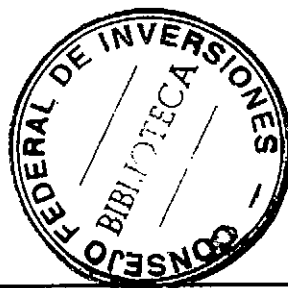
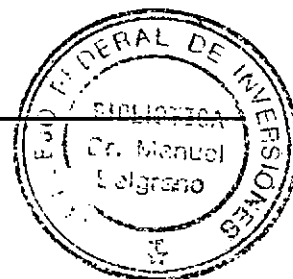

PROGRAMA LITORAL de QUIMICA FINA



ADITIVOS PARA CUEROS



INFORME 03
SANTA FE - AGOSTO DE 1993

0 42227
F32
XX



RESUMEN EJECUTIVO

Se realiza el análisis de los productos pertenecientes a las familias potencialmente viables de la etapa anterior, para obtener el subconjunto de Productos Promisorios, utilizando criterios tecnológicos, de producción y mercado.

Para la selección sistemática se consideraron los siguientes aspectos para ser evaluados:

- A-Tecnología.
- B-Situación de patentes.
- C-Ciclo vital del producto.
- D-Materias primas.
- E-Línea de producción.
- F-Posibilidad de integración vertical/diversificación.
- G-Escala de producción.

Para aquellos productos clasificados como Promisorios, se adjunta una descripción sintética de los métodos de fabricación, materias primas, diagrama en bloques de producción, y planillas adicionales conteniendo principalmente: un resumen tecnológico y listado de los procesos de producción, precio del producto y de las materias primas.

En esta última etapa de selección de los productos de química fina más adecuados para su producción en nuestro país, en lo específico al sector de curtido de cueros, se obtiene como resultado a los productos de las familias de enzimas proteolíticas y a la familia de microbicidas. En este último caso se eliminan del listado final a dos productos por razones tecnológicas o de materia prima no disponible o cautiva.

Los productos finales obtenidos son:

- 1-Enzimas proteolíticas obtenidas por extracción del páncreas de bovinos.
- 2-Enzimas proteolíticas obtenidas por fermentación microbiológica.
- 3-p-cloro-meta cresol (PCMC).
- 4-p-cloro o-bencil fenol (OBP).
- 5-o-fenil fenol (OPP).



SUMARIO

I. SELECCION DE FACTORES PROMISORIOS	Hoja 3
II. FACTORES DISCRIMINANTES DE VIABILIDAD	Hoja 5
III. CALIFICACION DE PRODUCTOS	Hoja 9
IV. TERCERA PRIORIZACION DE PRODUCTOS	Hoja 14
V. PRODUCTOS PROMISORIOS	Hoja 17
VI. CONSIDERACIONES CONCLUSIVAS	Hoja 52
VII. PLANILLAS TECNICAS	Hoja 53



I. SELECCION DE PRODUCTOS PROMISORIOS

En este informe se analizarán los productos resultantes de la selección presentada en el segundo informe, poniendo énfasis en los aspectos tecnológicos, de producción y de mercado para generar aquellos productos promisorios finales relacionados con el sector de curtido de cueros.

Las familias seleccionadas en el informe 2, mediante el análisis sistemático para la calificación de productos potencialmente viables y potencialmente descartables, fueron:

- *Familia de enzimas proteolíticas.
- *Familia de tensioactivos no-iónicos.
- *Familia de microbicidas.
- *Familia de las sales complejas de cromo.

A los efectos del análisis presente, se considerarán los siguientes productos individuales, como constituyentes de las familias precitadas:

*Familia de enzimas proteolíticas.

1. Enzimas obtenidas por extracción del páncreas de bovinos.
2. Enzimas proteolíticas obtenidas por fermentación microbiológica

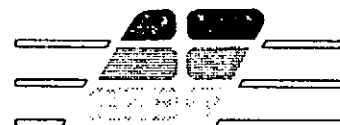
*Familia de tensioactivos no-iónicos.

3. Compuestos tensioactivos generados por reacción de una sustancia orgánica de cadena larga con el óxido de etileno y/o propileno.
4. Esteres de polialcoholes (glicol, glicerol, anhidrosorbitol).
5. Amidas carboxílicas.
6. Condensados de aminas-ácidos.

*Familia de microbicidas.¹

7. o-fenil fenol (OPP).
8. p-cloro-m-cresol (PCMC).

¹ En este listado no ha sido incluido el N-octil-isotiazolina (NOIT), por carecer de la información necesaria para llevar a cabo el tratamiento sistemático de los productos promisorios.



9. 2-tiocianatometil-tiobenzotiazol (TCMTB).

10. p-cloro-o-bencil fenol (CBP).

***Familia de las sales complejas de cromo.**

11. Sales de cromo; incluyen al sulfato neutro, monobásico y bibásico de cromo. Como los distintos componentes de la familia se obtienen a partir del sulfato de cromo con el agregado de cantidades variables de bases, no se realizan diferencias entre ellos, agrupándolos en un tratamiento común.



II. FACTORES DISCRIMINANTES DE VIABILIDAD

II.1-SELECCION DE FACTORES DISCRIMINANTES

a-Listado de factores

Los factores que se consideran relevantes para realizar la selección sistemática de los productos para la industria del cuero son los siguientes:

A-Tecnología

B-Situación de patentes

C-Ciclo vital del producto

D-Materias primas

E-Línea de producción

F-Posibilidades de integración vertical/diversificación

G-Escala de producción

b-Explicitación de criterios

El factor de tecnología se refiere a la mayor o menor facilidad local para generar un camino factible de elaboración del producto.

Con respecto al factor que tiene en cuenta la situación de patentes, se trata de ponderar la vigencia de las mismas, sean expiradas o de reciente aplicación.

El factor ciclo vital del producto considera el período de consumo incipiente hasta la desaparición de un producto, bajo diversas causas (desplazamiento por otro producto de mayor efectividad, aspectos de contaminación, etc.)

En cuanto a los aspectos de producción se tienen en cuenta la materias primas como uno de sus factores. Es de importancia considerar si existe disponibilidad de las materias primas necesarias para la producción de un dado insumo calificado como promisorio, en contraposición a la producción cautiva por un eventual competidor.

El factor línea de producción contribuye al análisis sistemático de selección de productos promisorios porque considera la factibilidad de usar la misma línea para otros usos concretos o prometedores.

Las posibilidades de integración vertical/diversificación



F-Posibilidades de integración vertical/diversificación

- +6 varios productos
- +2 pocos productos
- 2 ningún producto
- 6 (no aplica)

G-Escala de producción

- +6 escala muy pequeña y alto valor agregado
- +2 escala pequeña y valor agregado medio
- 2 escala mediana y valor agregado bajo
- 6 gran escala y muy bajo valor agregado

b-Explicitación de criterios

Para la determinación cuantitativa de los factores discriminantes, los mismos se califican con una escala conteniendo los valores: +6, +2, -2, -6. El valor +6 corresponde a una óptima situación del factor considerado; los valores +2 y -2 se aplican a situaciones intermedias en sentido de calificación decreciente. Por su parte, el valor -6 corresponde a una situación muy desfavorable, a punto tal de descartar al producto de la lista de los Productos Promisorios.

II.3-ASIGNACION DE PESOS RELATIVOS

a-Matriz binaria

Teniendo en cuenta la nomenclatura para cada uno de los factores considerados, definida al comienzo del presente informe, se construye la matriz binaria para determinar los pesos relativos de factores. Esto es, la cuantificación relativa de la importancia de cada uno de los factores respecto a todos los demás.

La relación de importancia de los factores, ordenada en forma decreciente es la siguiente:

A-B-D-G-E-F

La matriz binaria obtenida de esta evaluación es la siguiente:

	A	B	C	D	E	F	G
A	1	1	1	1	1	1	1
B	0	1	1	1	1	1	1
C	0	0	1	0	1	1	1
D	0	0	1	1	1	1	1
E	0	0	0	0	1	1	0
F	0	0	0	0	0	1	0
G	0	0	0	0	1	1	1



b-Factores de peso

Los pesos relativos, obtenidos para cada factor son los siguientes:

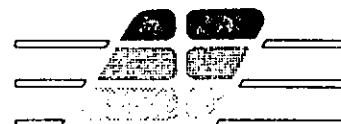
A: $7/28 = 0.250$
B: $6/28 = 0.214$
C: $4/28 = 0.143$
D: $5/28 = 0.179$
E: $2/28 = 0.071$
F: $1/28 = 0.036$
G: $3/28 = 0.107$



III-CALIFICACION DE PRODUCTOS

a-Descripción del criterio de evaluación

Se listan a continuación los once productos analizados, explicitando los factores discriminantes para cada caso, los criterios particulares utilizados y la calificación final. La calificación final del tratamiento sistemático que figure con un asterisco (*) representa una o más calificaciones con valor -6.



1. ENZIMAS OBTENIDAS POR EXTRACCIÓN DEL PÁNCREAS DE BOVINOS.

CALIFICACION FACTORES DISCRIMINANTES DE POTENCIAL VIABILIDAD

A	B	C	D	E	F	G
+6	+2	+6	+6	-2	+2	+6

CALIFICACION TRATAMIENTO SISTEMATICO: +4.432

2. ENZIMAS PROTEOLÍTICAS OBTENIDAS POR FERMENTACIÓN MICROBIOLÓGICA

CALIFICACION FACTORES DISCRIMINANTES DE POTENCIAL VIABILIDAD

A	B	C	D	E	F	G
+2	+2	+6	+6	+2	+2	+6

CALIFICACION TRATAMIENTO SISTEMATICO: +3.716

3. COMPUESTOS TENSIOACTIVOS GENERADOS POR REACCIÓN DE UNA SUSTANCIA ORGÁNICA DE CADENA LARGA CON EL ÓXIDO DE ETILENO Y/O PROPILENO.

CALIFICACION FACTORES DISCRIMINANTES DE POTENCIAL VIABILIDAD

A	B	C	D	E	F	G
+2	+6	+6	-6	+2	+6	-6

CALIFICACION TRATAMIENTO SISTEMATICO: +1.284 (*)

(*) Calificaciones excluyentes: 2 (factores D y G)



4. ESTERES DE POLIALCOHOLES (GLICOL, GLICEROL, ANHIDROSORBITOL).

CALIFICACION FACTORES DISCRIMINANTES DE POTENCIAL VIABILIDAD

A	B	C	D	E	F	G
+2	+6	+6	+6	+2	+6	-6

CALIFICACION TRATAMIENTO SISTEMATICO: +3.432 (*)

(*) Calificación excluyente: 1 (factor G)

5. AMIDAS CARBOXÍLICAS.

CALIFICACION FACTORES DISCRIMINANTES DE POTENCIAL VIABILIDAD

A	B	C	D	E	F	G
+2	+6	+6	+6	+2	+6	-6

CALIFICACION TRATAMIENTO SISTEMATICO: +3.432 (*)

(*) Calificación excluyente: 1 (factor G)

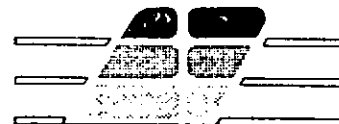
6. CONDENSADOS DE AMINAS-ÁCIDOS.

CALIFICACION FACTORES DISCRIMINANTES DE POTENCIAL VIABILIDAD

A	B	C	D	E	F	G
+2	+6	+6	+6	+2	+6	-6

CALIFICACION TRATAMIENTO SISTEMATICO: +3.432 (*)

(*) Calificación excluyente: 1 (factor G)



7. O-FENIL FENOL (OPP).

CALIFICACION FACTORES DISCRIMINANTES DE POTENCIAL VIABILIDAD

A	B	C	D	E	F	G
+2	+2	+6	+2	-2	+2	+6

CALIFICACION TRATAMIENTO SISTEMATICO: +2.716

8. P-CLORO-M-CRESOL (PCMC).

CALIFICACION FACTORES DISCRIMINANTES DE POTENCIAL VIABILIDAD

A	B	C	D	E	F	G
+2	+2	+6	+6	+2	+2	+6

CALIFICACION TRATAMIENTO SISTEMATICO: +3.716

9. 2-TIOCIANATOMETILTIOBENZOTIAZOL (TCMTB).

CALIFICACION FACTORES DISCRIMINANTES DE POTENCIAL VIABILIDAD

A	B	C	D	E	F	G
+2	+6	+6	-2	-2	+2	+6

CALIFICACION TRATAMIENTO SISTEMATICO: +2.856



10. P-CLORO-O-BENCIL FENOL (CBP).

CALIFICACION FACTORES DISCRIMINANTES DE POTENCIAL VIABILIDAD

A	B	C	D	E	F	G
+2	+6	+6	+2	-2	+2	+6

CALIFICACION TRATAMIENTO SISTEMATICO: +3.572

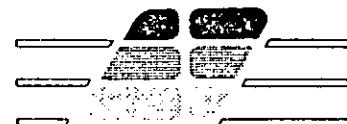
11. SALES COMPLEJAS DE CROMO.

CALIFICACION FACTORES DISCRIMINANTES DE POTENCIAL VIABILIDAD

A	B	C	D	E	F	G
+2	+6	+6	+2	-2	-2	-6

CALIFICACION TRATAMIENTO SISTEMATICO: +2.144 (*)

(*) Calificación excluyente: 1 (factor G)



IV. TERCERA PRIORIZACION DE PRODUCTOS

IV.1-ORDENAMIENTO JERARQUICO DE PRODUCTOS

Se consideran dos aspectos únicamente, a saber:

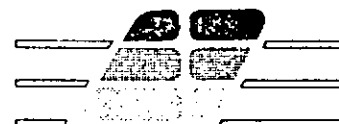
- 1-Calificación absoluta.
- 2-Existencia de algún factor excluyente.

Los resultados de la clasificación sistemática aplicada a los productos se presenta en la tabla siguiente, considerando como único criterio la calificación absoluta obtenida:

NOMBRE DEL PRODUCTO	CODIGO	EXCLUSION PREVIA	CALIFICACION
Enzimas pancreáticas	1	NO	+4.432
p-cloro-m-cresol (PCMC)	8	NO	+3.716
Enzimas de origen microbiológico	2	NO	+3.716
p-cloro-o-bencil fenol (CBP)	10	NO	+3.572
Esteres de polialcoholes (glicol, glicerol, anhidrosorbitol)	4	SI	+3.432
Amidas carboxílicas	5	SI	+3.432
Condensados de aminos-ácidos	6	SI	+3.432
2-tiocianatometil - tiobenzotiazol (TCMTB)	9	NO	+2.856
o-fenil fenol (OPP)	7	NO	+2.716
Sales complejas de cromo	11	SI	+2.144
Tensioactivos etoxilados	3	SI	+1.284

IV.2-SELECCION SISTEMATICA

El criterio utilizado para la selección de los productos promisorios es la ausencia de alguno de los factores discriminantes excluyentes, ya que la ponderación cuantitativa ha dado calificaciones positivas en la totalidad de los compuestos analizados.



NOMBRE DEL PRODUCTO	CODIGO	EXCLUSION PREVIA	CALIFICACION
Enzimas pancreáticas	1	NO	+4.432
Enzimas de origen microbiológico	2	NO	+3.716
p-cloro-m-cresol (PCMC)	8	NO	+3.716
p-cloro-o-bencil fenol (CBP)	10	NO	+3.572
2-tiocianatometil - tiobenzotiazol (TCMTB)	9	NO	+2.856
o-fenil fenol (OPP)	7	NO	+2.716
Amidas carboxílicas	5	SI	+3.432
Esteres de polialcoholes (glicol, glicerol, anhidrosorbitol)	4	SI	+3.432
Condensados de aminos-ácidos	6	SI	+3.432
Sales complejas de cromo	11	SI	+2.144
Tensioactivos etoxilados	3	SI	+1.284

IV.3-LISTADO FINAL DE PRODUCTOS PROMISORIOS

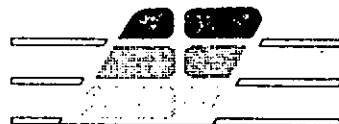
i-Familia de enzimas proteolíticas:

1. Enzimas obtenidas por extracción del páncreas de bovinos.
2. Enzimas proteolíticas obtenidas por fermentación microbiológica

ii-Familia de microbicidas:

3. p-cloro-m-cresol (PCMC).
4. 2-tiocianatometiltiobenzotiazol (TCMTB).²
5. o-fenil fenol (OPP).

² Este producto se descarta posteriormente ya que el costo de las materias primas del proceso de fabricación reportado, hace que el mismo sea antieconómico.



El análisis sistemático arroja como resultado la completa eliminación de los compuestos que forman parte de las familias de tensioactivos no iónicos y de sales de cromo, manteniendo completas las restantes dos familias de productos, con la excepción del microbicida N-octil-isotiazolina (NOIT), por falta de datos en la bibliografía consultada. El resultado obtenido se justifica porque los compuestos de las familias eliminadas corresponden a escalas de producción entre media y alta, con productos de relativamente bajo valor agregado. Estos compuestos son más semejantes a las 'commodities' que a los productos de química fina; además, se agregan aspectos de mercado cautivo en algunas de las materias primas y de mercado controlado por unas pocas empresas del propio producto en otros casos.



V. PRODUCTOS PROMISORIOS

V.1-Enzimas proteolíticas:

Este conjunto de productos, agrupado como una familia potencialmente viable en el informe final de la etapa 2, se encuentra compuesto por dos tipos diferentes de enzimas, con características propias, según:

i. Enzimas proteolíticas obtenidas por extracción de glándulas de animales, en particular: del páncreas de bovinos (pancreatina).

ii. Enzimas proteolíticas obtenidas por medio de fermentación microbiológica de sustancias nutrientes específicas con cultivos de microorganismos, principalmente bacterias del género de los bacillus y hongos de la familia de los aspergillus.

Tradicionalmente, durante el procesamiento de los cueros en la etapa de rendido (o purga enzimática), se utilizaban materiales con capacidad de hidrolizar proteínas diferentes al colágeno, con lo que el cuero mejora sensiblemente sus propiedades mecánicas, su aspecto y su conservación. Para tal fin se ha utilizado frecuentemente páncreas bovino integral, deshidratado cuidadosamente para preservar su capacidad enzimática.

Actualmente, por diversas razones, entre las que se puede citar la necesidad de insulina para uso humano y los progresos en la genética y en la bioingeniería, se utilizan: tanto concentrados enzimáticos extraídos del páncreas, como extractos provenientes de fermentaciones realizadas con microorganismos adecuados.

Esta segunda alternativa permite utilizar enzimas en otras operaciones del curtido como ser durante el remojo, la pelambre e incluso durante el piquelado, como paso previo al curtido. Dada la especificidad de una enzima particular al pH del medio, se pueden obtener de este modo proteasas que son efectivas a un pH más alto que las provenientes del páncreas (para uso durante el calero o la pelambre), o a un pH más bajo (para las utilizadas en el piquelado). Se destaca la importancia de la ingeniería genética en el logro de estas características.

Con respecto a la pureza de las enzimas utilizadas por el sector, este factor no reviste mayor importancia; más aún, tanto aquellas extraídas del páncreas, como las generadas por microorganismos, son en realidad mezclas de enzimas con inclusión de algunas lipolíticas y otras amilolíticas. Esta circunstancia en general favorece los procesos de curtiembre en las que se usan los concentrados enzimáticos, ya que las enzimas lipolíticas, por ejemplo, son útiles al eliminar la grasa presente, favoreciendo una humectación más pareja y rápida del cuero.

A continuación se analizará en forma independiente la producción de cada uno de los tipos de concentrados enzimáticos definidos previamente.



V.1.A-ENZIMAS OBTENIDAS POR EXTRACCION DEL PANCREAS DE BOVINOS:

Se describe el proceso de producción de pancreatina, un concentrado enzimático proveniente del páncreas de las reses. Su actividad proteolítica se debe a la presencia de dos proteasas principalmente: tripsina y quimotripsina. El rango de pH óptimo está entre 8-9. Además de las enzimas proteolíticas, formando parte de la pancreatina se encuentran enzimas lipolíticas y amilolíticas.

Descripción del proceso según el diagrama en bloque adjunto:

La primera etapa se lleva a cabo en los frigoríficos en los que se faenan los vacunos. En el momento en que se extraen las vísceras, el páncreas debe ser separado y refrigerado de manera de preservar intacta su capacidad enzimática. El transporte a la planta de tratamiento debe ser también realizado bajo frío. Se debe tener en cuenta que para el óptimo aprovechamiento, la extracción se debe realizar en el término de una semana aprox.

En la planta de extracción, los órganos se lavan, limpian de grasa y se pican para favorecer la posterior extracción.

El material molido se lo suspende en agua en un reactor agitado, con pH y temperatura controlada; se agrega un catalizador biológico para acelerar el proceso. Luego de unas pocas horas, las enzimas se encuentran en suspensión en la fase acuosa lo que se aprecia por el aspecto lechoso de la misma.

Se separa la fase acuosa de la sólida en una despulpadora, esta última se aprovecha como subproducto para la alimentación de animales.

Las enzimas se concentran por sucesivos agregados de un solvente orgánico polar, normalmente acetona. La fase sobrenadante se separa en forma sucesiva y se envía para la recuperación del solvente orgánico, en una torre de fraccionamiento adecuada.

Se separa el producto del líquido (prácticamente solvente orgánico 100%), en un filtro prensa.

El producto se seca en secadero de bandejas a baja temperatura para evitar la inactivación de la enzima.

El producto seco se muele, normaliza y envasa. Se puede comercializar como enzima concentrada o como un producto de menor poder enzimático por el agregado de sustancias inertes como el aserrín.



Materias primas e insumos principales:

La materia prima es el páncreas bovino obtenido de las instalaciones de faena de ganado. Debe considerarse que dependiendo del tamaño del animal, la masa de un páncreas fluctúa entre 200 y 400 g. El principal insumo es el solvente de reposición para la concentración de la enzima; pueden agregarse pequeñas cantidades de catalizador biológico para la extracción y elementos coadyuvantes de filtración. Con respecto al agua empleada, ésta se recicla en su mayoría.

Rendimiento Global:

El mismo depende de las características particulares de la materia prima empleada, por ejemplo: tamaño del animal, tiempo de conservación, mantenimiento de la cadena de frío, etc.

Con relación a la masa de materia prima, el porcentaje de la enzima recuperada oscila entre el 5% y el 11%. A los efectos de la evaluación previa, se supondrá un rendimiento medio del 8%.

Relación precio del producto/costo de las materias primas:

Precio del producto: La enzima concentrada tal cual se obtiene en la planta, se comercializa con un precio medio de 30 U\$S/kg. No se considera el beneficio adicional por la venta del subproducto de la extracción (páncreas molido para alimento del ganado).

Precio de la materia prima: El costo del páncreas refrigerado en el frigorífico puede estimarse en 0,10 U\$S/kg.

Aspectos de seguridad y contaminación:

Las consideraciones de seguridad de la instalación se basan principalmente en el cuidado operativo para manejar cantidades importantes de solventes muy volátiles, como es la acetona. Con respecto a los problemas ecológicos, los mismos no tienen una importancia extrema; básicamente se deberá tratar las aguas de lavado de modo de eliminar la materia orgánica presente (por problemas económicos y de seguridad, la recuperación del solvente de los venteos y corrientes líquidas debe realizarse de manera de minimizar las pérdidas).

Desarrollo/compra de la tecnología:

La tecnología descripta se encuentra protegida por patentes próximas a expirar; el proceso es sencillo y posiblemente puede mejorarse con relativa facilidad.



Orden de magnitud de la inversión:

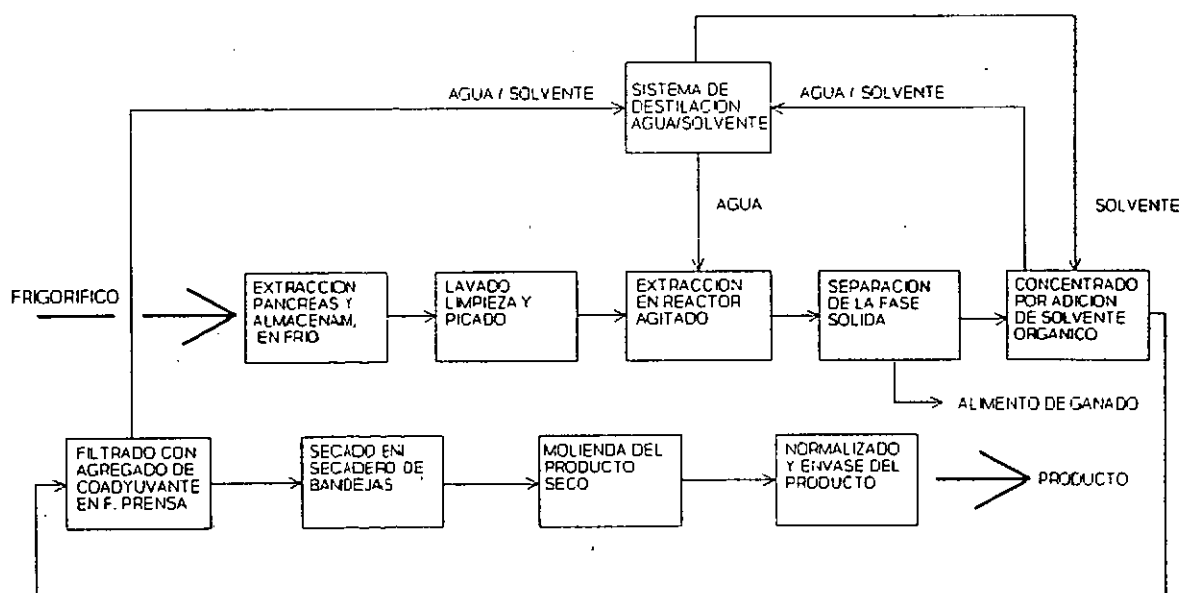
Para una producción de 6 kg de enzima/turno, la inversión se estima en los 150.000 U\$S.

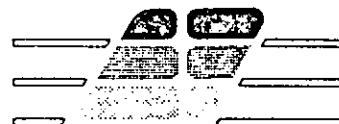
Observaciones y recomendaciones particulares:

Se debe tener en cuenta que uno de los aspectos más importantes en el desarrollo exitoso de este proyecto es la posibilidad de conseguir la materia prima, en las condiciones de conservación requeridas. Existe la necesidad de generar conciencia del valor potencial que tienen muchos subproductos de la industria frigorífica, que actualmente se desperdician en su casi totalidad.



EXTRACCION DE ENZIMAS DEL PANCREAS DE BOVINOS





V.1.B-ENZIMAS PROTEOLITICAS OBTENIDAS POR FERMENTACION MICROBIOLOGICA.

Se describe el proceso de producción de enzimas por medio de microorganismos adecuados. Estas enzimas se utilizan en la industria del cuero, de los detergentes, industria textil, recupero de la plata de las radiografías, obtención del aceite de hígado de los peces, tiernizante en la industria cárnea, etc. La aplicación más importante en volumen es en la industria de los jabones y detergentes, en particular aquellas enzimas que son activas a valores de pH de 9-10 (proteasas alcalinas).

Se incluyen en este punto todas aquellas enzimas proteicas que tienen como característica común su forma de producción por microorganismos y su actividad a valores de pH distintos a los de la pancreatina (8-9).

Descripción del proceso según el diagrama en bloque adjunto:

La producción de enzimas por medio de microorganismos tiene múltiples ventajas sobre la obtención de aquellas de glándulas de animales o de plantas.

- No existen las limitaciones inherentes en el suministro de materias primas.

- Posibilidad de variar el rendimiento y las materias primas utilizadas para el desarrollo de los microorganismos (en particular utilizando ingeniería genética).

- Producción reproducible y controlable.

Sin embargo, se indica como limitación importante la necesidad de partir de una cepa de microorganismos que asegure el máximo rendimiento; esto requiere un producto que utilice las tecnologías de ingeniería genética y de microbiología avanzada.

Con respecto a los microorganismos utilizados con mayor frecuencia, se menciona a: *aspergillus oryzae* y *bacillus subtilis*.

Las enzimas obtenidas por este método son exoenzimas, luego, una vez terminada la fermentación no se requiere la rotura de la pared celular para la obtención del producto.

En las primeras décadas de este siglo, todas las enzimas se obtenían por métodos de cultivo en superficie; actualmente, los métodos de desarrollo a micelio sumergido se encuentran muy difundidos y han desplazado completamente a los cultivos de, por ejemplo, el *bacillus subtilis* en superficie. A pesar de que el método de desarrollo en superficie tiene algunas ventajas, por sus desventajas en este trabajo se considerará solamente el método de desarrollo sumergido con insuflado de aire estéril.

A continuación se realiza la descripción general del método de obtención de enzimas proteolíticas por el método de cultivo a micelio sumergido, debiendo tenerse en cuenta que el éxito de un dado proceso depende de la cepa utilizada, de la exacta composición del medio de cultivo, y de las condiciones de la fermentación. Esta información es considerada por los fabricantes como estrictamente confidencial aunque la misma no se encuentre protegida por patentes. En las mismas patentes que tratan sobre el tema, normalmente se hace mención a escalas de laboratorio o a instalaciones muy pequeñas, siendo que las condiciones para la producción en gran escala difieren marcadamente de las anteriores.

La fermentación con el objeto de producir enzimas, se realiza en tanques cerrados y profundos con una capacidad que varía entre 3 y 100 m³, equipados con agitadores, sistema de distribución para el ingreso de aire estéril y camisa y/o serpentines para controlar la temperatura del cultivo.

Los ingredientes del medio de cultivo se cargan al fermentador y el conjunto se esteriliza con vapor a presión; una alternativa usual es esterilizar el medio a medida que el mismo se carga al fermentador.

La cepa pura del laboratorio se desarrolla en erlenmeyers agitados con el medio de cultivo y el conjunto se transfiere posteriormente al tanque de propagación. Las condiciones operativas de este tanque son semejantes a las del fermentador de producción. Logrado el desarrollo del cultivo de propagación, se inocula el fermentador principal (una vez que la temperatura de éste ha descendido lo suficiente). Se mantiene una apropiada aireación en el cultivo en desarrollo mientras la temperatura se controla circulando agua a través de la camisa y/o los serpentines del reactor.

Para lograr la máxima producción de enzimas, se determinan las condiciones en forma bastante empírica para cada proceso de fermentación. Una vez que se obtiene la composición óptima de nutrientes, de pH, temperatura, condiciones de aireación y agitación para una dada fermentación y un dado equipo, las mismas se mantienen según un rígido plan de operaciones con el objeto de mantener altos rendimientos de producción.

En forma periódica se realizan controles de temperatura, pH, consumo de nutrientes, pureza del cultivo y nivel de enzimas. El período del proceso completo oscila entre 1 y 5 días, dependiendo del organismo soporte y de la enzima a producir. Cuando los ensayos de laboratorio detectan que se ha obtenido la máxima producción de enzimas, éste es el tiempo de cultivo óptimo.

El contenido del fermentador debe ser enfriado en ese instante; conservantes, estabilizadores, floculantes o coadyuvantes de filtración se agregan al cultivo y las células microbianas y materiales insolubles se separan por centrifugación o, más comúnmente por filtración. Como las enzimas producidas son



exoenzimas, los restos celulares se descartan y el líquido filtrado se reserva para las operaciones siguientes.

La concentración de las enzimas se produce por el agregado de solventes orgánicos polares solubles en agua, como por ejemplo el alcohol o la acetona.

El contenido del reactor se deja sedimentar, el líquido sobrenadante se envía a la sección de recuperación de solvente, mientras al precipitado se le agrega una cantidad adicional de alcohol mientras se continúa agitando la suspensión. Este proceso se repite hasta que el precipitado se filtra por filtro prensa.

El filtrado se seca en un secadero al vacío, se pasa a un molino donde se lo muele a grado de polvo fino y envía a almacén en envases a prueba de humedad.

En el laboratorio se ensaya el poder enzimático del producto y se lo normaliza por agregado de material inerte adecuado.

Materias primas e insumos principales:

Para la producción de proteasas, puede considerarse el medio siguiente:

- *proteínas vegetales: 1%
- *carbohidratos: 6%
- *sales varias: 0,15%

Existen diversos medios alternativos, los que dependen de las cepas empleadas, de las condiciones de la fermentación, etc. A modo de ejemplo se citan los siguientes:

- Medio alternativo 1:
- *levadura seca: 0,4%
 - *afrecho de trigo: 8%
 - *extracto seco de malta: 0,6%

- Medio alternativo 2:
- *harina de semillas oleaginosas: 1%(en proteínas)
 - *carbohidratos: 3-5%
 - *sales varias: 0,2%

Rendimiento Global:

El mismo depende de las características particulares de la cepa empleada, de las condiciones operativas de la fermentación, etc.; sin embargo, a los efectos de cuantificar la producción de enzimas se puede suponer un rendimiento medio del 10% con respecto a la masa de sustancias nutrientes existentes inicialmente en el medio.



Relación precio del producto/costo de las materias primas:

Precio del producto: La enzima concentrada tal cual se obtiene en la planta, se comercializa con precios distintos según el grado de especificidad del producto; una proteasa alcalina simple tiene un precio medio de 30 U\$S/kg; sin embargo si el producto es activo a las proteínas que constituyen el pelo y puede disminuir el uso de sulfuro de sodio, con el consiguiente ahorro de productos químicos, de tiempo y del proceso de tratamiento de los efluentes, su precio asciende por encima de los 100 U\$S/kg.

Precio de la materia prima: El costo de la misma es bajo frente al precio del producto; se considera de escasa incidencia en el proyecto.

Aspectos de seguridad y contaminación:

Las consideraciones de seguridad de la instalación se basan principalmente en el cuidado operativo para manejar cantidades importantes de solventes muy volátiles, como el caso del alcohol o de la acetona. Con respecto a los problemas ecológicos, los mismos no tienen una importancia extrema; básicamente se deberá tratar las aguas de lavado de modo de eliminar la materia orgánica presente (por problemas económicos y de seguridad, la recuperación del solvente de los venteos y corrientes líquidas debe realizarse de manera de minimizar las pérdidas). La mayoría del agua utilizada puede retornarse al punto de preparación del medio de cultivo.

Desarrollo/compra de la tecnología:

La tecnología descrita, tal como se indicó en la introducción, aún cuando se encuentre protegida por patentes, éstas estarían próximas a expirar; el proceso es sencillo y conocido, el único condicionante se relaciona con las características particulares de las cepas empleadas y de las condiciones óptimas para la fermentación. Existe dependencia con las fuentes de provisión de los elementos primarios; en condiciones menos favorables podrían obtenerse enzimas aún cuando el rendimiento distaría de ser el óptimo tecnológico actual.

Orden de magnitud de la inversión:

Tomando como base la inversión estimada de la planta de producción de enzimas pancreáticas de 150.000 U\$S, para una producción de 6 kg de enzima/turno, se estima que para igual producción de proteasas por el método microbiológico, la inversión requerida será sensiblemente mayor, por el agregado de equipos de proceso y controles para el cultivo de los microorganismos,



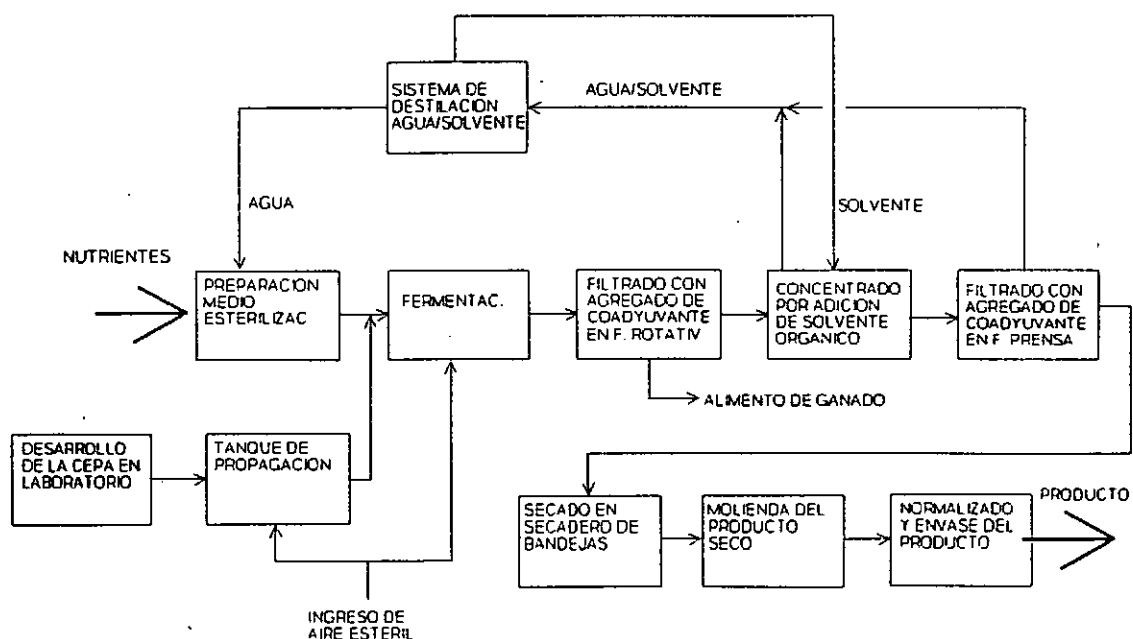
condiciones de esterilidad, ingreso de aire a los fermentadores, etc.

Observaciones y recomendaciones particulares:

Se observa que esta forma de producir concentrados enzimáticos, tiene la mayor flexibilidad y permite aprovechar los desarrollos en biotecnología e ingeniería genética. Sin embargo, su éxito radica en la utilización de la cepa de microorganismos adecuada con el objeto de obtener la máxima producción, rendimiento, etc.; su incidencia es aún mayor si se desea obtener enzimas proteolíticas de selectividad especial a determinadas proteínas como es el caso de aquellas utilizadas en el proceso de pelambre.



PRODUCCION ENZIMAS POR FERMENTACION SUMERGIDA



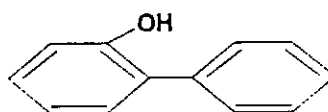
V.2. MICROBICIDAS

Los microbicidas de uso actual deben reunir ciertas exigencias, generalmente no contempladas en el pasado, tales como estabilidad, economía de uso y aplicación adecuada, no contaminación al medio ambiente y baja toxicidad.

Bajo estos requisitos se han desarrollado una serie de microbicidas con espectros de acción diferentes. Existen sustancias activas en membrana, cuya actividad se basa en procesos reversibles sobre la pared celular, que no implican consumo de sustancia activa. Los microbicidas que presentan estas características son los derivados del fenol. Por otra parte, las sustancias electrofílicas activas generan reacciones irreversibles con componentes nucleófilos de la célula microbiana que comportan la inactivación de la sustancia activa. Las sustancias que generan estos efectos se clasifican como microbicidas electrofílicos, en los cuales el TCMTB (2-tiocianatometil-tio-benzotiazol) y el NOIT (N-octil isotiazolina) son sustancias activas. Hay otros microbicidas que generan diferentes efectos tales como acomplejar los metales esenciales, tales como los ditiocarbamatos.

El campo de aplicación de los microbicidas es amplio. En el caso del o-fenil fenol, se lo puede incluir en desinfectantes, como conservante de líquidos funcionales acuosos en bidón/tanque, como ingrediente activo conservante para cueros, como fungicida para la protección temporal de la madera, como fungicida para la protección de cítricos, entre otros.

V.2.A. OBTENCION DEL O-FENIL FENOL ((1,1'-BIFENIL)-2-OL, 2-HIDROXIBIFENIL)



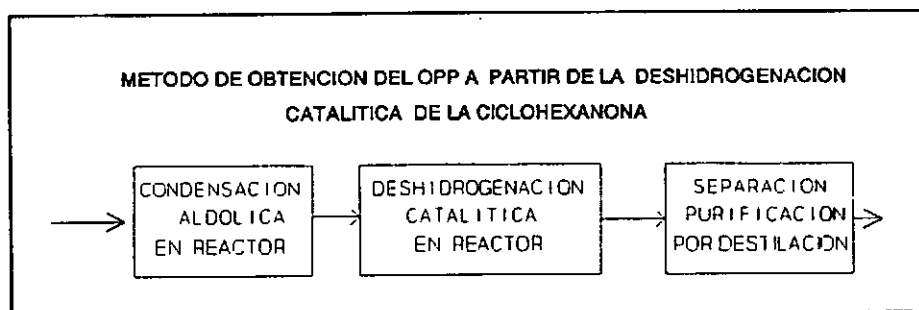
O-FENILFENOL

Existen varias patentes para la obtención del o-fenil fenol, en las que se parte de compuestos cíclicos tales como la ciclohexanona o el ciclohexanol, o también el dibenzofurano. A continuación se describen brevemente los distintos métodos.

i. OBTENCIÓN A PARTIR DE LA DESHIDROGENACION DE COMPUESTOS CICLICOS

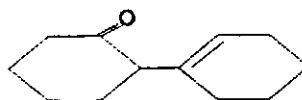
i.1 - A partir del dímero de la ciclohexanona o del ciclohexanol

El proceso se inicia con la condensación aldólica de la ciclohexanona o el ciclohexanol en un medio ácido. Luego se deshidrogena catalíticamente el producto de esta reacción para obtener una mezcla de compuestos relacionados. Después de una etapa de separación y purificación se obtiene el producto puro. El siguiente diagrama muestra la secuencia de operaciones:



En la deshidrogenación se pueden emplear diferentes catalizadores. Existen patentes en las que se encuentran varios de ellos. Uno de los catalizadores se produce en base a paladio soportado en alúmina. Otro se elabora en base a un cloruro de platino con o sin cloruro de iridio, soportado sobre alúmina con óxido de hierro, con posterior electrodialización para eliminar el ion cloruro (Patente Jpn. Kokai Tokkyo Koho 81,33,035). Otro catalizador se produce a partir de la adsorción del hexacloruro de platino en trióxido de aluminio con sucesiva adsorción de álcali (hidróxido de sodio) y reducción con hidrógeno (Jpn. Kokai Tokkyo Koho 81,53,632).

Materias primas e insumos principales:



DIMERO DE LA
CICLOHEXANONA

Ciclohexanona y/o ciclohexanol (no existe producción nacional)
Acido sulfúrico (1 %)



Rendimiento Global:

Para la reacción final, la selectividad obtenida para el o-fenil fenol varía entre un 80 a 99 % según el catalizador empleado, y la conversión del reactivo, entre un 80.7 un 100 %.

Relación precio del producto/costo de las materias primas:

Precio del ciclohexanol: 1.87 U\$S/kg

Precio de la ciclohexanona: 1.69 U\$S/kg

Precio del o-fenil fenol: 6.05 - 8.14 U\$S/kg

La relación precio del producto/costo de las materias primas, si se parte del ciclohexanol está en el orden de 3.23 - 4.35. Si se parte de la ciclohexanona, la relación varía entre 3.57 - 4.82.

Aspectos de seguridad y contaminación:

Los reactivos empleados en este proceso requieren adoptar las medidas de seguridad relacionadas con las características de dichos productos, tales como volatilidad e inflamabilidad, toxicidad, etc. El tratamiento para los residuos industriales corresponde a los aplicados para los compuestos cíclicos y/o fenólicos.

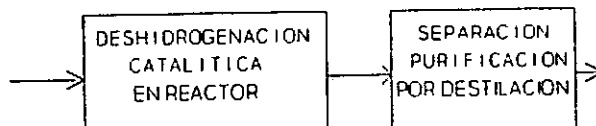
Respecto al producto, se ha comprobado que el o-fenil fenol es uno de los microbicidas de mayor difusión porque cumple con los requerimientos para biocidas modernos: estabilidad y espectro de acción regulados de acuerdo con la aplicación, compuesto de baja toxicidad para seres vivientes y medio ambiente, y económico en su uso. Se ha comprobado que el OPP no se acumula y su inhalación no provoca la muerte. Es moderadamente irritante para la piel pero muy irritante para los ojos. Es biodegradable, ya sea por mineralización, en lodo activado o en depuradores biológicos. No es un producto persistente, no deja residuos en el medio ambiente como tampoco es fitotóxico.

i.2 - A partir de la ciclohexanona o del ciclohexanol

El o-fenilfenol y sus precursores se pueden obtener a partir de la deshidrogenación de la ciclohexanona o del ciclohexanol, con catalizadores de óxidos de cromo, hierro, níquel, zirconio, o indio y (opcionalmente) paladio, platino, rodio, rutenio, talio, antimonio o sus óxidos (Patente Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 80,47,637). En el diagrama de flujo se observan las operaciones:



**METODO DE OBTENCION DEL OPP A PARTIR DE LA DESHIDROGENACION
CATALITICA DE LA CICLOHEXANONA**



Materias primas e insumos principales:

Ciclohexanona vaporizada y diluida con nitrógeno
Catalizador a base de zinc y cromo (Zn:Cr=1:3)

Rendimiento Global:

Se obtiene una mezcla de o-fenilfenol, o-ciclohexenilfenol, o-ciclohexilfenol, o-ciclohexadienilfenol, o-ciclohexenilciclohexanona, o-fenilciclohexanona y ciclohexeno con selectividades del 9.1, 75.1, 4.2, 0.5, 1.1 y 3.1 % respectivamente. La conversión de la ciclohexanona es de un 68.2 %.

Relación precio del producto/costo de las materias primas:

Precio de la ciclohexanona: 1.69 U\$S/kg
Precio del o-fenil fenol: 6.05 - 8.14 U\$S/kg

La relación precio del producto/costo de las materias primas varía entre 3.57 - 4.82, sin considerar el costo del catalizador.

Aspectos de seguridad y contaminación:

Son válidas las consideraciones realizadas en el punto i.1.

ii. A PARTIR DE LA CONDENSACION DE LA CICLOHEXANONA O EL CICLOHEXANOL CON EL FENOL

El o-fenilfenol y sus precursores se pueden obtener a partir de la reacción en fase vapor de la ciclohexanona o el ciclohexanol con el fenol. Con una relación molar de ciclohexanona:fenol de 0.2:1 y con un catalizador se obtiene una mezcla de compuestos fenólicos (Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 80,47,636).



Materias primas e insumos principales:

Ciclohexanona o ciclohexanol (80 %)

Fenol (20 %)

Catalizador preparado con nitrato de cromo y nitrato de hierro (Cr:Fe=1:3) con la neutralización con amoníaco.

Rendimiento Global:

Con una relación molar de ciclohexanona:fenol de 0.2:1 se obtiene una mezcla de o-fenilfenol, o-ciclohexenilfenol, o-ciclohexilfenol, o-ciclohexadienilfenol, o-ciclohexenilciclohexanona, o-fenilciclohexanona y ciclohexeno con selectividades del 72.3, 13.2, 0.3, 3.7, 2.7, 1.8 y 4.3 % respectivamente. La conversión de la ciclohexanona es de un 65%.

Relación precio del producto/costo de las materias primas:

Precio del ciclohexanol: 1.87 U\$S/kg

Precio de la ciclohexanona: 1.69 U\$S/kg

Precio del fenol: 0.594 U\$S/kg

Precio del o-fenil fenol: 6.05 - 8.14 U\$S/kg

La relación precio del producto/costo de las materias primas varía entre 2.455 - 3.303, si se parte del ciclohexanol, y entre 2.643 - 3.56, si se parte de la ciclohexanona, sin considerar el costo del catalizador.

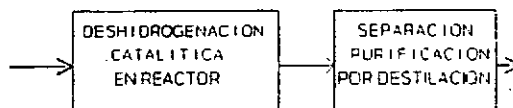
Aspectos de seguridad y contaminación:

Son válidas las consideraciones realizadas en el punto i.1.

iii- A PARTIR DE LA DESHIDROGENACION DE COMPUESTOS CICLICOS

Deshidrogenando el 2-ciclohexilciclohexanol o la 2-ciclohexilciclohexanona en presencia del catalizador mencionado a continuación, se obtiene el o-fenilfenol. Como catalizador se emplea el tetracloruro de platino o tetracloruro de iridio en γ -alúmina y/o sílice-alúmina hidrogenada, con adsorción de álcali (hidróxido de sodio) y posterior calcinación (Patente Jpn. Kokai Tokkyo Koho 811 33, 034). Otro catalizador empleado en la deshidrogenación es el tricloruro de rodio e hidróxido de sodio soportado en γ -alúmina tratada con solución acuosa de sulfato de manganeso, dicromato de amonio y urea (Patente DE 3,523,205). Los fenoles, las ciclohexanonas y los ciclohexanoles también se pueden convertir en compuestos policíclicos con el tratamiento con catalizadores de óxidos de manganeso, de magnesio y de níquel en condiciones de hidrogenación (Patente U.S. 4,258,268). La obtención del o-fenil fenol se observa en el siguiente diagrama:

**METODO DE OBTENCION DEL OPP A PARTIR DE LA DESHIDROGENACION
CATALITICA DE LA CICLOHEXANONA**



Materias primas e insumos principales:

2-ciclohexilciclohexanol o 2-ciclohexilciclohexanona.
Ciclohexanona o ciclohexanol.

Rendimiento Global:

Se obtiene el o-fenilfenol con una selectividad en moles mayores al 90 % y una conversión entre el 85 y el 95 %, según el catalizador empleado.

Relación precio del producto/costo de las materias primas:

Precio de la ciclohexanona: 1.69 U\$S/kg

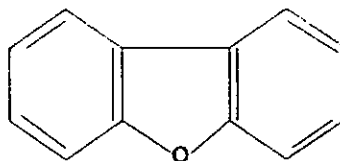
Precio del o-fenil fenol: 6.05 - 8.14 U\$S/kg

La relación precio del producto/costo de las materias primas varía entre 3.57 - 4.82, sin considerar el costo del catalizador.

Aspectos de seguridad y contaminación:

Son válidas las consideraciones realizadas en el punto i.1.

iv. A PARTIR DEL DIBENZOFURANO



DIBENZOFURANO

El o-fenilfenol se puede obtener por la ruptura del anillo del dibenzofurano con hidrógeno en presencia catalizadores.

Estos pueden ser platino o paladio y sulfatos de metales alcalinos (sulfato de potasio) o de metales de tierras alcalinas

soportados en γ -alúmina o sílice-alúmina (Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 58,180,448 [83,180,448]), (Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 58,180,447 [83,180,447]). Otro catalizador es sodio, disperso en ácido oleico y soportado en Tetralin (Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 57,95,931 [82,95,931]). También se utiliza hidruro de sodio bajo nitrógeno (Jpn. Kokai Tokkyo Koho 81,20,533).

Materias primas e insumos principales:

Dibenzofurano
Hidrógeno

Rendimiento Global:

Se obtiene el o-fenilfenol con 80-95 % en moles de selectividad y con aproximadamente un 80 % en moles de conversión de reactivo, según el catalizador empleado.

Relación precio del producto/costo de las materias primas:

El dibenzofurano no es de producción nacional. Sólo se encontró un precio de los datos del NADI (1989) de 144 U\$S/Kg, para una pequeña cantidad del producto importada. En consecuencia, dada la falta de información relevante, no se ha determinado la relación precio del producto/costo de las materias primas.

Aspectos de seguridad y contaminación:

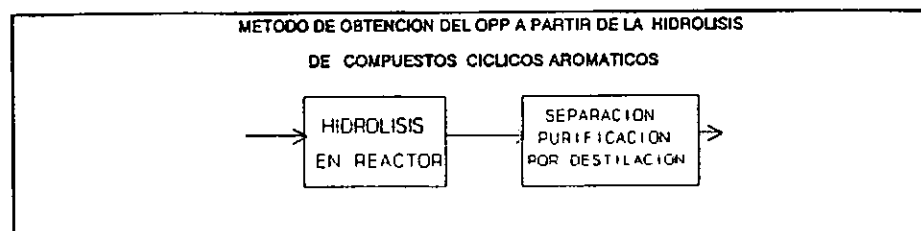
Son válidas las consideraciones realizadas en el punto i.1.

v- A PARTIR DE LA DESHIDRATACIÓN DE DIOLES:

La hidrólisis de los dioles insaturados se lleva a cabo en solución acuosa de NaOH, KOH o CsOH (Patente U.S. US 5,093,514).

vi. A PARTIR DE LA HIDROLISIS DE ETÉRES DIARILICOS AROMATICOS

Los éteres orto-aromáticos se hidrolizan en contacto con el agua en presencia de cerio (CeO_2) o de torio (ThO_2) (Patente U.S. US 4,978,811).





Materias primas e insumos principales:

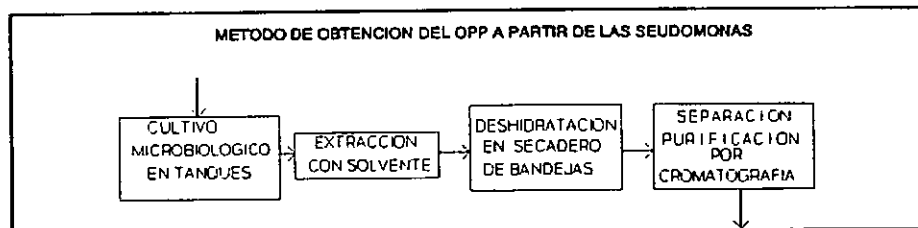
o-bifenilil fenil éter

Rendimiento Global:

Los productos de la reacción fueron 82.9 % de (I), 11.4 % de o-fenilfenol, 0.807 % de fenoxinaftaleno y 0.628 % de 1-naftol.

vii. OBTENCIÓN A PARTIR DE PSEUDOMONAS

El o-fenilfenol y el m-fenilfenol se pueden obtener por el cultivo del *Pseudomonas* en un medio que contiene bifenilo, nitrato de amonio, fosfato de sodio hidratado, fosfato de monopotasio hidratado, sulfato de magnesio, cloruro de calcio, sulfato de hierro hidratado, levadura y licor del remojo de maíz. El cultivo flotante se extrae con acetato etílico a pH 7, el agua se elimina del acetato etílico con sulfato de sodio, y el producto se concentra hasta la deshidratación (Jpn. Kokai Tokyo Koho JP 79,151,195). El o-fenilfenol y el m-fenilfenol se separan por cromatografía en silicagel. La descripción del proceso se observa en el siguiente diagrama:



Materias primas e insumos principales:

Pseudomonas

Bifenilo: 52.75 %

nitrato de amonio: 5.27 %

fosfato de sodio hidratado: 26.37 %

fosfato de monopotasio hidratado: 14.5 %

sulfato de magnesio: 0.5 %

cloruro de calcio: 0.026 %

sulfato de hierro hidratado: 0.0026 %

levadura: 2.6 %

licor del remojo de maíz: 2.6 %

acetato etílico

sulfato de sodio



Rendimiento Global:

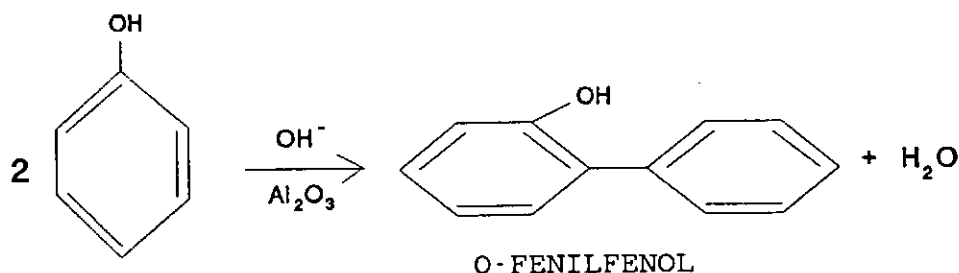
La producción a partir de 420 ml de caldo de cultivo fue de 410 mg para el o-fenilfenol y 130 mg para el m-fenilfenol.

Aspectos de seguridad y contaminación:

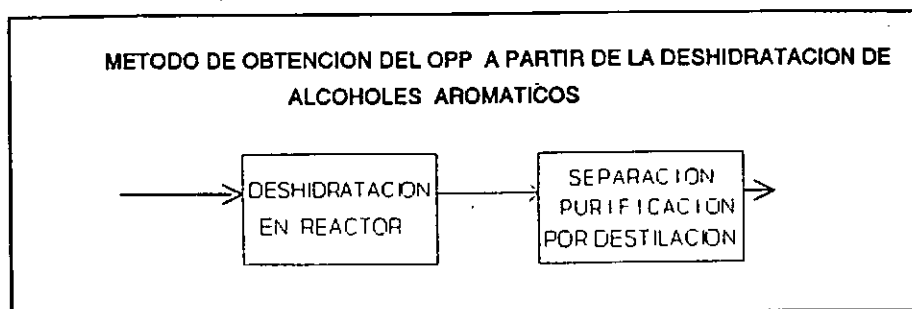
Esta tecnología utiliza microorganismos que producen enfermedades en los seres humanos difíciles de combatir, por lo que su utilización debe contar con la precaución debida para impedir el contagio en cualquiera de las etapas de producción.

viii- A PARTIR DE LA DESHIDRATACIÓN DEL FENOL:

Se trata una mezcla de fenol y de agua en una relación molar fenol/agua = 2/1, con un catalizador consistente de alúmina activa en solución de álcali (hidróxido de sodio o de potasio) (patente JAP 75.108.244). La reacción es la siguiente:



Una descripción sintética del proceso se observa en el siguiente diagrama:



Materias primas e insumos principales:

Fenol

**Rendimiento Global:**

La conversión del reactivo y la selectividad del producto fueron del 20 %.

Relación precio del producto/costo de las materias primas:

Precio del fenol: 0.594 U\$S/kg

Precio del o-fenil fenol: 6.05 - 8.14 U\$S/kg

La relación precio del producto/costo de las materias primas varía entre 10.18 y 13.70.

Aspectos de seguridad y contaminación:

Respecto a la materia prima, el fenol, se deben contemplar las medidas de seguridad y de tratamiento de efluentes correspondientes a este compuesto aromático.

Consideraciones generales para la producción de OPP, a partir de los diferentes caminos de reacción indicados precedentemente:

De las diferentes vías de obtención, la que aparenta ser la más atractiva es la viii: a partir de fenol, en cuanto a la relación costo producto/materia prima. Se debe considerar sin embargo, la no disponibilidad de fenol en el país (en la actualidad), los costos de purificación, separación y retorno del material no reaccionado, etc.

Desarrollo/compra de la tecnología:

Es factible la obtención del 'know-how' por trabajos de grupos de investigación locales.

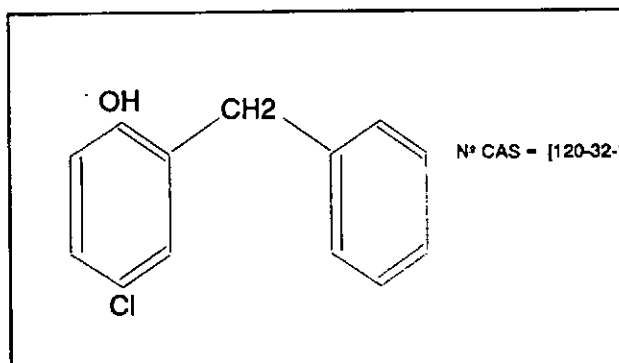
Orden de magnitud de la inversión:

Si bien se debería precisar con mayor exactitud, el equipamiento requerido para la planta industrial, por el tipo de reacciones y las operaciones de separación involucradas, se puede estimar que la inversión oscilaría entre 600.000 U\$S y 1.500.000 U\$S.

Expectativa de rentabilidad adecuada:

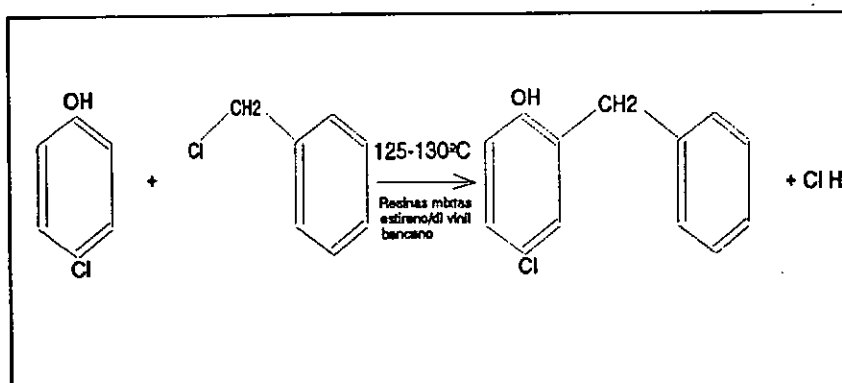
El análisis de la rentabilidad dependerá de la cartera de productos considerada, ya que los microbicidas pueden obtenerse en plantas multiproducto, aprovechando la similitud de las operaciones necesarias.

V.2.B-METODOS DE OBTENCION DEL 2-CLORO-5-METIL-FENOL (6-CLORO-M-CRESOL O 4-CLORO-3-HIDROXI-TOLUOL O P-CLORO M-CRESOL); (PCMC)



Descripción del proceso según el diagrama en bloque adjunto:

Se obtiene a partir del P-CLORO FENOL por alquilación en la posición 0 mediante el cloruro de bencilo, en presencia de un catalizador ácido constituido por resinas mixtas de ESTIRENO y DIVINIL BENCENOS sulfonadas:



El CLORURO DE BENCILO se agrega sobre la mezcla de P-CLORO FENOL y la resina en un período de 3 hrs. y se mantiene el medio reaccionante agitado por 2 hrs. más manteniendo la temperatura entre 125 y 130°C. El equilibrio se desplaza hacia la derecha arrastrando los vapores de HCL con N₂ a medida que se forman. Al final de la reacción se separa la resina por filtración y el



producto obtenido por destilación.

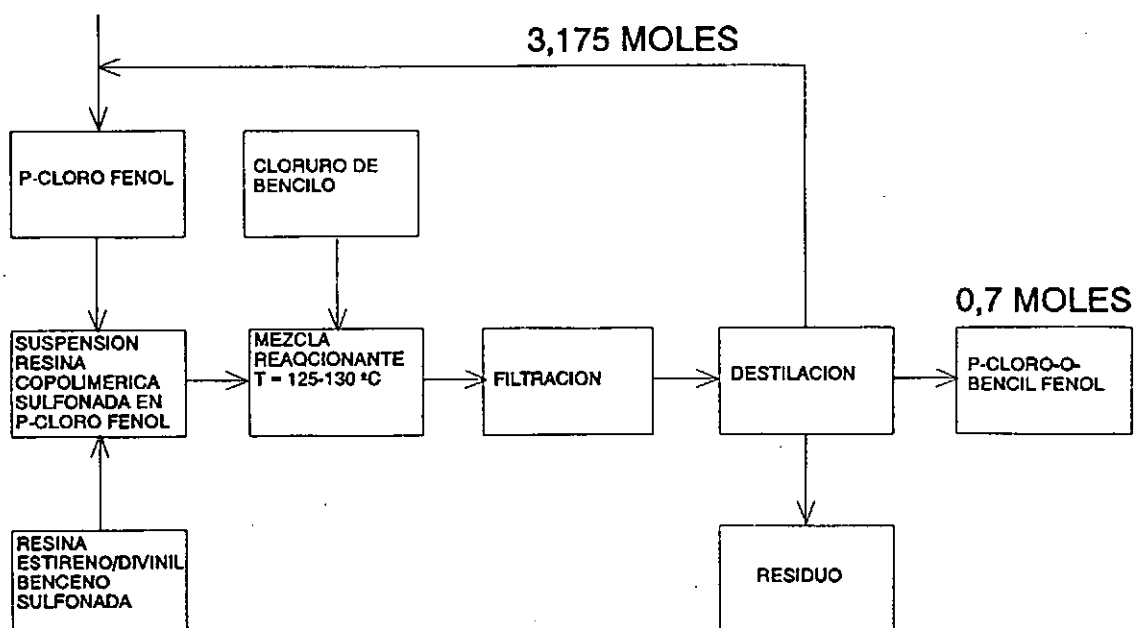
PESO RESINA		MOLES CLORURO BENCILO	1.0
-----	= 0.108	-----	= ----
PESO P CLORO FENOL		MOLES P-CLORO FENOL	4.0

Se observa que se trabaja con un exceso de P-CLORO FENOL a pesar de ser una reacción equimolecular, probablemente para prevenir reacciones laterales indeseables. Esto obliga a realizar una destilación en dos etapas para primero reciclar el P-CLORO FENOL excedente y luego obtener el P-CLORO o BENCIL FENOL producto.

Se muestra a continuación un diagrama de bloques del proceso acompañado de algunos datos relevantes del mismo.



PRODUCCION DE P-CLORO-O-BENCIL FENOL





Materias primas e insumos principales:

Las materias primas del proceso mostrado son el P-CLORO FENOL que se obtiene por cloración controlada del fenol en un solvente orgánico anhidro (la posición P es la más favorecida en la monoclорación por la activación hacia O y P y el impedimento estérico que produce el grupo OH) y el CLORURO DE BENCILO que se obtiene por cloración fotoquímica del TOLUENO.

Dentro de los insumos requeridos, se encuentra la reposición del catalizador ácido, y los productos químicos para la neutralización de los vapores de ácido clorhídrico formados (lechada de cal, hidróxido de sodio, etc.).

Rendimiento Global:

CONVERSION (REFERIDA AL P-CLORO FENOL) = $4 - 3.175/4 \times 100 = 20,6\%$

RENDIMIENTO (REFERIDO AL CLORURO DE BENCILO) = $0.7/1.0 \times 100 = 70\%$

Relación precio del producto/costo de las materias primas:

p-cloro-o-bencil fenol (CBP): No fue posible obtener este dato.
p-cloro fenol: 4.4 \$/kg
cloruro de bencilo: 1.5 \$/kg

Aspectos de seguridad y contaminación:

Los reactivos empleados en este proceso requieren adoptar las medidas de seguridad relacionadas con las características de dichos productos, tales como volatilidad e inflamabilidad, toxicidad, etc. El tratamiento para los residuos industriales corresponde a los aplicados para los compuestos cíclicos, fenólicos y/o clorados.

El producto debe manejarse con precaución para evitar fugas del mismo en los efluentes de la planta industrial; asimismo el contacto del producto con el personal, debe analizarse en forma particular.

Desarrollo/compra de la tecnología:

Se considera factible la obtención del 'know-how' por trabajos de grupos de investigación locales.



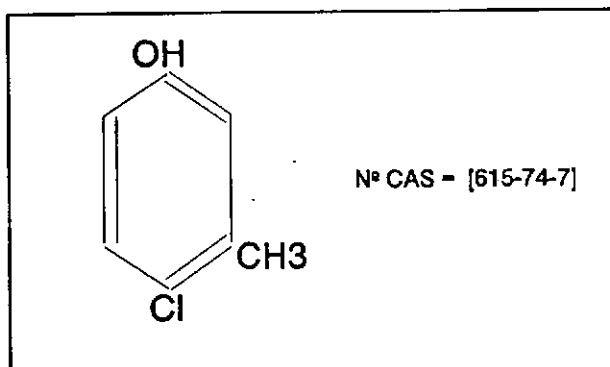
Orden de magnitud de la inversión:

Si bien se debería precisar con mayor exactitud, el equipamiento requerido para la planta industrial, por el tipo de reacciones y las operaciones de separación involucradas, se puede estimar que la inversión oscilaría entre 600.000 U\$S y 1.500.000 U\$S.

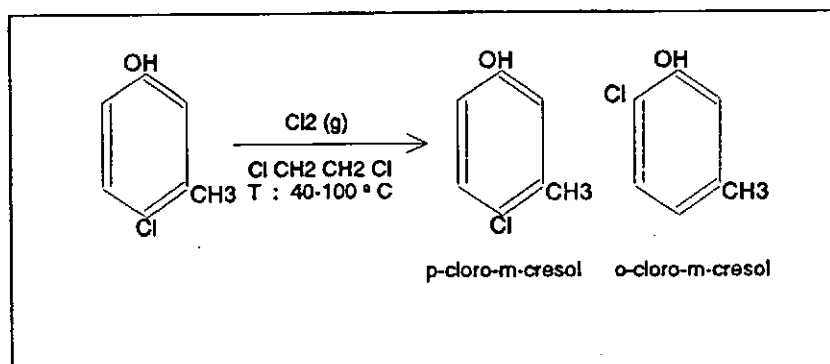
Expectativa de rentabilidad adecuada:

El análisis de la rentabilidad dependerá de la cartera de productos considerada, ya que los microbicidas pueden obtenerse en plantas multiproducto, aprovechando la similitud de las operaciones necesarias.

V.2.C OBTENCION DEL P-CLORO M CRESOL (PCMC) (2 CHLORO 5 METHYL PHENOL)



El P-CLORO M CRESOL se obtiene a partir del M-CRESOL existente en el alquitrán de hulla, por cloración en fase líquida, empleando un solvente no acuoso. Se describe un proceso patentado por BAYER AG en el cual se obtienen los monoderivados clorados del M CRESOL en las posiciones O y P. El agente de cloración es el Cl_2 gaseoso y el solvente empleado en 1,2 dicloro etano.



Se menciona en la patente una columna que contiene el M-CRESOL en relación en el 1,2 DICLORO ETANO, a través de la cual se dosifica el Cl_2 gaseoso. La distribución de productos se comprobó que depende del diámetro de la columna y de la velocidad de adición de Cl_2 . Se da un resultado con la columna de diámetro > 3 mm.

TABLA Nº 1: COMPOSICION AL FINAL DE LA REACCION

COMPONENTE	% PESO
O CLORO M CRESOL	47,4
P CLORO M CRESOL	28,3
O-P DICLORO M CRESOL	4,6
M CRESOL (no reaccionado)	19,7

No se menciona en la patente de BAYER AG ningún método de separación de los componentes de la mezcla al final de la reacción. Una patente de USA se refiere a una metodología que permitiría separar el M CRESOL no reaccionado de los derivados halogenados, tratando la mezcla de componentes con $\text{Cl}_2\text{Ca}/\text{Cl}_2\text{Mg}$ a una $T = 0-150^\circ\text{C}$ y separando un complejo en estado sólido fenol metálico que luego por hidrólisis permitiría recuperar M CRESOL. Probablemente los productos halogenados puedan separarse por destilación a presión reducida.

Rendimiento Global:

De acuerdo a los datos de la TABLA N°1 resultan los valores siguientes de los parámetros de performance de la reacción:

CONVERSION (referida al M CRESOL) = 75%
SELECTIVIDAD (respecto al O CLORO M CRESOL) = 59%
RENDIMIENTO = CONVERSION x SELECTIVIDAD = 44%

Relación precio del producto/costo de las materias primas:

p-cloro-m cresol (PCMC): 11.6 \$/kg, según datos catálogo ALDRICH
m-cresol: 3.8 \$/kg
cloro: 0.15 \$/kg, según datos de CHEMICAL PRICES; Dic. 1992.

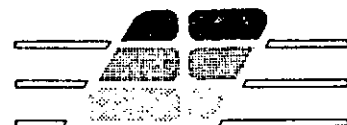
Aspectos de seguridad y contaminación:

Los reactivos empleados en este proceso requieren adoptar las medidas de seguridad relacionadas con las características de dichos productos, tales como volatilidad e inflamabilidad, toxicidad, etc., principalmente por la utilización de solventes muy inflamables y el almacenamiento de cloro. El tratamiento para los residuos industriales corresponde a los aplicados para los compuestos cíclicos, fenólicos y/o clorados y para los ácidos inorgánicos.

El producto debe manejarse con precaución para evitar fugas del mismo en los efluentes de la planta industrial; asimismo el contacto del producto con el personal, debe analizarse en forma particular; con referencia al manejo del cloro existen normas internacionales al respecto.

Desarrollo/compra de la tecnología:

Es factible la obtención del 'know-how' por trabajos de grupos de investigación locales.



Orden de magnitud de la inversión:

Si bien se debería precisar con mayor exactitud, el equipamiento requerido para la planta industrial, por el tipo de reacciones y las operaciones de separación involucradas, se puede estimar que la inversión oscilaría entre 600.000 U\$S y 1.500.000 U\$S.

Expectativa de rentabilidad adecuada:

El análisis de la rentabilidad dependerá de la cartera de productos considerada, ya que los microbicidas pueden obtenerse en plantas multiproducto, aprovechando la similitud de las operaciones necesarias.

Vías de obtención alternativas

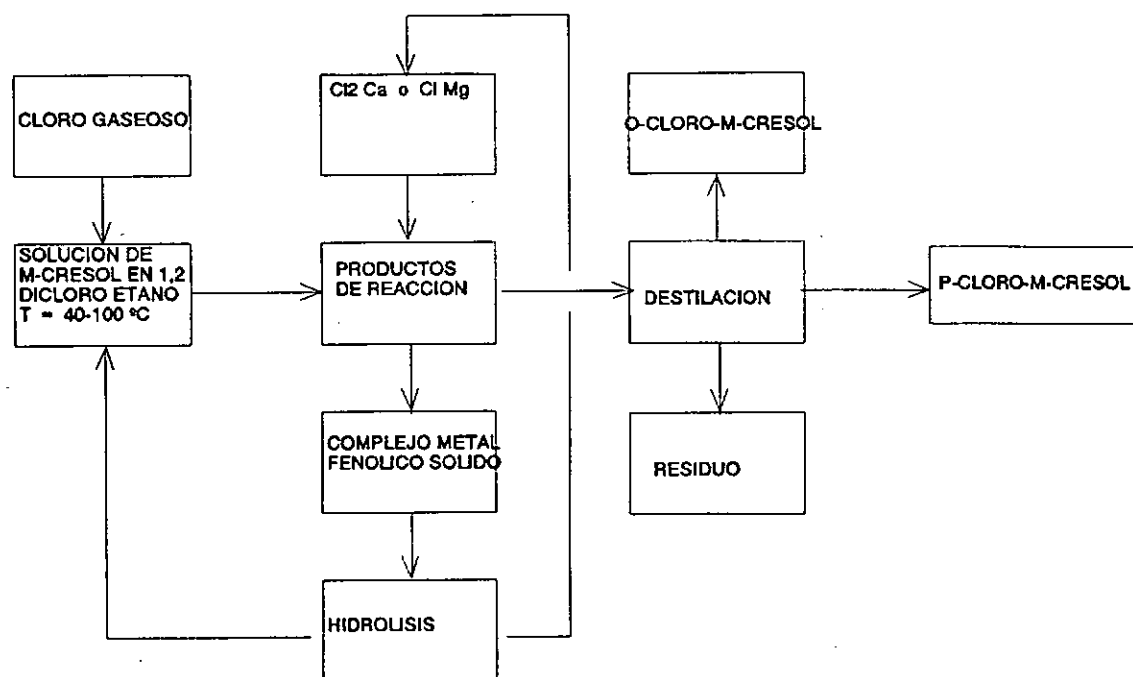
las mismas se enuncian a continuación:

- 1) A partir del cresol crudo y cloruro de sulfurilo (SO_2Cl_2).
Subproducto: 6-cloro-3-oxi-tolueno.
- 2) A partir del m-cresol y del cloruro de sulfurilo.
Subproducto: 6-cloro-3-oxi-tolueno.
- 3) A partir del m-cresol, cloro y tetracloruro de carbono.
- 4) A partir del m-cresol, cloro y carbonato de sodio.
- 5) A partir del 3,4-dicloro-tolueno, metilato de sodio y metanol.
- 6) A partir del 4-cloro-3-amino tolueno.

Un diagrama de bloques sintetizando el proceso descripto sería el siguiente:



PRODUCCION DE P-CLORO-M-CRESOL





V.2.D-OBTENCION DEL TIOCIANATO-METIL-TIOBENZOTIAZOL. (TCMTB)

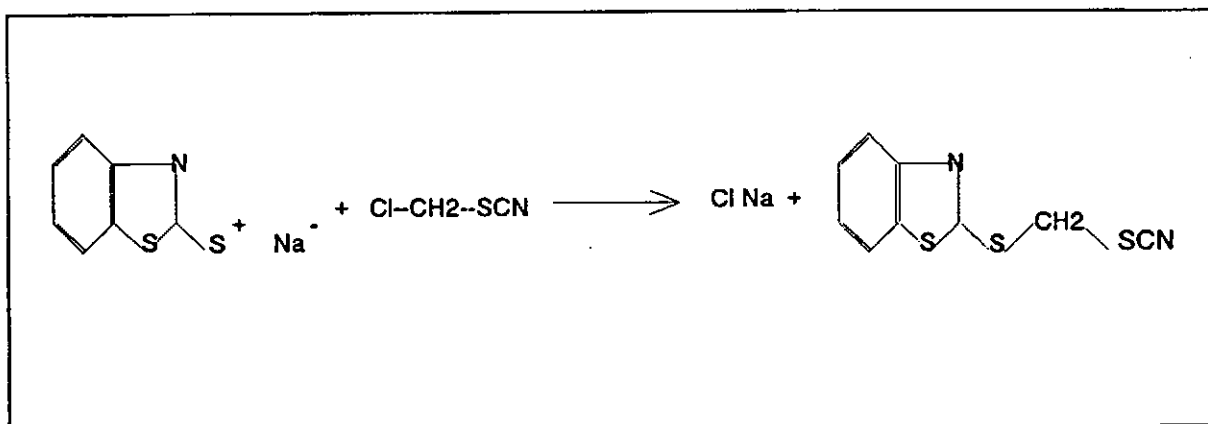
Este compuesto constituye el principio activo de formulaciones microbicidas con nombre comercial es: BUSAN 30, de utilización en distintas etapas de la elaboración de cueros. Se trata de un componente de nueva generación con acción electrofílica (destruccion de las células de los microorganismos), compite favorablemente con los derivados fenólicos activos en membrana.

La sustancia de partida para la síntesis es el 2-mercaptobenzotiazol, de conocida aplicación como acelerante del caucho, con la denominación comercial: CANTAX, que a su vez proviene de la tiocarbanilida por calentamiento con sulfuro de carbono y azufre.

La tiocarbanilida, una dialquiltiurea simétrica, se obtiene por descomposición térmica de la sal de fenil amonio, del ácido fenilditioti carbámico.

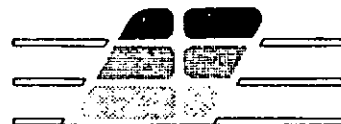
Descripción del proceso según el diagrama en bloque adjunto:

El método patentado de obtención del TCMTB emplea la SAL SÓDICA DEL 2-MERCAPTOBENZOTIAZOL Y CLOROMETILTIOCIANATO, según la reacción siguiente:



La sal sódica se obtiene por reacción de 2-mercaptobenzotiazol de calidad comercial con etóxido de sodio en solución de etanol desnaturalizado con isopropanol y metanol.

La reacción debe llevarse a cabo a temperatura inferior a los 40°C usando un sistema frigorífico (baño de hielo), mientras se agrega el clorometiltiocianato. Se deja la mezcla reaccionante por un lapso de 8 horas, con la temperatura entre 35 y 40°C, y luego



por 15 días a temperatura ambiente.

Al término de este período se filtra la mezcla resultado de la reacción para separar el cloruro de sodio precipitado y se lava la torta en forma sucesiva con alcohol desnaturalizado y con cloruro de metileno.

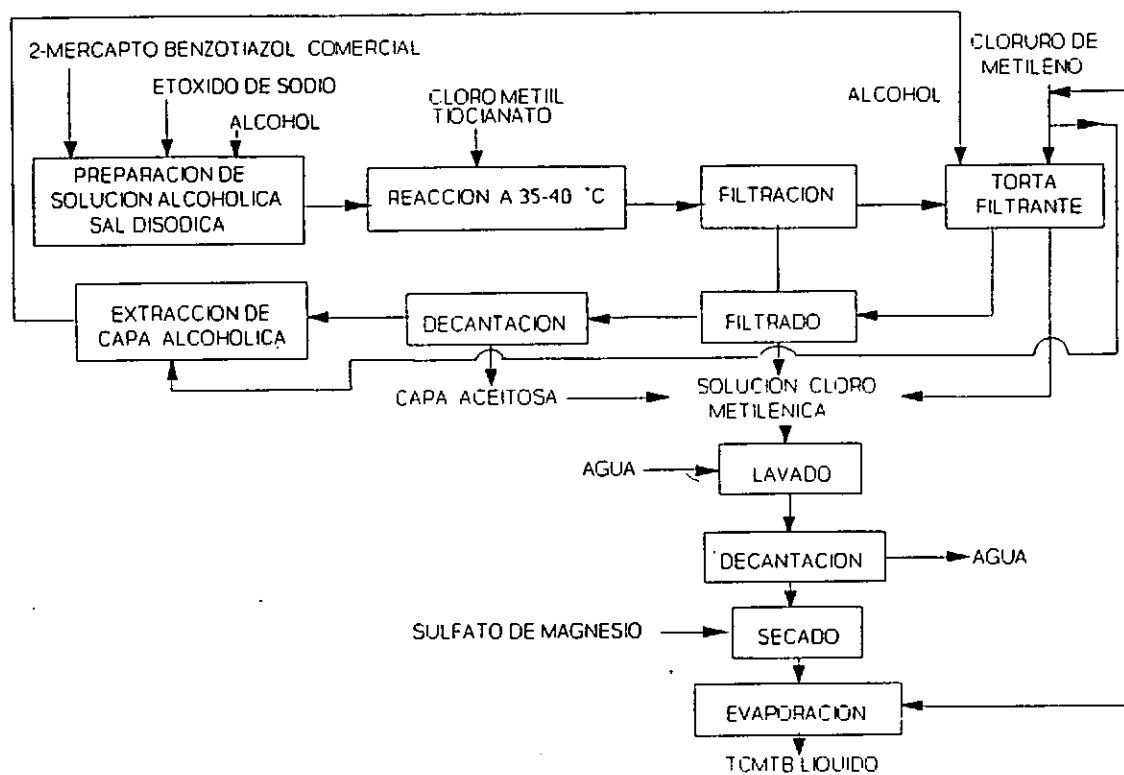
Se mezcla el filtrado con el alcohol desnaturalizado usado para el lavado de la torta y se deja reposar para permitir la separación de 2 fases. La capa aceitosa se disuelve en cloruro de metileno y la solución resultante se agrega al cloruro de metileno empleado para el lavado de la torta.

Se lava con agua y se seca la capa de hidrocarburo resultante con sulfato de magnesio anhidro. El cloruro de metileno se separa de la solución por evaporación, obteniéndose el 2 TIOCIANATOMETILTIOBENZOTIAZOL en forma de un líquido aceitoso. La fase alcohólica se somete a una extracción con cloruro de metileno para recuperar el TCMTB disuelto en la misma.

El producto obtenido no se puede purificar por destilación ni siquiera a presión reducida ya que descompone. Tampoco resultan exitosos los procesos de recristalización.



METODO DE OBTENCION DEL TCMTB





Materias primas e insumos principales:

Las materias primas principales son:

- *2-mercaptobenzotiazol.
- *etóxido de sodio
- *clorometiltiocianato

Se puede citar como otros insumos, los solventes utilizados para la purificación del producto (la reposición por las pérdidas inevitables del proceso).

Rendimiento Global:

La conversión de la reacción es prácticamente total, tanto sea con respecto al 2-mercaptobenzotiazol o al clorometiltiocianato ya que la reacción se produce con cantidades equimoleculares de los reactivos. Se debe tener en cuenta que las escalas de producción de la referencia existente son a nivel laboratorio, por cuanto se debe tener precaución al extrapolar para mayores escalas de producción.

Relación precio del producto/costo de las materias primas:

Precio del producto: 19.4 \$/kg (Información puntual registros NADI)

Precio de las materias primas:

- 2-mercaptobenzotiazol: 3.78 \$/kg (CHEMICAL PRICES 1992)
- cloruro de metil tiocianato: 19.9 \$ los 10 g (97% de pureza), según catálogo ALDRICH.
- etóxido de sodio: 50 \$/kg (97% de pureza), según catálogo ALDRICH.

Aspectos de seguridad y contaminación:

Las consideraciones de seguridad de la instalación se basan principalmente en el cuidado operativo para manejar cantidades importantes de solventes volátiles e inflamables. Con respecto a la seguridad personal, los operarios deben tomar las precauciones de manejo de sustancias tóxicas.

Se debe tener precaución con la descarga de los efluentes de la planta por razones ecológicas, por ser potencialmente los mismos, de elevada toxicidad.



Desarrollo/compra de la tecnología:

La tecnología descrita se encuentra protegida por patentes próximas a expirar. Se considera factible el desarrollo de tecnologías alternativas a nivel local; si se tiene en cuenta el elevado precio de alguna de las materias primas de la patente descrita (BUCKMAN), el presente proceso debería ser modificado necesariamente ya que el mismo no resulta rentable.

Observaciones y recomendaciones particulares:

El producto detallado, por el elevado costo de alguna de las materias primas, y el mercado posiblemente cautivo de ellas, debe ser eliminado del conjunto de los productos promisorios. Si bien existen varios factores que lo hacen muy interesante, se requiere para poder competir con el actual fabricante, generar un nuevo camino de síntesis. En conclusión, se descarta del conjunto de productos promisorios, pero se lo considera un interesante caso para desarrollos futuros.



VI. CONSIDERACIONES CONCLUSIVAS

a-De la etapa en particular

Esta última etapa de selección de productos de alta tecnología en el área de productos químicos para la industria del curtido de cueros, permite identificar dos áreas en las que es factible la integración competitiva de nuevos emprendimientos tecnológicos: el área de las enzimas (en particular las proteolíticas) y de los microbicidas. Estos grupos de productos se apoyan mayoritariamente en la importación para la provisión de los mismos a la industria. Si bien existen aspectos que debieran ser analizados en profundidad, la perspectiva de lograr una adecuada rentabilidad en el área aparece como factible.

Se detectan aspectos de tecnología muy protegida en algunos de los casos que no pudieron ser incluidos en el presente; lo que reafirma la idea de tratarse de un grupo de productos de la química con elevado contenido tecnológico.

b-Del estudio en general

El mercado de los insumos químicos para la industria del cuero es particular en varios sentidos: Se trata de verdaderas formulaciones apoyadas en las investigaciones realizadas en laboratorios altamente especializados del sector. También, se caracterizan por ser las mismas de elevada rotación, en particular las formulaciones que se destinan a los procesos de terminado de los cueros, los que se mueven en función de la moda del momento. En tercer lugar, las empresas proveedoras de insumos, deben proveer a las curtiembres de un conjunto muy amplio de productos, (y también variable, como se dijo anteriormente) para poder ingresar al mercado con éxito. Luego, los nuevos emprendimientos deben seleccionar preferentemente aquellas áreas de productos con un número limitado de productos. Asimismo, se deben descartar las 'commodities' a los efectos de ajustarnos al marco previamente fijado.

Las familias seleccionadas finalmente y los productos promisorios responden adecuadamente a esta idea general.



VII. PLANILLAS TECNICAS

Se incluyen las planillas técnicas de los productos seleccionados como promisorios, correspondientes a la familia de las enzimas, aplicadas en la curtiembre en la etapa de la ribera, y a la familia de los microbicidas, empleados en las etapas de ribera y de curtiembre. Se continúa con la misma numeración de las planillas del primer informe, pero modificando el número de informe. Las planillas incluidas son las siguientes:

1. RIBERA

- | | |
|-------------------|-------------|
| - PANCREATINA. | RIBE 3/1-05 |
| - OTRAS PROTEASAS | RIBE 3/1-07 |

6. MICROBICIDAS

- | | |
|-------------------|--------------------------|
| - PREVENTOL EXTRA | MICR 3/6-01 |
| - PREVENTOL CMK | MICR 3/6-02 |
| - PREVENTOL CB | MICR 3/6-04 ³ |

³ Se incluye al p-cloro-o-bencilfenol en las planillas porque resulta un producto promisorio, pero no se dispone de información sobre la importación de este producto, ya que no se encontró una posición NADI.



NOMBRE QUIMICO O COMUN: PANCREATINA (PANCREATICA).....

POSICION NADI: (Ant) 35.07.00.01.02 (); (Act).....()

ESPECIFICO

☒

FORMULADO

☐

OTROS

☐

GRUPO:..CUEROS.....

SUBGRUPO:..RIBERA.....

CLASIFICACION POR USO:..PURGA ENZIMATICA.....

DATOS DE:...CONSULTA DE IMPORTACION.....

DATOS	MONTO (U\$S/año)	CANT. (kg/año)	P P P (U\$S/kg)
1987	283.475	9.800	28,93
1988	288.513	10.501	27,47
1989	263.182	7.050	37,33
1990	170.242	4.540	37,50
1991	252.317	6.510	38,76
Proy.1992		10.692	
TENDENCIA	OSCILANTE	CRECIENTE	CRECIENTE

PRODUCCION NACIONAL:

NO

☒

SI

☐

; ESCALA:__(*)__ kg/año

CALIFICACION FACTORES DISCRIMINANTES DE POTENCIAL VIABILIDAD

A	B	C	D	E	F	G
+6	+2	+6	+6	-2	+2	+6

CALIFICACION TRATAMIENTO SISTEMATICO:

+ 4.432

CONSIDERACIONES COMPLEMENTARIAS: (*) Se conocen las empresas distribuidoras del producto, pero se desconoce si la producción del mismo es propia de dichas empresas.

ADIT. P/CUEROS

3/1-05



PLANILLA TECNICA 2

NOMBRE QUIMICO: PANCREATINA		N° CAS: mezcla de enzimas pancreáticas, lipasas y amilasas.	
FORMULA DESARROLLADA: -----			
N° PATENTE	PROPIETARIO	FECHA PATENTE	FECHA CADUCACION
El proceso de extracción es conocido; no existen patentes en vigencia en la actualidad.	-----	-----	-----
CALIFICACION DEL PRODUCTO:		+4.432	



PROCESO DE OBTENCION

NOMBRE DEL COMPUESTO: PANCREATINA

METODO DE OBTENCION:

- A partir del páncreas de los bovinos.

Etapas:

- 1-Separación del páncreas y conservación bajo frío, en las instalaciones de faena del ganado.
- 2-Lavado de los órganos, eliminación de la grasa y picado (en la instalación industrial).
- 3-Extracción de las enzimas de la pulpa, por suspensión en agua, con el agregado de un biocatalizador.
- 4-Separación de la pulpa de la suspensión.
- 5-Concentración de las enzimas por agregado de solventes (normalmente acetona).
- 6-Filtrado en filtro prensa; secado del producto en secadero de bandejas.
- 7-Molido del producto seco; normalizado y envasado.



NOMBRE QUIMICO O COMUN: OTRAS PROTEASAS

POSICION NADI: (Ant) 35.07.00.01.20 (); (Act).....()

ESPECIFICO

☐

FORMULADO

X

OTROS

☐

GRUPO:..CUEROS.....

SUBGRUPO:..RIBERA.....

CLASIFICACION POR USO:..ENZIMAS PROTEOLITICAS.....

DATOS DE:...CONSULTA DE IMPORTACION.....

DATOS	MONTO (U\$S/año)	CANT. (kg/año)	P P P (U\$S/kg)
1987	147.584	8.630	17,10
1988	72.035	10.874	6,62
1989	89.926	20.373	4,41
1990	37.733	1.601	23,57
1991	91.824	2.188	41,97
Proy.1992		2.086	
TENDENCIA	OSCILANTE	OSCILANTE	CRECIENTE

PRODUCCION NACIONAL:

NO X

SI

; ESCALA:_(*)___ kg/año

CALIFICACION FACTORES DISCRIMINANTES DE POTENCIAL VIABILIDAD						
A	B	C	D	E	F	G
+2	+2	+6	+6	+2	+2	+6

CALIFICACION TRATAMIENTO SISTEMATICO:

+ 3.716

CONSIDERACIONES COMPLEMENTARIAS: (*) Se conocen las empresas distribuidoras del producto, pero se desconoce si la producción del mismo es propia de dichas empresas.

ADIT. P/ CUEROS

3/1-07



PROCESO DE OBTENCION

NOMBRE DEL COMPUESTO: OTRAS PROTEASAS (DISTINTAS A LA PANCREATINA)

METODO DE OBTENCION:

- A partir de la fermentación microbiológica.

Etapas:

1-Carga y esterilización del fermentador.

2-Desarrollo del cultivo de microorganismos (inóculo) en el laboratorio y posteriormente en un tanque de propagación.

3-Siembra del inóculo en el fermentador; proceso de fermentación.

4-Separación de las células por centrifugación o por filtración.

5-Concentración de las enzimas por agregado de solventes (normalmente acetona o alcohol).

6-Filtrado en filtro prensa; secado del producto en secadero de bandejas al vacío.

7-Molido del producto seco; normalizado y envasado.



NOMBRE QUIMICO O COMUN: O-FENIL-FENOL Y SUS SALES (PREVENTOL..
EXTRA).....

POSICION NADI: (Ant) 29.06.03.02.02 (); (Act).....()

ESPECIFICO

☒

FORMULADO

☐

OTROS

☐

GRUPO:..CUEROS.....

SUBGRUPO:..RIBERA, CURTIDO.....

CLASIFICACION POR USO:..MICROBICIDA.....

DATOS DE:...CONSULTA DE IMPORTACION.....

DATOS	MONTO (U\$S/año)	CANT. (kg/año)	P P P (U\$S/kg)
1987	85.014	16.969	5,00
1988	165.050	32.003	5,16
1989	133.313	23.413	5,69
1990	113.969	16.474	6,92
1991	184.360	25.358	7,27
Proy.1992		22.594	
TENDENCIA	CRECIENTE	OSCILANTE	CRECIENTE

PRODUCCION NACIONAL:

NO

☒

SI

☐

; ESCALA:_____ kg/año

CALIFICACION FACTORES DISCRIMINANTES DE POTENCIAL VIABILIDAD

A	B	C	D	E	F	G
+2	+2	+6	+2	-2	+2	+6

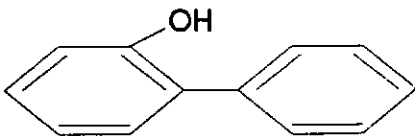
CALIFICACION TRATAMIENTO SISTEMATICO:

+ 2.716

CONSIDERACIONES COMPLEMENTARIAS: el mercado de los microbicidas,
dentro del que se incluye el o-fenil fenol, es exclusivo de pocas
y grandes empresas.



PLANILLA TECNICA 2

NOMBRE QUIMICO: O-FENIL FENOL		N° CAS: 90-43-7	
FORMULA DESARROLLADA: $C_{12}H_{10}O$			
			
O-FENILFENOL			
N° PATENTE	PROPIETARIO	FECHA PATENTE	FECHA CADUCACION
80,47,636	Asahi - Dow Ltd.	4-4-1980	1990
80,47,637	Asahi - Dow Ltd.	4-4-1980	1990
81,53,632	Sanko Kagaku K.K.	13-3-1981	1991
4,258,268	Phillips Petroleum Co.	23-3-1981	1991
81,33,034	Jp. Agency Ind. Sci. Tech.	3-4-1981	1991
3,523,205	BAYER A-G.	2-1-1987	1997
58,180,447	Sanko Chem. Co.	21-10-1983	1993
58,180,448	Sanko Chem. Co.	21-10-1983	1993
57,95,931	Sanko Kagaku K.K.	15-6-1982	1992
81,20,533	Sanko Kagaku K.K.	26-2-1981	1991
4,978,811	Dow - Chemical	18-12-1980	1990
79,151,195	Idemitsu Kosan Co.	28-11-1979	1989
75,108,244	Japan Kokai	1-8-1975	1985
5,093,514	Dupont de Nemours	3-3-1992	2002
CALIFICACION DEL PRODUCTO:		+2.716	



PROCESO DE OBTENCION

NOMBRE DEL COMPUESTO: O-FENIL FENOL

ETAPAS:

- A partir del dímero de la ciclohexanona o del ciclohexanol
 - 1) condensación aldólica de la ciclohexanona o el ciclohexanol en un medio ácido.
 - 2) deshidrogenación catalítica.
 - 3) Separación de los productos por destilación.
- A partir de la ciclohexanona o del ciclohexanol
 - 1) deshidrogenación catalítica de la ciclohexanona o del ciclohexanol.
 - 2) Separación de los productos por destilación.
- A partir de la condensación de la ciclohexanona o el ciclohexanol con el fenol.
 - 1) condensación de la ciclohexanona o el ciclohexanol con el fenol.
 - 2) Separación de los productos por destilación.
- A partir de la deshidrogenación de compuestos cíclicos
 - 1) deshidrogenación catalítica
 - 2) Separación de los productos por destilación.
- A partir de la ruptura del dibenzofurano
 - 1) reacción catalítica del dibenzofurano con hidrógeno
 - 2) Separación de los productos por destilación.
- A partir de la deshidratación de dioles o del fenol
 - 1) reacción de deshidratación con álcalis.
 - 2) Separación de los productos por destilación.
- A partir de la hidrólisis de éteres diarílicos aromáticos
 - 1) reacción de hidrólisis catalítica.



2) Separación de los productos por destilación.

- A partir del cultivo de pseudomonas

- 1) Preparación del medio
- 2) Cultivo de las pseudomonas
- 3) Extracción con solventes
- 4) Deshidratación en secadero de bandejas
- 5) Separación por cromatografía en silicagel



NOMBRE QUIMICO O COMUN: PREVENTOL CMK.....
.....

POSICION NADI: (Ant) 29.07.00.01.02 (); (Act).....()

ESPECIFICO

☒

FORMULADO

☐

OTROS

☐

GRUPO:..CUEROS.....

SUBGRUPO:..RIBERA, CURTIDO.....

CLASIFICACION POR USO:..MICROBICIDA.....

DATOS DE:...CONSULTA DE IMPORTACION.....

DATOS	MONTO (U\$S/año)	CANT. (kg/año)	P P P (U\$S/kg)
1987	85.575	9.067	9,44
1988	35.597	4.048	8,79
1989	42.680	5.041	8,47
1990	152.838	16.040	9,53
1991	158.586	18.130	8,75
Proy.1992		19.500	
TENDENCIA	CRECIENTE	CRECIENTE	CRECIENTE

PRODUCCION NACIONAL:

☐ NO

☒ X

☐ SI

☐

; ESCALA: _____ kg/año

CALIFICACION FACTORES DISCRIMINANTES DE POTENCIAL VIABILIDAD

A	B	C	D	E	F	G
+2	+2	+6	+6	+2	+2	+6

CALIFICACION TRATAMIENTO SISTEMATICO:

+ 3.716

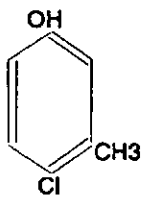
CONSIDERACIONES COMPLEMENTARIAS: el mercado de los microbicidas, dentro del que se incluye el Preventol CMK, es exclusivo de pocas y grandes empresas.

ADIT. P/ CUEROS

3/6-02



PLANILLA TECNICA 2

NOMBRE QUIMICO: P-CLORO-M-CRESOL		N° CAS: 615-74-7	
FORMULA DESARROLLADA: C_7H_7OCl			
<div style="text-align: center;"><p>N° CAS = [615-74-7]</p></div>			
N° PATENTE	PROPIETARIO	FECHA PATENTE	FECHA CADUCACION
72514 4,429,168	BAYER AG KOPPERS Co.	2-1983 2-1984	1993 1994
CALIFICACION DEL PRODUCTO:		+3.716	



PROCESO DE OBTENCION

NOMBRE DEL COMPUESTO: P-CLORO-M-CRESOL

METODOS DE OBTENCION:

- A partir del P-CLORO FENOL

Etapas:

- 1- Alquilación en la posición O mediante el cloruro de bencilo, en presencia de un catalizador ácido (resinas mixtas de ESTIRENO y DIVINIL BENCENOS sulfonadas).
- 2- Separación de la resina por filtración
- 3- Destilación del producto de reacción, en dos etapas para primero reciclar el P-CLORO FENOL excedente y luego obtener el P-CLORO o BENCIL FENOL producto.

- A partir del m-cresol

Etapas:

- 1- Cloración en fase líquida.
- 2- Destilación para la separación de los productos de reacción.

- Otros métodos de obtención:

- 1) A partir del cresol crudo y cloruro de sulfurilo (SO_2Cl_2).
- 2) A partir del cresol crudo y cloro
- 3) A partir del m-cresol y del cloruro de sulfurilo.
- 4) A partir del m-cresol, cloro y tetracloruro de carbono.
- 5) A partir del m-cresol, cloro y carbonato de sodio.
- 6) A partir del 3,4-dicloro-tolueno, metilato de sodio y metanol.
- 7) A partir del 4-cloro-3-amino tolueno.



NOMBRE QUIMICO O COMUN: P-CLORO-O-BENCILFENOL (PREVENTOL BP).....

POSICION NADI: (Ant)no tiene posición NADI();(Act).... ()

ESPECIFICO

☒

FORMULADO

☐

OTROS

☐

GRUPO:...CUEROS.....

SUBGRUPO:.RIBERA,CURTIDO.....

CLASIFICACION POR USO:.MICROBICIDA.....

DATOS DE:...NO SE TIENEN DATOS DE IMPORTACION.....

DATOS	MONTO (U\$S/año)	CANT. (kg/año)	P P P (U\$S/kg)
1987	N.D.	N.D.	N.D.
1988	N.D.	N.D.	N.D.
1989	N.D.	N.D.	N.D.
1990	N.D.	N.D.	N.D.
1991	N.D.	N.D.	N.D.
Proy.1992			
TENDENCIA			

PRODUCCION NACIONAL:

☐ NO ☒ X

☐ SI ☐

; ESCALA:_____ kg/año

CALIFICACION FACTORES DISCRIMINANTES DE POTENCIAL VIABILIDAD

A	B	C	D	E	F	G
+2	+6	+6	+2	-2	+2	+6

CALIFICACION TRATAMIENTO SISTEMATICO:

+ 3.572

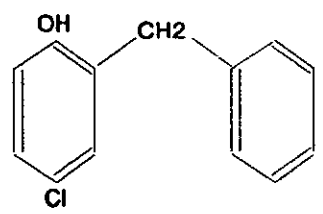
CONSIDERACIONES COMPLEMENTARIAS: el producto es interesante por su aplicación como microbicida biodegradable y por su precio, pero no se realizaron las estimaciones de esta planilla por no disponer de datos de importación.

ADIT. P/ CUEROS

3/6-04



PLANILLA TECNICA 2

NOMBRE QUIMICO: P-CLORO-O-BENCIL FENOL		N° CAS: 120-32-1	
FORMULA DESARROLLADA: $C_{13}H_{11}OCl$			
			
N° PATENTE	PROPIETARIO	FECHA PATENTE	FECHA CADUCACION
170,972	VODAK, ZDENEK, KRSNAK, FRANTISEK, BECHTOLD, LUDVICK	15-1-1978	1988
CALIFICACION DEL PRODUCTO:		+3.572	



PROCESO DE OBTENCION

NOMBRE DEL COMPUESTO: P-CLORO-O-BENCIL FENOL

ETAPAS:

- 1- Suspensión de resina estireno/divinil benceno en p-cloro fenol.
- 2- Adición controlada de cloruro de bencilo sobre la suspensión agitada: reacción química a 125 - 130 °C.
- 3- Filtración: recuperación de la resina copolimérica sulfonada de la mezcla reaccionante para su posterior reutilización.
- 4- Destilación primer corte: separación del p-cloro fenol no reaccionado del reciclo a la etapa de reacción.
- 5- Destilación segundo corte: obtención del producto p-cloro-o-bencil fenol y un residuo pesado.

	ADIT. P/ CUEROS	3/6-04B
--	-----------------	---------