

117
Res-



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



EXTRAORDINARIO DE TITULACIONES
FACULTAD DE QUIMICA

DESARROLLO Y PRODUCCION DE ANILAZINA
(2,4 DICLORO - 6 - (0 - CLOROANILINA)
- 5 - TRIAZINA)

T E S I S

PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A:
OMAR ALFONSO RAMIREZ GONZALEZ



MEXICO, D. F.

1995

FALLA DE ORIGEN

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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 esta 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.

JURADO ASIGNADO

Presidente: Prof. Martha Albores Velasco

Vocal: Prof. José Antonio Ortiz Ramírez

Secretario: Prof. Adolfo García Osuna

1er. Suplente: Prof. Mauro Cruz Morales

2do. Suplente: Prof. Fernando León Cedeño

**Sitio donde se desarrollo la tesis: Depto. de Química Analítica,
de la D.E.Pg., Facultad de
Química, UNAM e Internacional
Química de Cobre, S.A. de C.V.**

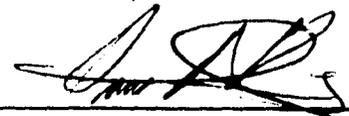
Asesor del tema:

Prof. Q. Adolfo García Osuna



Sustentantes:

Omar Alfonso Ramírez González



A mis padres:

Juan y Carolina que gracias a su apoyo económico, moral y espiritual a lo largo de toda mi carrera, me ha permitido llegar hasta aquí.

Con agradecimiento especial para Adolfo que sin su ayuda y apoyo me hubiera sido difícil lograr esta tesis.

A mi esposa Hortensia por su ayuda y apoyo constante tanto en casa como en la universidad.

A mis hijos:

Elisangela y Alfonso por ser un estímulo importante en mi vida y a quienes dedico esta tesis.

A todos los familiares y amigos que de algún modo tuvieron que ver en la realización de este trabajo.

INDICE

página

CAPITULO I

Objetivo	1
----------------	---

CAPITULO II

Introducción

2.1 Generalidades	2
2.1.1 Antecedentes Históricos	2
2.1.2 Propiedades Físicas	3
2.1.3 Propiedades Químicas	4
2.1.4 Usos	5
2.1.5 Estándares y Especificaciones	6
2.1.6 Manejo y Almacenamiento	7
2.1.7 Factores de Salud y Seguridad	8
2.2 Procesos Existentes	9
2.3 Estudio de Mercado	13

CAPITULO III

Desarrollo Experimental en Laboratorio

3.1 Generalidades	17
3.2 Condiciones de Trabajo	17

CAPITULO IV

Desarrollo en Planta Piloto

4.1 Generalidades	30
4.2 Condiciones de Trabajo	30

CAPITULO V

Desarrollo en Planta

5.1 Generalidades	34
5.2 Condiciones de Trabajo	34

CAPITULO VI

Resultados y Discusión

6.1 Desarrollo Experimental en Laboratorio	37
6.2 Desarrollo en Planta Piloto	39
6.3 Desarrollo en Planta	42

CAPITULO VII

Conclusiones	45
--------------------	----

CAPITULO VIII

Bibliografía	47
--------------------	----

CAPITULO I

OBJETIVO

México es un país rico en tierras propicias para la agricultura en la mayoría del territorio nacional debido a su ubicación geográfica y sus condiciones climatológicas, por esto, es importante que muchos de los productos utilizados en el área agrícola, dejen de importarse y sean producidos en México, para de esta forma obtener mayores beneficios (tanto económicos como de control ecológico) y depender cada día menos de productos de países extranjeros, como lo son los plaguicidas utilizados en suelos mexicanos.

Tomando en cuenta lo anterior, el objetivo de esta tesis fue la producción de anilazina a nivel industrial, debido a que este plaguicida es un producto especializado que se utiliza en el campo agrícola mexicano para proteger los cultivos de enfermedades fungosas específicas (que con los plaguicidas tradicionales son difíciles de controlar), siendo importante mencionar que este producto se obtenía en México mediante su importación directa de los Estados Unidos de América, lo cual da como resultado un elevado costo de venta.

CAPITULO II

INTRODUCCION

2.1 Generalidades

2.1.1 Antecedentes Históricos:

Desde los albores de la civilización, el hombre ha luchado continuamente por mejorar sus condiciones de vida. En su afán por producir las provisiones necesarias de alimentos ha combatido los estragos ocasionados por plagas de insectos y enfermedades que reducen sus cosechas.

Referencias de más de tres mil años, hablan de que los chinos controlaron las plagas utilizando extractos y polvos de algunas plantas, y que los griegos conocieron el valor tóxico del arsénico. De acuerdo con escritos de Homero, mil años A.C., el azufre se usó para impedir la acción de muchas plagas, y en escritos anteriores a éstos; Demócrito mencionó algunos avances en el control de plagas con sustancias como el líquido extraído del aceite de olivo, el cual rociado sobre las plantas detenía el ataque de las orugas¹.

Durante los siglos XVI, XVII y XVIII, empezaron a surgir diferentes compuestos pretendiendo combatir las plagas, pero todos estos descubiertos de manera accidental². Posteriormente, se empezaron a hacer investigaciones sobre todo de origen botánico y llegaron a desarrollarse ciertos compuestos que comenzaron a utilizarse como plaguicidas, por ejemplo, el uso de caldos o polvos de tabaco, así como el pelitre o piretro, un extracto de flores de crisantemo, etc.³.

En 1882, en Francia, Pierre A. Millardet y M. Gayon, presentaron y fundamentaron científicamente las investigaciones que por más de cuatro años desarrollaron acerca de la efectividad de la mezcla preparada con cal y sulfato de cobre como plaguicida. Cerca de 1900, aparecieron los primeros herbicidas inorgánicos, como el sulfato de cobre y el clorato de sodio. Durante esa época se utilizaron algunos derivados del petróleo emulsionados con jabones para el combate de varias plagas de huertos, esto marcó la pauta para que se empezaran a desarrollar algunos compuestos orgánicos como el paradiclorobenceno, naftalina, etc.³.

Posteriormente en el año de 1939, el descubrimiento¹ y la utilización del D.D.T. revolucionó el mercado de los plaguicidas, provocando esto la investigación para la síntesis de compuestos orgánicos, tratando de encontrar plaguicidas más específicos y eficientes. Las investigaciones que siguieron al D.D.T. se dirigieron hacia compuestos cuyas moléculas tuvieran átomos de cloro, formando así un grupo de compuestos utilizados como insecticidas comúnmente llamados clorados, pero en

la actualidad la mayoría de ellos son restringidos o prohibidos en muchos países, debido a los posibles riesgos que implica su residualidad y toxicidad.

En 1952, son introducidas las ftalamidas cloradas, entre las cuales entra al mercado el captán, producto desarrollado por el Dr. Allen R. Kittleson, investigador de la Standard Oil Co., además en 1961 otro de estos compuestos es introducido por la Chevron Chemical Co., siendo éste el captafol. Siguiendo el desarrollo, se empezaron a fabricar sustancias químicas orgánicas más complejas con el fin de que atacasen selectivamente a ciertas plagas empezando a producirse plaguicidas más específicos para ciertas enfermedades, siendo la anilazina una de ellas.

La anilazina es un compuesto químico cuya fórmula empírica es $C_9H_5Cl_3N_4$, el cual es utilizado como fungicida protector en el follaje de las plantas.

El primer registro de patente se realizó en 1955 por la compañía Ethyl Corporation¹⁰, y es así como en ese mismo año se comenzó la producción de anilazina a nivel industrial. Posteriormente en 1958 surgió una nueva patente¹¹ la cual no fue registrada por alguna compañía, sino por los investigadores E. G. Hill y E. Clinton.

En el año de 1963 la compañía Chemagro Corporation¹² desarrolló una nueva patente para la síntesis de anilazina, siendo la compañía que hasta la fecha tiene la mayor demanda de su producto formulado y que comercialmente se conoce con el nombre de "DYRENE".

2.1.2 Propiedades Físicas^{4,6,7}:

La anilazina se presenta en su forma física como cristales ligeramente blancos a crema con las siguientes propiedades:

Fórmula molecular:	$C_9H_5Cl_3N_4$
Peso molecular:	275.54gr/mol
Punto de fusión:	159-160°C
Densidad específica:	1.8gr/cm ³ a 20°C
Solubilidad:	en agua a 20°C es soluble 8mg/lt
	en acetona 100mg/lt
	en clorobenceno 60mg/lt
	en tolueno 50mg/lt
	en diclorometano 90mg/lt
	en isopropanol 8mg/lt
	en n-hexano 1.7mg/lt

la actualidad la mayoría de ellos son restringidos o prohibidos en muchos países, debido a los posibles riesgos que implica su residualidad y toxicidad.

En 1952, son introducidas las ftalamidas cloradas, entre las cuales entra al mercado el captán, producto desarrollado por el Dr. Allen R. Kittleson, investigador de la Standard Oil Co., además en 1961 otro de estos compuestos es introducido por la Chevron Chemical Co., siendo éste el captafol. Siguiendo el desarrollo, se empezaron a fabricar sustancias químicas orgánicas más complejas con el fin de que atacasen selectivamente a ciertas plagas empezando a producirse plaguicidas más específicos para ciertas enfermedades, siendo la anilazina una de ellas.

La anilazina es un compuesto químico cuya fórmula empírica es $C_9H_5Cl_3N_4$, el cual es utilizado como fungicida protector en el follaje de las plantas.

El primer registro de patente se realizó en 1955 por la compañía Ethyl Corporation¹⁰, y así como en ese mismo año se comenzó la producción de anilazina a nivel industrial. Posteriormente en 1958 surgió una nueva patente¹¹ la cual no fue registrada por alguna compañía, sino por los investigadores E. G. Hill y E. Clinton.

En el año de 1963 la compañía Chemagro Corporation¹² desarrolló una nueva patente para la síntesis de anilazina, siendo la compañía que hasta la fecha tiene la mayor demanda de su producto formulado y que comercialmente se conoce con el nombre de "DYRENE".

2.1.2 Propiedades Físicas^{4,6,7}:

La anilazina se presenta en su forma física como cristales ligeramente blancos a crema con las siguientes propiedades:

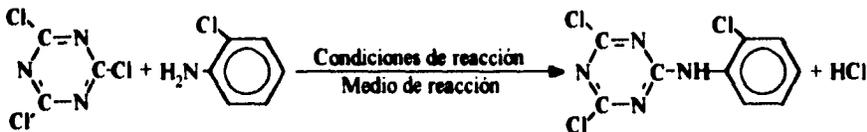
Fórmula molecular:	$C_9H_5Cl_3N_4$
Peso molecular:	275.54gr/mol
Punto de fusión:	159-160°C
Densidad específica:	1.8gr/cm ³ a 20°C
Solubilidad:	en agua a 20°C es soluble 8mg/lt
	en acetona 100mg/lt
	en clorobenceno 60mg/lt
	en tolueno 50mg/lt
	en diclorometano 90mg/lt
	en isopropanol 8mg/lt
	en n-hexano 1.7mg/lt

2.1.3 Propiedades Químicas^{4,5,7}:

Nombre común:	Anilazina
Nombre químico:	2-4-dicloro-6-(2-cloroanilino)-1,3,5-triazina (IUPAC) 4-6 dicloro-n-(2-clorofenil)-1,3,5 triazin-2-amina 2-4 dicloro-6-(o-cloroanilina)-s-triazina
Otros nombres:	Triazina
Nombres comerciales:	Dyrene (Bayer), Kemato (Bayer), Zinaclor (Bayer), Botrizan (Bayer), Direz (Bayer).
Familia química:	Triazinas, organoclorados.

Reacciones:

La anilazina se puede obtener a partir de la reacción entre el cloruro de cianurilo con la ortocloroanilina, debido a la posibilidad de un intercambio sucesivo de los átomos de cloro como función de la temperatura. El cloruro de cianurilo puede ser convertido a anilazina sustituyendo únicamente uno de sus átomos de cloro por la ortocloroanilina en donde el cloro reacciona en el sentido de una sustitución nucleofílica¹⁴.



La anilazina es un compuesto que puede sufrir hidrólisis, no es compatible con aceites y materiales alcalinos¹, es estable en medios neutros y ligeramente ácidos⁴.

2.1.4 Usos:

La anilazina ha sido probada como un efectivo fungicida en una amplia variedad de enfermedades fungosas en plantas⁶, pero en particular es efectiva contra la alternaria, cercospora, estenfilio y botritis^{4,5}.

Otros usos importantes de la anilazina son, como protector foliar, contra enfermedades como:

CULTIVO	ENFERMEDAD
Melón	Antracovosis
Calabaza	Mildiu vellosa
Calabacita	Tizón de la hoja
Pepino y sandía	Mancha de la hoja
Cebolla	Pudrición del cuello
Ajo	Mancha púrpura
	Tizón tardío
Papa	Tizón temprano
	Mancha de la hoja
Fresa	Moho gris
Apio	Tizón tardío
	Mancha de la hoja
Jitomate	Mancha gris de la hoja
	Tizón temprano
	Tizón tardío
	Tizón temprano
Tabaco	Ojo de rana
	Moho azul
Gladiola	Mancha de la hoja
Rosal	Mancha negra

2.1.5 Estándares y Especificaciones:

La anilazina es un producto que, dependiendo del método de fabricación que se utilice^{10,11,12} a nivel industrial, se describe con una pureza que se encuentra en un intervalo entre 95-99%. Con esta pureza a la anilazina se le maneja (y denomina) como material técnico, y es formulado para su venta.

Tomando en cuenta que este material se utiliza en el campo agrícola, para la protección de cultivos de acuerdo al tipo de enfermedad y a su avance, la dosis se intensifica o disminuye dependiendo del caso.

Existen varias especificaciones propuestas^{15,16} para normalizar el control de calidad de las formulaciones de plaguicidas; algunas de éstas son dadas a conocer por el fabricante de la formulación a través de la etiqueta del producto, donde se especifica el contenido porcentual y el equivalente en gramos de su ingrediente activo.

En general los plaguicidas tienen una serie de especificaciones generalizadas¹⁷ que se deben cumplir, ya sea por regularizaciones particulares de un país, estado o región, o bien por organismos internacionales.

Dentro de las especificaciones más importantes están:

- a) Contenido de ingrediente activo por cada litro o kilogramo de producto terminado.
- b) Densidad del producto.
- c) Inflamabilidad.
- d) Toxicidad del producto técnico, así como de sus formulaciones.

Los estándares y especificaciones se establecen de acuerdo al tipo de formulación de la que se esté hablando, de aquí se deriva que existen tres tipos de formulaciones de pesticidas¹ que son:

- 1) Líquidos concentrados emulsificables.
- 2) Líquidos en suspensión o fluables.
- 3) Polvos humectables.

Para los polvos humectables que es el caso que aquí se trata, ya que es la manera en que se formula la anilazina como producto terminado, las especificaciones^{3,5,9} son las siguientes:

- a) Granulometría: El 99% del polvo deberá pasar a través de un tamiz de 325 mallas (325 cuadros por centímetro cuadrado).
- b) Contenido de ingrediente activo: Aquí se maneja una tolerancia de +/- 0.5% del contenido nominal cuando la formulación es al 50% o al 75% según sea el caso.

- c) **Suspensibilidad:** Es el material que ha quedado en suspensión después de 30 minutos de estar en reposo 2 gramos del material en agua dura patrón.
- d) **Humectabilidad:** Esta propiedad se comprueba con la facilidad con la cual el polvo humectable se moja, esto se hace poniendo 2 gramos del material en la superficie del agua hasta que se moja totalmente el producto y el tiempo no deberá exceder de 60 segundos.
- e) **Dispersabilidad:** Es la característica que debe tener el polvo para suspenderse en agua formando partículas finamente divididas que permanecen estables durante un tiempo razonable (30 minutos).

2.1.6 Manejo y Almacenamiento:

Siendo la anilazina un fungicida agrícola y que cae en la clasificación de plaguicidas, su manejo y almacenamiento se trata de acuerdo a esta clasificación.

La palabra plaguicida se usa como nombre genérico¹ de sustancias que actúan sobre hierbas, insectos, ácaros, roedores, hongos, bacterias, etc.. De acuerdo a esta función dichas sustancias crean peligro cuando son ingeridas, respiradas o adsorbidas a través de la piel por el ser humano^{6,9}, por lo cual su manejo requiere de las siguientes precauciones especiales que se enumeran a continuación:

- a) Las personas que manejen estos materiales deberán tener equipo de seguridad apropiado como lo son: guantes de hule o camaza, mascarilla, lentes de seguridad y botas.
- b) Se debe contar con uniformes que cubran las extremidades inferiores y superiores.
- c) No se debe manejar el material si se está comiendo o fumando.
- d) El material debe ser manejado en áreas muy ventiladas.
- e) Se debe evitar el contacto directo o inhalación del producto.

Todos los puntos anteriores deben de llevarse a cabo para el manejo adecuado y sin riesgo de los productos que contengan como principios activos plaguicidas, también es importante que las personas estén informadas acerca de la peligrosidad de los materiales que van a manejar para que éstas tengan mayor cuidado en el manejo de dichos materiales.

Con respecto al almacenamiento de éstos productos se deben de llevar a cabo las siguientes precauciones:

- a) Los lugares de almacenamiento deben estar localizados fuera de las zonas urbanas.

- b) El acceso a estos almacenes solo estará permitido al personal que labora en la zona.
- c) Dentro de estos lugares no se almacenarán alimentos, forrajes, medicamentos, bebidas, ropa o utensilios destinados a contener alimentos.
- d) Estará prohibido fumar, comer, beber dentro de los almacenes.
- e) Se evitará el uso de aparatos eléctricos.
- f) Se tendrá una adecuada ventilación dentro del almacén para evitar la probabilidad de intoxicación por acumulación de gases o polvos.

2.1.7 Factores de Salud y Seguridad:

Como se mencionó anteriormente los plaguicidas son sustancias tóxicas que protegen a las plantas pero tienen un efecto negativo en el hombre, a la mayoría de estos materiales se les estima estadísticamente la dosis necesaria para matar el 50% de una población de animales de prueba; a esta información estadística se le denomina dosis letal media^{9,18} y que para la anilazina es de 5000mg por kilogramo de peso corporal.

De acuerdo con la relación dosis-tiempo-efecto, la toxicidad se clasifica en aguda y crónica.

Tomando en cuenta esta clasificación los plaguicidas se dividen en las siguientes categorías:

***Categoría 1 Altamente tóxicos al hombre:**

Productos cuya dosis letal media es de menos de 50mg por kilogramo de peso corporal, estos productos presentan en su envase o etiqueta una línea de color rojo con las palabras "PELIGRO VENENO".

***Categoría 2 Muy tóxicos al hombre:**

Productos cuya dosis letal media se encuentra entre 50 y 500mg por kilogramo de peso corporal, y llevan en su envase o etiqueta una banda de color amarillo con la palabra "CUIDADO".

***Categoría 3 Moderadamente tóxicos al hombre:**

Productos cuya dosis letal media oscila entre 500 y 5000mg por kilogramo de peso corporal, y en su envase o etiqueta lleva una banda de color azul y la palabra "PRECAUCION".

***Categoría 4 Poco tóxicos al hombre:**

Productos cuya dosis letal media es mayor de 5000mg por kilogramo de peso corporal, y en su envase o etiqueta lleva una línea de color verde.

La anilazina es un producto que entra en la Categoría 3, la cual indica que es un producto moderadamente tóxico y que de acuerdo con esta clasificación se puede

decir que no obstante su baja toxicidad el manejo de este plaguicida debe hacerse siguiendo las recomendaciones mencionadas en párrafos anteriores.

Existen diferentes tipos de intoxicación debido a la asimilación de anilazina^{9,18}, se mencionan a continuación la sintomatología que se tiene y la forma de neutralizarla:

- 1) Intoxicación por contacto directo: la zona expuesta al material presentará enrojecimiento de la piel y comezón; esto se elimina lavando perfectamente la parte afectada con abundante agua y jabón.
- 2) Intoxicación en ojos: presentará en los ojos enrojecimiento, irritación y ardor; para este caso debe lavarse los ojos durante 10 minutos con agua y aplicar unas gotas refrescantes.
- 3) Intoxicación por ingestión: la ingestión del producto provocará náuseas, mareo, dolor de cabeza y estomacal; para este grado de intoxicación se procederá a provocar vómito y transportar al intoxicado a la unidad médica más cercana.

2.2 Procesos Existentes

De la revisión bibliográfica realizada, se encontraron reportadas 3 patentes para la síntesis de anilazina, que se resumen a continuación:

a) U.S. Pat. No.: 2,720,480 CAS: 13:101b (1956)
C.N. WOLF, (1955 ETHYL CORPORATION)

RESUMEN: Esta patente da información sobre diferentes condiciones de reacción para preparar diferentes fungicidas utilizando como materia prima el cloruro de cianurilo, presenta también diferentes medios de reacción según sea el producto que se busque sintetizar.

b) U.S. Pat. No.: 2,820,032 CAS: 8:215e (1958)
E.G. HILL y E. CLINTON, (1958)

RESUMEN: Esta patente indica la reacción entre el cloruro de cianurilo y la ortocloroanilina en emulsión en un medio de reacción formado por agua-hielo y manteniendo la temperatura a 0°C, indicándose un rendimiento del 97.5%.

c) U.S. Pat. No.: 3,074,946 CAS: 59:8765e (1963)
K.H. RATTENBURY y COL., (1963 CHEMAGRO CORP.)

RESUMEN: Esta patente indica la reacción entre el cloruro de cianurilo y la ortocloroanilina en suspensión en un medio de reacción constituido por un

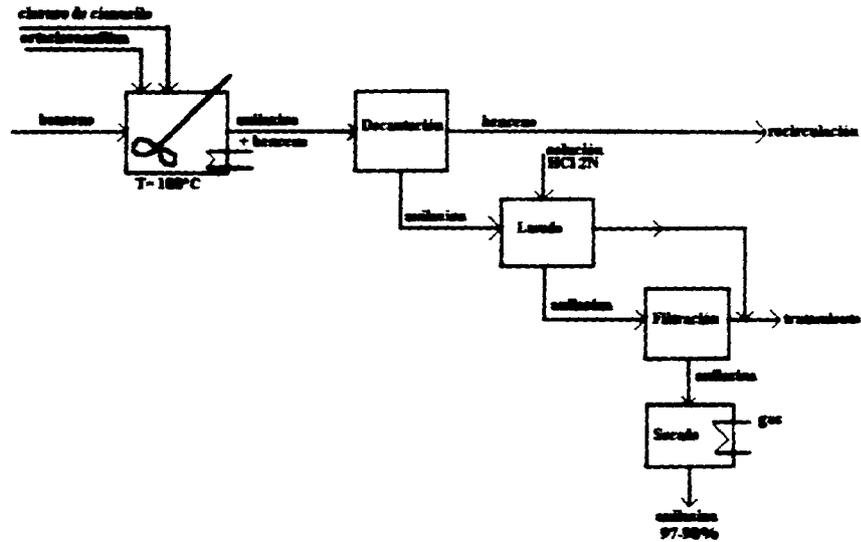


DIAGRAMA DE BLOQUES PATENTE USA No. 2,720,480

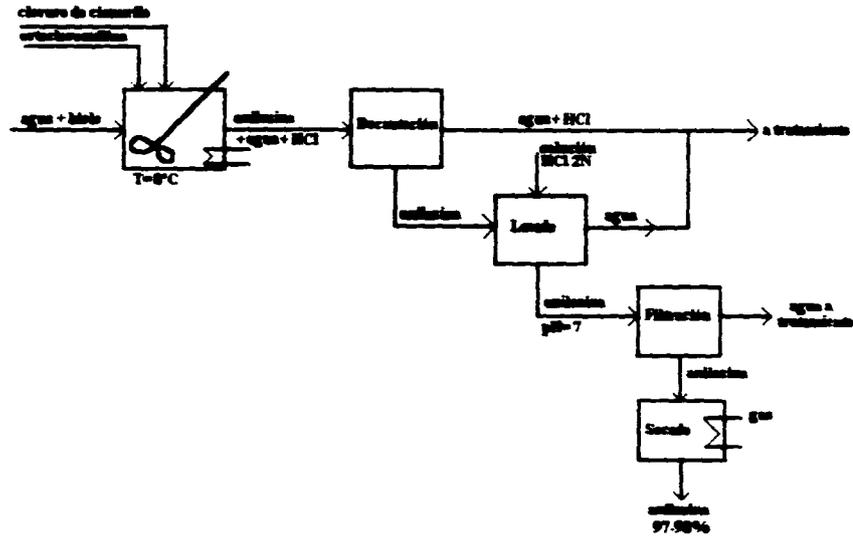


DIAGRAMA DE BLOQUES PATENTE USA No. 2,820,032

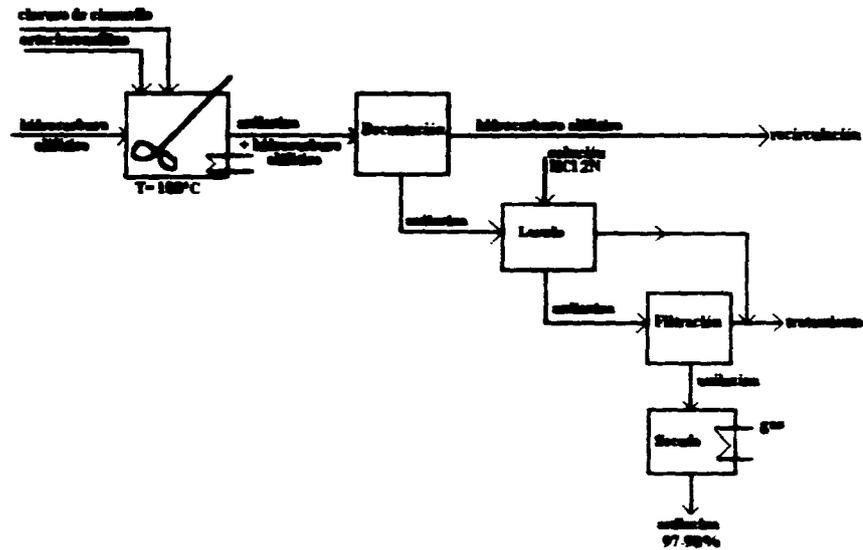


DIAGRAMA DE BLOQUES PATENTE USA No. 3,074,946

hidrocarburo alifático a una temperatura de 100°C, indicando un rendimiento del 95-99%.

Se encontró además un artículo sobre:

d) Revisión de reacciones del cloruro de cianurilo con diferentes anilinas sustituidas.

N. V. KOZLOVA y COL., ZH. OBSHCH. KHIM., 33, (10), 3303-9 (1963)

CAS: 60:5,498e (1964)

RESUMEN: Este artículo se refiere a diferentes condiciones de reacción para producir diferentes anilinas sustituidas utilizando como materia prima el cloruro de cianurilo.

Las diferentes compañías que venden el producto en el mercado internacional actualmente utilizan alguno de los procesos de síntesis indicado en alguna de las 3 patentes anteriormente mencionadas.

2.3 Estudio de Mercado

Este estudio fue realizado cuando la paridad cambiaria era de N\$3.50 por dolar.

Según datos reportados por la AMIFAQ (Asociación Mexicana de Industriales Fabricantes de Agroquímicos) en el año de 1992, el volumen de hectáreas de siembra de hortalizas a nivel nacional fue de 46,737; las cuales se distribuyeron de la siguiente manera:

CULTIVO	HECTAREAS
Tomate	23,856
Chile	7,299
Pepino de mesa	4,207
Pepino pickle	1,488
Calabacita	2,639
Calabaza dura	3,001
Otros	4,247
TOTAL	46,737

De esta forma se ha presentado el panorama de consumo de anilazina con los diferentes tipos de cultivo donde se aplica el producto, de acuerdo con esto y a que existen otros cultivos donde se utiliza la anilazina en otras épocas del año se puede prever un incremento del consumo de este producto.

Tomando en cuenta este número de hectáreas y al consumo promedio de 1.5kg de producto por hectárea, así como al número de aplicaciones que se realizan durante el ciclo de los cultivos, aproximadamente un valor promedio¹⁹ de 4, se concluye que el consumo de anilazina esperado es de 290 toneladas por temporada aproximadamente.

$$(46,737\text{Ha})(1.5\text{kg}/\text{Ha})(4\text{aplicaciones}) = 286,420\text{kg por temporada.}$$

De esta cantidad la compañía que abastecía el 80% era la compañía Bayer de México, la cual era la única compañía que hasta 1988 vendía en México el producto importado de su subsidiaria Bayer A. G. en Alemania.

De aquí surgió la idea de hacer un estudio de factibilidad con la posibilidad de sustituir las importaciones de este producto.

El primer paso que se dio, fue el de analizar las materias primas que se requieren para su elaboración; tomando como referencia las patentes y artículo^{10,11,12,13} mencionadas en la sección 2.2 de esta tesis, de las cuales se observan dos materias primas esenciales para la producción de anilazina que son la ortocloroanilina y la triclorotriazina.

El cloruro de cianurilo es un compuesto que ha sido conocido por más de 150 años y es reconocido por su valiosa y versátil importancia como intermediario en las reacciones de sustitución selectiva de átomos de cloro, el costo del compuesto es accesible (N\$10.27 por kg) a pesar de ser un producto de importación.

Por otra parte la ortocloroanilina es un producto conocido hace muchos años y aunque también es de importación su costo es también accesible (N\$7.09 por kg).

De acuerdo con la estequiometría (1:1) de la reacción se tiene que, para producir 1000 kilos de anilazina técnica se necesitan poner a reaccionar 462.8 kilos de ortocloroanilina con 669.3 kilogramos de cloruro de cianurilo, con lo que de acuerdo a los precios de compra de ortocloroanilina, el cloruro de cianurilo, así como el considerar que la reacción se lleva a cabo con un 96% de rendimiento, y que además para vender en el mercado la anilazina se requiere formular el producto al 50% de ingrediente activo, los costos aproximados para el producto terminado en producción industrial son como sigue:

Producción en planta

(Los costos se determinaron en base a una producción por lote de 1000kg)

Ortocloroanilina	462.8kg*N\$7.09/kg	N\$3,281.25
Cloruro de cianurilo	669.3kg*N\$10.27/kg	N\$6,873.71
Mano de obra productiva		N\$ 450.00
Electricidad		N\$ 200.00
Total		N\$10,804.96

Presentación al mercado consumidor

(Los costos se determinaron en base a la presentación de 1 kg)

Como se indicó anteriormente para introducir al mercado el producto se vende en presentación de 1kg, formulando el producto al 50% de anilazina, esto quiere decir que como la anilazina se espera obtener con un 98% de pureza en la producción en planta, el ajuste por concentración es de 510.20g de principio activo, con lo cual los costos para el producto terminado para su venta es aproximadamente de:

Anilazina técnica al 98%	0.5102kg*N\$10.81/kg	N\$5.52
Formulantes en general	0.4899kg*N\$1.80/kg	N\$0.88
Mano de obra productiva		N\$0.45
Combustible para secado	0.500l*N\$1.05/l	N\$0.53
Electricidad		N\$0.20
Empaque caja de cartón	N\$1.10/12kg	N\$0.01
Bolsa de plástico de 1kg		N\$0.40
Total		N\$7.99

A este análisis de costos de producción de la anilazina así como el de producto terminado se le adicionan los gastos por infraestructura empresarial (sistema de ventas, compras, mercadotecnia, etc.) el precio de venta de la compañía que sintetice el producto en México será de aproximadamente:

N\$28.00/kg

Debido a que el producto es importado por la compañía Bayer, su precio de venta es de N\$55.00/kg, pero tomando en cuenta los descuentos por pronto pago y la compra en volumen el precio real que recibe normalmente el consumidor de

mayoreo es de N\$39.60/kg, en el cual va incluido el alto costo de importación y una alta ganancia ya que era el único productor en el mercado.

De acuerdo a este análisis de costos, se encontró que el costo de producción de la anilazina como producto terminado en México es de N\$28.00/kg; por lo cual se puede obtener una ganancia bruta de N\$19.60/kg en caso de que el producto se vendiera igual que el mejor precio en el mercado de mayoreo por parte de la compañía Bayer.

Este estudio permitió notar que la rentabilidad del producto es alta, y por lo tanto la producción en México es factible y esto permite bajar costos, beneficiando al comprador del producto en el caso de que las compañías productoras mexicanas controlen de una manera adecuada sus ganancias.

Hay que indicar que el planteamiento del estudio de mercado se realizó tomando en cuenta a la U.S. Pat. No. 2,820,032 que utiliza como medio de reacción agua con hielo y que era la más viable de utilizar para disminuir costos.

A continuación se hace referencia sobre las otras patentes reportadas para la síntesis de anilazina en cuanto al costo aproximado que se tendría de seguir las condiciones de reacción especificadas en éstas.

(a) U.S. Pat. No.: 2,720,480

En esta patente se maneja la reacción de 75.5g de ortocloroanilina y 102g de cloruro de cianurilo usando como medio de reacción 1000g de benceno y el posterior tratamiento del producto con una solución ácida (HCl 2N), todo esto da un costo de N\$76.00/kg.

(c) U.S. Pat. No.: 3,074,946

En esta patente se pone a reaccionar 1mol de cloruro de cianurilo con 1mol de ortocloroanilina en 250ml de disolvente alifático, esto da un precio aproximado de N\$41.30/kg.

Lo anterior es sin tomar en cuenta los gastos de empaque, formulación y combustibles, lo cual dará un precio más elevado en comparación con el precio de venta manejado para el estudio de mercado con el método escogido.

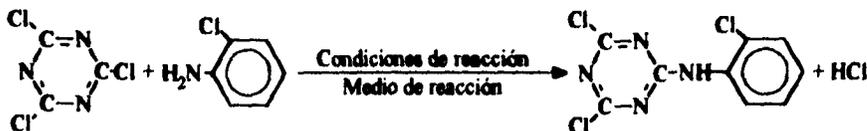
Hay que considerar que la variación tan alta del precio de estas patentes es debido a que los medios de reacción utilizados hacen aumentar el costo del producto terminado.

CAPITULO III

DESARROLLO EXPERIMENTAL EN LABORATORIO

3.1 Generalidades

De la revisión bibliográfica efectuada sobre la síntesis de anilazina^{10,11,12,13} se observaron las siguientes características importantes en los pasos de reacción de su síntesis así como en los resultados reportados que se tienen:



REACTIVOS:	Cloruro de cianurilo y ortocloroanilina
MEDIO DE REACCION:	Agua, hidrocarburos alifáticos ó aromáticos
CONDICIONES DE REACCION:	Variación de la temperatura que va desde -5°C a 110°C (según el medio de reacción que se utilice)
RENDIMIENTO DE REACCION:	95-99%
PUREZA:	Por medio de lavados con agua ácida, neutra ó recristalizando 97-99%

Como se puede observar en el cuadro anterior hay una variación muy grande en las condiciones de reacción y en los medios de reacción. En el caso de este trabajo se tomó la decisión de utilizar condiciones que permitieran un costo más bajo para la síntesis del producto y que se describen a continuación.

También se tomó en cuenta la generación de HCl durante la reacción lo cual debía provocar una variación de temperatura durante la reacción.

3.2 Condiciones de trabajo

-Medio de reacción: De acuerdo con el objetivo básico de esta tesis, que es la producción de anilazina en planta, se optó en que las pruebas se realizaran siempre en medio acuoso, por ser este medio de reacción más económico y seguro en el

manejo de la reacción en la planta con respecto a los otros medios de reacción reportados.

-Condiciones de reacción: Debido al intervalo que hay con respecto a la temperatura de reacción se realizaron los experimentos en 3 intervalos de temperatura:

- Cuando se utilizó hielo en el medio de reacción se denominó 0°C.
- Temperatura ambiente.
- Calentamiento a 90°C.

En cada uno de los intervalos se realizaron las reacciones por triplicado para asegurar la información obtenida.

Se realizaron las reacciones colocando 7.4g de cloruro de cianuro y 5.1g de ortocloroanilina en 50ml de agua (según el experimento que se realizó, como se indicó en el punto anterior) en el matraz bola de 100ml, colocándose la columna de reflujo después de agregar los reactivos.

-Seguimiento de la reacción: Se realizó por cromatografía de gases (Cromatograma No.1) bajo las siguientes condiciones:

-Disolución del medio de reacción con acetona (R.A.)

Equipo: -Cromatógrafo de gases HP5890 Serie I.
 -Sistema de inyección "Split".
 -Detector de ionización de flama.
 -Columna capilar de sílica fundida de 6m de longitud y 0.25mm de d.i., con fase estacionaria de metil silicón de 0.32µm de grosor de película.

Temperaturas de trabajo:

- Temp. del inyector: 250°C
- Temp. del detector: 250°C
- Temp. de la columna:

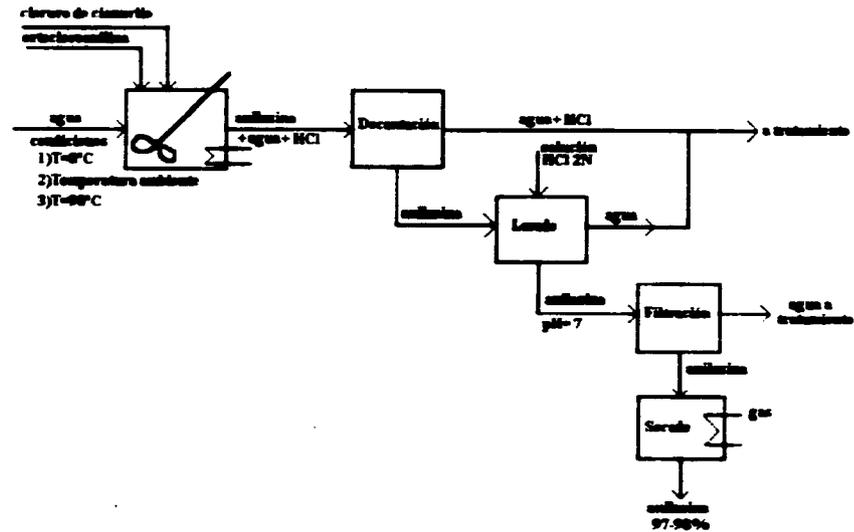
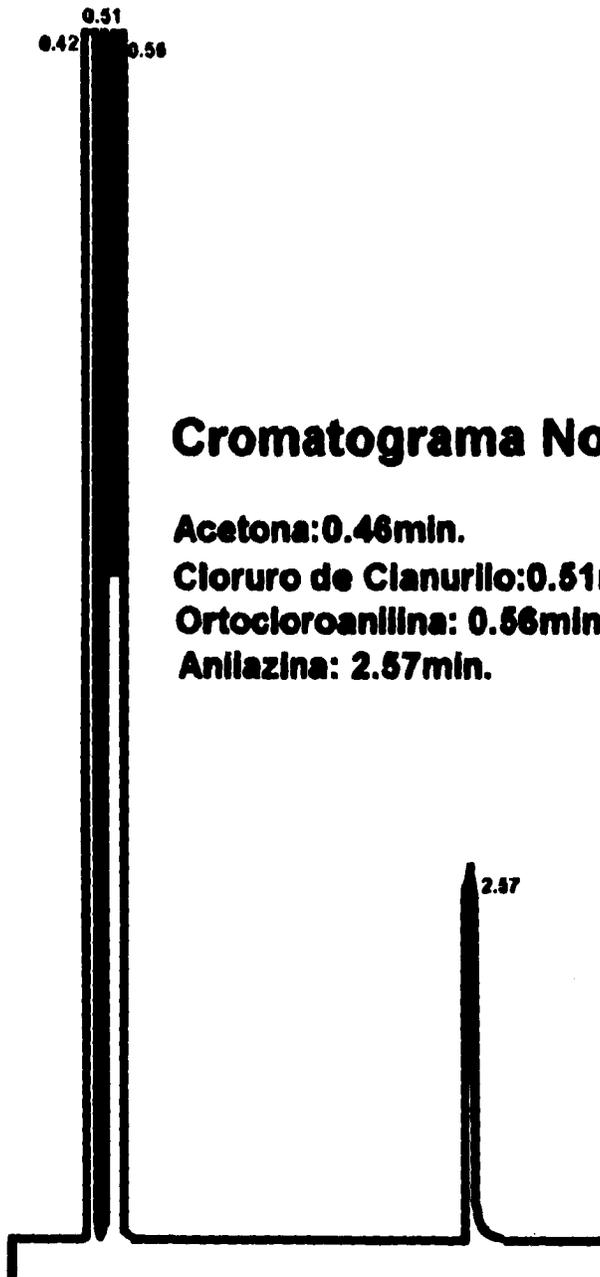


DIAGRAMA DE BLOQUES DEL DESARROLLO EXPERIMENTAL EN LABORATORIO



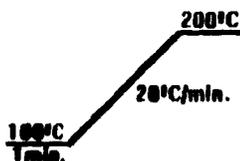
Cromatograma No.1

Acetona:0.46min.

Cloruro de Cianurilo:0.51min.

Ortocoloroanilina: 0.56min.

Anilazina: 2.57min.



-Análisis cualitativo: Se comprobó la formación del producto por medio de las siguientes técnicas espectroscópicas:

Espectroscopia infrarroja, Espectroscopia de resonancia magnética protónica y Espectroscopia de masas.

-Análisis cuantitativo: Se realizó por la técnica de cromatografía de gases que se usó para el seguimiento de la reacción, además del método volumétrico indicado para el control de calidad por las empresas que venden el producto¹⁴ y que también fue utilizado en el desarrollo en planta piloto y planta.

***Método por cromatografía de gases.**

Se trabajó a las condiciones mencionadas anteriormente en el seguimiento de la reacción, realizándolo por método de estándar externo:

"Curva Patrón"

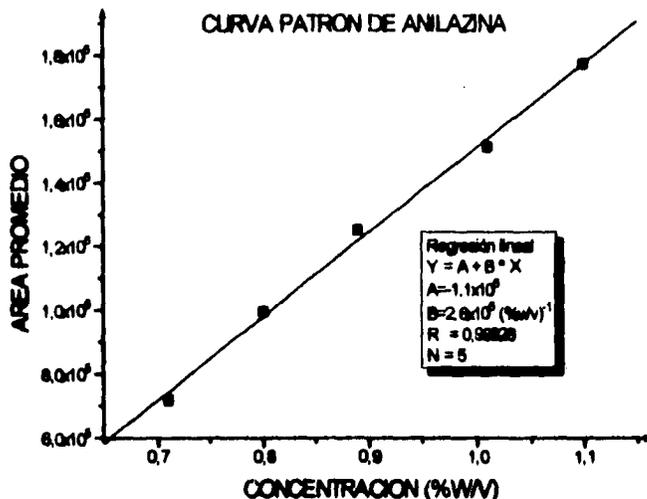
Se realizaron disoluciones estándar de anilazina con acetona como disolvente, en concentraciones entre 0.7% a 1.1%w/v (peso/volumen), se inyectaron en el sistema cromatográfico y se obtuvieron los siguientes resultados:

Concentración (%w/v)	Area promedio
0.71	720,652
0.80	996,179
0.89	1,250,853
1.01	1,510,898
1.10	1,772,377

Los valores fueron graficados para observar su linealidad, así como su regresión lineal para conocer los valores de ordenada al origen y pendiente de la ecuación lineal, los cuales se reportan en la gráfica. 1.

"Muestra"

El producto se filtró y lavó con agua ($\text{pH} \approx 7$), se secó y pesó; luego se pesó 1g aprox. del producto en un matraz aforado de 100ml y se agregan 100ml de acetona, esta disolución es la que se inyectó al sistema cromatográfico (Cromatograma No.2).



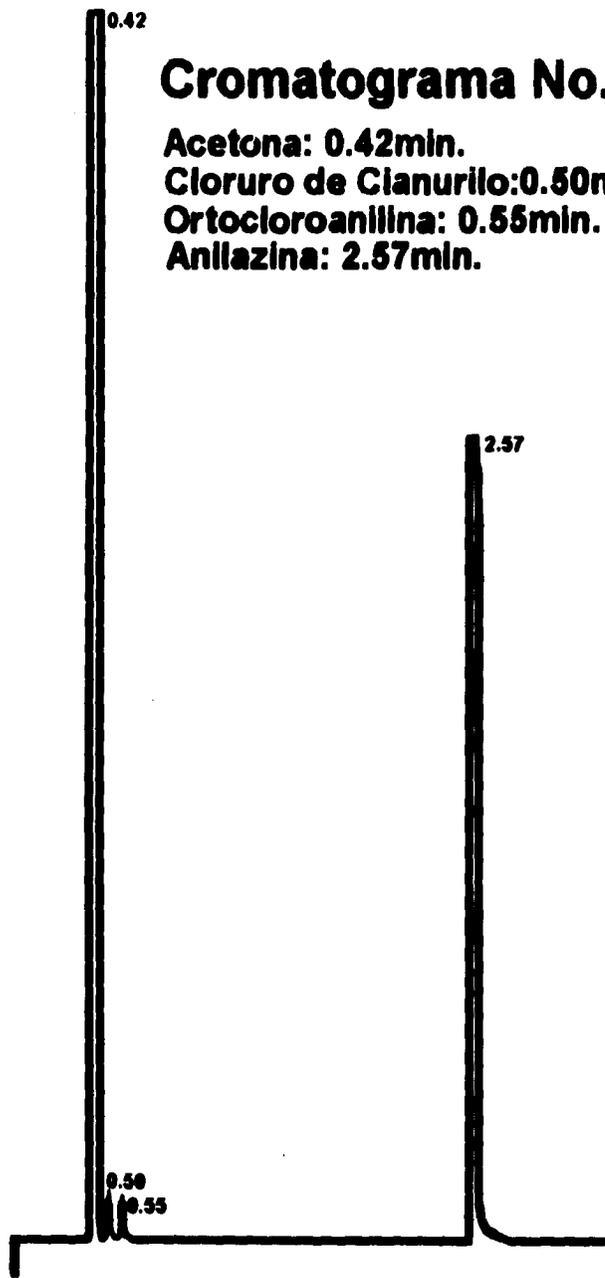
*Método Volumétrico.

Para obtener el porcentaje de ingrediente activo en la anilazina, este método se divide en dos partes; primero se tiene que encontrar el porcentaje de cloro hidrolizable en agua del cloruro de cianurilo que queda después de la reacción (a esto se le denominará como el parámetro "B"), para después restarlo a la determinación total del cloro hidrolizable de la anilazina.

"Determinación del cloro hidrolizable en agua del cloruro de cianurilo"

Principio: Los cloros del cloruro de cianurilo que quedan en la anilazina, se hidroliza simplemente con agua a ebullición y el ion cloruro liberado se titula con una disolución de nitrato de plata.

Reactivos: -Disolución de ácido nítrico (2.5N).
-2-propanol (R.A.).



Cromatograma No. 2

Acetona: 0.42min.

Cloruro de Cianurilo:0.50min.

Ortocloroanilina: 0.55min.

Anilazina: 2.57min.

-Disolución de nitrato de plata (0.1N).

(Nota: las disoluciones se preparan con agua libre de cloro)

Equipo: -Potenciómetro o titulador automático.
-Electrodo de vidrio combinado.

Procedimiento:

1. Pesar 4.5-5.5g de muestra y colocarla en un matraz Erlenmeyer de 300ml.
2. Adicionar 25ml de 2-propanol y agitar la muestra hasta que esté completamente incorporada.
3. Adicionar 100ml de agua en ebullición libre de cloro, e inmediatamente ponerlo a reflujo con un refrigerante por 10 minutos.
4. Retirar el matraz del calor y lavar el refrigerante tres veces con agua destilada (libre de cloro) y enfriar el matraz en un baño de agua helada.
5. Adicionar disolución de ácido nítrico (2.5N) hasta que el pH \leq 2.
6. Titular potenciométricamente con la disolución de nitrato de plata (0.1N) anotando el volumen gastado de titulante en el punto medio de la inflexión de su curva de valoración.

Cálculos:

$$\%B = \frac{V \cdot N \cdot 13.78}{W}$$

V=volumen gastado de titulante.

N=normalidad del titulante.

W=peso de la muestra.

"Determinación del cloro hidrolizable total de anilazina"

Principio: Los cloros de la anilazina son hidrolizados en medio acuoso básico y el ion cloruro liberado será titulado con una disolución de nitrato de plata.

Reactivos: -Disolución de ácido nítrico (2.5N).
-Disolución de hidróxido de potasio (1N).
-Disolución de nitrato de plata (0.1N).

(Nota: las disoluciones se preparan con agua libre de cloro)

Equipo: -Potenciómetro o titulador automático.
-Electrodo de vidrio combinado.

Procedimiento:

1. Pesar 0.5-0.6g de muestra y colocarla en un matraz Erlenmeyer de 300ml.
2. Adicionar 50ml de disolución de hidróxido de potasio (1N) y 3-4 perlas de ebullición.
3. Mezclar el contenido del matraz y poner a reflujo con un refrigerante por 30 minutos.
4. Retirar el matraz del calor y lavar el refrigerante en tres ocasiones con porciones de 15ml de agua destilada.
5. Agitar el matraz y adicionar 40ml de la disolución de ácido nítrico (2.5N). Revisar que el $\text{pH} \leq 2$, en caso de no ser así agregar cantidades mínimas de ácido nítrico (2.5N) hasta reducir al pH indicado.
6. Poner a ebullición la disolución durante 10 minutos.
7. Retirar el matraz del calor y lavar el condensador con tres porciones de 10ml de agua destilada y enfriar.
8. Titular potenciométricamente con la disolución de nitrato de plata (0.1N) anotar el volumen del titulante en el punto medio de inflexión de su curva de valoración.

Cálculos:

$$\% \text{Amilazina} = \frac{V \cdot N \cdot 13.78}{W} - \%B$$

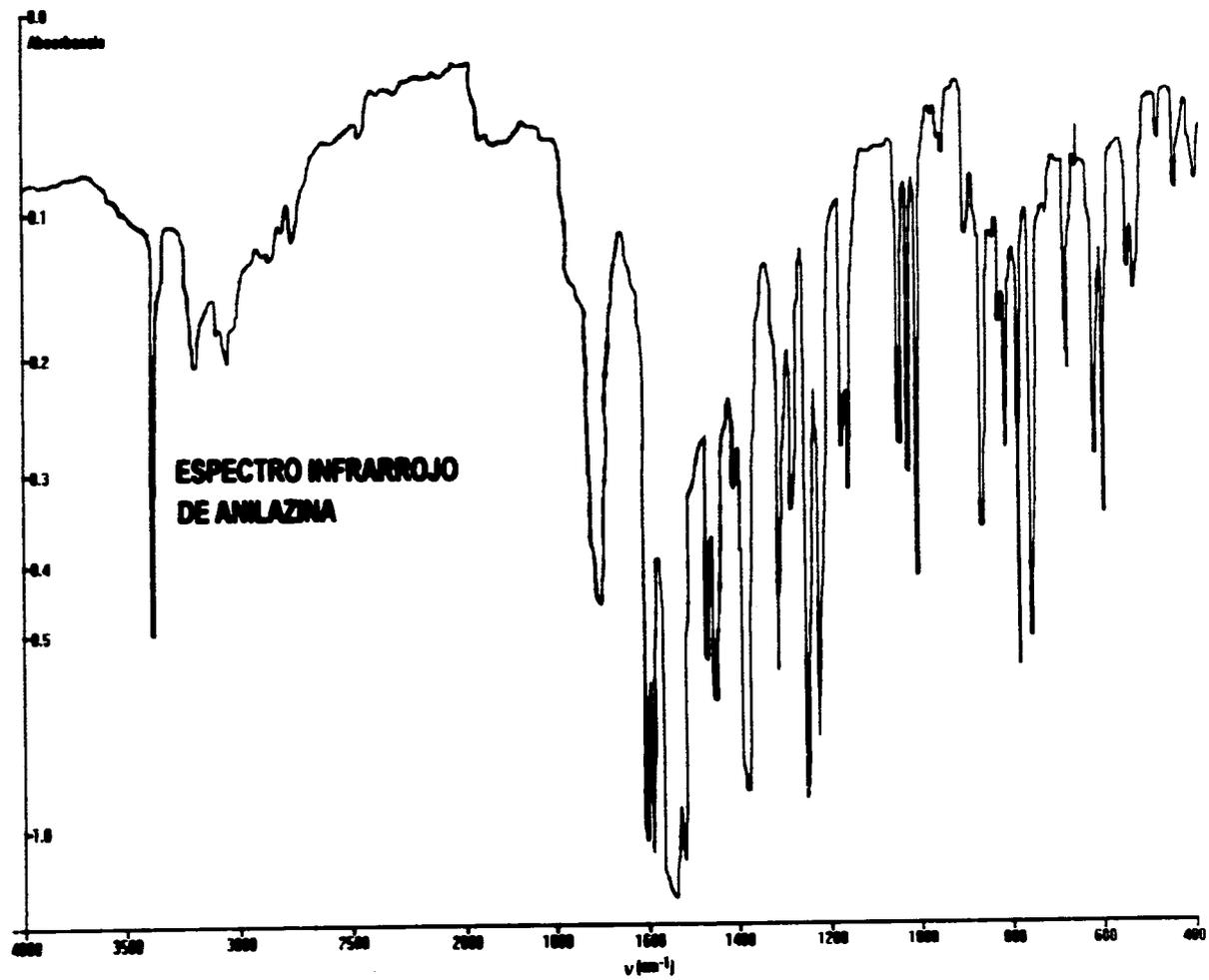
V=volumen gastado de titulante.

N=normalidad del titulante.

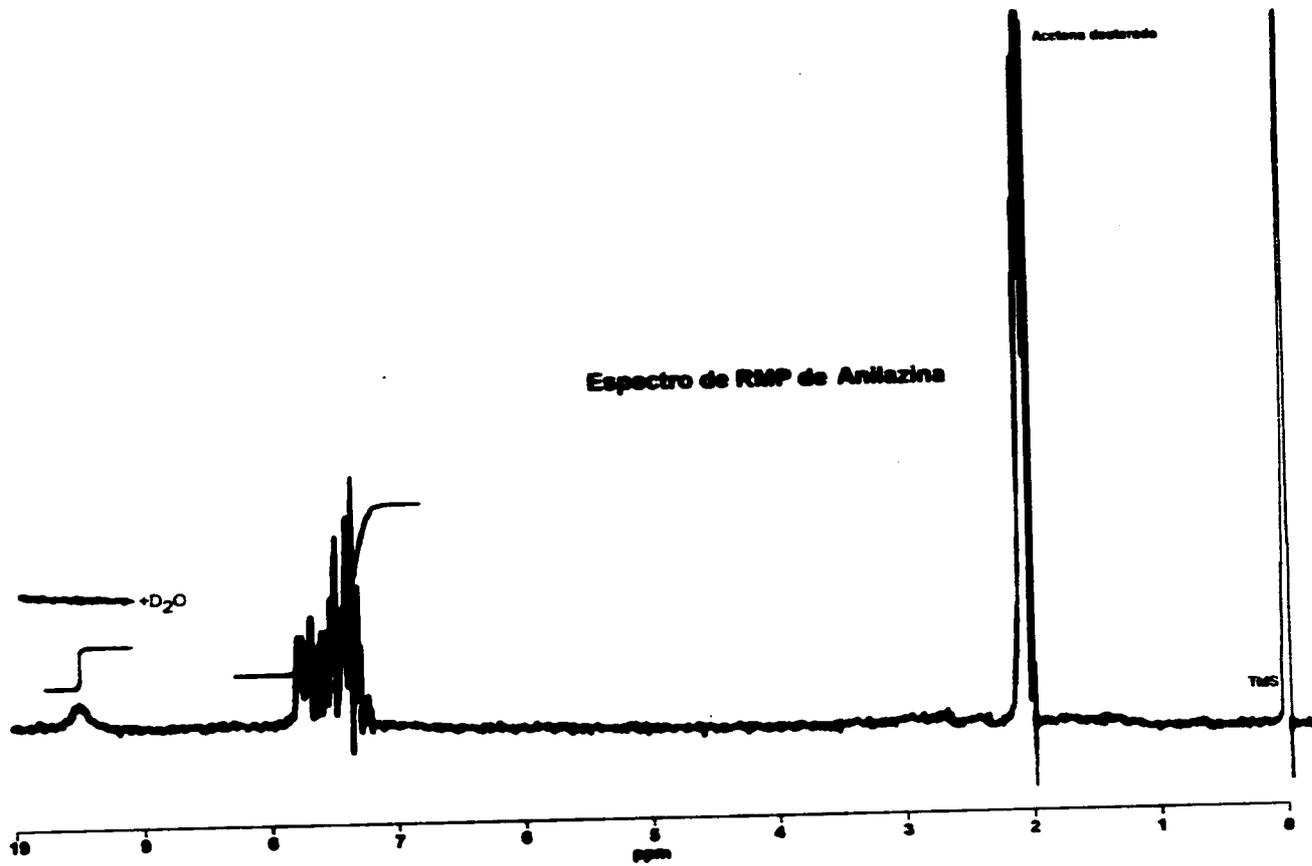
W=peso de la muestra.

%B=% de cloruro de cianurilo.

ESPECTROS

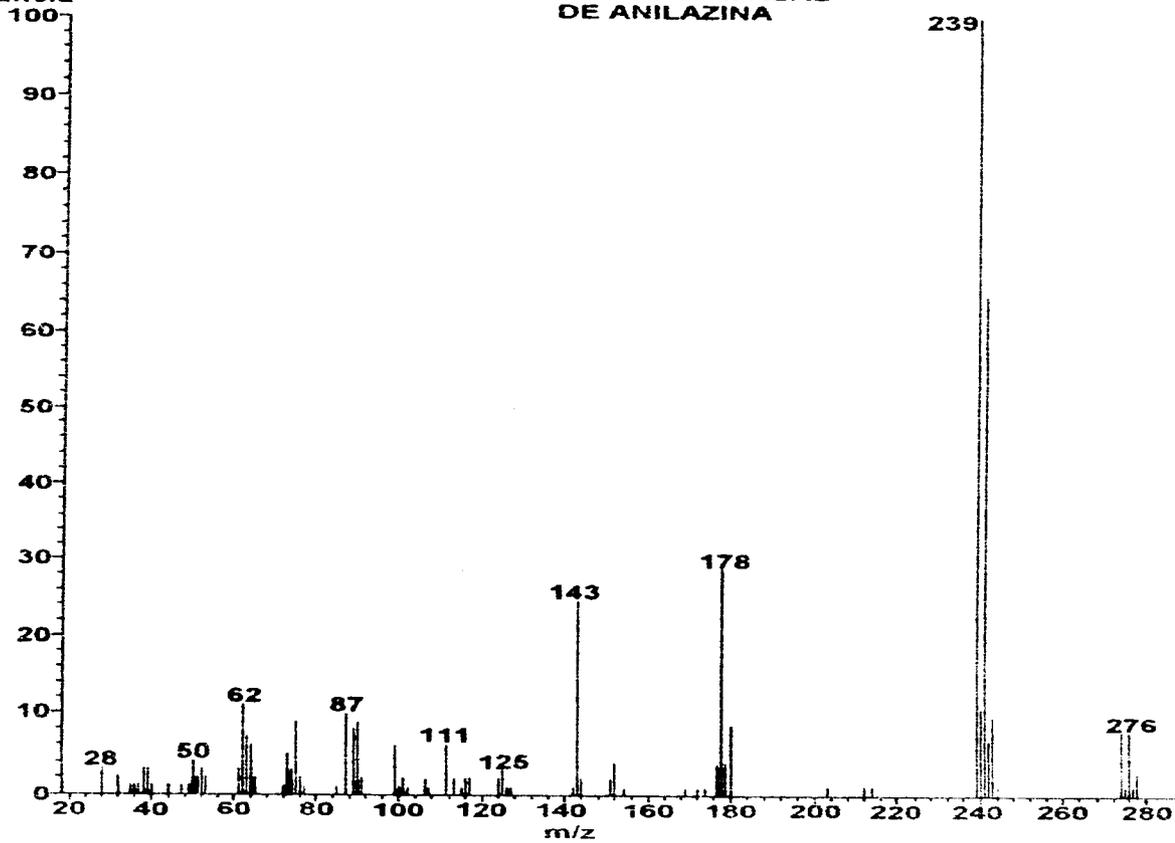


Espectro de RMP de Anilazina



Abundancia

ESPECTRO DE MASAS
DE ANILAZINA



CAPITULO IV

DESARROLLO EN PLANTA PILOTO

4.1 Generalidades

En el desarrollo en planta piloto la reacción se realizó en medio acuoso bajo las condiciones de temperatura ambiente al inicio de la reacción, realizando un estudio de la variación de la temperatura con respecto a la relación entre reactivos y el medio de reacción.

4.2 Condiciones de trabajo

-Condiciones de reacción: Temperatura ambiente al inicio de reacción en medio acuoso, con la medición de la variación de la temperatura con respecto al tiempo de reacción.

Para realizar el estudio se trabajó con las siguientes cantidades de reactivos:

PRUEBA	ORTOCLOROANILINA	CLO. DE CIANURILO
1	2.1kg	3.0kg
2	2.8kg	4.0kg
3	3.4kg	4.9kg
4	4.0kg	5.8kg

Las pruebas fueron hechas manteniendo 50kg de agua como medio de reacción constante en cada una de las pruebas, por lo tanto la relación del medio de reacción con respecto a los reactivos quedó de la siguiente manera:

PRUEBA	% DE REACTIVOS CON RESPECTO AL AGUA
1	9.30
2	11.97
3	14.24
4	16.39

Cada prueba se realizó por triplicado.

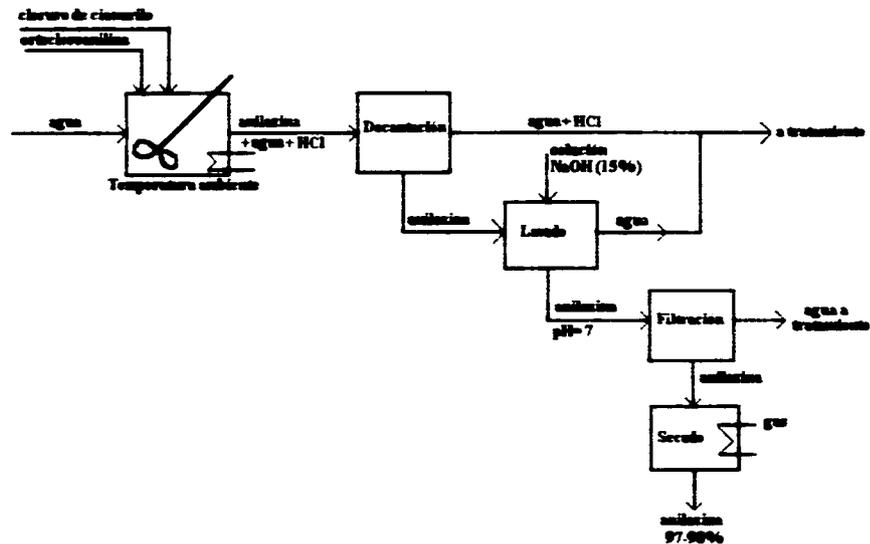


DIAGRAMA DE BLOQUES DEL DESARROLLO EN PLANTA PILOTO

-Equipo utilizado: El equipo que se utilizó en el desarrollo de planta piloto tomando en cuenta los resultados obtenidos en la parte del desarrollo de laboratorio estuvo constituido por:

- Un agitador de aspas de 0.5HP que permite realizar una agitación de aprox. 1750rpm max., para una agitación constante.
- Reactor de acero inoxidable con chaqueta de enfriamiento con un d.i. de 39cm y una altura de 59cm (lo cual da una capacidad de 70.5 litros).
- Un termómetro de chicote con intervalo de 0 a 100°C.
- También se midió el tiempo de reacción en el momento de medir la temperatura por medio de un cronómetro.

-Seguimiento de la reacción: La compañía donde se llevó a cabo este desarrollo no cuenta con un cromatógrafo de gases, por lo tanto, el seguimiento de la reacción se realizó por el método volumétrico explicado en el desarrollo experimental en laboratorio durante el trabajo en planta piloto, y se guardaron muestras de cada muestreo para ser analizado posteriormente por cromatografía de gases.

-Purificación del producto: Una vez que la reacción fue llevada a cabo de acuerdo con los parámetros descritos en este capítulo se procedió a separar el producto sólido del medio de reacción, formado por agua y ácido clorhídrico generado en la misma, llevándose a cabo los siguientes pasos:

- 1.- Decantación de las aguas madres y depósito de éstas en un contenedor para su neutralización posterior.
- 2.- El producto se lava al menos en tres ocasiones y el agua de lavado se pasa al contenedor con las aguas madres. Estas se neutralizan con hidróxido de sodio diluido al 15%.
- 3.- Se agrega nuevamente agua al sólido hasta el mismo nivel que tuvo en el medio de reacción para su neutralización y eliminación de exceso de ácido clorhídrico que pudiese haber quedado, llegar a un pH=7.
- 4.- Decantación del agua de neutralización, procediendo a filtrar el producto.
- 5.- Una vez filtrado el material se procede a secar a una temperatura tal que no exceda a la de su punto de fusión.
6. El material una vez seco, pasa a su formulación comercial.

-Análisis cualitativo: Se comprobó la formación del producto por medio de las siguientes técnicas espectroscópicas:

Espectroscopia infrarroja, Espectroscopia de resonancia magnética protónica y Espectroscopia de masas.

-Análisis cuantitativo: Por la razón que se indica en el seguimiento de la reacción, el análisis cuantitativo se llevó a cabo por medio del método volumétrico, además de guardar muestras para su análisis posterior por cromatografía de gases.

CAPITULO V

DESARROLLO EN PLANTA

5.1 Generalidades

La producción en planta se realizó con la condicionante de no rebasar en 16% la relación de los reactivos colocados para la reacción con respecto al medio de reacción.

Como se encontraron condiciones adecuadas en planta piloto para que el medio de reacción pudiera dispersar el calor generado por la disolución de HCl generado se realizó la reacción en reactores de fibra de vidrio en la planta.

5.2 Condiciones de trabajo

-Condiciones de reacción: Como en el caso del desarrollo en planta piloto se realizó la medición de la variación de la temperatura con respecto al tiempo.

Para realizar el estudio se trabajo con las siguientes cantidades de reactivos y medio de reacción:

PRUEBA	ORTOCLOROANILINA	CLO. DE CIANURILO	AGUA
1	70kg	101.2kg	1000kg
2	103kg	149.0kg	2000kg
3	207kg	299.4kg	5000kg

PRUEBA	% DE REACTIVOS CON RESPECTO AL AGUA
1	14.6
2	11.2
3	9.2

Cada prueba se realizó por triplicado.

-Equipo utilizado: En el desarrollo de planta el equipo utilizado estuvo constituido por:

- Un agitador de aspas de 10HP que permite realizar una agitación de aproximadamente 1750 rpm max., para una agitación constante.
- Una tina de reacción de fibra de vidrio de 3m de diámetro por 1.20m de altura, de un volumen aproximado de 8500 litros.

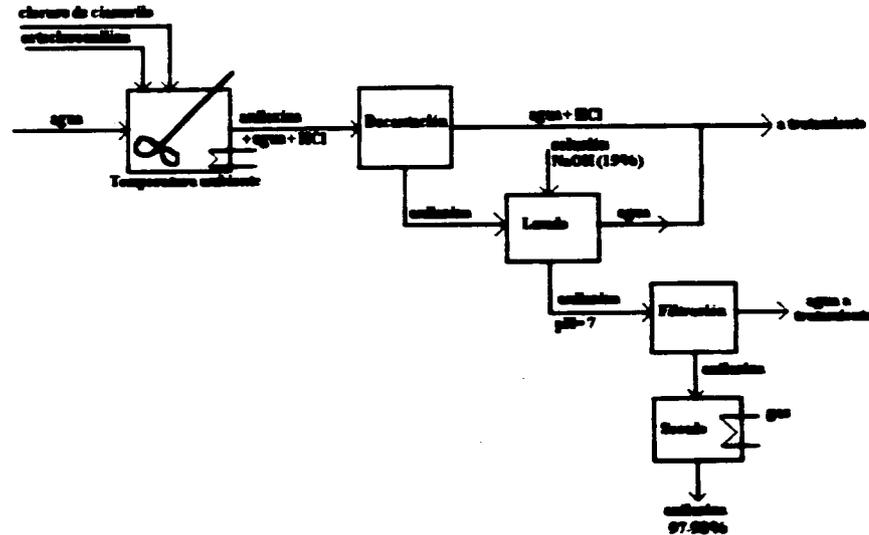


DIAGRAMA DE BLOQUES DEL DESARROLLO EN PLANTA

- Un termómetro de chicote con intervalo de 0-100°C.
- También se midió el tiempo de reacción en el momento de medir la temperatura por medio de un cronómetro.

-Seguimiento de la reacción: Como en el caso del desarrollo en planta piloto ésta se realizó por el método volumétrico y se guardó muestra para su análisis posterior por cromatografía de gases.

-Purificación del producto: Se realiza el mismo tratamiento de purificación indicado en el capítulo IV (Planta Piloto).

-Análisis cualitativo: Se comprobó la formación del producto por medio de las siguientes técnicas espectroscópicas:

Espectroscopia infrarroja, Espectroscopia de resonancia magnética protónica y Espectroscopia de masas.

-Análisis cuantitativo: Se llevó a cabo por medio del método volumétrico, además de guardar muestras para su análisis posterior por cromatografía de gases.

CAPITULO VI

RESULTADOS Y DISCUSION

6.1 Desarrollo experimental en laboratorio

- 1) Se obtuvieron rendimientos arriba del 90% en cada uno de los experimentos realizados en esta etapa (observar la Tabla 1).
- 2) Como se puede observar en la Tabla 1, el mejor rendimiento en esta etapa se obtuvo en los experimentos realizados bajo la condición de temperatura ambiente al inicio de la reacción.
- 3) Durante la realización de c/u de los experimentos en esta etapa, se observó como un punto importante a controlar durante la síntesis, el que la temperatura que se genera durante la reacción (debido a la producción de HCl y su disociación en el agua al disolverse) no llegue a provocar la ebullición del medio de reacción (agua en este caso).
- 4) Hay que indicar que se hicieron pruebas agregando Na_2CO_3 como se indica en una de las patentes, pero se tuvieron problemas con la generación de la espuma que se produce debido a la neutralización que se lleva a cabo con el HCl, por lo que se decidió realizar la neutralización del medio de reacción después del lavado del producto.
- 5) En los experimentos realizados a 0°C , la temperatura máxima que se obtuvo fue de 45°C en promedio.
- 6) En los experimentos realizados a temperatura ambiente, la temperatura máxima que se obtuvo fue de 85°C en promedio.
- 7) En esta etapa el porcentaje de los reactivos con respecto al medio de reacción fue del 20%, por lo que en el desarrollo de las siguientes etapas se cuidó el no poner una relación mayor a ésta, debido a la alta probabilidad de que se llegara a la temperatura de ebullición del agua y esto provocara el desbordamiento de material del reactor.
- 8) Por lo mencionado anteriormente en las etapas posteriores a ésta, se llevó a cabo el estudio de la variación de la temperatura con respecto a la cantidad de reactivos agregados para poder trabajar con un reactor sin chaqueta de enfriamiento, es decir que el mismo medio de reacción pudiera asimilar el aumento de la temperatura.
- 9) Al seguir la reacción por cromatografía de gases se obtuvo como tiempo máximo para llevar a cabo el mayor porcentaje de conversión un valor de 30 minutos aproximadamente.

TABLA I
RESULTADOS DEL DESARROLLO EXPERIMENTAL EN LABORATORIO

TEMPERATURA DEL EXPERIMENTO	CANTIDAD DE PRODUCTO OBTENIDO	ANILAZINA I	ANILAZINA II	RENDIMIENTO TEORICO I	RENDIMIENTO TEORICO II	RENDIMIENTO EXPERIMENTAL I	RENDIMIENTO EXPERIMENTAL II
0°C (30ml de agua y 20gr de hielo)	1) 10.53g 2) 10.82g 3) 10.71g	1) 9.9g 2) 10g 3) 9.8g	1) 10.1g 2) 10.2g 3) 10.1g	1) 89.5% 2) 90.4% 3) 88.6%	1) 91.3% 2) 92.2% 3) 91.3%	1) 94.0% 2) 92.4% 3) 91.5%	1) 95.9% 2) 94.3% 3) 94.3%
Temperatura ambiente (50ml de agua) (Nota 1)	1) 11.03g 2) 11.10g 3) 11.08g	1) 10.8g 2) 11.0g 3) 10.9g	1) 11.0g 2) 11.1g 3) 11.0g	1) 97.3% 2) 99.1% 3) 98.2%	1) 99.5% 2) 100.4% 3) 98.6%	1) 97.9% 2) 99.1% 3) 98.4%	1) 99.7% 2) 100% 3) 99.3%
90°C (50ml de agua)	1) 10.9g 2) 10.7g 3) 10.8g	1) 10.4g 2) 10.2g 3) 10.3g	1) 10.6g 2) 10.4g 3) 10.5g	1) 94.0% 2) 92.2% 3) 93.1%	1) 95.8% 2) 94.0% 3) 94.9%	1) 95.4% 2) 95.3% 3) 95.4%	1) 97.3% 2) 97.2% 3) 97.2%

Para el cálculo del rendimiento teórico se tomó como 100% al valor de 11.06g que sería la anilazina producida estequiométricamente por la reacción si se llevara a cabo completamente y se compararon con los indicados como anilazina I y II.

Para el cálculo del rendimiento experimental se tomó como valor del 100% a la cantidad de producto obtenido y se compararon con los indicados como anilazina I y II.

Los números romanos indican lo siguiente:

- I La cuantificación se realizó por el método cromatográfico.
- II La cuantificación se realizó por el método volumétrico.

Nota 1: Con temperatura ambiente indicamos que no se utilizó ningún sistema para calentar o enfriar la reacción.

ESTA TESIS NO DEBE SALIR DE LA BIBLIOTECA

6.2 Desarrollo en planta piloto

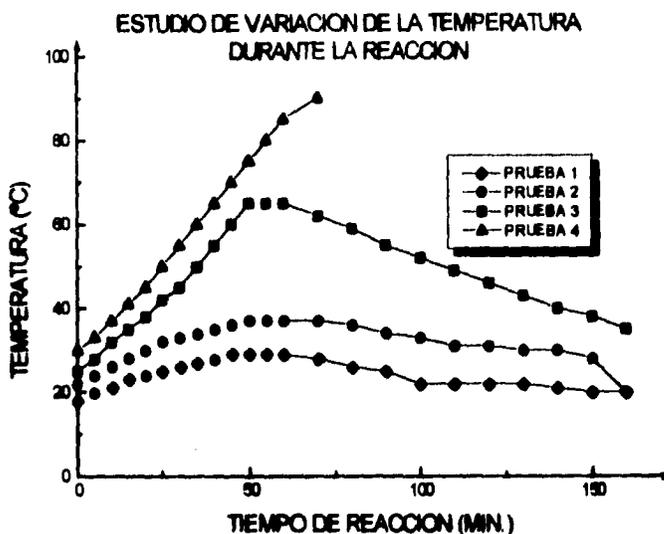
- 1) Del estudio realizado sobre la variación de la temperatura durante diferentes tiempos de reacción se obtuvieron los siguientes resultados:

TIEMPO (MIN.)	VARIACION DE LA TEMPERATURA			
	Prueba #1	Prueba #2	Prueba #3	Prueba #4
0	18°C	22°C	25°C	30°C
5	20°C	24°C	28°C	33°C
10	21°C	26°C	32°C	37°C
15	23°C	28°C	35°C	41°C
20	24°C	30°C	38°C	45°C
25	25°C	32°C	42°C	50°C
30	26°C	33°C	45°C	55°C
35	27°C	34°C	50°C	60°C
40	28°C	35°C	55°C	65°C
45	29°C	36°C	60°C	70°C
50	29°C	37°C	65°C	75°C
55	29°C	37°C	65°C	80°C
60	29°C	37°C	65°C	85°C
70	28°C	37°C	62°C	90°C
80	26°C	36°C	59°C	enfr.
90	25°C	34°C	55°C	enfr.
100	22°C	33°C	52°C	enfr.
110	22°C	31°C	49°C	enfr.
120	22°C	31°C	46°C	enfr.
130	22°C	30°C	43°C	enfr.
140	21°C	30°C	40°C	enfr.
150	20°C	28°C	38°C	enfr.
160	20°C	28°C	35°C	enfr.

Nota:

enfr.(enfriamiento) - La temperatura obtenida ya no cumplió su cometido debido a que se tuvo que empezar a pasar agua por la chaqueta de enfriamiento para evitar que se saliera la mezcla de reacción del reactor.

- 2) Los resultados mencionados en el inciso anterior fueron graficados, obteniendo las tendencias enseñadas en la siguiente gráfica (gráfica.2).



GRAFICA.2

- 3) Los resultados obtenidos para c/u de las pruebas realizadas se reportan en la tabla 2.
- 4) Se observó en los resultados anotados en la tabla 2 que no hubo una variación significativa en los rendimientos obtenidos para c/u de las pruebas realizadas en este capítulo, ni con los obtenidos en el desarrollo experimental en laboratorio bajo la prueba de temperatura ambiente.
- 5) Del estudio de la temperatura con respecto a la relación de los reactivos con el medio de reacción se obtuvo que la relación utilizada en la prueba 3 (14.24%) permitió trabajar la reacción sin tener problemas de pérdida de material y que en caso de rebasar esta relación como sucedió en la prueba 4 (16.39%) se tiene que utilizar un reactor con un sistema de enfriamiento.
- 6) Se obtuvo aproximadamente a los 30 minutos de reacción el mayor porcentaje de conversión de ésta.

TABLA 2
RESULTADOS DEL DESARROLLO EN PLANTA PILOTO

PRUEBA	CANTIDAD DE ANILAZINA TEORICA	CANTIDAD DE PRODUCTO OBTENIDO	ANILAZINA CUANTIFICADA	RENDIMIENTO TEORICO	RENDIMIENTO EXPERIMENTAL
1	4.54kg	1) 4.52kg 2) 4.50kg 3) 4.51kg	1) 4.49kg 2) 4.48kg 3) 4.47kg	1) 98.9% 2) 98.7% 3) 98.5%	1) 99.3% 2) 99.6% 3) 99.1%
2	6.05kg	1) 6.00kg 2) 6.01kg 3) 6.03kg	1) 5.98kg 2) 5.98kg 3) 5.99kg	1) 98.8% 2) 98.8% 3) 99.0%	1) 99.7% 2) 99.5% 3) 99.3%
3	7.35kg	1) 7.32kg 2) 7.31kg 3) 7.34kg	1) 7.30kg 2) 7.30kg 3) 7.32kg	1) 99.3% 2) 99.3% 3) 99.6%	1) 99.7% 2) 99.9% 3) 99.7%
4	8.64kg	1) 8.62kg 2) 8.61kg 3) 8.63kg	1) 8.60kg 2) 8.58kg 3) 8.59kg	1) 99.5% 2) 99.3% 3) 99.4%	1) 99.8% 2) 99.7% 3) 99.5%

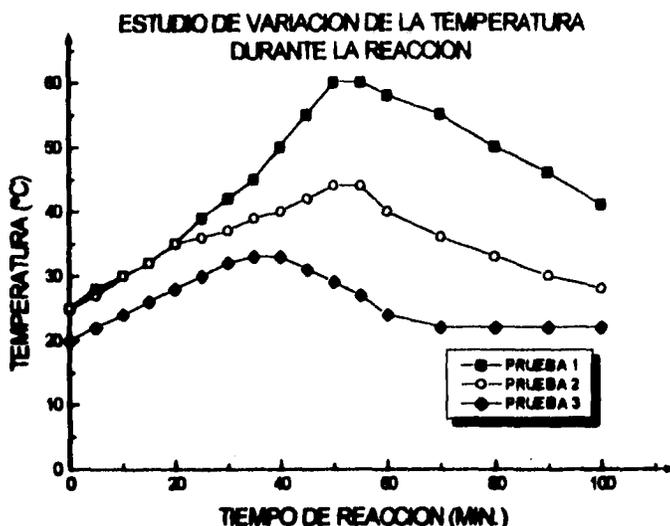
Nota: En la prueba 4 se dio un tiempo de 2:30hrs para dar por terminada la reacción

6.3 Desarrollo en planta

- 1) Del estudio realizado sobre la variación de la temperatura durante diferentes tiempos de reacción se obtuvieron los siguientes resultados:

TIEMPO (MIN.)	VARIACION DE LA TEMPERATURA		
	Prueba #1	Prueba #2	Prueba #3
0	25°C	25°C	20°C
5	28°C	27°C	22°C
10	30°C	30°C	24°C
15	32°C	32°C	26°C
20	35°C	35°C	28°C
25	39°C	36°C	30°C
30	42°C	37°C	32°C
35	45°C	39°C	33°C
40	50°C	40°C	33°C
45	55°C	42°C	31°C
50	60°C	44°C	29°C
55	60°C	44°C	27°C
60	58°C	40°C	24°C
70	55°C	36°C	22°C
80	50°C	33°C	22°C
90	46°C	30°C	22°C
100	41°C	28°C	22°C

- 2) Los resultados del inciso anterior fueron graficados, obteniendo las tendencias enseñadas en la siguiente gráfica (gráfica.3).



GRAFICA.3

- 3) Los resultados obtenidos para c/u de las pruebas realizadas se reportan en la tabla 3.
- 4) Se observó en los resultados anotados en la tabla 3 que no hubo una variación significativa en los rendimientos obtenidos para c/u de las pruebas realizadas en este capítulo, ni con los obtenidos en el desarrollo experimental en laboratorio y el de planta piloto.
- 5) Del estudio de la temperatura con respecto a la relación de los reactivos con el medio de reacción se observó que se controla muy bien la generación de temperatura mientras no se rebase el porcentaje de 16% entre reactivos y medio de reacción.
- 6) Se obtuvo aproximadamente a los 30 minutos de reacción el mayor porcentaje de conversión de ésta.

TABLA 3
RESULTADOS DEL DESARROLLO EN PLANTA

PRUEBA	CANTIDAD DE ANILAZINA TEORICA	CANTIDAD DE PRODUCTO OBTENIDO	ANILAZINA CUANTIFICADA	RENDIMIENTO TEORICO	RENDIMIENTO EXPERIMENTAL
1	151.3kg	1) 151.1kg 2) 150.9kg 3) 151.1kg	1) 148.7kg 2) 148.3kg 3) 148.8kg	1) 99.73% 2) 99.77% 3) 99.73%	1) 98.41% 2) 98.27% 3) 98.48%
2	222.6kg	1) 222.5kg 2) 222.3kg 3) 222.4kg	1) 218.3kg 2) 218.8kg 3) 219.9kg	1) 99.91% 2) 99.82% 3) 99.91%	1) 98.11% 2) 98.43% 3) 98.88%
3	447.3kg	1) 447.3kg 2) 447.2kg 3) 447.2kg	1) 437.6kg 2) 436.0kg 3) 435.4kg	1) 99.98% 2) 99.96% 3) 99.96%	1) 97.83% 2) 97.49% 3) 97.36%

CAPITULO VII

CONCLUSIONES

Después del trabajo realizado en c/u de las partes en que consta esta tesis se obtuvieron las siguientes conclusiones finales del trabajo:

- Como se observó en el estudio de mercado, el volumen nacional de hectáreas de siembra en 1992 de hortalizas fue de 46,737 y se preve un crecimiento aproximado del 10% en las siembras en los siguientes 5 años de acuerdo al análisis realizado por la AMIFAQ, con lo cual se puede pronosticar un aumento de este fungicida en los próximos años; además si consideramos que este fuera el crecimiento aproximado cada 5 años se tendrá un potencial de venta en el mercado muy favorable.
- Con base en un estudio económico más profundo se espera que la rentabilidad del producto sea buena y por lo tanto su producción en México beneficie a la economía mexicana en el área agrícola y permita no depender del extranjero en cuanto a su abasto.
- La reacción se puede llevar a cabo utilizando como medio de reacción el agua y agregando los reactivos a temperatura ambiente a diferencia de los otros medios de reacción descritos en las patentes (medios orgánicos alifáticos y aromáticos).
- Es importante controlar el aumento de temperatura que se genera durante la reacción debido a la disolución del HCl generado durante ésta en el agua.
- De las pruebas para determinar la relación de la temperatura con respecto a los reactivos y el medio de reacción, se concluyó que el porcentaje máximo que debe existir entre ellos es del 16%, para que el agua soporte el aumento de temperatura por la disolución del ácido clorhídrico.
- Con la condición del punto anterior se puede disipar la temperatura en el medio de reacción sin tener que utilizar un reactor con chaqueta de enfriamiento.
- El tiempo mínimo de reacción en que se obtienen porcentajes arriba del 95% de conversión es de 30 minutos.
- La neutralización del HCl disuelto en el medio de reacción es mejor que se realice una vez terminada la reacción que durante la realización de la misma.
- Como se puede observar en las tablas de rendimiento de cada una de las etapas de estudio de la reacción no se obtienen variaciones significativas en cuanto al rendimiento de ésta, y en la pureza del producto al ir pasando cada una de las etapas para su producción final en planta (arriba del 95%).

- **Cuidando cada uno de los aspectos mencionados anteriormente se puede obtener un producto final con la calidad comercial adecuada a un precio de producción razonable.**

Cumpliendo con el objetivo principal de esta tesis, la realización de cada una de las etapas permitió no solo llegar a producir, sino a presentar una ruta tecnológica novedosa y potencialmente factible de implementar a nivel industrial en nuestro país con las ventajas adicionales que conlleva la reducción de costos.

CAPITULO VIII

BIBLIOGRAFIA

- 1) Velez, L.E., "Notas del Curso de Parasitocidas Agrícolas", Escuela Nacional de Agricultura, (1977).
- 2) Cremlyn, R., "Plaguicidas Modernos y su Acción Bioquímica", 1ª reimpresión, Ed. Limusa, México (1985).
- 3) Barbera, C., "Pesticidas Agrícolas", 2ª Edición, Ed. Educación Omega, Barcelona, España (1974).
- 4) The Merck Index, "Encyclopedia of Chemicals, Drugs and Biologicals", Rahway, N.J., U.S.A., (1983).
- 5) Noyes Development Corporation, "Pesticide Production Processes", 2ª Edición, Ed. Marshall Sittg, U.S.A., (1967).
- 6) The Royal Society Of Chemistry, "The Agrochemicals Handbook", 2ª Edición, Inglaterra, (1987).
- 7) British Corp. Protection Council, "The Pesticide Manual, a World Compendium", 3ª Edición, (1990).
- 8) Sittig, "Pesticides Process Encyclopedia", Noyes Data Corporation, 2ª Edición, New Jersey, U.S.A., (1977).
- 9) Control Encyclopedia, "Pesticide Manufacturing and Toxic Materials, 1980", Noyes Data Corporation, New Jersey, U.S.A., (1977).
- 10) Wolf, C.N., U.S. Pat. No.: 2,720,480, Ethyl Corporation, (1955).
- 11) Hill, E.G. y Clinton, E., U.S. Pat. No.: 2,820,032; (1958).
- 12) Rattenbury, K.H. y col., U.S. Pat. No.: 3,074,946; Chemagro Corp., (1963).

- 13) Kozlova, N.V. y col., "Revisión de Reacciones del Cloruro de Cianurilo con Diferentes Anilinas Substituidas", *Zh. Obshch. Khim.*, Vol.33, No.10, 3303-9 (1963).
- 14) Degussa, A.G., "Manual de Información del Cloruro de Cianurilo", República Federal Alemana, (1990).
- 15) Asociación Mexicana de Fabricantes y Formuladores de Agroquímicos, "Manual de Información de Plaguicidas", México, D.F., (1993).
- 16) Unión Mexicana de Fabricantes y Formuladores de Agroquímicos, "Manual de Información de Plaguicidas", México, D.F., (1993).
- 17) Ciclopafest, "Manual de Información para Reglamentación de Etiquetas", México, D.F., (1991).
- 18) Thompson, W.T., "Agricultural Chemical Book IV. Fungicides", Revisión, Fresno, California, (1988).
- 19) Amifac, "Manual de Volumen de Hectáreas de Siembra en la República Mexicana", México, D.F., (1993).