

# REPUBLICA DE COLOMBIA

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

DIVISION DE NUEV

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 13-024063- -00000-0000

Fecha: 2013-02-06 14:15:40 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR  
Tra. 2 PATENTES Eve: 1 REGDEPOSITO  
Act. 411 PRESENTACION Folios: 35

## TRAMITE DE PATENTE

Expediente No. \_\_\_\_\_

Contiene los documentos relativos a la solicitud de patente:

“ PROCESO PARA FABRICAR CITRATO TRICALCICO TETRAHIDRATADO ”

SOLICITANTE: PROQUIMES S. A

CIUDAD: CALI -VALLE

Apoderada, CIELO EDILMA MELO SANCHEZ

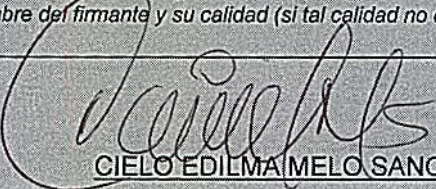
Código

Bogotá, FEBRERO DE 2013

|                                                                                                                                             |                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |               |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|
| <br><b>Industria y Comercio</b><br><b>SUPERINTENDENCIA</b> | <b>SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO</b><br><br><b>No. 13-024063- -00000-0000</b><br>Fecha: 2013-02-06 14:15:40 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR<br>Tra. 2 PATENTES Eve: 1 REGDEPOSITO<br>Act. 411 PRESENTACION Folios: 35 | de radicación |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|

**DIRECCIÓN DE NUEVAS CREACIONES**  
**SOLICITUD DE PATENTE - NACIONAL**

|                                                                                                                              |                                                                                                                                                                 |                                                          |  |                                                        |                                                    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|--|--------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|
| 1                                                                                                                            | <b>TIPO DE SOLICITUD</b>                                                                                                                                        | <input checked="" type="checkbox"/> Patente de invención |  | <input type="checkbox"/> Patente de Modelo de Utilidad |                                                    |
| 2                                                                                                                            | <b>TÍTULO DE LA INVENCIÓN: PROCESO PARA FABRICAR CITRATO TRICALCICO</b>                                                                                         |                                                          |  | 3                                                      | <b>CIP Clasificación Internacional de Patentes</b> |
|                                                                                                                              |                                                                                                                                                                 |                                                          |  |                                                        |                                                    |
| 4                                                                                                                            | <b>SOLICITANTE (S)</b> <input checked="" type="checkbox"/> Esta persona también es inventor. Para datos adicionales utilizar hoja de información complementaria |                                                          |  |                                                        |                                                    |
| APELLIDOS O RAZÓN SOCIAL                                                                                                     |                                                                                                                                                                 | NOMBRE                                                   |  | IDENTIFICACIÓN                                         | TIPO                                               |
| PROQUIMES S.A                                                                                                                |                                                                                                                                                                 |                                                          |  | 890312499-1                                            | Nit                                                |
| 5                                                                                                                            | <b>DATOS DEL SOLICITANTE</b>                                                                                                                                    |                                                          |  |                                                        |                                                    |
| DIRECCIÓN Carrera 5 Nte 52N-61 No. TELÉFONO 4470031                                                                          |                                                                                                                                                                 |                                                          |  |                                                        |                                                    |
| CIUDAD Cali CORREO ELECTRÓNICO gerencia@proquimes – sa.com                                                                   |                                                                                                                                                                 |                                                          |  |                                                        |                                                    |
| DEPARTAMENTO/ESTADO Valle del Cauca NACIONALIDAD O LUGAR DE CONSTITUCIÓN Cali - Colombia                                     |                                                                                                                                                                 |                                                          |  |                                                        |                                                    |
| PAÍS DE RESIDENCIA Colombia                                                                                                  |                                                                                                                                                                 |                                                          |  |                                                        |                                                    |
| 6                                                                                                                            | <b>INVENTOR (ES)</b> Para datos adicionales utilizar hoja de información complementaria                                                                         |                                                          |  |                                                        |                                                    |
| APELLIDOS                                                                                                                    |                                                                                                                                                                 | NOMBRES                                                  |  | NACIONALIDAD                                           |                                                    |
| 1. DE LA PUENTE COLMENARES                                                                                                   |                                                                                                                                                                 | FRANCISCO                                                |  | Colombiano                                             |                                                    |
| 2.                                                                                                                           |                                                                                                                                                                 |                                                          |  |                                                        |                                                    |
| 3.                                                                                                                           |                                                                                                                                                                 |                                                          |  |                                                        |                                                    |
| 4.                                                                                                                           |                                                                                                                                                                 |                                                          |  |                                                        |                                                    |
| DIRECCIÓN DE CORREO ELECTRÓNICO: gerencia@proquimes – sa.com                                                                 |                                                                                                                                                                 |                                                          |  |                                                        |                                                    |
| 7                                                                                                                            | <b>DATOS INVENTOR (ES)</b> Para datos adicionales utilizar hoja de información complementaria                                                                   |                                                          |  |                                                        |                                                    |
| PAÍS RESIDENCIA                                                                                                              |                                                                                                                                                                 | DEPARTAMENTO/ESTADO                                      |  | CIUDAD                                                 |                                                    |
| colombia                                                                                                                     |                                                                                                                                                                 | VALLE DEL CAUCA                                          |  | CALI                                                   |                                                    |
| DIRECCIÓN                                                                                                                    |                                                                                                                                                                 | CARRE 5 Nte No. 52-61                                    |  |                                                        |                                                    |
| 1                                                                                                                            |                                                                                                                                                                 |                                                          |  |                                                        |                                                    |
| 2                                                                                                                            |                                                                                                                                                                 |                                                          |  |                                                        |                                                    |
| 3                                                                                                                            |                                                                                                                                                                 |                                                          |  |                                                        |                                                    |
| <b>OTRO(S) SOLICITANTE(S) Y/O (OTRO(S)) INVENTOR(ES)</b>                                                                     |                                                                                                                                                                 |                                                          |  |                                                        |                                                    |
| <input type="checkbox"/> Los demás solicitantes y/o (demás) inventores se indican en una hoja de información complementaria. |                                                                                                                                                                 |                                                          |  |                                                        |                                                    |
| 8                                                                                                                            | <input type="checkbox"/> REPRESENTANTE LEGAL <input checked="" type="checkbox"/> APODERADO                                                                      |                                                          |  |                                                        |                                                    |
| APELLIDOS                                                                                                                    |                                                                                                                                                                 | NOMBRES                                                  |  | IDENTIFICACIÓN                                         |                                                    |
| MELO SANCHEZ                                                                                                                 |                                                                                                                                                                 | CIELO EDILMA                                             |  | C.C.25296212 T.P.178796                                |                                                    |
| DIRECCIÓN                                                                                                                    |                                                                                                                                                                 | CALLE 6 NTE 2N-36 OFIC- 503 EL CAMPANARIO                |  | No. TELÉFONO 3969384- 3969593                          |                                                    |
| CIUDAD                                                                                                                       |                                                                                                                                                                 | CALI                                                     |  | CORREO ELECTRÓNICO asproin.melo@gmail.com              |                                                    |
| PAÍS                                                                                                                         |                                                                                                                                                                 | COLOMBIA                                                 |  | No. RADICACIÓN O PROTOCOLO DE PODER GENERAL            |                                                    |
| 9                                                                                                                            | <b>DECLARACIONES DE PRIORIDAD</b> <input type="checkbox"/> SI <input checked="" type="checkbox"/> NO                                                            |                                                          |  |                                                        |                                                    |
| (33) PAÍS DE ORIGEN                                                                                                          |                                                                                                                                                                 | CÓDIGO PAÍS                                              |  | (31) NÚMERO                                            | (32) FECHA (AAAA/MM/DD)                            |
| 1.                                                                                                                           |                                                                                                                                                                 |                                                          |  |                                                        |                                                    |
| 2.                                                                                                                           |                                                                                                                                                                 |                                                          |  |                                                        |                                                    |
| 3.                                                                                                                           |                                                                                                                                                                 |                                                          |  |                                                        |                                                    |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                                                                                                                            |                                                  |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|
| 10                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | <b>DECLARACIÓN SOBRE USO DE RECURSOS GENÉTICOS O BIOLÓGICOS</b>                                                                                                                            |                                                  |
| Declaro que el objeto de la presente solicitud de patente fue obtenido a partir de recursos genéticos o biológicos de los que cualquiera de los países miembros de la Comunidad Andina es país de origen.                                                                                                                                                                       |                                                                                                                                                                                            |                                                  |
| <input type="checkbox"/> SI <input checked="" type="checkbox"/> NO                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                                                                                                                                            |                                                  |
| Nota: En caso afirmativo deberá anexar copia del contrato de acceso de recursos genéticos o productos derivados, o certificado o numero de registro, expedido por la Autoridad competente.                                                                                                                                                                                      |                                                                                                                                                                                            |                                                  |
| 11                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | <b>DECLARACIÓN SOBRE USO DE CONOCIMIENTOS TRADICIONALES</b>                                                                                                                                |                                                  |
| Declaro que el objeto de la presente solicitud de patente fue obtenido a partir de conocimientos tradicionales de comunidades indígenas, afroamericanas o locales de países miembros de la Comunidad Andina.                                                                                                                                                                    |                                                                                                                                                                                            |                                                  |
| <input type="checkbox"/> SI <input checked="" type="checkbox"/> NO                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                                                                                                                                            |                                                  |
| Nota: En caso afirmativo deberá anexar la licencia o autorización de uso de conocimiento tradicional, o certificado o numero de registro.                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                                                                                                            |                                                  |
| 12                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | <b>REDUCCIÓN DE TASAS</b>                                                                                                                                                                  |                                                  |
| Declaro que carezco de medios económicos para presentar la solicitud de patente.                                                                                                                                                                                                                                                                                                |                                                                                                                                                                                            |                                                  |
| <input type="checkbox"/> SI <input checked="" type="checkbox"/> NO                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                                                                                                                                            |                                                  |
| Nota: En caso de ser persona natural y carecer de medios económicos, y por lo tanto, aplique la reducción de tasas a que se refiere la resolución vigente en tarifas, debe firmar la presente solicitud bajo la gravedad de juramento.                                                                                                                                          |                                                                                                                                                                                            |                                                  |
| Micro, pequeñas y medianas empresas <input type="checkbox"/>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                                                                                                            |                                                  |
| Universidades públicas o privadas <input type="checkbox"/>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                                                                                                                            |                                                  |
| Entidades sin ánimo de lucro <input type="checkbox"/>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |                                                                                                                                                                                            |                                                  |
| Debe aportar los documentos que se indican en el numeral 17 de anexos                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |                                                                                                                                                                                            |                                                  |
| 13                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | <b>AUTORIZACIÓN DE NOTIFICACIÓN EN LÍNEA</b> <input checked="" type="checkbox"/> SI <input type="checkbox"/> NO                                                                            |                                                  |
| Manifiesto que he leído y entendido perfectamente los términos y condiciones de uso de medios electrónicos para las notificaciones en línea a través de Internet de los actos administrativos proferidos por la Superintendencia de Industria y Comercio que deben ser notificados personalmente y, en consecuencia, autorizo el servicio de notificación a través de internet. |                                                                                                                                                                                            |                                                  |
| 14                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | <b>PARA PUBLICAR A PARTIR DE LA FECHA DE PRESENTACIÓN O DE LA PRIORIDAD INVOCADA:</b>                                                                                                      | 15 <b>COMPROBANTE DE PAGO O PAGO ELECTRÓNICO</b> |
| <input type="checkbox"/> 6 meses <input type="checkbox"/> 12 meses <input type="checkbox"/> 18 meses<br><input type="checkbox"/> Otro Cual:                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                                                                                                                            | N° 49233497-5<br>Fecha Febrero 5 de 2013         |
| Si es Patente de Invención                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                                                                                                                            |                                                  |
| Si es Patente de Modelo de Utilidad                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                                                                                                                            |                                                  |
| <input type="checkbox"/> 6 meses <input type="checkbox"/> 12 meses<br><input type="checkbox"/> Otro Cual:                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                                                                                                            |                                                  |
| 16                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | <b>FIRMA DEL SOLICITANTE, DEL APODERADO O DEL REPRESENTANTE LEGAL</b><br>Junto a cada firma, indicar el nombre del firmante y su calidad (si tal calidad no es obvia al leer el petitorio) |                                                  |
| <br>CIELO EDILMA MELO SANCHEZ                                                                                                                                                                                                                                                                |                                                                                                                                                                                            |                                                  |
| 17                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | <b>ANEXOS</b>                                                                                                                                                                              |                                                  |
| <b>Documentación Técnica</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                                                                                                            |                                                  |
| 1. <input checked="" type="checkbox"/> Descripción N° de folios: 2                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                                                                                                                                            |                                                  |
| 2. <input checked="" type="checkbox"/> Reivindicaciones N° Reivindicaciones: 14                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                                                                                                                            |                                                  |
| 3. <input checked="" type="checkbox"/> Dibujos y/o figuras N° folios: 8                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                                                                            |                                                  |
| 4. <input checked="" type="checkbox"/> Resumen.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                                                                                                                            |                                                  |
| 5. <input type="checkbox"/> Documento de Prioridad.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                                                                                                                            |                                                  |
| 6. <input type="checkbox"/> Traducción del documento de prioridad.                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                                                                                                                                            |                                                  |
| 7. <input type="checkbox"/> Certificado de depósito de material biológico si fuera el caso.                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                                                                                                                            |                                                  |
| 8. <input type="checkbox"/> Listado de secuencias de nucleótidos y/o aminoácidos en forma digital si fuera el caso.                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                                                                                                                            |                                                  |
| <b>Documentación Jurídica</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                                                                                            |                                                  |
| 11. <input checked="" type="checkbox"/> Poderes, si fuera el caso.                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                                                                                                                                            |                                                  |
| 12. <input type="checkbox"/> Documento que legalmente pruebe la cesión del inventor al solicitante o a su causante.                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                                                                                                                            |                                                  |
| 13. <input type="checkbox"/> Copia del contrato de acceso de recursos genéticos o productos derivados, o certificado o numero de registro, si fuera el caso.                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                                                                                                            |                                                  |
| 14. <input type="checkbox"/> Copia de la licencia o autorización de conocimientos tradicionales, o certificado o numero de registro, si fuera el caso.                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                                                                                            |                                                  |
| 15. Reducción de tasas                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                                                                                            |                                                  |
| Micro, pequeñas o medianas empresas                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                                                                                                                            |                                                  |
| <input type="checkbox"/> Copia simple de la declaración de renta del año inmediatamente anterior, o en su defecto prueba documental idónea.                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                                                                                                                            |                                                  |
| <input type="checkbox"/> Documento de constancia de cumplimiento con lo establecido en la ley 905 de 2004.                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                                                                                                                            |                                                  |
| Universidades públicas o privadas                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                                                                                                                            |                                                  |
| <input type="checkbox"/> Copia acto de reconocimiento institucional emitido por el Ministerio de Educación                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                                                                                                                            |                                                  |
| Entidades sin ánimo de lucro                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                                                                                                            |                                                  |
| <input type="checkbox"/> Copia de registro vigente en Cámara de comercio.                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                                                                                                            |                                                  |
| <input type="checkbox"/> Hoja de información complementaria.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                                                                                                            |                                                  |
| <input type="checkbox"/> Otros, especificar                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                                                                                                                            |                                                  |
| 16. <input type="checkbox"/> Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud.                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                                                                                                            |                                                  |
| 17. <input type="checkbox"/> Comprobante de pago por reivindicación de prioridad.                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                                                                                                                            |                                                  |
| 18. <input type="checkbox"/> Comprobante de pago de la tasa por concepto de excedente de palabras en la publicación.                                                                                                                                                                                                                                                            |                                                                                                                                                                                            |                                                  |
| 19. <input type="checkbox"/> Comprobante de pago por reivindicación adicional a 10.                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                                                                                                                            |                                                  |

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO  
NIT : 800.176.089-2 No. 13 - 0011714

Bogotá D.C., Febrero 06 de 2013 - 11:52:53  
RECIBIDO DE : PROQUIMES S.A  
CONS., BANCO DE BOGOTÁ 062754387 492334975 05/02/2013 \$\*500.000  
1 50005-01-01 SOLICITUDES  
1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE INVENCIÓN 500.0  
Valor Recaudo \$500.000.00 -\*\*\*\*\*.

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO  
NIT : 800.176.089-2 No. 13 - 0011719

Bogotá D.C., Febrero 06 de 2013 - 11:57:28  
RECIBIDO DE : PROQUIMES S.A  
CONS., BANCO DE BOGOTÁ 062754387 49233262 05/02/2013 \$\*505.000.0  
4 50005-01-01 SOLICITUDES  
1607 REIVINDICACION PATENTE UNITARIA ADICIONAL A LAS 101  
Valor Recaudo \$120.000.00 -\*\*\*\*\*.

SEÑORES:  
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO.  
ATT: DIVISION DE NUEVAS CREACIONES.  
SANTAFE DE BOGOTA D.C.

**ASUNTO: PROCESO GUBERNATIVO DE CONCESION Y REGISTRO DE LA  
PATENTE DE INVENCION: "PROCESO PARA FABRICAR CITRATO  
TRICALCICO"  
SOLICITANTE: PROQUIMES S. A.**

**FRANCISCO DE LA FUENTE COLMENARES**, mayor de edad, vecino de la Ciudad de Cali, obrando en mi condición de representante legal de la Sociedad PROQUIMES S.A., Sociedad con domicilio en la Ciudad de Cali, Departamento del Valle del Cauca, República de Colombia, atentamente manifiesto a ustedes:

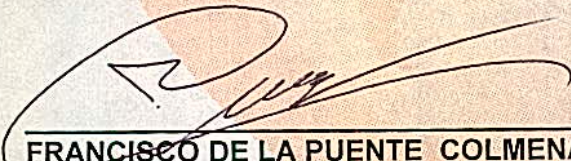
**PODER**

Por medio del presente escrito, confiero Poder Especial amplio y suficiente a la señora **CIELO EDILMA MELO SANCHEZ**, mayor de edad vecina de Cali, identificada con cedula de ciudadanía No. 25.296.212 de Almaguer (cauca), Abogada en ejercicio con T.P 178796 del Consejo Superior de la Judicatura para que proceda a promover el PROCESO GUBERNATIVO DE CONCESION Y REGISTRO DE LA PATENTE DE INVENCION:

**"PROCESO PARA FABRICAR CITRATO TRICALCICO"**

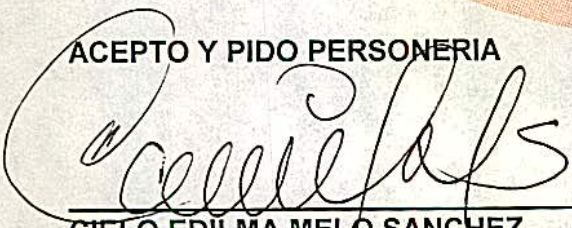
Además de las facultades conferidas por el Art. 70 del C.P.C., la Apoderada queda facultados para reivindicar prioridades, modificar, adicionar, o reformar las pretensiones de la solicitud, reclasificar, atender oposiciones gubernativas tanto oficiosas como a instancia de parte, pagar derechos o tasas, transigir, desistir, cancelar, recibir, sustituir, reasumir, revocar sustituciones y renunciar este poder, pero en ningún caso podrá confesar.

De la División, Atentamente,



**FRANCISCO DE LA PUENTE COLMENARES**  
C.C. No 16.743.927 de Cali

**ACEPTO Y PIDO PERSONERIA**



**CIELO EDILMA MELO SANCHEZ**  
C.C. No. 25.296.212 de Almaguer (Cauca)  
T.P. No 178796 del C.S de la Judicatura

# República de Colombia

Papel de seguridad para diligencias notariales



REPUBLICA DE COLOMBIA  
NOTARIA 16 DE CALI  
(Art. 68, Dcto. Ley 960/70)  
DILIGENCIA DE RECONOCIMIENTO DE CONTENIDO Y AUTENTICACIÓN DE FIRMA  
Se adiciona esta hoja en papel de seguridad (Resolución 5910-Julio-3-2012 y Resolución 8144-Septiembre-3-2012)  
para conservar la continuidad, y forma del documento, debiéndose empalmar con sello notarial.

REPÚBLICA DE COLOMBIA  
NOTARIA 16 DE CALI  
PRESENTACIÓN PERSONAL RECONOCIMIENTO DE  
DOCUMENTO DE FIRMA Y HUELLA  
Ante el despacho del Notario 16 del Circulo de Cali, compareció

**NOTARIA 16 DE CALI**  
Autenticación II

Fecha: DE LA PUENTE COLMENARES FRANCISCO JAVIER Hora: 01/02/2013 Doc No: 16.743.927 15:19

al parecer en pleno uso de sus facultades se PRESENTO y manifestó:  
1-) Que reconoce expresamente el contenido del presente documento como cierto, 2-) Que su firma es la estampada en el documento;  
3-) Que la huella que coloca corresponde a su índice derecho. Solicita al Notario se deje sobre estos tres(3) hechos y manifiesto que no es requerido por ninguna autoridad nacional

El Compareciente:

Autoriza la anterior diligencia

Cali,

ESPACIO EN BLANCO  
NOTARIA 16 DE CALI



Papel de seguridad para uso exclusivo en trámite de diligencias notariales

5

## PROCESO PARA FABRICAR CITRATO TRICALCICO TETRAHIDRATADO

### A. Presentación

#### 1. Inventores.

Francisco Javier De la Puente Colmenares  
Productos Químicos especializados S.A. Proquimes S.A.  
Carrera 5N 52-61.  
Cali. Valle del Cauca. Colombia

#### 2. Fecha de realización.

Octubre 2.011 a Noviembre 2.012

#### 3. Referencias citadas.

|                |                  |
|----------------|------------------|
| US 20080014307 | Enero 2.008      |
| US 006509496   | Enero 2.003      |
| US 005662954   | Septiembre 1.997 |
| US 005219602   | Junio 1.993      |
| US 004851221   | Julio 1.989      |
| US 004814177   | Marzo 1.989      |

#### 4. Resumen.

La presente invención consiste en un proceso de fabricación de Citrato Tricálcico Tetrahidratado a nivel industrial por un método no tradicional, en el cual se limita la cantidad de agua en la reacción. Se determinan las formulaciones apropiadas para la adición de los reactivos a fin de garantizar que la reacción sea completa. Con materias primas de alta pureza; grados alimenticio o farmacéutico, se obtiene un producto con purezas superiores al 97,5%.

También se estudia y define el efecto de varios parámetros de control en la reacción para modificar la densidad del producto obtenido; Citrato Tricálcico Tetrahidratado, propiedad que determina su aplicación en distintas industrias. La densidad del producto puede variar en valores superiores a 0,5 g/cc.

De la etapa de reacción se determinan las etapas de secado y molienda en las cuales se definen las características finales del producto, tales como contenido de agua y tamaño de partícula.

Se determina un proceso sólido de producción a nivel industrial, que permite una operación continua o semicontinua, con altas eficiencias en proceso y bajos costos de operación, con capacidades de varias toneladas por día.

#### 5. Pretensiones y Gráficos

14 pretensiones, 8 gráficos y 1 tabla.

#### 6. Gráficos

GRAFICO 1: Efecto de la concentración inicial de agua en la reacción en el tiempo de reacción

Reacción con Carbonato de Calcio y agua a 40oC

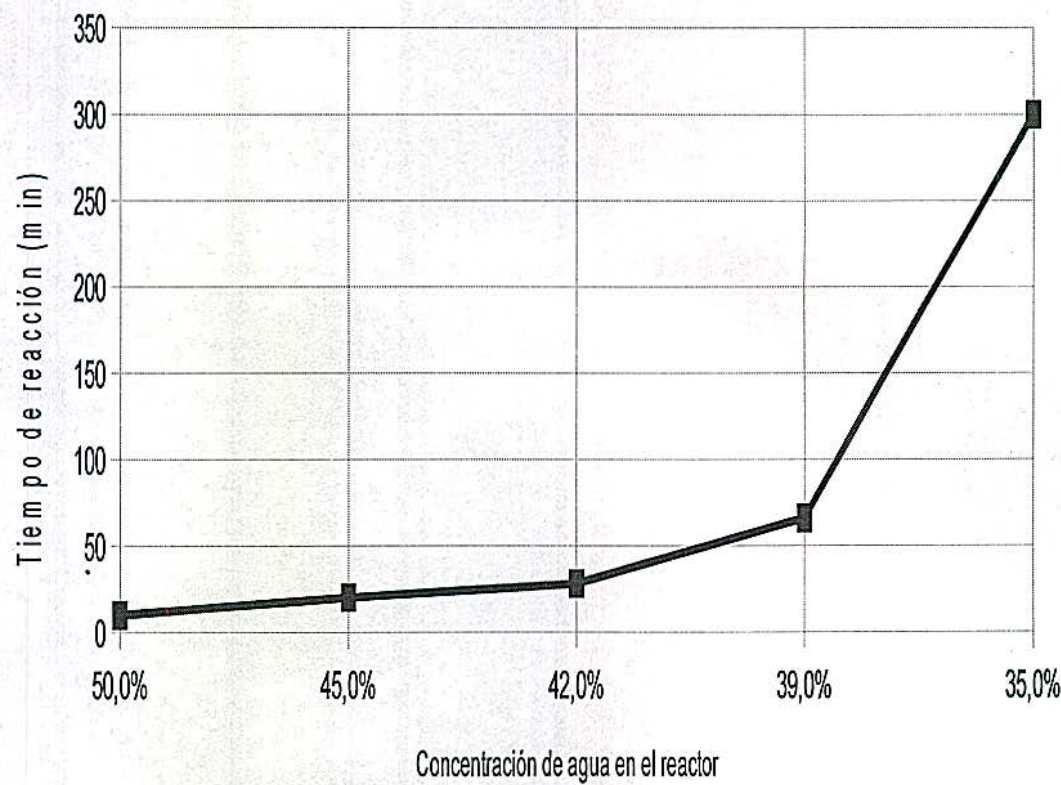


GRAFICO 2:Efecto de la agitación de la reacción en el tiempo de reacción

Reacción con Carbonato de Calcio y agua a 40oC

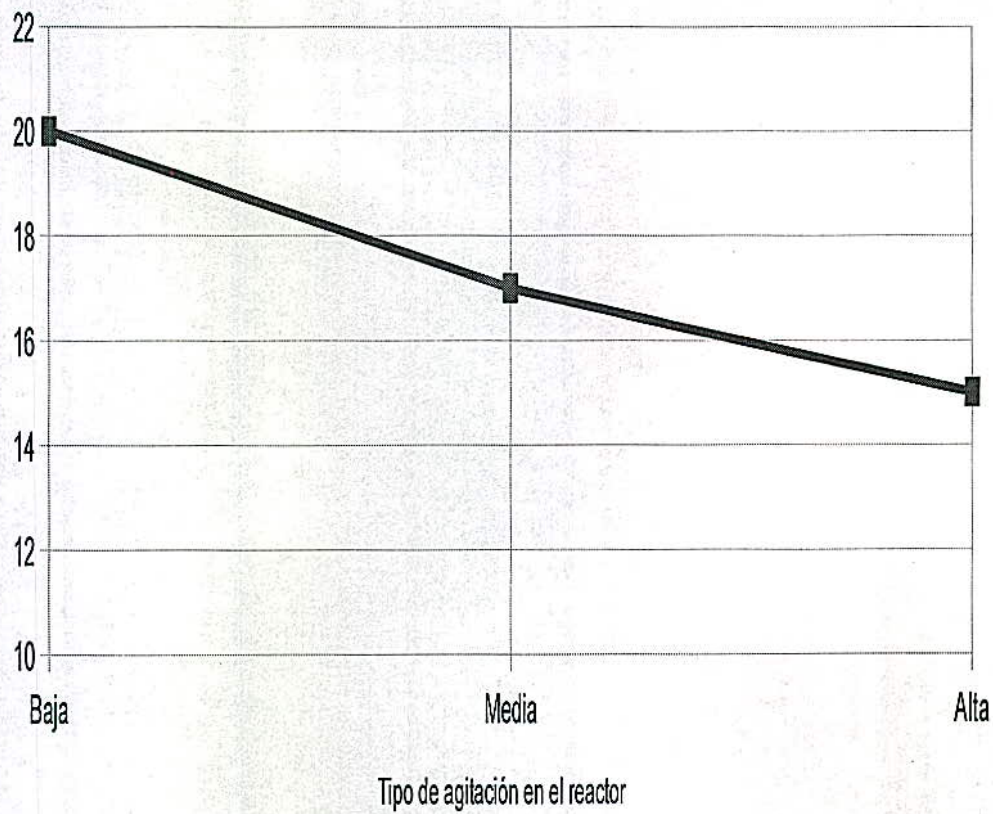
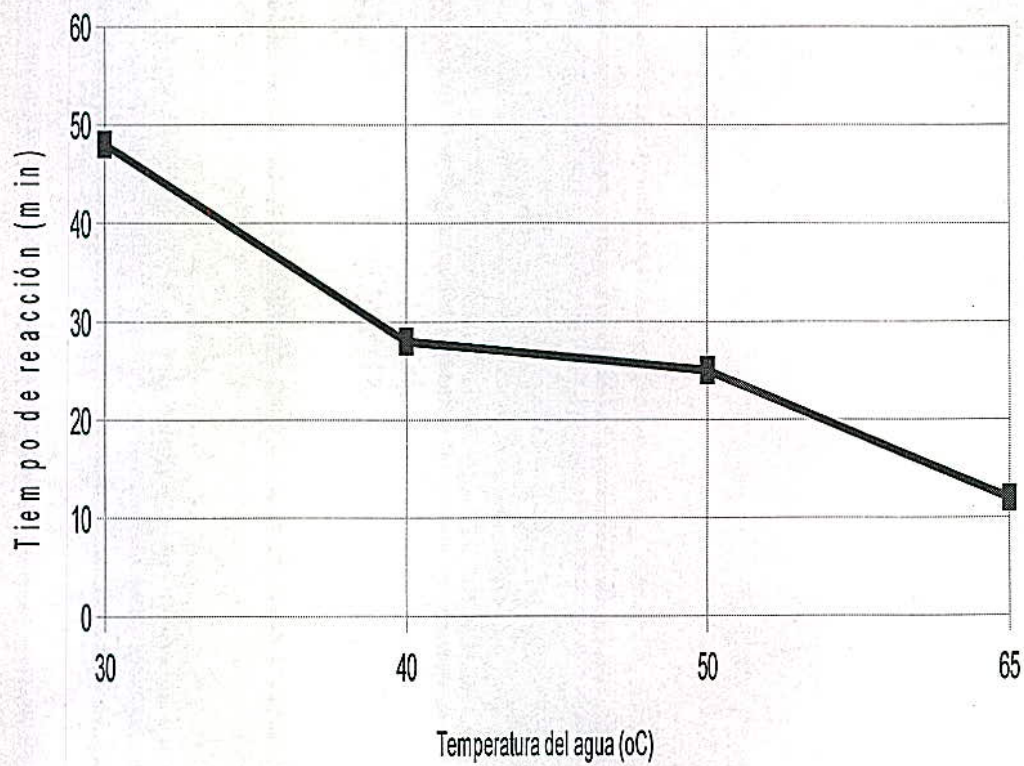


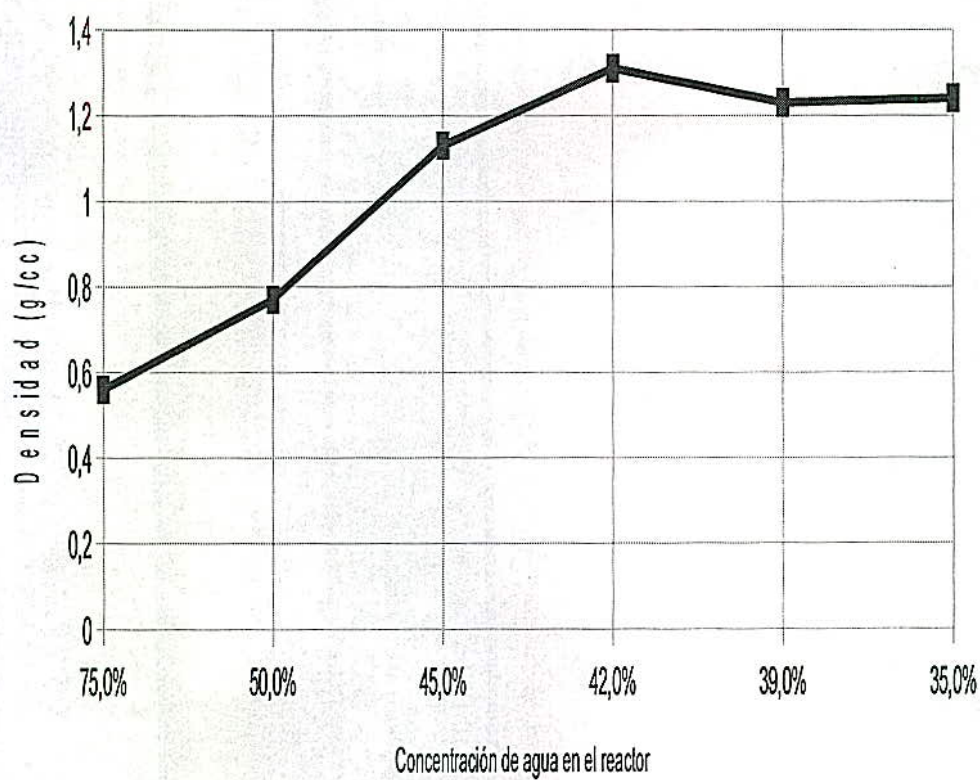
GRAFICO 3:Efecto de la Temperatura del agua en la reacción en el tiempo de reacción

Reacción con Carbonato de Calcio y concentración de agua al 42%



**GRAFICO 4: Efecto de la concentración inicial de agua en la reacción en la densidad del producto**

Reacción con Carbonato de Calcio y agua a 40°C



**GRAFICO 5: Efecto de la temperatura del agua en la densidad del producto**

Reacción con Carbonato de Calcio y Concentración de agua de 42%

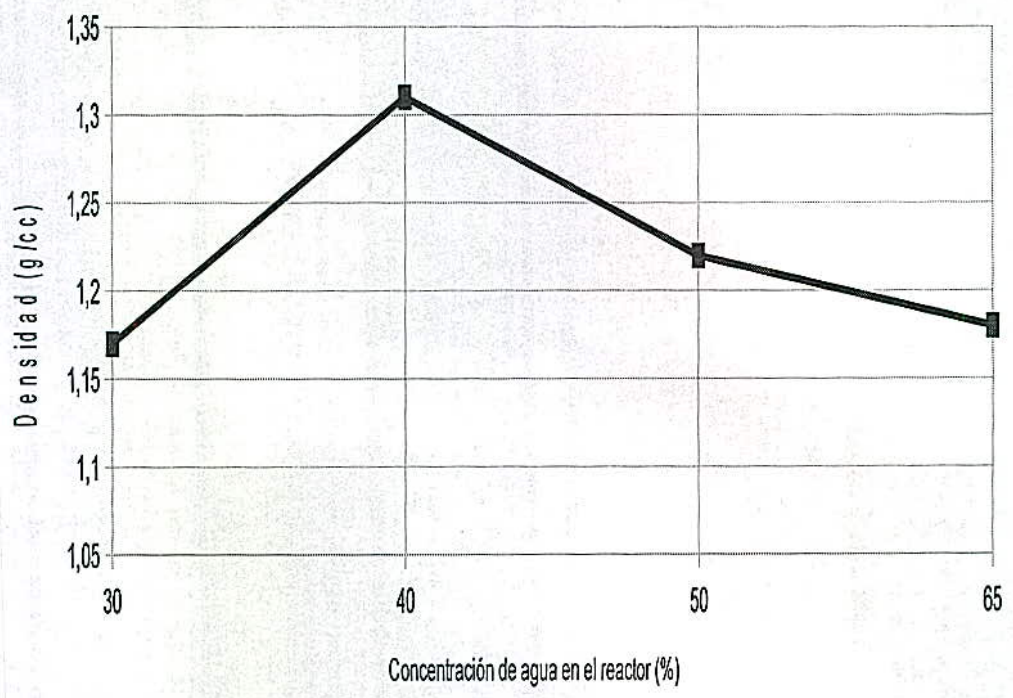


GRAFICO 6: Efecto de la agitación de la reacción en la densidad del producto

Reacción con Carbonato de Calcio y agua a 40oC

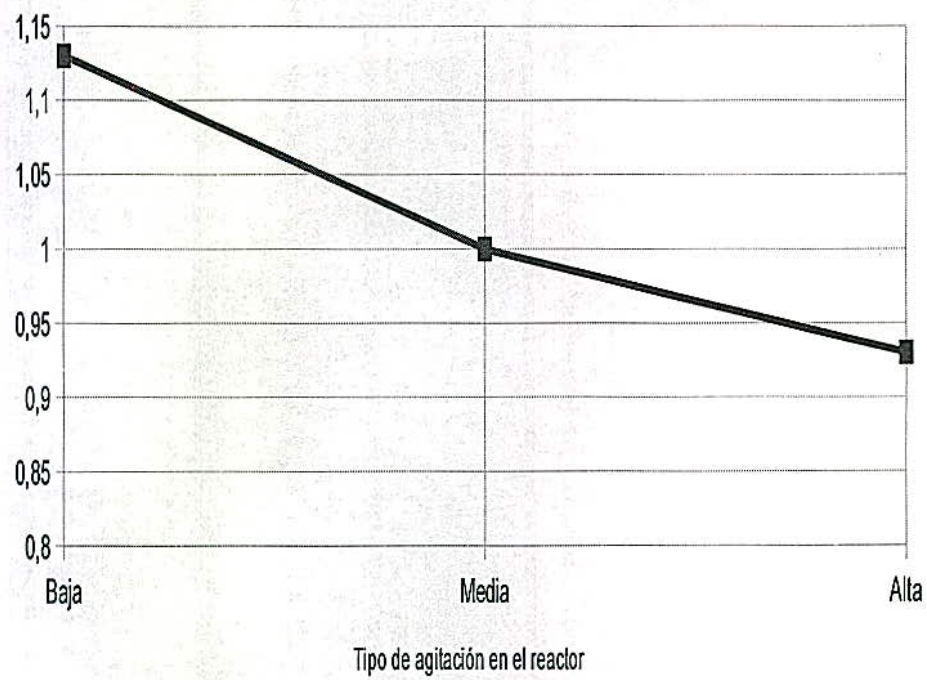
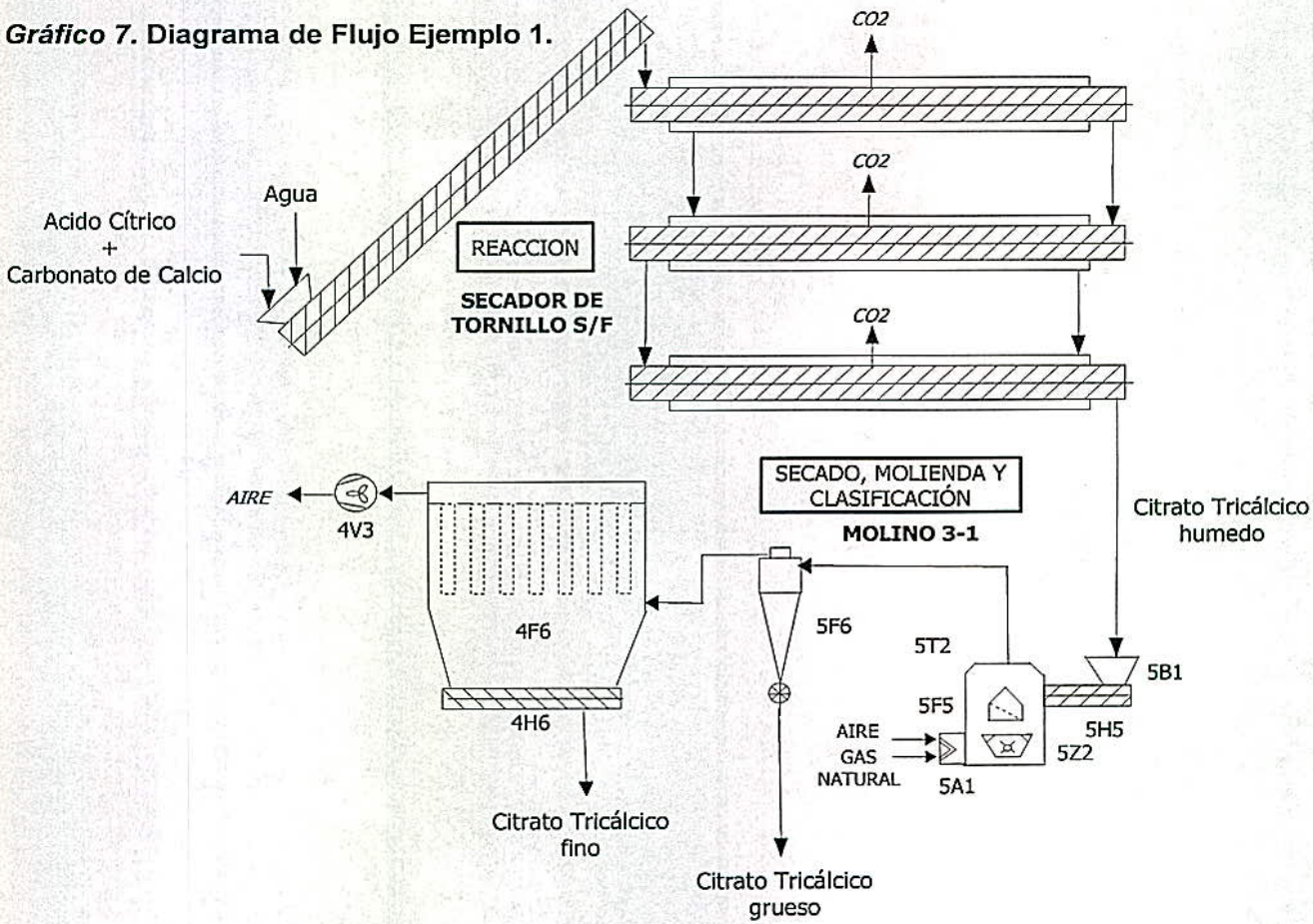
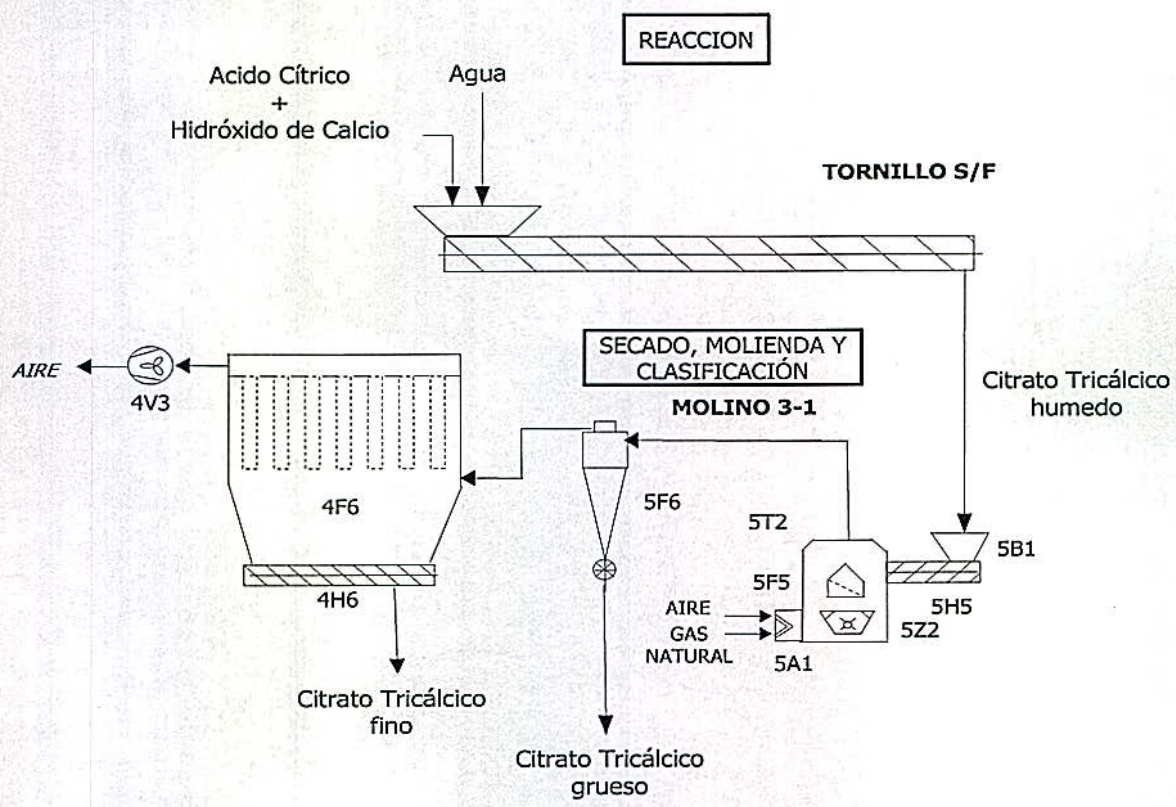


Gráfico 7. Diagrama de Flujo Ejemplo 1.



13

Gráfico 8. Diagrama de Flujo Ejemplo 2.



## B. Antecedentes

El Citrato Tricálcico es un compuesto derivado del Ácido Cítrico, que tiene como principal aplicación ser fuente Calcio para evitar deficiencias óseas en el organismos, tales como la Osteoporosis. Por esta razón su producción se orienta hacia mercados de Alimentos y productos Farmaceuticos.

Como la mayoría de las sales de Calcio, es un compuesto que tiene muy baja solubilidad en agua; 0,95 gr por cada litro de agua a temperatura ambiente. Esta propiedad limita su aplicación ya que la mayoría de complementos se suministran por vía oral en preparaciones acuosas, como por ejemplo la leche en polvo enriquecida con Calcio.

Otra aplicación es la de elaborar tabletas de Citrato Tricálcico para consumo directo, las cuales contienen las dosis mínimas diarias requeridas. Debido a su baja densidad en el proceso de tableteo resultan tabletas de tamaños poco ergonómicos, aspecto que restringe su uso y comercialización.

Desde hace muchos años se han realizados grandes esfuerzos para corregir estas deficiencias en sus aplicaciones, con desarrollos encaminados a mejorar su solubilidad o su densidad.

Tenemos la patente US 4.814.177 de Marzo 21 de 1.989 de Mission Pharmacal Company, en la cual se describe el desarrollo de preparaciones con Citrato Tricálcico "ultradenso" más soluble y biodisponible. Por medio de procedimientos de laboratorio se consigue obtener un producto con densidad de 1,1 g/cc el cual proviene de una reacción con relación molar del compuesto de Calcio y Ácido Cítrico de 1,5, que es justamente la relación estequiométrica de la reacción. En el procedimiento se fabrican gránulos de diámetros entre 0,4 y 1,6 mm, con los cuales se elaboran tabletas con otros aditivos tales como rellenos y recubrimientos. La reacción se realiza a partir de la mezcla directa del compuesto de Calcio y el Ácido Cítrico agregando agua hasta una concentración entre el 30,5 y el 47,5 %. La pasta resultante se seca y luego se muele para alcanzar la granulometría y humedad requerida.

El procedimiento que resulta muy novedoso tiene la deficiencia de que la reacción no es completa, ya que la relación molar es la estequiométrica; 1,5 que resulta de comparar las valencias del Ácido Cítrico, trivalente (3) y el Catión Calcio divalente (2). Por lo cual el producto resultante no es Citrato Tricálcico puro, sino una mezcla de éste con residuos del compuesto de Calcio y Ácido Cítrico. Para lograr desplazar el equilibrio hacia los productos se requiere aplicar algún tipo de gradiente químico, como agregar un pequeño exceso de uno de los reactivos, ir extrayendo uno de los productos formados o modificar las condiciones de presión y temperatura, entre otras variables.

Posteriormente la misma compañía desarrolla un suplemento líquido de Calcio a partir de mezclas "solubles" de un compuesto de Calcio y Ácido Cítrico; patente US 4,851,221 de Julio 25 de 1.989. El producto obtenido son mezclas de un compuesto de Calcio, en este caso Hidróxido de Calcio, y Ácido Cítrico en relaciones molares entre 0,6 y 1,5.

15

Nuevamente se evidencia la imposibilidad de alcanzar una reacción completa y se disminuye el efecto de la baja insolubilidad del compuesto de Calcio, al dejar un exceso de Ácido Cítrico. Aunque en la argumentación presentada no se le da importancia a este aspecto, es importante notar que el Ácido Cítrico libre al ser ingerido actuará como un secuestrante de Cationes, entre ellos el Calcio, Sodio, Zinc y Potasio.

En Junio 15 de 1993, Kraft General Foods Inc. Presentan la patente US 5,219,602 en la que presentan la preparación de Composiciones acuosas de Citrato Tricálcico. El procedimiento es el mismo, añadir a la mezcla del compuesto de Calcio y Ácido Cítrico cantidades controladas de agua. Las relaciones molares de Calcio/Ácido Cítrico varían entre 1,2500 y 1,4750, lo que indica que en el producto queda Ácido Cítrico sin reaccionar. A continuación se sugieren las operaciones unitarias tradicionales de secado y molienda para conferir al productos las características necesarias para su aplicación.

La patente US 5,662,954 de Septiembre 2 de 1997 registrada por Margie Joiner presnetá una curiosa idea para preparar compuestos enriquecidos de Citratos minerales, utilizando jugo de limón y cáscaras de huevo. A la pasta obtenida se le asigna la propiedad de favorecer el crecimiento de las uñas.

La patente US 6,509,496 de Enero 21 del 2.003 presentada por Nutrapure describe el primer método a nivel industrial para preparar Sales grados Técnicos, Alimenticios o Farmacéuticos, partiendo de la mezcla de los reactivos sólidos y luego añadir agua de manera controlada. Utilizan un reactor Littleford Day, equipo para el manejo de materiales altamente viscosos. Las etapas de reacción y secado se realizan ene mismo equipo en una operación por tandas. Extienden el proceso a la fabricación de 29 sales minerales, entre las cuales se encuentra el Citrato Tricálcico. La relación molar de Calcio/Ácido Cítrico propuesta es de 1,5, que como se ha visto conduce a una reacción incompleta donde el producto obtenido es una mezcla de Ácido Cítrico, el compuesto de Calcio y Citrato Tricálcico.

La firma Tate & Lale Ingredients Americas Inc. presenta la patente US 2008/0014307 del 17 de Enero del 2.008, que presenta un método de fabricación y usos para una forma altamente soluble de Citrato Tricálcico. El proceso se realiza a alta temperatura, cercana a los 150 oC, y con un bajo contenido de agua. El producto final presenta una pureza cercana al 95%, siendo el 5% restante impurezas tales como restos del ácido orgánico. En los ejemplos presentados la relación molar Calcio/ácido Cítrico es de 1,5.

Como se puede ver la reacción entre el compuesto de Calcio y el Ácido Cítrico, en un medio de poca concentración de agua, utilizando una relación molar estequeométrica; 1,5, genera un producto que es rico en Citrato Tricálcico, pero que contiene también fracciones de los reactivos, lo que le resta pureza. Este tipo de productos no son viables en los procesos industriales conocidos, en los cuales el Citrato Tricálcico se dosifica en cantidades rigurosamente controladas. Para garantizar el contenido de Calcio en el producto de consumo final, se requiere utilizar un producto de altísima pureza, siendo el contenido de otros compuestos muy bajo; concentraciones menores al 0,1%. Según las especificaciones de la Farmacopea Americana (Unites States Pharmacopea) la pureza del Citrato Tricálcico requerida se encuentra entre 97,5 y 100,5%. Este rango evidencia

que en el producto final se acepta la presencia de Ácido Cítrico o Calcio sin reaccionar, pero en una cantidad mínima.

Podemos concluir que a pesar de todos los esfuerzos por obtener un Citrato Tricálcico de alta pureza por reacción directa entre el compuesto de Calcio y ácido Cítrico, no han dado fruto en un proceso confiable que garantice la pureza del producto.

C. Descripción del Proceso.

Las reacciones de neutralización de Ácido Cítrico con varios compuestos de Calcio se describen de la **Tabla 1**.

TABLA 1: Reacciones del Ácido Cítrico con compuestos de Calcio

| OXIDO DE CALCIO     |                   |                         |        |   |                                |                |
|---------------------|-------------------|-------------------------|--------|---|--------------------------------|----------------|
|                     | 2 Acido cítrico + | 3 Oxido de Calcio +     | 1 Agua | → | 1 Citrato Tricálcico Anhidro + | 4 Agua         |
|                     | C6O7H8            | CaO                     | H2O    |   | C12O14H10Ca3                   | H2O            |
| Peso Molecular      | 192,13            | 56,08                   | 18,02  |   | 498,44                         | 18,02          |
| Estequiometría      | 384,25            | 168,24                  | 18,02  |   | 498,44                         | 72,06          |
| HIDROXIDO DE CALCIO |                   |                         |        |   |                                |                |
|                     | 2 Acido cítrico + | 3 Hidróxido de calcio + | 0 Agua | → | 1 Citrato Tricálcico Anhidro + | 6 Agua         |
|                     |                   |                         |        |   |                                |                |
| Peso Molecular      | 192,13            | 74,09                   | 18,02  |   | 498,44                         | 18,02          |
| Estequiometría      | 384,25            | 222,28                  | 0,00   |   | 498,44                         | 108,09         |
| CARBONATO DE CALCIO |                   |                         |        |   |                                |                |
|                     | 2 Acido cítrico + | 3 Carbonato de Calcio + | 1 Agua | → | 1 Citrato Tricálcico Anhidro + | 4 Agua + 3 CO2 |
|                     |                   |                         |        |   |                                |                |
| Peso Molecular      | 192,13            | 100,09                  | 18,02  |   | 498,44                         | 18,02 44,01    |
| Estequiometría      | 384,25            | 300,27                  | 18,02  |   | 498,44                         | 72,06 132,03   |

El Citrato Tricálcico generalmente se obtiene en su forma más estable que el el cristal con aguas de hidratación; Citrato Tricálcico Tetrahidratado.

También se puede fabricar Citrato Tricálcico por medio de reacciones de sustitución, partiendo de Citrato de Sodio o Potasio, y la respectiva sal de Calcio, tales como Sulfatos, Fosfatos, Cloruros, etc.

7. Preparación de las materias primas.

Se utilizan como materias primas Ácido Cítrico Anhidro o Hidratado y compuestos de Calcio, tales como Óxido de Calcio (Cal viva), Hidróxido de Calcio (Cal apagada o lechada de cal) y Carbonato de Calcio (precipitado o de origen mineral). La calidad del Citrato Tricálcico obtenido dependerá exclusivamente de la calidad de las materias primas utilizadas.

Si se desea obtener un producto grado industrial, la calidad de estas materias primas es grado industria. Si se busca un producto como aditivo de alimentos, las calidades deben ser alimenticias, y si se trata de un producto grado farmacéutico; USP Unites States Pharmacopeia, la calidad debe ser igual. Esta aclaración es importante porque el proceso establecido no permite eliminar ninguna impureza presente en las materias primas y por tanto estará presente en el producto final obtenido.

Las materias primas en polvo se mezclan en cualquier tipo de mezclador de sólidos conocido, ya sea en procesos continuos o por tandas. Para eliminar la formación de terrones, sobretodo en el ácido Cítrico, se puede utilizar un molino de impacto, como

molinos de cuchillas o martillos, sin mayores exigencias por la granulometría obtenida que puede ir desde malla 10 estándar hasta malla 325 estándar (definida como el número de orificios por pulgada cuadrada).

La proporción de la mezcla de las materias primas debe ser medida con mucho cuidado. Para ello se debe determinar previamente las purezas del ácido cítrico y del compuesto de Calcio. Los procedimientos para esos análisis son de conocimiento público y ampliamente utilizados.

La proporción de la mezcla de materias primas se encuentra entre 0,3129 y 0,3350 Kg de Calcio/Kg de Ácido Cítrico Anhidro 100% puro, que equivale a una relación molar entre 1,500 y 1,6060, pero preferiblemente se puede definir entre 0,3180 y 0,3270 Kg de Calcio/Kg de Ácido Cítrico Anhidro 100% puro, que equivale a una relación molar entre 1,524 y 1,5675. Para determinar la cantidad del compuesto de Calcio que se debe utilizar se requiere considerar el contenido de Calcio de cada una, y la cantidad requerida se determina dividiendo la relación Calcio/Ácido Cítrico por el contenido de calcio del compuesto:

| Sal de Calcio       | Contenido de Calcio |
|---------------------|---------------------|
| Óxido de Calcio     | 71,47%              |
| Hidróxido de Calcio | 54,09%              |
| Carbonato de Calcio | 40,05%              |

Esta proporción también debe ser corregida por las purezas de las materias primas, tal como se muestra en el **ejemplo 1**. La proporción correcta permitirá realizar una reacción completa de Citrato Tricálcico, es decir con la mayor pureza posible, de acuerdo con la calidad de las materias primas. Por esta razón es muy importante establecer las cantidades necesarias con la mayor precisión posible.

**Ejemplo 1:**

|                                      |                                       |
|--------------------------------------|---------------------------------------|
| Cantidad de Ácido Cítrico comercial: | 100 Kg                                |
| Pureza del Ácido Cítrico:            | 99,8 %                                |
| Pureza del Hidróxido de Calcio:      | 90,0%                                 |
| Contenido de Calcio en el Hidróxido: | 54,1% (relación de pesos moleculares) |
| Relación Calcio/Ácido Cítrico:       | 0,3307 Kg Calcio/Kg Ácido Cítrico     |

Cantidad de Hidróxido a emplear:

$$\frac{0,3307 \text{ Kg Calcio}}{\text{Kg A Cítrico puro}} \times 100 \text{ Kg A Cítrico Com} \times \frac{99,8 \text{ Kg A Cítrico puro}}{100,0 \text{ Kg A Cítrico Com}} \times \frac{100,0 \text{ Kg Hidróxido de Calcio}}{54,1 \text{ Kg de Calcio}} \times \frac{100 \text{ Kg Hidróxido Com}}{90 \text{ Kg Hidróxido de}}$$

= 67,7836 Kg de Hidróxido de Calcio Comercial con pureza 90%

Por tanto para obtener un producto de reacción completa a cada 100 Kg de Ácido Cítrico con 99,8% de pureza se adicionan 67,7837 Kg de Hidróxido de Calcio de 90% de pureza.

## 2. Reacción en fase semisólida

Las materias primas se pueden adicionar al equipo de reacción sin realizar la mezcla anterior, lo cual requerirá una mayor agitación durante la reacción con el riesgo de que esta sea incompleta, es decir que el producto final obtenido sea una mezcla de citrato tricálcico y ácido cítrico con la sal de calcio sin reaccionar. Este procedimiento se ha desarrollado para que la reacción sea completa, garantizando la mayor formación de citrato tricálcico posible.

La reacción puede realizarse en cualquier equipo de transporte de sólidos, garantizando que el material sea inerte y que las operaciones de limpieza sean fáciles de realizar. Se pueden utilizar equipos como los transportadores de Tornillo sin fin (de aletas o de cinta), transportadores de paletas (rasquetas), elevadores de cangilones, transportadores de cinta o bandas (planas o abarquilladas), transportadores vibrantes o vibradores, etc.

La reacción se inicia con la adición de agua. La cantidad a utilizar varía entre 1,1250 a 0,5420 Kg de agua/Kg de Ácido Cítrico, que corresponde a una relación molar entre 11,9948 y 5,7788, pero preferiblemente se puede utilizar una relación entre 0,9166 y 0,7500 Kg de agua/Kg de Ácido Cítrico, que corresponde a una relación molar entre 9,7728 y 7,9965. Al igual que en el caso anterior esta proporción debe ser corregida de acuerdo con la pureza del Ácido Cítrico, tal como se muestra en el **ejemplo 2**.

### Ejemplo 2:

|                                      |                               |
|--------------------------------------|-------------------------------|
| Cantidad de Ácido Cítrico comercial: | 100 Kg                        |
| Pureza del Ácido Cítrico:            | 99,8 %0                       |
| Relación Agua/ácido Cítrico:         | 0,95 Kg Agua/Kg Ácido Cítrico |

Cantidad de Agua a emplear:

$$= 94,8100 \text{ Kg de Agua}$$

$$\frac{0,95 \text{ Kg Agua}}{\text{Kg A.Cit.puro}} \times 100 \text{ Kg A.Citr.Com} \times \frac{99,8 \text{ Kg A.Cit.puro}}{100,0 \text{ Kg A.Cit.Com}}$$

Los reactivos; el Ácido Cítrico, la sal de Calcio y el agua se pueden añadir al mismo tiempo o por partes, siempre y cuando se garantice una buena homogenización en la mezcla. Las reacciones en las que se utiliza Óxido e Hidróxido de Calcio son muy rápidas y dependiendo de la pureza de estos materiales se genera calor. En estos casos se requiere de una agitación continua sobretodo en los primeros minutos de la reacción. Si la agitación es insuficiente el material se aglutinará y la reacción será incompleta, quedando reactivos libres. Cuando se utiliza Carbonato de Calcio, se libera

Anhidrido Carbónico, lo cual tiene dos efectos positivos en la reacción, la generación de espuma favorece la homogenización del material y el desprendimiento del gas desplaza el equilibrio de la reacción hacia la generación de los productos, y por tanto el consumo de los reactivos.

La adición del agua se puede realizar en forma independiente a la mezcla de los otros reactivos, mezcla que se ha preparado con las consideraciones anteriores. También es posible preparar soluciones de ácido cítrico y añadirla a la sal de calcio en polvo, o preparar una suspensión de la sal de calcio y añadirla al ácido cítrico en polvo. Cualquiera de esas alternativas es eficaz, siempre y cuando se realicen con las proporciones establecidas y se garantice una mezcla homogénea.

La reacción tiene dos etapas; la primera en la cual se forma Citrato Tricálcico, el cual se solubiliza en los reactivos, por tanto la apariencia del material es de pasta muy viscosa. Cuando se utiliza Carbonato de Calcio, se forman burbujas por el desprendimiento del Anhidrido Carbónico, por lo cual se debe tener especial cuidado en dejar un espacio libre en el reactor para la formación de espuma. Con el tiempo la capa de burbujas cede por el peso del material y el volumen de material en el reactor disminuye.

La segunda etapa corresponde a la cristalización del Citrato tricálcico por efecto de su hidratación. El agua cada vez más escasa es atrapada por los cristales de Citrato para alcanzar su forma de tetrahidrato. En esta etapa es importante la agitación del material para evitar que se aglomere en una masa compacta muy dura y difícil de procesar.

Al final de la reacción se obtienen gránulos muy porosos que son fáciles de deshacer, en polvo fino que puede tener terrones hasta de unos 10 mm de diámetro, dependiendo del equipo de transporte utilizado. Este tamaño favorece el proceso de secado y molienda.

Se ha determinado que las principales variables en la reacción son:

- La cantidad de agua utilizada.
- Agitación en el reactor.
- Temperatura del agua.

#### 2.1. Efecto de la Cantidad de agua.

La cantidad de agua afecta el tiempo de reacción, el cual puede durar desde unos cuantos minutos hasta varias horas. La relación entre la cantidad de agua y el tiempo de reacción se describe en el **Gráfico 1**.

El agua en este tipo de reacciones se constituye en el medio de reacción, es decir a través de ella se realiza el contacto entre los demás reactivos. Lo usual en la industria es realizar reacciones de neutralización o sustitución en fase líquida, utilizando tanques agitados. En esta invención la cantidad de agua es muy limitada, por lo cual debe ser dosificada con cuidado para garantizar que la reacción sea completa.

26

Concentraciones elevadas de agua en el reactor aceleran la reacción generando el riesgo de obtener reacciones incompletas, es decir con presencia de ácido cítrico y la sal de calcio sin reaccionar en el producto final. Por otra parte concentraciones bajas de agua retardan la reacción debido al pobre contacto entre los reactivos, generando el mismo riesgo de una concentración elevada.

Para efectos prácticos se buscarán tiempo de reacción entre 10 a 30 minutos, para consideraciones de economía en el diseño de los equipos. Tiempos de reacción muy prolongados exigirán equipos relativamente grandes y costosos. Tiempos de reacción muy cortos exigirán mayores potencias en los motores para el transporte del material.

La adición de agua se puede realizar a la mezcla de los reactivos en polvo, o se pueden preparar soluciones o suspensiones con uno de ellos para añadirlas al reactivo en polvo. Los resultados son mejores si se añade directamente a la mezcla de los reactivos en polvo, ya que permite una mejor homogenización y control en la fase inicial de la reacción.

## 2.2. Agitación en el Reactor.

La agitación durante la reacción es otro factor importante para alcanzar la mayor formación de Citrato Tricálcico. Debido a la limitación en la cantidad de agua en la reacción, los otros reactivos que se emplean en polvo tienden a formar una pasta viscosa que reduce las posibilidades de contacto entre ellos, por tanto limitando el equilibrio de la reacción.

El equipo que se utiliza como reactor debe tener la facilidad de ajustar la agitación del material para garantizar el contacto, por esta razón es más conveniente utilizar como reactor equipos del tipo de tornillos sin fin en cualquiera de sus variantes.

El efecto de la agitación en el tiempo de reacción se describe en el **Gráfico 2**.

La agitación tiene un efecto importante, conforme se agita más el sistema el tiempo de reacción se reduce y por tanto las características del producto obtenido se pueden ver afectadas.

En la fase inicial de la reacción siempre se requiere la mayor agitación posible, etapa que puede durar entre 1 a 20 minutos, dependiendo de la cantidad de reactivos y la temperatura del sistema. Luego de esa etapa esta se puede modificar a fin de dar el tiempo de reacción requerido, determinando un nivel de agitación más moderado que el anterior; incluso se puede suspender totalmente, para lo cual es importante que el sistema cuente con un motor de potencia suficiente para el arranque, ya que deberá ser capaz de disgregar la masa de producto que se obtiene. Si se realiza una alta agitación se obtendrá el producto en polvo fino, con un tamaño de partícula de algunos milímetros con uno que otro terrón. Una velocidad intermedia formará terrones que se deshacen fácilmente por la atrición en los equipos de transporte. También se puede realizar una agitación intermitente a fin de evitar que el material se compacte, dificultando el manejo posterior, y favoreciendo la reacción.

En la etapa inicial la agitación permite controlar la generación de espuma cuando se utiliza como fuente de calcio Carbonato de Calcio. Conforme el material se vuelve más viscoso, las burbujas son cada vez más resistentes. Una vez que se ha completado la formación de Citrato Tricálcico y se inicia su hidratación, el material se endurece formando terrones muy porosos, que fácilmente se deshacen en un polvo fino de algunos milímetros de tamaño.

Cuando se utiliza Óxido de Calcio la reacción es muy violenta debido a la alta reactividad del material, con el ácido cítrico y con el agua. Se debe recordar que la hidratación del óxido de calcio en hidróxido es una reacción rápida y muy exotérmica. Por esa razón el manejo de este material requiere de un cuidado muy especial, sobretodo al dosificar pausadamente los reactivos. Utilizar una solución de Ácido Cítrico, a la concentración definida, favorece el manejo de los materiales, aunque debido a la alta velocidad de reacción se presenta el riesgo de obtener un producto de poca pureza en términos de Citrato Tricálcico.

Utilizar Hidróxido de Calcio puede ser apropiado, teniendo nuevamente las precauciones anteriores. En este caso la reacción es más lenta y controlable, aunque se requiere una mayor agitación para mantener el sistema homogéneo, sobretodo en la fase inicial de la reacción.

### 2.3. Temperatura del agua.

La reacción de neutralización del Ácido Cítrico con Calcio es exotérmica, lo que se evidencia de mayor manera cuando se utilizan Óxido o Hidróxido de Calcio. Por tanto si se suministra calor al sistema se tendrá un mayor control de la velocidad de reacción. Para ello resulta más apropiado calentar el agua a calentar los otros reactivos, ya que es un proceso mucho más sencillo, aunque no se descarta esa alternativa. La temperatura a la que se alimentan los reactivos determinará la temperatura de la reacción, afectando la velocidad de reacción y por consiguiente el equilibrio final alcanzado. Nuevamente reacciones muy rápidas evitan que los reactivos reacciones en su totalidad, resultando productos contaminados con las materias primas, por lo cual la temperatura de la reacción se deberá controlar para garantizar la total formación de Citrato Tricálcico.

En la primera fase de la reacción se presenta generación de calor, la cual va disminuyendo paulatinamente conforme la reacción se completa. Cuando se utiliza Carbonato de Calcio la liberación de Anhídrido Carbónico  $\text{CO}_2$ , difunde calor a la atmósfera, refrigerando el sistema por lo cual la temperatura tiende a mantenerse estable o a disminuir. Al añadir calor al proceso, esta fase se realiza más rápidamente porque favorece el desprendimiento del gas y por tanto desplaza la reacción hacia la formación de los productos.

El efecto de la temperatura del agua en el tiempo de reacción se observa en el **Gráfico 3**.

Podemos observar que para temperaturas entre 40 y 50 °C se logra una gran estabilidad en el tiempo de reacción. Temperaturas menores retardan la reacción y mayores la aceleran.

Para los propósitos de este desarrollo no se requiere controlar la temperatura de la reacción, pero de ser necesario bastará con instalar cualquiera de los sistemas de refrigeración conocidos, como una chaqueta de enfriamiento con agua en la pared exterior del equipo.

### 3. Secado y Molienda

Una vez se ha realizado la reacción, el material se transforma gradualmente de una pasta muy viscosa a gránulos altamente porosos que se deshacen fácilmente en el transporte. El material se vuelve más duro pero también más frágil, con una gran facilidad de transporte.

El secado se puede realizar utilizando cualquier equipo convencional de secado de sólidos; ya sea por lecho fijo o fluidizado, con aire caliente o gases de combustión, o cualquier otro medio de calentamiento.

El producto seco se puede someter a molienda para ajustar el tamaño de partícula, el cual depende de la aplicación. En el caso de aditivos para alimentos se requieren granulometrías muy finas, similares a las del producto alimenticio en el cual se va a incorporar el Citrato Tricálcico, tamaños generalmente menores a 100 micras. Para la elaboración de tabletas y cápsulas el tamaño de partícula es mayor variando entre 1.000 y 100 micras.

En las etapas de secado y molienda se logra terminar la reacción, el suministro de calor y sumado al aumento del área de transferencia permiten que los reactivos que están sin reaccionar desaparezcan, completándose la reacción. Esto se evidencia por el aumento en el pH de material, determinado en solución acuosa al 5%. Se observa que este se incrementa, cuando hay Ácido Cítrico sin reaccionar, o disminuye, cuando hay Carbonato de Calcio sin reaccionar, en varios puntos de pH.

Una alternativa es utilizar un equipo que realiza las dos operaciones al mismo tiempo, como los micropulverizadores con clasificación neumática que utilizan aire caliente. En estos equipos las dos operaciones unitarias se realizan al mismo tiempo; se reduce la humedad y se disminuye el tamaño de partícula con una alta eficiencia térmica ya que el calor generado por la molienda se aprovecha para el secado, a la vez que una se presenta una mayor área de transferencia de calor.

El pH del material, determinado en solución acuosa al 5%, aumenta de 4,5 hasta valores cercanos a 7,0, lo que es indicio de reacción completa. Si se utiliza una relación Calcio/Ácido Cítrico mayor a 0,32 tendremos un exceso de metal que se reflejará en el pH final, con valores superiores a 7,0. En este caso al realizar el secado y molienda, el pH se reduce de alcalino hacia neutro.

#### 4. Efecto de la reacción en Densidad del producto.

La reacción de neutralización más común es la que se realiza en fase acuosa, utilizando reactores agitados en los cuales una solución de ácido cítrico se neutraliza con una suspensión del compuesto de calcio, en concentraciones de sólidos cercanas al 20%. Al utilizar este mecanismo de reacción, la densidad aparente (bulk density) y la densidad prensada a volumen constante (taped bulk density) se encuentran por debajo de 0,7 gr/cc.

Un efecto del mecanismo de reacción presentado es el de conseguir densidades superiores a los 0,7 gr/cc, como resultado de variaciones en las condiciones de proceso, específicamente con la cantidad de agua en la reacción, su temperatura y la agitación del sistema.

##### 4.1. Efecto de la cantidad de agua en la densidad del producto.

La cantidad de agua utilizada en la reacción afecta la velocidad de la misma, tal como se describió en el inciso 2.1. Debido a la forma como la reacción ocurre, en la cual el Ácido Cítrico se disuelve y reacciona con el compuesto de Calcio formando una pasta muy viscosa, los cristales de Citrato Tricálcico pueden ser mas o menos porosos, lo que afecta la densidad aparente y prensada del material, tal como se observa en el **Gráfico 4**.

Conforme la cantidad de agua en el sistema va disminuyendo, la densidad del producto obtenido aumenta desde valores menores a 0,6 g/cc hasta llegar a un máximo de 1,3 g/cc. A partir de ese punto al continuar disminuyendo la cantidad de agua, la densidad disminuye ligeramente.

##### 4.2. Efecto de la Temperatura de agua en la densidad del producto.

Como se observó en el inciso 2.2., conforme se aumenta la temperatura del agua, la velocidad de reacción también se incrementa, lo que se evidencia en la disminución del tiempo de reacción. Este comportamiento también afecta la densidad del material obtenido como se observa en el **Gráfico 5**.

El comportamiento de la densidad frente a la temperatura del agua en la reacción es similar al caso anterior. Al aumentar la temperatura, la densidad aumenta hasta un punto máximo, para luego disminuir.

##### 4.3. Efecto de la agitación en la densidad del producto.

En el inciso 2.3. se determinó el efecto de la agitación en la reacción frente al tiempo de reacción, por tanto también se determina un efecto de esta variable en la densidad del producto terminado.

Podemos observar que conforme se aumenta la agitación en el sistema, la densidad del material disminuye. Si se aumenta más la agitación la densidad del material se

aproxima a 0,7 g/cc, pero si existe una mayor concentración de agua, esta puede llegar a valores inferiores a 0,6 g/cc.

#### 5. Consideraciones en la operación.

De acuerdo con el estudio anterior es claro que podemos afectar las variables del proceso para obtener características funcionales diferentes en el producto, en este caso Citrato Tricálcico.

La primera consideración se relaciona con las materias primas, si se utilizan materias primas de alta pureza, como calidades grado alimenticio o farmacéutico, el producto obtenido corresponderá a la misma calidad, con la garantía de que tendrá la mayor pureza posible, gracias a la reacción completa. Por otra parte las impurezas presentes en las materias primas también aparecerán en el producto afectando su calidad.

La densidad del Citrato Tricálcico es una propiedad importantísima en sus aplicaciones. Por tratarse de un material muy poco soluble en agua, cuando se elaboran suspensiones acuosas, existe siempre el riesgo de que el material precipite con el tiempo. Este fenómeno se puede controlar con la adición de emulsificantes, práctica que es poco viable en productos orientados hacia los sectores de alimentos y farmacéutica. Otra alternativa es buscar tamaños de partícula muy pequeños que permitan al material permanecer suspendido por más tiempo. Con esta propuesta de proceso es posible determinar las mejores condiciones de cantidad y temperatura del agua en el reactor, y agitación, para obtener productos con densidades menores a 0,7 g/cc.

Otra aplicación usual es la fabricación de tabletas de Citrato Tricálcico, como agente de calcio para combatir la osteoporosis. En este caso, además del tamaño de partícula del producto, la densidad es un factor fundamental. Materiales de alta densidad permiten obtener tabletas o cápsulas de tamaños discretos, fáciles de ingerir. Con la correcta determinación de las condiciones de la reacción, es posible obtener Citrato Tricálcico con densidades superiores a 0,7 g/cc.

En conclusión la correcta formulación de los reactivos permitirán alcanzar reacciones completas, con la mayor formación de Citrato Tricálcico. Si utilizamos materias primas de alta pureza el producto obtenido tendrá una altísima pureza, calidades requeridas en las industrias de alimentos (Grado Alimenticio, Food Grade) y farmacéutica (USP). Los equipos para la dosificación de los reactivos deben ser muy precisos y estar bien calibrados para garantizar que los alimentos de los materiales sean en la proporción adecuada. Una etapa de premezclado puede ser conveniente para obtener más confiabilidad en el proceso.

El control de la reacción es la etapa crítica, determinando variables como la temperatura a la cual se realiza la reacción, en este caso debido a la temperatura a la cual se añade el agua, la cantidad de agua como medio de reacción y la agitación del sistema para garantizar el contacto íntimo entre los reactivos; el Ácido Cítrico y el compuesto de Calcio.

Por esta razón es muy importante la selección del equipo en el cual se realizará la reacción ya que debe garantizar la mezcla homogénea de los materiales, ya que de ella dependerá la velocidad de reacción, factor clave para que la reacción sea completa. El proceso puede operarse en forma continua o por tandas, dependiendo de las características esperadas en el Citrato Tricálcico obtenido. Como se observó tiempos de reacción altos permiten productos con densidades superiores a los 0,7 g/cc, y viceversa, tiempos de reacción cortos generan productos de densidades menores.

Cuando se utiliza Óxido de Calcio (Cal viva) para la neutralización del Ácido Cítrico, siempre se debe tener en cuenta la alta reactividad de este compuesto, el cual reacciona incluso con la humedad del aire, transformándose en Hidróxido de Calcio. Este efecto es importante cuando se están determinando las cantidades a usar en la reacción, ya que si no se corrige la pureza del óxido, se estaría agregando menos calcio del requerido y la reacción será incompleta. En la operación la correcta dotación de seguridad del personal; mascarilla para polvos y gafas de seguridad especialmente, son indispensables. Se conocen casos en los cuales pequeñas partículas de Óxido de Calcio reaccionaron con la mucosa de los ojos y nariz causando lesiones muy graves. Por estas razones resulta más apropiado y seguro utilizar Hidróxido de Calcio en polvo (Cal apagada o lechada de cal), aunque este material es poco común en el mercado.

Una buena alternativa es utilizar Carbonato de Calcio, material más comercial que se encuentra en muchas calidades desde industrial, grados alimenticio y grados farmacéuticos. En el proceso cuando se utiliza Carbonato de Calcio como fuente de calcio, es importante tener en cuenta que la reacción genera un desprendimiento de Anhídrido Carbónico ( $\text{CO}_2$ ), el cual es tóxico y deberá ser manejado con cuidado para no afectar la salud de los operadores. Por esta razón es necesario instalar un sistema para liberación de estos gases a la atmósfera garantizando que no hay impacto en el ambiente.

Este fenómeno tiene un aspecto muy favorable al proceso ya que en el sistema se crea una atmósfera inerte de Anhídrido Carbónico que evita la contaminación microbiológica del material, lo cual es relevante en procesos orientados a alimentos y farmacéutica..

Cuando se utilizan procesos por tandas en la reacción, las operaciones siguientes; de secado y molienda, se pueden realizar de la misma manera, aunque siempre serán mejor los procesos continuos, debido a la facilidad de control y mejores eficiencias al no tener etapas de arranque y parada.

Como estrategia de proceso los equipos más recomendados son los tornillos sin fin en la etapa de reacción, con diseños que tengan todas las facilidades de acceso para limpieza y mantenimiento. En la dosificación de los reactivos es muy fácil calibrar estos equipos para que entreguen al reactor las cantidades establecidas en las proporciones adecuadas. Equipos con variadores de velocidad o temporizadores permiten una operación muy automatizada que requiere poca interacción con el operador. Como reactor se puede utilizar tornillos sin fin que provean el tiempo de residencia suficiente para que la reacción sea completa. Igualmente utilizando variadores de

24

frecuencia y temporizadores se pueden establecer distintos grados de agitación, en flujos continuos o intermitentes, para obtener Citrato Tricálcico de distintas propiedades, especialmente cambios en la densidad. Estos equipos brindan gran versatilidad de proceso.

El secado y la molienda se realizan en equipos tradicionales siendo importante determinar sus capacidades para no afectar la etapa de reacción anterior. Este es un principio básico en el diseño de plantas; los equipos de las primeras etapas son los de menor capacidad, a fin de evitar la generación de puntos de acumulación en el sistema, que causan traumatismos en el proceso y por tanto desviaciones de calidad. En este caso cuando se trata de un proceso continuo, se debe evitar a toda costa la acumulación del material, ya que por su reología tiende a compactarse y adherirse firmemente a las paredes y accesorios de los equipos, lo que exige suspender el proceso y eliminar las incrustaciones lo más rápido posible.

En la operación del reactor es vital que el material no se acumule, ya que por una parte el Citrato Tricálcico producido afecta la velocidad de reacción formando núcleos de reacción que aceleran el proceso. Por otra la acumulación excesiva requiere de mayor trabajo mecánico en el sistema motriz, por lo que la carga en el motor aumenta considerablemente. Como medida de precaución se debe instalar protecciones en el sistema eléctrico, térmicos y relés, que eviten sobrecargas dañinas en los motores eléctricos.

Cuando se utiliza Carbonato de Calcio se debe considerar la alta formación de espuma en la fase inicial de la reacción, para lo cual se debe establecer un volumen disponible en el equipo para permitir la liberación de los gases sin que el material se derrame.

## 6. Pruebas de producción en planta.

### 6.1. Obtención de Citrato Tricálcico Tetrahidratado USP utilizando Carbonato de Calcio USP.

#### 6.1.1. Descripción del proceso:

El proceso se compone de las etapas de reacción, secado, molienda y clasificación. Se ha determinado un esquema para producción en forma continua. En el **Gráfico 7** se observa el diagrama de flujo del proceso. En esta producción se utilizará como fuente de Calcio, Carbonato de Calcio grado USP. La etapa de reacción se realiza en un sistema de tornillos sin fin acoplados en serie. La mezcla de Ácido Cítrico y Carbonato de Calcio previamente homogenizada se alimenta al primer tornillo al tiempo que se añade el agua de reacción, cuya temperatura se regula en un calentador a gas.

La reacción se inicia inmediatamente con un gran desprendimiento de Anhídrido Carbónico, que se libera y sale por las bocas al sistema de ventilación, para ser eliminado en la atmósfera. Se detecta un ligero incremento en la temperatura del sistema, la temperatura alcanza los 46 °C.

27

La pasta que se forma se transporta lentamente de un tornillo sin fin a otro, a fin de proveer el tiempo de residencia necesario para que la reacción se realice, el cual es alrededor de 20 minutos. Conforme la reacción ocurre la consistencia de la pasta va cambiando volviéndose cada vez más viscosa, hasta que finalmente se endurece, formando terrones muy porosos que se deshacen fácilmente, resultando partículas de tamaños cercanos a 1 cm de diámetro.

El material obtenido se alimenta a un micropulverizador con clasificación neumática de tiro inducido, que opera con aire caliente, de esta manera las etapas de secado y molienda están integradas en un solo equipo. El aire caliente transporta el material a través de la cámara de molienda para luego dirigirse al clasificador, que consiste en una turbina de aletas verticales que gira a una velocidad determinada. Dependiendo de la velocidad de giro se establece el tamaño de las partículas que pueden atravesar el clasificador y salir con la corriente de aire caliente. La partículas gruesas retornan a la cámara de molienda para repetir el ciclo, hasta que finalmente puedan ser arrastradas fuera del equipo.

En este proceso se ha transferido calor al material y se inicia la evaporación del agua. La molienda además de proveer un contacto íntimo entre las dos fases, permite aumentar el área de transferencia de calor, mejorando la eficiencia térmica del equipo. La corriente de aire caliente arrastrando el material finamente molido para a un ciclón en el cual se dá el tiempo de residencia necesario para el secado y se separa la fracción gruesa del sólido, que sale por la parte inferior.

El aire con la fracción de finos sale por la parte superior a un colector de mangas o talegas en el cual se retiene el sólido. El aire filtrado y húmedo pasa a un turboventilador para finalmente salir a la atmósfera.

6.1.2. Balance de Materiales:

|                       | Alimentación Reactor |       | Gases |       | Alimento Molino |       | Agua Evaporada |        | Producto ciclón |       | Finos Colector |       |
|-----------------------|----------------------|-------|-------|-------|-----------------|-------|----------------|--------|-----------------|-------|----------------|-------|
|                       | Kg                   | %     | Kg    | %     | Kg              | %     | Kg             | %      | Kg              | %     | Kg             | %     |
| Ácido Cítrico         | 240                  | 36,8% |       |       |                 |       |                |        |                 |       |                |       |
| Carbonato de Calcio   | 192                  | 29,4% |       |       |                 |       |                |        |                 |       |                |       |
| Anhidrido Carbónico   | 0                    | 0,0%  | 132   | 92,0% |                 |       |                |        |                 |       |                |       |
| Citrato Tricálcico    | 0                    | 0,0%  |       |       | 315             | 61,9% |                |        | 269             | 88,2% | 39             | 89,8% |
| Agua                  | 220                  | 33,7% | 11    | 7,99% | 194             | 38,1% | 152            | 100,0% | 36              | 11,8% | 4              | 10,2% |
| Total                 | 652                  |       | 143   |       | 509             |       | 152            |        | 305             |       | 44             |       |
| Temperatura agua (oC) | 40                   |       |       |       | 32              |       |                |        | 42              |       |                |       |

Rendimiento teórico: 1,4847 Kg Citrato Tricálcico Tetrahidratado/Kg Ácido Cítrico Anhidro

Rendimiento planta: 1,4542 Kg Citrato Tricálcico Tetrahidratado/Kg Ácido Cítrico Anhidro

EFICIENCIA: 97,94%

6.1.3. Caracterización del producto obtenido en el ciclón:

| PARAMETRO        |         | CICLÓN |
|------------------|---------|--------|
| Humedad @ 150 oC |         | 11,80% |
| pH solución 5%   |         | 6,53   |
| Pureza           |         | 98,40% |
| Granulometría    | SM 80   | 49,5%  |
|                  | SM 120  | 59,8%  |
|                  | residuo | 40,2%  |
| Densidad (g/cc)  |         | 1,13   |

6.2. Obtención de Citrato Tricálcico Tetrahidratado USP utilizando Hidróxido de Calcio de alta pureza.

6.2.1. Descripción del proceso:

El proceso se compone de las mismas etapas que la prueba anterior; etapas de reacción, secado, molienda y clasificación. Se define una configuración de equipos para producción en forma continua, tal como se aprecia en el **Gráfico 8**.

En esta producción se utilizará como fuente de Calcio, Hidróxido de Calcio o Cal Hidratada tipo E de alta pureza. La etapa de reacción se realiza en un tornillo sin fin de carcasa abierta en U. La mezcla de Ácido Cítrico e Hidróxido de Calcio previamente homogenizada se alimenta a la tolva del tornillo al tiempo que se añade el agua de reacción, que en este caso se encuentra a temperatura ambiente.

La reacción es muy rápida y requiere constante agitación. La reacción es exotérmica por lo cual el sistema se calienta a temperaturas superiores a los 60 oC, sin necesidad de refrigeración. La pasta que se forma se transporta a lo largo del un tornillo sin fin, a fin de proveer el tiempo de residencia necesario para que la reacción se realice. Conforme la reacción ocurre la consistencia de la pasta cambia volviéndose cada vez más viscosa, hasta que finalmente se endurece, formando terrones muy duros de unos cuantos centímetros centímetros de diámetro.

El tiempo de residencia estimado es de alrededor de 20 minutos. A la salida del reactor la temperatura del sistema disminuye cerca de los 38 oC

El material obtenido se alimenta al sistema de secado y molienda descrito en el caso anterior, buscando una humedad final del producto entre 13 y 10 %, con un tamaño de partícula inferior a las 20 micras ( $D[100]<20$ ).

6.2.2. Balance de Materiales:

|                       | Alimentación Reactor |       | Alimento Molino |       | Agua Evaporada |        | Producto ciclón |       | Finos Colector |       |
|-----------------------|----------------------|-------|-----------------|-------|----------------|--------|-----------------|-------|----------------|-------|
|                       | Kg                   | %     | Kg              | %     | Kg             | %      | Kg              | %     | Kg             | %     |
| Ácido Cítrico         | 240                  | 41,4% |                 |       |                |        |                 |       |                |       |
| Hidróxido de Calcio   | 146                  | 25,2% |                 |       |                |        |                 |       |                |       |
| Anhidrido Carbónico   | 0                    | 0,0%  |                 |       |                |        |                 |       |                |       |
| Citrato Tricálcico    | 0                    | 0,0%  | 314             | 54,3% |                |        | 145             | 87,6% | 165            | 88,8% |
| Agua                  | 194                  | 33,4% | 265             | 45,7% | 223            | 100,0% | 20              | 12,4% | 21             | 11,2% |
| Total                 | 580                  |       | 579             |       | 223            |        | 165             |       | 186            |       |
| Temperatura agua (oC) | 31                   |       | 38              |       |                |        | 41              |       | 37             |       |

Rendimiento teórico: 1,4847 Kg Citrato Tricálcico Tetrahidratado/Kg Ácido Cítrico Anhidro

Rendimiento planta: 1,4625 Kg Citrato Tricálcico Tetrahidratado/Kg Ácido Cítrico Anhidro

EFICIENCIA: 98,50%

6.2.3. Caracterización del producto:

| PARAMETRO                    | CICLON | COLECTOR |
|------------------------------|--------|----------|
| Humedad @ 150 oC             | 12,36% | 11,17%   |
| pH solución 5%               | 6,01   | 5,48     |
| Pureza                       | 97,89% | 97,61%   |
| Tamaño de partícula (micras) |        |          |
| D[90]                        | 23,3   | 17,8     |
| D[50]                        | 10,7   | 9,2      |
| D[10]                        | 4,4    | 4,0      |
| Densidad (g/cc)              | 0,746  | 0,652    |

LO QUE SE DEMANDA, PRETENDE Y REIVINDICA ES:

1. El desarrollo de un proceso de producción a nivel industrial para obtener Citrato Tricálcico por reacción directa de un compuesto de Calcio y Ácido Cítrico, ambos en polvo, en una relación molar superior a 1,5, preferiblemente entre 1,5000 y 1,6060, siendo mejor entre 1,5240 y 1,5675, con una adición de agua controlada, preferiblemente con relación molar agua/ácido cítrico entre 11,9948 y 5,7788, siendo mejor entre 9,7728 y 7,9965. En la etapa de reacción se provee del tiempo de residencia suficiente para que la reacción sea completa, tiempo que puede ser de unos cuantos minutos hasta varias horas, preferiblemente entre 5 minutos y 6 horas. Las etapas de secado y molienda posteriores permiten modificar las características del Citrato Tricálcico para ajustarlas a las especificaciones comerciales.
2. La calidad del Citrato Tricálcico obtenido por el método de fabricación descrito en el numeral 1, depende de la pureza de las materias primas utilizadas, pero gracias a que se logra una reacción completa, se garantiza una alta eficiencia, reflejada en la mayor conversión de reactivos a productos.
3. El desarrollo del proceso citado en 1. utilizando un compuesto de Calcio de alta pureza y Ácido Cítrico de alta pureza, preferiblemente calidades USP (Unites States Pharmacopeia) para obtener Citrato Tricálcico de alta pureza, específicamente calidades alimenticia (Food Grade) o farmacéutica (USP).
4. A partir del proceso del numeral 2, se puede obtener cualquiera de las referencias comerciales de Citrato Tricálcico, tales como Ultradenso, de alta

densidad, calidad para tabletas, micronizado, fino, powder, ultramicronizado, etc, utilizando equipos de clasificación, molienda o micropulverización comerciales.

5. La etapa de reacción del proceso citado en el numeral 1. se puede realizar a nivel industrial en cualquier equipo conocido utilizado para la mezcla y/o el transporte de sólidos, preferiblemente se pueden usar transportadores o mezcladores tipo tornillo sin fin de paletas o cinta.
6. Las etapas de secado y molienda posteriores se pueden realizar con cualquiera de los equipos comerciales conocidos.
7. Las etapas de secado y molienda se pueden realizar en un solo equipo diseñado para el secado y la molienda a la vez, tales como los molinos con clasificación neumática que utilizan aire caliente o gases de combustión.
8. La etapa de reacción citada en el numeral 5. se puede realizar a temperatura ambiente ó a una temperatura mayor, preferiblemente entre 30 oC y 85 oC, siendo mejor entre 40 oC y 65 oC, ya sea utilizando equipos con medios de calentamiento, como tornillos sin fin con chaqueta de calentamiento con vapor, agua caliente o gases de combustión, o calentando previamente el agua, o una suspensión del agente de Calcio o una solución del ácido cítrico, a las proporciones que se establecen en el proceso del numeral 1.
9. La densidad del Citrato Tricálcico obtenido se puede modificar a valores superiores a los 0,5 g/cc, generalmente entre 0,7 y 1,3 g/cc, regulando la agitación en el sistema de reacción, la cual puede ser continua o intermitente.
10. En el caso de utilizar tornillos sin fin de aletas o de cinta la agitación se puede regular modificando la velocidad a la cual gira el tornillo, la cual se determina de acuerdo al tamaño del mismo, pudiendo variar de una cuantas revoluciones por minutos; menor a 10 RPM, a varias centenas por minuto mayor a 10 RPM.
11. La densidad del Citrato Tricálcico obtenido se puede modificar a valores superiores a los 0,5 g/cc, generalmente entre 0,7 y 1,3 g/cc, por efecto de la cantidad de agua adicionada, preferiblemente con relación molar agua/ácido cítrico entre 11,9948 y 5,7788, siendo mejor entre 9,7728 y 7,9965.
12. La densidad del Citrato Tricálcico obtenido se puede modificar a valores superiores a los 0,5 g/cc, generalmente entre 0,7 y 1,3 g/cc, por efecto de la temperatura a la cual se realiza la reacción, preferiblemente entre 30 oC y 85 oC, siendo mejor entre 40 oC y 65 oC.
13. La densidad del Citrato Tricálcico obtenido se puede modificar a valores superiores a los 0,5 g/cc, generalmente entre 0,7 y 1,3 g/cc, por efecto de la temperatura a la cual se realiza la reacción, calentando el agua, o una suspensión del compuesto de Calcio o una solución de ácido cítrico, a las condiciones establecidas en el numeral 8.

14. La densidad del Citrato Tricálcico obtenido se puede modificar a valores superiores a los 0,5 g/cc, generalmente entre 0,7 y 1,3 g/cc, por efecto combinado de variar la agitación del sistema de reacción y la cantidad de agua, la agitación del sistema y la temperatura a la cual se realiza la reacción, la cantidad de agua y la temperatura a la cual se realiza la reacción, o por variar la agitación del sistema de reacción, la cantidad de agua adicionada y la temperatura del sistema de reacción, de acuerdo con los parámetros descritos en los numerales calentando el agua, o una suspensión del compuesto de Calcio o una solución de ácido cítrico, a las condiciones establecidas en el numeral 9, 10, 11, 12 y 13.



32

REPUBLICA DE COLOMBIA  
CERTIFICADO DE EXISTENCIA Y REPRESENTACION  
EL SUSCRITO SECRETARIO DE LA CAMARA DE COMERCIO DE CALI

## CERTIFICA

NOMBRE: PROQUIMES S.A. PRODUCTOS QUIMICOS ESPECIALIZADOS S.A.  
DOMICILIO: CALI VALLE  
DIRECCION DOMICILIO PRINCIPAL: K 5 N 52 61  
DIRECCION NOTIFICACION JUDICIAL: K 5 N 52 61  
CIUDAD: CALI  
MATRICULA MERCANTIL NRO. 52617-4 FECHA MATRICULA : 31 DE ENERO DE 1978  
DIRECCION ELECTRONICA : proquimes@proquimes-sa.com  
AFILIADO

## CERTIFICA

NIT : 890312499-1

## CERTIFICA

QUE POR ESCRITURA NRO. 2282 DEL 28 DE DICIEMBRE DE 1977 NOTARIA QUINTA DE CALI  
, INSCRITA EN LA CAMARA DE COMERCIO EL 31 DE ENERO DE 1978 BAJO EL NRO. 25151 DEL LIBRO  
IX ,SE CONSTITUYO LA SOCIEDAD DENOMINADA PROQUIMES LTDA PRODUCTOS QUIMICOS  
ESPECIALIZADOS LTDA

## CERTIFICA

QUE POR ESCRITURA NRO. 8130 DEL 23 DE DICIEMBRE DE 2002 NOTARIA SEPTIMA DE CALI  
, INSCRITA EN LA CAMARA DE COMERCIO EL 28 DE MAYO DE 2003 BAJO EL NRO. 3701 DEL LIBRO IX  
, SE TRANSFORMO DE SOCIEDAD LIMITADA EN SOCIEDAD ANÓNIMA BAJO EL NOMBRE DE PROQUIMES  
S.A. PRODUCTOS QUIMICOS ESPECIALIZADOS S.A.

## CERTIFICA

| REFORMAS | DOCUMENTO | FECHA.DOC  | ORIGEN                    | FECHA.INS  | NRO.INS | LIBRO |
|----------|-----------|------------|---------------------------|------------|---------|-------|
|          | E.P. 4861 | 30/12/1985 | NOTARIA QUINTA DE CALI    | 19/02/1986 | 82890   | IX    |
|          | E.P. 45   | 14/01/1991 | NOTARIA QUINTA DE CALI    | 22/07/1991 | 42704   | IX    |
|          | E.P. 1737 | 30/09/1996 | NOTARIA DIECISEIS DE CALI | 08/10/1996 | 7678    | IX    |
|          | E.P. 8130 | 23/12/2002 | NOTARIA SEPTIMA DE CALI   | 28/05/2003 | 3701    | IX    |

## CERTIFICA

VIGENCIA: 23 DE DICIEMBRE DEL AÑO 2027

## CERTIFICA

OBJETO SOCIAL; LA SOCIEDAD TIENE POR OBJETO PRINCIPAL LA PRODUCCION, ELABORACION, DISTRIBUCION, COMPRA Y VENTA DE PRODUCTOS QUIMICOS PARA LA INDUSTRIA, LA AGRICULTURA, EL TRANSPORTE, LA SALUD, EL USO DOMESTICO, MATERIAS PRIMAS INDUSTRIALES, MAQUINARIA Y ELEMENTOS APROPIADOS PARA LA PRODUCCION DE LOS CITADOS PRODUCTOS, EJECUTANDOLOS POR CUENTA PROPIA O MEDIANTE CONTRATO CON CUALQUIER FIRMA ESPECIALIZADA EN ESTE TIPO DE ACTIVIDADES, PODRA CELEBRAR EMPRESTITOS CON BANCOS COMPANIAS FINANCIERAS U OTRAS ENTIDADES CREDITICIAS NACIONALES O INTERNACIONALES, CON EL FIN DE ARBITRAR RECURSOS EN MONEDA NACIONAL O DIVISAS PARA EL CUMPLIMIENTO DE SUS OBJETIVOS Y COMPROMISOS INHERENTES A SU OBJETO SOCIAL; INGRESAR A FORMAR PARTE DE SOCIEDADES ANALOGAS O SIMILARES, O PRODUCTORAS DE MATERIALES QUIMICOS, MATERIAS PRIMAS INDUSTRIALES, MAQUINARIAS Y ELEMENTOS APROPIADOS PARA LA PRODUCCION DE LOS MENCIONADOS PRODUCTOS; GESTIONAR, MANEJAR , EJECUTAR O PARTICIPAR DIRECTA O INDIRECTAMENTE EN LA REPRESENTACION COMERCIAL, IMPORTACION O EXPORTACION DE ARTICULOS DE PRODUCCION EXTRANJERA O NACIONAL, EXPLOTAR LA PROPIEDAD INTELECTUAL DE LOS ANTERIORES EN TODAS SUS MANIFESTACIONES COMO MARCAS, PATENTES, DIBUJOS, DISENOS, PROCEDIMIENTOS INDUSTRIALES Y SIMILARES Y EN GENERAL CELEBRAR TODO ACTO O CONTRATO QUE CONVenga A LOS INTERESES DE LA SOCIEDAD Y AL DESARROLLO DE SU OBJETO SOCIAL; COMPRAR, VENDER BIENES MUEBLES E INMUEBLES O MERCANCIAS DE FABRICACION NACIONAL O EXTRANJERA QUE TIENDAN AL LUCRO DE LA SOCIEDAD.- EN DESARROLLO DE SU OBJETO SOCIAL LA SOCIEDAD PODRA ABRIR CUENTAS CORRIENTES

OFIXPRES 148 01/01/2013

EN BANCOS NACIONALES Y GIRAR SOBRE ELLAS; TOMAR O DAR DINERO EN PRESTAMOS A INTERESES, GRAVAR EN CUALQUIER FORMA SUS BIENES MUEBLES E INMUEBLES, DAR EN PRENDA LOS PRIMEROS E HIPOTECAR LOS SEGUNDOS, GIRAR, ADQUIRIR, COBRAR, PROTESTAR O CANCELAR INSTRUMENTOS NEGOCIABLES O CUALESQUIERA EFECTOS DE COMERCIO Y ACEPTARLOS EN PAGO; EJECUTAR O CELEBRAR TODA CLASE DE ACTOS O CONTRATOS, BIEN SEAN CIVILES, INDUSTRIALES, COMERCIALES O FINANCIEROS, QUE SEAN CONVENIENTES O NECESARIOS PARA EL LOGRO DE LOS FINES QUE LA SOCIEDAD PERSIGUE Y QUE DE MANERA DIRECTA SE RELACIONEN CON EL OBJETO DE LA SOCIEDAD, TAL COMO QUEDA DETERMINADO.

**CERTIFICA**

FUNCIONES DE LA ASAMBLEA GENERAL DE ACCIONISTAS ENTRE OTRAS: 1. DISPONER QUE RESERVAS DEBEN HACERSE ADEMAS DE LAS LEGALES. 3. ORDENAR LAS ACCIONES QUE CORRESPONDAN CONTRA LOS ADMINISTRADORES, FUNCIONARIOS DIRECTIVOS O EL REVISOR FISCAL. 7. ESTUDIAR Y APROBAR LAS REFORMAS DE LOS ESTATUTOS. 10. CONSIDERAR LOS INFORMES DE LOS ADMINISTRADORES O DEL REPRESENTANTE LEGAL SOBRE EL ESTADO DE LOS NEGOCIOS SOCIALES, Y EL INFORME DEL REVISOR FISCAL. 11. ADOPTAR TODAS LAS MEDIDAS QUE RECLAMEN EL CUMPLIMIENTO DE LOS ESTATUTOS Y EL INTERES COMUN DE LOS ASOCIADOS. 12. LAS DEMAS QUE LE SENALEN LA LEY Y ESTOS ESTATUTOS.

JUNTA DIRECTIVA: LA JUNTA DIRECTIVA SE COMPONE DE 3 MIEMBROS PRINCIPALES QUIENES TENDRAN SUPLENTE NUMERICOS, ASI, CADA SUPLENTE PODRA REEMPLAZAR INDISTINTAMENTE A CADA PRINCIPAL. EL GERENTE GENERAL O REPRESENTANTE LEGAL DE LA SOCIEDAD TENDRA VOZ PERO NO VOTO EN LAS REUNIONES DE LA JUNTA DIRECTIVA Y NO DEVENGARA REMUNERACION ESPECIAL POR SU ASISTENCIA A LAS REUNIONES DE ELLA, A MENOS QUE SEA MIEMBRO DE LA JUNTA DIRECTIVA, CASO EN EL CUAL TENDRA VOZ, VOTO Y REMUNERACION.

ATRIBUCIONES DE LA JUNTA DIRECTIVA ENTRE OTRAS: 2. DESIGNAR EL GERENTE GENERAL O REPRESENTANTE LEGAL FIJANDOLE SU REMUNERACION. 4. DELEGAR EN EL GERENTE GENERAL O REPRESENTANTE LEGAL O EN CUALQUIER OTRO EMPLEADO, LAS FUNCIONES QUE ESTIME CONVENIENTES. 5. AUTORIZAR AL GERENTE GENERAL O REPRESENTANTE LEGAL PARA COMPRAR, VENDER O GRAVAR BIENES INMUEBLES Y PARA CELEBRAR LOS CONTRATOS CUYOS VALORES EXCEDAN DE VEINTICINCO (25) S.L.M.V. (SALARIOS LEGALES MINIMOS VIGENTES). 7. IMPARTIRLE AL GERENTE GENERAL O REPRESENTANTE LEGAL LAS INSTRUCCIONES, ORIENTACIONES Y ORDENES QUE JUZGUE CONVENIENTES. 8. REPRESENTAR A LA ASAMBLEA GENERAL DE ACCIONISTAS LOS INFORMES QUE ORDENE LA LEY; 11) ABRIR SUCURSALES O AGENCIAS O DEPENDENCIAS, DENTRO O FUERA DEL PAIS. 14. AUTORIZAR A LOS SOCIOS LA PIGNORACION O PRENDA DE ACCIONES. 15. AUTORIZAR AL GERENTE GENERAL O REPRESENTANTE LEGAL CUANDO ESTE SOLICITE APROBACION PARA LA REALIZACION DE CUALQUIER ACTO O TOMA DE CUALQUIER DECISION QUE ESTE ESTIME NECESARIO CONSULTAR.

GERENTE GENERAL O REPRESENTANTE LEGAL: LA SOCIEDAD TENDRA UN REPRESENTANTE LEGAL, QUE PODRA SER O NO MIEMBRO DE LA JUNTA DIRECTIVA, CON UN SUPLENTE QUE REEMPLAZARA AL PRINCIPAL, EN SUS FALTAS ACCIDENTALES, TEMPORALES O ABSOLUTAS.

TANTO EL GERENTE GENERAL O REPRESENTANTE LEGAL PRINCIPAL, COMO EL SUPLENTE SERAN ELEGIDOS POR LA JUNTA DIRECTIVA PARA PERIODOS DE TRES (3) AÑOS, SIN PERJUICIO DE QUE LA MISMA JUNTA PUEDA REMOVERLOS LIBREMENTE EN CUALQUIER TIEMPO, ESTE PODRA SER REELEGIDO SIN LIMITACION EN EL NUMERO DE VECES.

EL GERENTE GENERAL O QUIEN HAGA SUS VECES ES EL REPRESENTANTE LEGAL DE LA SOCIEDAD PARA TODOS LOS EFECTOS.

EL GERENTE GENERAL O REPRESENTANTE LEGAL EJERCERA TODAS LAS FUNCIONES PROPIAS DE LA NATURALEZA DE SU CARGO, Y EN ESPECIAL, LAS SIGUIENTES: 1. REPRESENTAR A LA SOCIEDAD ANTE LOS ACCIONISTAS, ANTE TERCEROS Y ANTE TODA CLASE DE AUTORIDADES DEL ORDEN ADMINISTRATIVO Y JURISDICCIONAL. 2. EJECUTAR TODOS LOS ACTOS U OPERACIONES CORRESPONDIENTES AL OBJETO SOCIAL, DE CONFORMIDAD CON LO PREVISTO EN LAS LEYES Y EN ESTOS ESTATUTOS. 3. AUTORIZAR CON SU FIRMA TODOS LOS DOCUMENTOS PUBLICOS O PRIVADOS QUE DEBAN OTORGARSE EN DESARROLLO DE LAS ACTIVIDADES SOCIALES O EN INTERES DE LA SOCIEDAD. 4. ... 5. ... 6. ... 7. ... 8. ... 9. CUMPLIR LAS ORDENES E INSTRUCCIONES QUE LE PERMITAN LA ASAMBLEA GENERAL DE ACCIONISTAS O LA JUNTA DIRECTIVA Y EN PARTICULAR, SOLICITAR AUTORIZACIONES PARA LOS NEGOCIOS QUE DEBEN APROBAR PREVIAMENTE LA ASAMBLEA GENERAL DE ACCIONISTAS O LA JUNTA DIRECTIVA SEGUN LO DISPONEN LAS NORMAS CORRESPONDIENTES DEL PRESENTE ESTATUTO. 10. CUMPLIR O HACER QUE SE CUMPLAN OPORTUNAMENTE LAS EXIGENCIAS LEGALES QUE SE RELACIONEN CON EL FUNCIONAMIENTO Y



133

ACTIVIDADES DE LA SOCIEDAD. 11. DE SER NECESARIO, SOLICITAR LA APROBACION DE LA JUNTA DIRECTIVA CUANDO LO ESTIME CONVENIENTE O NECESARIO, PARA LA REALIZACION DE CUALQUIER ACTO O TOMA DE CUALQUIER DECISION.

**CERTIFICA**

DOCUMENTO: ESCRITURA No. 8130 DEL 23 DE DICIEMBRE DE 2002  
ORIGEN: NOTARIA SEPTIMA DE CALI  
INSCRIPCION: 28 DE MAYO DE 2003 No. 3701 DEL LIBRO IX

FUE (RON) NOMBRADO (S) :

REPRESENTANTE LEGAL  
FRANCISCO DE LA PUENTE COLMENARES  
C.C.16743927

REPRESENTANTE LEGAL SUPLENTE  
SERGIO ANTONIO COLMENARES CORZO  
C.C.6084457

CERTIFICA

DOCUMENTO: ACTA No. 21 DEL 24 DE AGOSTO DE 2006  
ORIGEN: ASAMBLEA GENERAL DE ACCIONISTAS  
INSCRIPCION: 24 DE OCTUBRE DE 2006 No. 12188 DEL LIBRO IX

FUE (RON)    NOMBRADO (S)

## JUNTA DIRECTIVA

## PRINCIPALES

PRIMER RENGLON  
MARIA ALICIA CORZO DE COLMENARES  
C.C.29029612

SEGUNDO RENGLON  
NANCY COLMENARES CORZO  
C.C.29065117

TERCER RENGLON  
SERGIO ANTONIO COLMENARES CORZO  
C.C.6084457

## SUPLENTES

PRIMER RENGLON  
WOLTER GARCIA  
C.C.6091036

SEGUNDO RENGLON  
ANA MARIA COLMENARES PAREJA  
C.C.66838135

TERCER RENGLON  
RAFAEL COLMENARES CORZO  
C.C.17008412

CERTIFICA

DOCUMENTO: ACTA No. 08 DEL 19 DE SEPTIEMBRE DE 2005  
ORIGEN: ASAMBLEA GENERAL  
INSCRIPCION: 23 DE SEPTIEMBRE DE 2005 No. 10733 DEL LIBRO IX

FUE(ON) NOMBRADO(S):

REVISOR FISCAL PRINCIPAL  
MARIA AUDOLIBIA ARANGO ARBELAEZ  
C.C.31933117

## CERTIFICA

CAPITAL AUTORIZADO: \$30,067,560  
NUMERO DE ACCIONES: 30,067,560  
VALOR NOMINAL: \$1  
CAPITAL SUSCRITO: \$30,067,560  
NUMERO DE ACCIONES: 30,067,560  
VALOR NOMINAL: \$1  
CAPITAL PAGADO: \$30,067,560  
NUMERO DE ACCIONES: 30,067,560  
VALOR NOMINAL: \$1

## CERTIFICA

QUE A NOMBRE DE LA SOCIEDAD FIGURA MATRICULADO EN LA CAMARA DE COMERCIO BAJO EL  
NRO.52618-2 ESTABLECIMIENTO DE COMERCIO: PROQUIMES S.A. PRODUCTOS QUIMICOS  
ESPECIALIZADOS S.A.  
UBICADO EN: K 5 N 52 61 DE CALI  
RENOVO : POR EL AÑO 2012

## CERTIFICA

QUE LA SOCIEDAD EFECTUO LA RENOVACION DE SU MATRICULA MERCANTIL EL 23 DE MARZO DE 2012

## CERTIFICA

QUE NO FIGURAN OTRAS INSCRIPCIONES QUE MODIFIQUEN TOTAL O PARCIALMENTE EL PRESENTE  
CERTIFICADO.  
LOS ACTOS ADMINISTRATIVOS DE REGISTRO QUEDAN EN FIRME DIEZ (10) DIAS HABILES DESPUES DE  
LA FECHA DE SU INSCRIPCION, SIEMPRE Y CUANDO DENTRO DE DICHO TERMINO NO SEAN OBJETO DE  
RECURSOS.

DE CONFORMIDAD CON EL DECRETO 2150 DE 1.995 Y LA AUTORIZACION IMPARTIDA POR LA  
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO LA FIRMA MECANICA QUE APARECE A CONTINUACION  
TIENE PLENA VALIDEZ PARA TODOS LOS EFECTOS LEGALES.  
DADO EN CALI A LOS 14 DIAS DEL MES DE ENERO DEL AÑO 2013 HORA: 09:45:34 AM

EL SECRETARIO

  
ANA MARIA LENGUA BUSTAMANTE

Formulario de pago de Banco de Bogotá, Sistema Nacional de Recaudos Comprobante de Pago Universal Individual. Incluye campos para datos del deudor (Proquimes SA), detalles del pago (Total a pagar \$500,000), y referencias. Incluye una sección de valores en efectivo y cheque.

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO  
NIT : 800.176.089-2 No. 13 - 0011714  
Bogotá D.C., Febrero 06 de 2013 - 11:52:53  
RECIBIDO DE : PROQUIMES S.A.  
CONS. BANCO DE BOGOTÁ 062754387 492334975 05/02/2013 \$500.000  
1 50005-01-01 SOLICITUDES 500.1  
1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE INVENCIÓN  
Valor Recaudado \$500.000.00 \*\*\*\*\*

34

**SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO**  
**NIT : 800.176.089-2**      **No. 13 - 0011720**  
 Bogotá D.C., Febrero 06 de 2013 - 11:57:28

---

**RECIBIDO DE: PROQUIMEX S.A**  
 CONS. BANCO DE BOGOTÁ      062754387      49233262      05/02/2013      \$'505.000.000

1 500005-01-09 OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD INDUSTRIAL  
 99 OTROS SERVICIOS ADMINISTRATIVOS      385.000.00

**Valor Recaudado \$385.000.00 \*-**



No. 13-024063- -00000-0000

Fecha: 2013-02-06 14:15:40 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR  
Tra. 2 PATENTES Eve: 1 REGDEPOSITO  
Act. 411 PRESENTACION Folios: 35

PATENTE DE INVENCION ☒

MODELO DE UTILIDAD ☐

Art 33 Decisión 486/00

|                                              |                                                                                     |
|----------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| <input checked="" type="checkbox"/>          | Indicación que se solicita una patente.                                             |
| <input checked="" type="checkbox"/>          | Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud   |
| <input checked="" type="checkbox"/>          | Descripción de la invención                                                         |
| <input checked="" type="checkbox"/>          | Dibujos de ser estos pertinentes                                                    |
| <input checked="" type="checkbox"/>          | Comprobante de pago de las tasas establecidas (De ser el caso formato de descuento) |
| Completa <input checked="" type="checkbox"/> | Incompleta <input type="checkbox"/>                                                 |

PATENTE DE INVENCION PCT ☐

MODELO DE UTILIDAD PCT ☐

Art.33 Decisión 486/00, Circular Única

|                                   |                                                                                                                         |
|-----------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <input type="checkbox"/>          | Indicación que se solicita una PCT                                                                                      |
| <input type="checkbox"/>          | Copia de la solicitud en español, tal como fue presentada inicialmente (capítulo descriptivo, reivindicatorio, resumen) |
| <input type="checkbox"/>          | Dibujos de ser estos pertinentes                                                                                        |
| <input type="checkbox"/>          | Comprobante de pago de las tasas establecidas (de ser el caso formato de descuento)                                     |
| Completa <input type="checkbox"/> | Incompleta <input type="checkbox"/>                                                                                     |

DISEÑO INDUSTRIAL ☐

(Art. 119 Decisión 486/00)

|                                   |                                                                                                           |
|-----------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <input type="checkbox"/>          | Indicación que se solicita Diseño industrial                                                              |
| <input type="checkbox"/>          | Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud                         |
| <input type="checkbox"/>          | Representación gráfica y fotográfica del Diseño industrial o muestra del material que incorpora el diseño |
| <input type="checkbox"/>          | Comprobante de pago de las tasas establecidas                                                             |
| Completa <input type="checkbox"/> | Incompleta <input type="checkbox"/>                                                                       |

ESQUEMA DE TRAZADO ☐

(Art. 92 Decisión 486/00)

|                                   |                                                                                   |
|-----------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|
| <input type="checkbox"/>          | Indicación que se solicita un esquema de trazado                                  |
| <input type="checkbox"/>          | Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud |
| <input type="checkbox"/>          | Representación gráfica de un esquema de trazado                                   |
| <input type="checkbox"/>          | Comprobante de pago de las tasas establecidas                                     |
| Completa <input type="checkbox"/> | Incompleta <input type="checkbox"/>                                               |