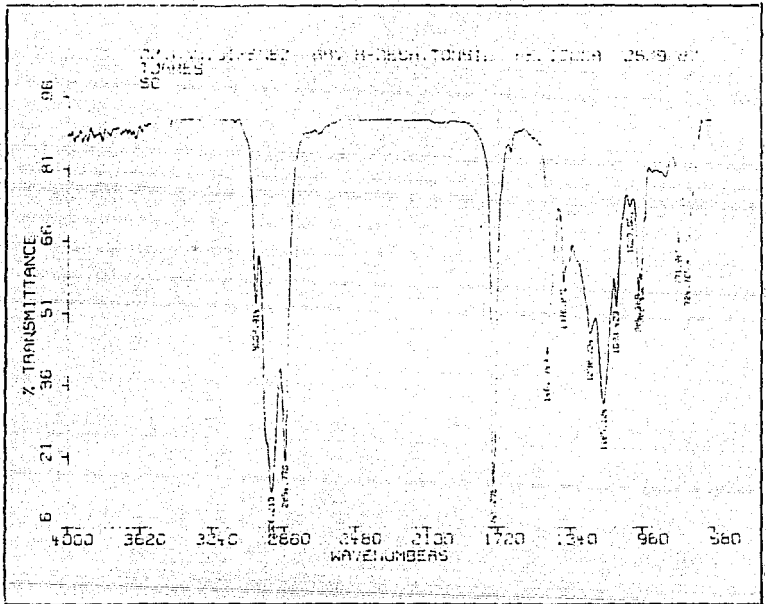


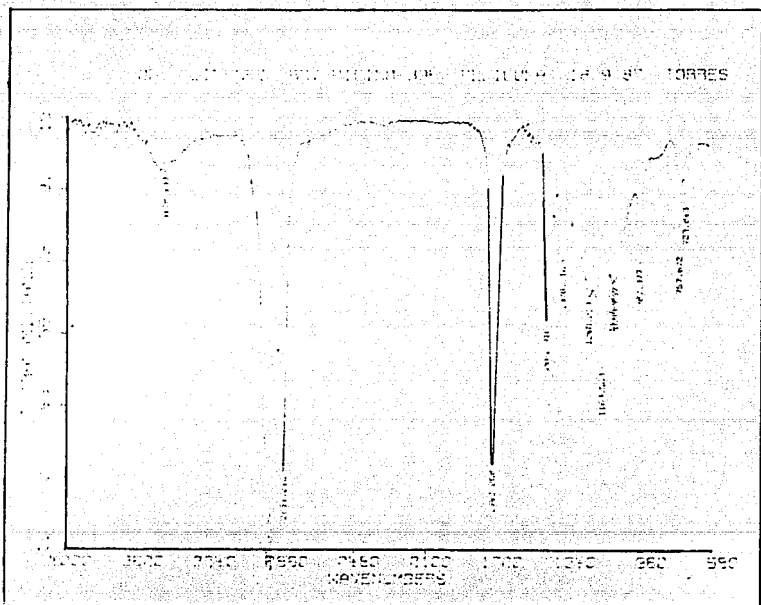


ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA

7

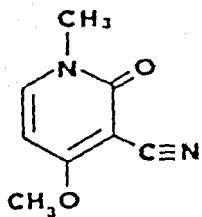






B2

RAYOS X.



RICININA.

