

## Tesis de Posgrado

# Recuperación de estaño por el nuevo método químico alcalino a presión

Sándor, José Esteban

1957

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

**Cita tipo APA:**

Sándor, José Esteban. (1957). Recuperación de estaño por el nuevo método químico alcalino a presión. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.  
[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0955\\_Sandor.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0955_Sandor.pdf)

**Cita tipo Chicago:**

Sándor, José Esteban. "Recuperación de estaño por el nuevo método químico alcalino a presión". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1957.  
[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0955\\_Sandor.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0955_Sandor.pdf)

**EXACTAS** UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



**UBA**

Universidad de Buenos Aires

T E S I S : para optar al título de  
Doctor en Química.-

Recuperación de estaño por el nuevo  
método químico alcalino a presión.-

TESIS 955

JOSÉ ESTEBAN SANDER

FOFNB.A. I. 19-3

RESUMEN : de la tesis para optar  
al título de Doctor en Química sobre Recuperación de  
estaño por el nuevo método alcalino a presión.-

Res. 355

2 16

# FOFNA.

El método químico-alkalino a presión, de recuperación de Sn de recortes de hojalata, se basa en la acción disolvente del Sn de soluciones de HONa y NO<sub>3</sub>Na a presión.

Tiene grandes ventajas sobre los métodos clásicos, como el de cloro, el electroquímico, e el de disolución alcalina a presión atmosférica, pues el proceso se acelera mucho, se pueden trabajar grandes cantidades de recortes con poco consumo de mano de obra, y el hierro que se obtiene es de gran pureza.

La ecuación estequiométrica de la reacción química del proceso es la siguiente:



La innovación importante de éste método es el trabajo en soluciones alcalinas utilizando presión. Al trabajar a presiones superiores a la atmosférica se eleva la temperatura de ebullición del líquido. Al aumentar la temperatura se aumenta mucho la velocidad de reacción, en tal forma que mientras el desestañado por disolución alcalina a la presión atmosférica tarda de 4 a 5 horas, trabajando a 5 atmósferas dura de 20 a 30 minutos.

Para poder llevar a cabo el método en la práctica se han hecho varias series de ensayos en un autoclave de laboratorio de 10 litros de capacidad.

Las condiciones de trabajo que se tuvo que fijar son: concentraciones de reactivos, tiempo de desestañado, presión, cantidad de hojalata a desestañar por solución, y porcentaje de Sn a disolver por solución.

La concentración de NO<sub>3</sub>Na se fijó en 8 %, y la de HONa en 11 %. Con respecto a la concentración de éste último reactivo hay que tener en cuenta que lo que influye en el desestañado es la concentración de HONa "libre" (y no el HONa que está combinado con el Sn para formar estannato), se comprobó que ésta concentración para obtener buen desestañado no debe ser inferior a 4 %.

Otro hecho interesante es que las curvas que representan la variación de concentración de Sn en las soluciones de autoclave en

# FOFNA.

función de la cantidad de hojalata tratada, tienen una inflexión al alcanzar la solución una concentración de Sn de 6 %, observándose que disminuye la cantidad de Sn en el autoclave y aumenta proporcionalmente en los líquidos de lavaje.

En general los rendimientos de desestañado oscilan entre 1,1 y 1,2 Kg. de Sn por 100 kg. de recortes tratados. Pero hay que tener en cuenta que para obtener buenos rendimientos no conviene sobrepasar los 50 kg. de recortes por solución.

Los análisis de hojalatas desestañadas con éste método acusan un residuo no mayor de 0,01 % de Sn.

Durante el proceso se hizo un control analítico cuidadoso. En las lejías se determinó HONa (total y libre),  $\text{NO}_3\text{Na}$  y Sn. En los recortes se determinó Sn para lo cual se aplicó un nuevo método que consiste en la disolución del Sn de los recortes en un pequeño autoclave de laboratorio mediante una solución de HONa y  $\text{NO}_3\text{Na}$ . La determinación se hace en base a la pérdida de peso de la hojalata. Se analizó además el Sn metálico obtenido, el óxido de estaño, las materias primas, etc.

El proceso en escala industrial es a grandes rasgos el siguiente: se cargan los recortes en canastos de hierro que se sumergen en la solución desestañadora en autoclaves de hierro. Se calienta la solución a 5 atmósferas durante 20 minutos. Se sacan las canastas con los recortes desestañados y se lavan por enjuague en piletas con agua. La operación se repite hasta que el tenor de la solución desestañadora en Sn es de alrededor de 7 %. Entonces se descarga la solución, se pasa a unos tanques de hierro en donde se neutraliza el HONa con  $\text{CO}_2$  o con  $\text{SO}_4\text{H}_2$ , para precipitar el Sn en forma de  $\text{SnO}_2$ , éste se lava, seca y funde con carbón para obtener estaño metálico de 99,8 % a 99,9 % de Sn.

Para la instalación de la planta se calculó una producción mensual de 240 toneladas de recortes trabajando un turno diario de 8 horas.

Para solucionar el problema de las pérdidas de calor que ocurrían al terminar las operaciones y abrirse los autoclaves, se ideó

# FOFBA

un sistema de autoclaves que trabajaba alternadamente, con un volumen de solución de 7.500 litros.

El calentamiento de la solución desestañadora se hacía por transmisión de calor del vapor producido por una caldera de 10 atmósferas de presión, al líquido mediante un intercambiador de calor de tubos verticales de 20 m<sup>2</sup> de superficie de calentamiento.

*H. A. Mauchant*

*J. L. L.*

**PROLOGO**

El objeto del presente trabajo de tesis es el estudio de un nuevo procedimiento industrial para recuperar el Sn de los recortes de hojalata.

La idea básica que le da las características de novedoso, es hacer la extracción alcalina a presión.

La industria del desestañado que tiene gran importancia en los principales países del mundo, comenzó en nuestro país hace 18 años, y desde entonces se han desestañado unas 2.500 a 3.000 toneladas de recortes anuales.

Si bien esta industria ha tenido grandes dificultades, creadas principalmente por los precios artificialmente bajos del Sn, que se mantuvieron hasta la fijación del valor de cambio de \$18 por dólar, creemos que resulta de interés nacional el desarrollo de un procedimiento novedoso como el que estudiamos, por las posibilidades presentes y futuras de la industria.

Hemos dividido el trabajo en 2 partes, la primera la dedicamos a una visión general de la industria del desestañado, su finalidad, historia, métodos mas usados y desarrollo en la R. Argentina, en la segunda que hemos dividido en varios capítulos, describe los estudios realizados en escala de laboratorio, los métodos analíticos, referencias a la instalación industrial.

Ia. P A R T E

La industria del desestañado  
de recortes de hojalata.-



## 1. INTRODUCCION

El estaño es un metal muy resistente a la corrosión, por ello es que se lo utiliza como cubierta protectora de otros metales, como Cu, y Fe.

La resistencia a la corrosión de la hojalata estañada permite que sea empleada en la fabricación de recipientes de conserva, además como el estaño es normalmente catódico con respecto al Fe, si hay poros en la cubierta protectora, en esos puntos el hierro será atacado más fácilmente, pero en ausencia de aire, y en soluciones ácidas hay una inversión de potencial y el estaño actúa anódicamente con respecto al hierro, de modo que lo protege aún cuando la cubierta sea imperfecta.

La industria de latas de conserva que se ha desarrollado a partir de 1810, año en que Hall y Donkin produjeron por primera vez alimentos conservados en recipientes de hojalata estañada, tiene hoy en día una importancia considerable, como indican las estadísticas, pues en 1953 el 10 % del acero producido en U.S.A. se utilizó en la fabricación de hojalata, y el 80% de ésta se usó para la fabricación de recipientes estañados. (1)

Hasta la segunda guerra mundial el método de estañar la hojalata era principalmente por "hot dipping", método que permite la obtención de cubiertas protectoras de 0,0001 a 0,001 pulgadas de espesor de estaño, con un contenido porcentual de 2 a 3 % de éste metal, pero durante el desarrollo de la guerra, debido a la imperiosa necesidad de ahorrar estaño se perfeccionaron métodos de estañado electrolítico que han permitido reducir la capa de estaño a espesores variables entre 15 y 45 millonésimos de pulgada, con contenidos de 0,25 a 0,75 %, claro está que éste tipo de hojalata estañada no se puede utilizar en la mayoría de los casos.

Esta industria de envases de hojalata produce anualmente una cantidad muy grande de recortes y residuos, que representan cantidades notables de estaño y hierro que tal cual son inutilizables, ésto es lo que dió origen a una nueva industria, la del desestañado de los recortes.

## 2. HISTORIA

La industria del desestañado de los recortes de hojalata se basa en la recuperación del estaño de los recortes y en la utilización de éstos para las fundiciones de acero. Su importancia ha crecido paralelamente con la de fabricación de envases estañados, en 1952 se desestañaron en U.s.A. 439.231 toneladas de recortes obteniéndose cerca de 3.000 toneladas de estaño.

Desde mediados del siglo XIX hasta el día de hoy se han probado innumerables métodos de desestañado que son el motivo de centenares de patentes y publicaciones, pero la mayoría de ellos presentaba grandes inconvenientes; en algunos casos se atacaba demasiado el hierro y en otros se perdía mucho estaño, motivo por el cual se abandonaran casi todos, para dejar hoy en día prácticamente un método en pie, el de recuperación por vía química mediante soluciones alcalinas. Algunos otros se usan aún pero en escala reducida.

Podemos decir que el desestañado tomó importancia industrial a partir de 1882, año en que Th. Goldschmidt instaló en Alemania una planta de recuperación de estaño por el procedimiento de electrólisis en solución alcalina, método que ya había recomendado (Keith) en 1876. (2) Luego se probaron muchos otros métodos electro-líticos, pero todos ellos se abandonaron quedando en actividad solamente el de electrólisis en medio alcalino.

Paralelamente se ha desarrollado otro procedimiento, el de desestañado con cloro, sobre el que también se han publicado numerosos trabajos y patentes. Los primeros ensayos fueron hechos por Higgins (3) en Inglaterra en 1854, y luego por Parmalee (4), Seeley y Panton (5) en U.S.A. En 1883 ya trabajaba en Suiza con éxito una planta que utilizaba éste procedimiento, pero recién en 1907 adquirió considerable importancia (6) (7), y la mantuvo hasta 1936, año en que el cloruro de estaño que es el principal producto que se obtenía perdió el lugar que ocupaba en el mercado de la industria textil (\*), al ser sustituida la seda por el rayón.

---

(\*) Se lo utiliza para dar peso a la seda.-

Durante y después de la guerra mundial, se ha desarrollado el método de disolución alcalina, que es el que se utiliza casi exclusivamente hoy en día.

Como hemos dicho antes, a lo largo de éste lapso que va desde 1882 hasta nuestros días se han probado muchos otros procedimientos, que luego se abandonaron, a título informativo mencionaremos algunos:

Metalúrgicos:

Fundir los recortes con HONa y  $MnO_2$  (8).

Calentar con carbonilla de leña pulverizada y 0,5 % de ClNa en una caldera con diafragma. (8).

Fundir con exceso de HONa, lixiviación con agua, electrolizar con anodo de hierro y cátodo de estaño (9).

Fundir con Pb en una centrífuga caliente (8).

Electroquímicos:

Electrólisis con solución de ClNa (10).

Electrólisis en solución alcalina, el electrolito consta de HONa libre,  $CO_3 Na_2$  y  $SnC_3 Na_2$  (11).

Electrólisis de solución de HCl 1,25 % con poco  $SO_4 H_2$  (12) (13).

Electrólisis de solución de  $Cl_3 Fe$  caliente (14).

Electrólisis de solución de  $Cl_2 Sn$  (15).

Cloro:

Mezclas de cloro y  $Cl_2 Sn$  en sistemas cerrados (16).

Cloro disuelto en  $Cl_4 C$  (17).

Cloro seco bajo presión (18) (19) (20) (21) (22) (23).

$Cl_4 Sn$  a 40-50°C (24).

Cloro más HCl (25).

Químicos:

Solución de  $Cl_3 Fe$ , o sales de zinc (26).

Disolución con HCl, neutralizar con cal y precipitar con zinc.

Hervir con HCl 22Bé y precipitar con zinc (27).

Tratar con  $SO_4 H_2$ . Hervir con solución de soda caústica, con o sin oxidantes.

### 3. METODOS PRINCIPALES.

De todos éstos métodos solamente tres han tenido importancia industrial: el electroquímico-alkalino, el de cloro, y el químico alkalino.

A continuación daremos un breve resumen de éstos tres procedimientos.

#### Electroquímico-alkalino:

Consiste en electrolizar los recortes utilizándolos como ánodo en un baño de soda caustica, y depositando el Sn metálico en el cátodo, que es una chapa de hierro. Los recortes se colocan en canastas de hierro, de tamaño adecuado para su movimiento y en una relación de 3:5 con respecto al volúmen de los baños, de ésta forma se mantiene la resistencia eléctrica del electrólito lo más baja posible.

Las baterías de tanques se forman de grupos conectados en paralelo, y cada grupo en serie.

La temperatura se mantiene entre 65-70°C. El estaño que se deposita sobre la superficie del cátodo en forma esponjosa se recolecta periódicamente y se somete a un enérgico lavado para eliminar el álcali absorbido y se lo funde y refina para su envío al mercado en forma de lingotes.

El electrolito que en un principio consta de 9-10 % de HONa requiere un frecuente tratamiento de regeneración debido a que a medida que se va trabajando se forma carbonato y estanato de sodio, y se debe mantener siempre una concentración adecuada de soda libre.

Las condiciones operativas mas comunes en una planta moderna (28) son:

Corriente	1.500A.
Tanques	42.
Voltaje por tanque	1,5
Sn en el residuo	0,1%
Densidad de cte,	10-12A/ft <sup>2</sup> .
Eficiencia de cte.	80%

En un estudio realizado en Rusia (29) se dan las siguientes

condiciones:

a) baño alcalino: t: 70°, Dens. cte: 40A/dm<sup>2</sup>. Electrolito: 10% HONa.

b) baño ácido: t: 80°. D. Cte. 50A dm<sup>2</sup>. Electrolito: SO<sub>4</sub> H<sub>2</sub>.

El alcalino da el baño de mayor pureza, y el estaño de mejor estructura cristalina. El ácido da estructuras gruesas, que caen fácilmente del cátodo.

#### Método de Cloro:

Por éste procedimiento se colocan los recortes en recipientes cilíndricos, en forma más o menos compacta, y se introduce gas cloro a presión, la reacción que ocurre es la siguiente;  $\text{Sn} + 2\text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{SnCl}_4 + 127.250 \text{ cal.}$

Hay que mantener la temperatura de la cámara de reacción inferior a 38°C., pues de lo contrario se ataca el hierro de éstas cámaras desestañadoras. Otro factor muy importante es que el cloro y los recortes deben estar perfectamente secos, y desprovistos de grasas, aceites o pinturas.

El principal inconveniente del método es que el hierro tiene gran tendencia a la oxidación, debido a la formación de una capa de Cl<sub>3</sub> Fe anhídrico que absorbe agua del aire, formando oxiclorigen que se reduce nuevamente por el hierro.

La presión empleada en el proceso Goldschmidt es de alrededor de 4 Atmósferas a 0°C y de 8 Atmósferas a 25 °C.

Se han propuesto muchas modificaciones al método básico: mezclas de cloro con aire que se hacen pasar a través de los recortes, cloro líquido, mezclas de Cl<sub>4</sub> Sn y Cl. etc. pero en todos ellos el problema de la corrosión por el gas cloro ha sido solucionado.

Este procedimiento tiene sobre el electrolítico la ventaja de que se pueden tratar cantidades mayores de recortes con menor consumo de mano de obra., además el desestañado es más completo.

#### Método Químico alcalino:

El método de disolución alcalina, que se desarrolló considerablemente durante la última guerra, se basa en la acción disolvente del Sn de soluciones de HONa, con o sin oxidantes, y su gran ex-

pansión se debe al hecho de que se instalarón en U.S.A. plantas para recuperar el estaño de los recipientes usados, perfeccionándose luego el método de tal manera que resultó mucho más económico que cualquiera de los anteriores. (30)

Se introducen los recortes cargados en canastas en tanques de hierro que contienen una solución de  $\text{HONa}$  y un oxidante que puede ser  $\text{NO}_3 \text{Na}$ , luego se lleva a una temperatura cercana de los  $100^\circ\text{C}$  y se deja 4-5 Hs, al término de éste tiempo se sacan los recortes, se lavan en piletas con agua y se prensan en prensas hidráulicas especiales, para su envío a las fundiciones de acero. De las soluciones se recupera el estaño en tres formas distintas: estannato de sodio, estaño metálico, y óxido de estaño, el primero por cristalización, el segundo por electrolisis y el tercero por neutralización ya sea con  $\text{CO}_2$  o con  $\text{SO}_4 \text{H}_2$  (según el precio). En éste último caso si se usa  $\text{CO}_2$  se tiene la gran ventaja de que posteriormente se puede recuperar la soda cáustica por caustificación con cal.

Este procedimiento tiene la ventaja de que se pueden tratar cantidades enormes de recortes, con poco consumo de mano de obra, y con buenos rendimientos, pero por otra parte el consumo de combustible es alto pues hay que mantener las soluciones cerca del punto de ebullición de 4 a 5 horas. Como veremos más adelante éste procedimiento ha sido mejorado en la R. Argentina, en donde funcionó desde 1951 una planta que trabajó con el método de disolución alcalina a presión.

#### 4. LA INDUSTRIA EN LA R. ARGENTINA.

La principal fuente de divisas de la R. Argentina proviene de la exportación de productos alimenticios, trigo, carne etc, de aquí que la industria de fabricación de latas de conserva haya tomado una importancia considerable como lo demuestra el hecho de que en Bz. As. hay actualmente más de 200 talleres que se dedican a fabricar recipientes estañados para conservas. La producción de recortes de éstos establecimientos va desde 1 a 10, toneladas por mes, salvo algunos que llegan a 50 o 60 toneladas mensuales. Otros productores importantes son los frigoríficos, que en épocas normales producen hasta 5 toneladas diarias cada uno.

Hasta el año 1940 se exportaba anualmente de 10.000 a 11.000 toneladas de recortes (31), pero en ese año el P. Ejecutivo nacional prohibió su exportación debido al nacimiento de una industria desestañadora en el país.

Actualmente, por no contar con datos exactos, calculamos la producción anual de recortes en cerca de 18.000 toneladas.

Luego del decreto de prohibición que hemos mencionado, una parte sustancial de los recortes se utilizaba en las fundiciones de acero en detrimento de la calidad de los materiales que se producía (\*), y dañando la economía nacional, pues se perdían cantidades importantes de estaño. En 1953 el gobierno prohibió la fundición de recortes de hojalata estañada, prohibición que se mantiene actualmente.

La industria se ha iniciado en el país en 1939, con la instalación de una planta de desestañado electrolítico en la localidad de Berazategui Pcia. de Buenos Aires, planta que produjo de 3.000 a 4.000 toneladas anuales hasta el año 1945 en que se introdujo en la misma fábrica el método de disolución alcalina, trabajando por éste procedimiento hasta 1948. Luego se instalaron en el país dos plantas más de desestañado por vía electrolítica.

---

(\*) Porcentaje superior de 0,1 % de Sn en la hojalata aumenta la fragilidad del acero obtenido.

Desde 1951 hasta 1956 trabajó en Monte Chingolo, Pcia. de Es. As. una planta de recuperación por el procedimiento químico-alcálico a presión, que es el procedimiento que estudiamos en el presente trabajo.



TABLA I

ESTADÍSTICAS REFERENTES AL DESESTAÑO DE RECORTES

EN U.S.A. en el período 1933 - 1952 (32)

	Recortes tratados (toneladas largas)			Sin recuperado (toneladas short)		
	Recortes nuevos	Recortes viejos	Total	Metal	Compuestos	Total
1933	155.844		155.844	938	2000,8	2946
1938	209.474	3059	212.533	2534	1.389	3923
1939	248.676	6429	255.105	4009	680	4769
1940	268.269	4963	273.232	4174	697	4844
1943	206.336	175.870	382.232	4327	250	4577
1945	257.545	114.311	371.856	3527	454	3981
1950	469.417	16.818	486.235	3697	644	4341
1952	439.321	25.890	465.211	2952	350	3302

Ila. P A R T E

Recuperación de estaño por el nuevo  
método químico alcalino a presión.-

## 1. INTRODUCCION.

La principal desventaja que presenta el método de disolución por vía química-alkalina es que el tiempo de desestañado es bastante prolongado, inconveniente que se ha eliminado en el nuevo método de recuperación a presión.

Este procedimiento se basa en el siguiente hecho: el estaño se disuelve con rapidez en una solución relativamente diluida de  $\text{HONa}$  (10%) y de  $\text{NO}_3 \text{Na}$  (8%) en autoclave, bajo presión, permitiendo realizar el desestañado en 30 o 45 minutos, mientras que en el procedimiento clásico la duración era de 4 a 5 horas. Por lo tanto hay un ahorro considerable de combustible, mano de obra, etc.

La aplicación de éste principio en escala de laboratorio resultó sumamente sencilla, pero al llevar el proceso a la escala industrial aparecieron una serie de problemas que hubo que resolver, pues además de fijar con contracciones adecuadas de reactivos, tiempos de trabajo, presiones, etc., hay que tener en cuenta que los recortes de hojalata son un material rígido, difícil de manejar y de un volumen considerable. Por otra parte para abrir el autoclave, éste debe enfriarse previamente, de modo que hay que cargar, calentar, enfriar, y abrir, y éste enfriamiento representa una pérdida grande de tiempo y combustible.

Todos éstos problemas han sido solucionados satisfactoriamente en la práctica, como veremos en los capítulos que siguen, en los cuales hemos agrupado los principales; estudio del proceso químico de desestañado, estudio en escala industrial, métodos analíticos y cálculos económicos.

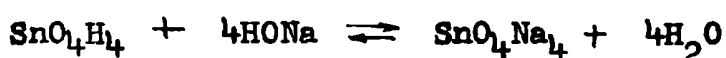
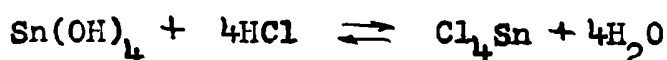
## 2. ESTUDIO QUIMICO DEL PROCEDIMIENTO.

Este método se basa, como hemos mencionado, en la reacción de disolución del Sn de los recortes de hojalata estañada, en una solución acuosa de HONa y  $\text{NO}_3 \text{Na}$  y su estudio se puede encarar desde dos puntos de vista: 1º, puramente físico-químico, 2º, químico industrial como aplicación al proceso de recuperación de Sn de los recortes de hojalata.

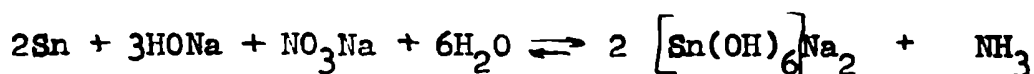
A nosotros nos interesa en particular el segundo, pues ésta reacción permite hacer una recuperación económica del Sn contenido en los recortes, y como veremos más adelante, ésta recuperación es muy completa, ya que en los recortes queda un residuo no mayor de 0,01 % de Sn.

### Consideraciones generales:

Es perfectamente conocido el hecho de que el Sn y sus compuestos son anfóteros. Al precipitar el Sn de sus sales metálicas mediante alcalis, el hidróxido resultante puede reaccionar en dos formas:



En nuestro caso el Sn metálico reacciona con el HONa para formar estannato de sodio según la siguiente ecuación estequiométrica:

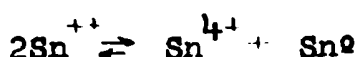


Se trata de una reacción de óxido-reducción, en medio fuertemente alcalino, mediante la cual el  $\text{Sn}^0$  se oxida a  $\text{Sn}^{4+}$  y el  $\text{NO}_3^-$  se reduce a  $\text{NH}_3$ , y en ella el HONa actúa como complejante, formando el ión  $\text{Sn(OH)}_6^-$ .

Es probable que ésta reacción transcurra en dos etapas, aunque no lo hemos comprobado; primero:



luego por un proceso de dismutación: (35)



Como datos ilustrativos tenemos los potenciales redox normales de algunas reacciones del Sn:

Reacción	Potencial
$\text{Sn} \rightleftharpoons \text{Sn}^{++} + 2e$	E : 0,14V
$\text{Sn}^{++} \rightleftharpoons \text{Sn}^{4+} + 2e$	E : 0,15V
$\text{Sn} + 3\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{SnO}_2\text{H}^- + \text{H}_2\text{O} + 2e$	E : 0,79V

Desde nuestro punto de vista es importante la velocidad de esta reacción, pues en todo proceso químico industrial tiene importancia fundamental su duración entre otros factores, ya que incide decisivamente en la producción y por ende en la economía de la industria. Esto lo veremos al estudiar la aplicación en escala industrial del método de desestañado a presión.

La velocidad de una reacción redox de éste tipo depende, entre otras variables de:

- 1- diferencia de potencial de los cuerpos que reaccionan, a mayor diferencia de potencial mayor velocidad de reacción.
- 2- temperatura; al elevarse la temperatura se aumenta la velocidad de reacción, como se expresa en la ecuación de Arrhenius:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2} \quad \delta \ln k = \frac{E}{RT} + \text{const.}$$

siendo k: constante de velocidad de reacción específica.

- T: temperatura absoluta.
- R: constante general de los gases.
- E: energía de activación.

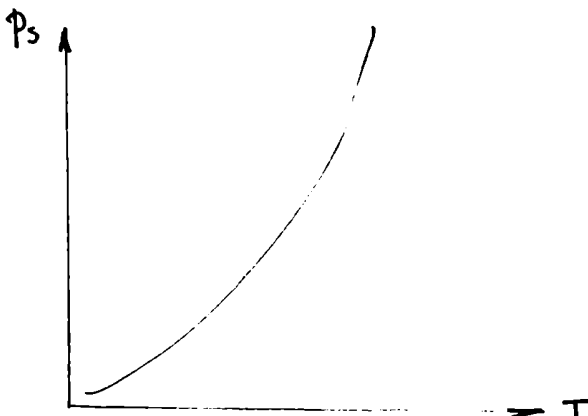
- 3- concentración de los reactivos;
- 4- PH, en general el medio ácido favorece la acción de los oxidantes mientras que el alcalino la de los reductores.

De todos los factores que hemos mencionado el que más puede influir en nuestro caso es el segundo. En general por cada 10° de aumento de temperatura la constante de velocidad de reacción específica se duplica o triplica.

En los procedimientos clásicos de desestañado por vía química

se trabaja generalmente a la temperatura de ebullición de los líquidos a la presión atmosférica, es decir cerca de los 100°C, mientras que en el método de desestañado a presión los líquidos están a una temperatura aproximada de 160°C.

La relación entre la tensión de vapor de un líquido y la temperatura está representada invariablemente por curvas del tipo de la figura, que a su vez representa la variación de:



la temperatura de ebullición con la presión de vapor (34). La curva es logarítmica en su forma y la ecuación que mejor expresa ésta relación ha sido deducida por Clapeyron (1834) y Clausius (1850):

$$\frac{d \ln p_s}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

Por otra parte, como hemos mencionado anteriormente, al aumentar la temperatura de una reacción química se acelera su velocidad, de modo que si se incrementa la presión a la que trabajan las soluciones de desestañado se aumenta la temperatura de ebullición, con lo que se consigue acelerar grandemente el proceso.

Los ensayos efectuados en un autoclave de laboratorio de 5 lts. de capacidad han mostrado que mientras el desestañado en soluciones a ebullición, a la presión atmosférica dura varias horas, a la presión de 3 a 5 atmósferas se efectúa de 10 a 15 minutos. Además al trabajar en autoclave se obtiene otra ventaja sobre los métodos clásicos, que proviene del siguiente hecho: las soluciones de HONa absorben rápidamente CO<sub>2</sub> del aire, como lo indica la ecuación:



es decir que cuando se trabaja al aire con lejías concentradas de soda cáustica se produce una carbonatación notable, que disminuye considerablemente la concentración de  $\text{HONa}$  "libre", que es muy importante en el proceso. Como datos ilustrativos tenemos los siguientes:

Conc.  $\text{CO}_3\text{Na}_2$  en Solución de desestañado : 10 a 15%  
a la presión atmosférica

Conc.  $\text{CO}_3\text{Na}_2$  en Solución de desestañado : 2 a 5%  
bajo presión

Se ve que en el primer caso se obtienen soluciones casi saturadas, pues la solubilidad del  $\text{CO}_3\text{Na}_2$  en agua a  $20^\circ$  es de 18.02 %.

#### TRABAJO EXPERIMENTAL

En un autoclave de 10 litros de capacidad se agregan aproximadamente 7,5 l de solución acuosa de  $\text{HONa}$  ( 5-15 % ) y  $\text{NO}_3\text{Na}$  ( 6-8% ). En una canastita de alambre de hierro se colocan unos 1000 gr de hojalata estañada, con una concentración de Sn variable entre 0,5 y 1,5 %, y se introduce en el autoclave.

Se cierra bien ésta, se calienta mediante un mechero de gas, y se purga del aire contenido en su interior. Cuando alcanza la presión requerida, (3 a 5 atmósferas), se mantiene durante 10 minutos a esa presión, luego se quita el mechero, y se deja enfriar el autoclave. Se abre, se saca la canastira con hojalata desestañada que se deja escurrir y se lava con agua.

Esta operación se repite hasta que la solución no desestañe bien, lo cual se comprueba mediante análisis de las chapas desestañadas.

A continuación veremos las series de ensayos efectuados en el autoclave de laboratorio, para fijar las condiciones adecuadas de trabajo.

Cada serie representa de 30 a 60 operaciones. Las soluciones se prepararon con concentraciones variables de reactivos.

Las condiciones a fijar en los ensayos son las siguientes:

- 1º- Concentración de  $\text{NO}_3\text{Na}$ .
- 2º- Concentración de  $\text{HONa}$ .
- 3º- Tiempo de desestañado.
- 4º- Hojalata a tratar por cada solución desestañadora.
- 5º- Concentración de Sn en la solución final.

Concentración de  $\text{NO}_3\text{Na}$ . Se han hecho 5 series de ensayos. Se mantuvo fija la concentración de  $\text{HONa}$  en 10 %, y en cada una de las series se desestañó 50 Kg. de recortes. Los mejores rendimientos se han obtenido con la concentración de 8 %, ( ver tabla II ).

Concentración de  $\text{HONa}$ . Se han hecho series de ensayos fijando la concentración de  $\text{NO}_3\text{Na}$  en 8 %, pero variando la cantidad de hojalata tratada por solución, y variando la concentración de  $\text{HONa}$ .

Con respecto a la concentración de  $\text{HONa}$  de la solución, debemos fijar la concentración de  $\text{HONa}$  "libre" y "combinado".

Durante el proceso de desestañado el Sn se combina con el  $\text{HONa}$  para formar iones  $\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}$ , éstos están disociados, pero la concentración de iones  $\text{OH}^-$  que proporcionan es muy pequeña, de modo que podemos considerar que el  $\text{HONa}$  que reacciona con el Sn está totalmente "combinado", en contraposición con el  $\text{HONa}$  que está "libre".

En el gráfico de la fig. (1) hemos representado la variación de concentración de soda cáustica total (S.T.), y soda cáustica libre (S.L.) en función de la hojalata tratada.

Se pueden hacer las siguientes observaciones de interés: en el punto (1) se comenzó a observar mal desestañado a pesar de que la concentración de S.T. es de 6 %, y la de S.L. es de 3,5 %, en el punto (2) hay un agregado de  $\text{HONa}$  a la solución y la concentración de S.T. y S.L. aumenta bruscamente observándose buen desestañado, pero al llegar al punto (3) se ve nuevamente mala recuperación, por haber bajado la S.L. a 3 %.

Esto lo hemos observado en muchas soluciones, de modo que hemos fijado como concentración mínima de S.L. 4 %.



Para fijar la concentración en S.T. inicial de las soluciones, éstas se han preparado con concentraciones crecientes de HONa, como se ve en el gráfico de la figura 2, en el cual se observa que la pendiente de las tres curvas ( S.T. inicial 7,5 %, 10,5 % y 15 % ), es de 0,1, 0,12, y 0,18, es decir que al aumentar la concentración de S.T. inicial de la solución, aumenta el consumo de HONa por tonelada de recortes desestañados.

Por otra parte, si se estudia el gráfico de la figura 3 en el que se ha representado la variación de la concentración de Sn en la solución en función de hojalata tratada, en soluciones preparadas con distintas concentraciones de S.T. inicial se observa lo siguiente:

S.T. inicial	6,5%	pendiente	0,9
S.T. "	7,5%	"	1,25
S.T. "	10-15%	"	1,6

De modo que la S.T. inicial no debe ser menor de 10%.

Para fijar la concentración máxima de estaño a la que se puede llevar la solución debemos tener en cuenta que el estannato de sodio tiene una curva invertida de solubilidad, es decir a mayor temperatura es menos soluble, como se ve a continuación:

Solubilidad g/100g de solución acuosa saturada: (35)

temperatura:	-5	0	21	25	35	45
SnO <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> :	37.8	31	30.4	30,3	29.4	26.6

De modo que a las temperaturas de trabajo del autoclave ( 130-160° ), si bien no conocemos los datos de solubilidad en soluciones de HONa podemos suponer que no es muy elevada. Además en las curvas que representan concentración de estaño en función de la cantidad de hojalata tratada (ver figura 3) se observa invariablemente, que al llegar a 6% de Sn en la solución, siempre hay una marcada inflexión en la curva del autoclave con disminución de la pendiente, mientras que en las curvas de las soluciones de lavado aumenta la pendiente al sobrepasarse los 6% de Sn (figura 4).

Es decir:

$$[\text{Sn}]_{\text{pil}} : k [\text{Sn}]_{\text{Au}} < 6\%$$

$$[\text{Sn}]_{\text{pil}} : k^1 [\text{Sn}]_{\text{Au}} > 6\% \quad \text{y } k < k^1$$

por lo tanto no conviene sobrepasar mucho los 6% de Sn en el autoclave pués los rendimientos finales de recuperación, indican que éstos casi siempre disminuye si se sobrepasa la concentración de 6% de Sn en la solución de autoclave, aunque el análisis de hojalata desestañada con soluciones que contienen más de 6% de Sn, (hasta 7 u 8%) no en todos los casos indica aumento en tenor de Sn.

En la Tabla III se reunieron los datos de trabajo de varias soluciones, y tomando en cuenta algunas consideraciones anteriores.

Del estudio del cuadro se sacan algunas conclusiones interesantes, con respecto al rendimiento de la recuperación, consumo de reactivos, tonelaje a trabajar por solución, etc:

1- La concentración de S.T. inicial, no debe ser menor de 10%, se adopta como concentración óptima 11%, pués como se desprende del cuadro, mayores concentraciones no mejoran sensiblemente los rendimientos.

2- La concentración de S.L. no debe bajar de 4%.

3- El Sn producido en cada solución está distribuido en distinta proporción entre los líquidos de autoclave y de pileta de lavaje, según la cantidad de hojalata tratado:

Hojalata	Autoclave	Lavaje
93 Kg.	68 %	32 %
52 Kg.	77 %	23 %
35 Kg.	90 %	10 %

4- El consumo de soda cáustica es de alrededor de 19 gr. por Kg. de recortes, el de  $\text{NO}_3\text{Na}$  es de 12 gr. por Kg.

5- Para obtener buenos rendimientos (\*) no se debe desestañar más de 50 Kg. por solución. Los mejores se han obtenido trabajando 35 Kg. en cambio trabajando de 90 a 95 Kg. por solución los rendimientos bajan a 0,8 ó 0,9%.

6- Los rendimientos óptimos oscilan entre 1,1% y 1,3%, debido al distinto tenor en Sn de los recortes.

### Tiempo y Presión

Se han hecho varias series de ensayos para fijar la presión y el tiempo de desestañado, Tabla IV. En todos los casos se trabajó con la misma concentración de HONa y  $\text{NO}_3\text{Na}$  y se trató la misma cantidad de hojalata.

Se observa que a la presión de 5 atmósferas el desestañado es muy efectivo en 10'. A presión menor en el mismo lapso el rendimiento de desestañado es menor.

---

(\*) Los rendimientos se expresan siempre en gr. de Sn disueltos por 100 gr. de recortes tratados.

TABLA II

CONCENTRACION DE NO<sub>3</sub>Na.

Serie	Lejía		Cantidad de hojalata Kg.	Sn recuperado gr.	Rendimiento. Kg de Sn por 100 Kg. de recortes tratados
	HONa	NO <sub>3</sub> Na			
I	10%	5%	50	350	0,7
II	10%	7%	50	460	0,9
III	10%	8%	50	600	1,2
IV	10%	8%	50	580	1,15
V	10%	10%	50	560	1,1

TABLA III

CONCENTRACION DE HONa.

CANTIDAD DE HOJALATA A TRATAR POR SOLUCION:

Soda total gr.	Lejía		Hojalata tratada Kg.	Consumo de soda gr. de soda por Kg. de recortes tratados	Sn recuperado		Rendimiento
	HONa	NO <sub>3</sub> Na.			% Autoclave	% Lavaje	
1130	15%	8%	95		71	29	0,76
			90,5	12	70	30	0,9
			92,5		65	35	0,9
820	11%	8%	33		82	18	1,2
			29		90	10	1,5
			37	23	92	8	1,2
			35		90	10	1,3
			38		92	8	1,25
1000	13,5	8%	54		77	23	1,1
			50		75	25	1.05
			51	19	76	24	1.15
			52		72	28	1.1

Tabla IV

FIJACION DEL TIEMPO Y PRESION EN EL DESESTANADO

Lejía : 11 % HONa - 3 % NO<sub>3</sub>Na .

Cantidad de hojalata  
tratada en cada serie: 10 Kg.

Serie	Análisis de hojalata desestañada	Presión Atmósferas	Tiempo minutos
I	0,15 % Sn	2	10
II	0,12 % "	2	15
III	0,1 % "	2	30
IV	0,1 % "	3	10
V	0,06 % "	3	30
VI	0,08 % "	4	10
VII	0,01 % "	4	30
VIII	0,08 % "	5	5
IX	0,01 % "	5	10



% HONa  
of solution

16

SOLUCION I

15

14

13

12

11

10

9

8

7

6

5

4

3

2

1

0

SOLUCION II

SOLUCION III

25

20

15

10

5

0

25

20

15

10

5

0

25

20

15

10

5

0

25

20

15

10

5

0

25

20

15

10

5

0

25

20

15

10

5

0

25

20

15

10

5

0

25

20

15

10

5

0

25

20

15

10

5

0

25

20

15

10

5

0

25

20

15

10

5

0

25

20

15

10

5

0

25

20

15

10

5

0

25

20

15

10

5

0

25

20

15

10

5

0

25

20

15

10

5

0

25

20

15

10

5

0

25

20

15

10

5

0

25

20

15

10

5

0

25

20

15

10

5

0

25

20

15

10

5

0

25

20

15

10

5

0

25

20

15

10

5

0

25

20

15

10

5

0

25

20

15

10

5

0

25

20

15

10

5

0

25

20

15

10

5

0

25

20

15

10

5

0

25

20

15

10

5

0

25

20

15

10

5

0

25

20

15

10

5

0

25

20

15

10

5

0

25

20

15

10

5

0

25

20

15

10

5

0

25

20

15

10

5

0

25

20

15

10

5

0

25

20

15

10

5

0

25

20

15

10

5

0

25

20

15

10

5

0

25

20

15

10

5

0

25

20

15

10

5

0

25

20

15

10

5

0

25

20

15

10

5

0

25

20

15

10

5

0

25

20

15

10

5

0

25

20

15

10

5

0

25

20

15

10

5

0

25

20

15

10

5

0

25

20

15

10

5

0

25

20

15

10

5

0

25

20

15

10

5

0

25

20

15

10

5

0

25

20

15

10

5

0

25

20

15

10

5

0

25

20

15

10

5

0

25

20

15

10

5

0

25

20

15

10

5

0

25

20

15

10

5

0

25

20

15

10

5

0

25

20

15

10

5

0

25

20

15

10



60209  
la solución

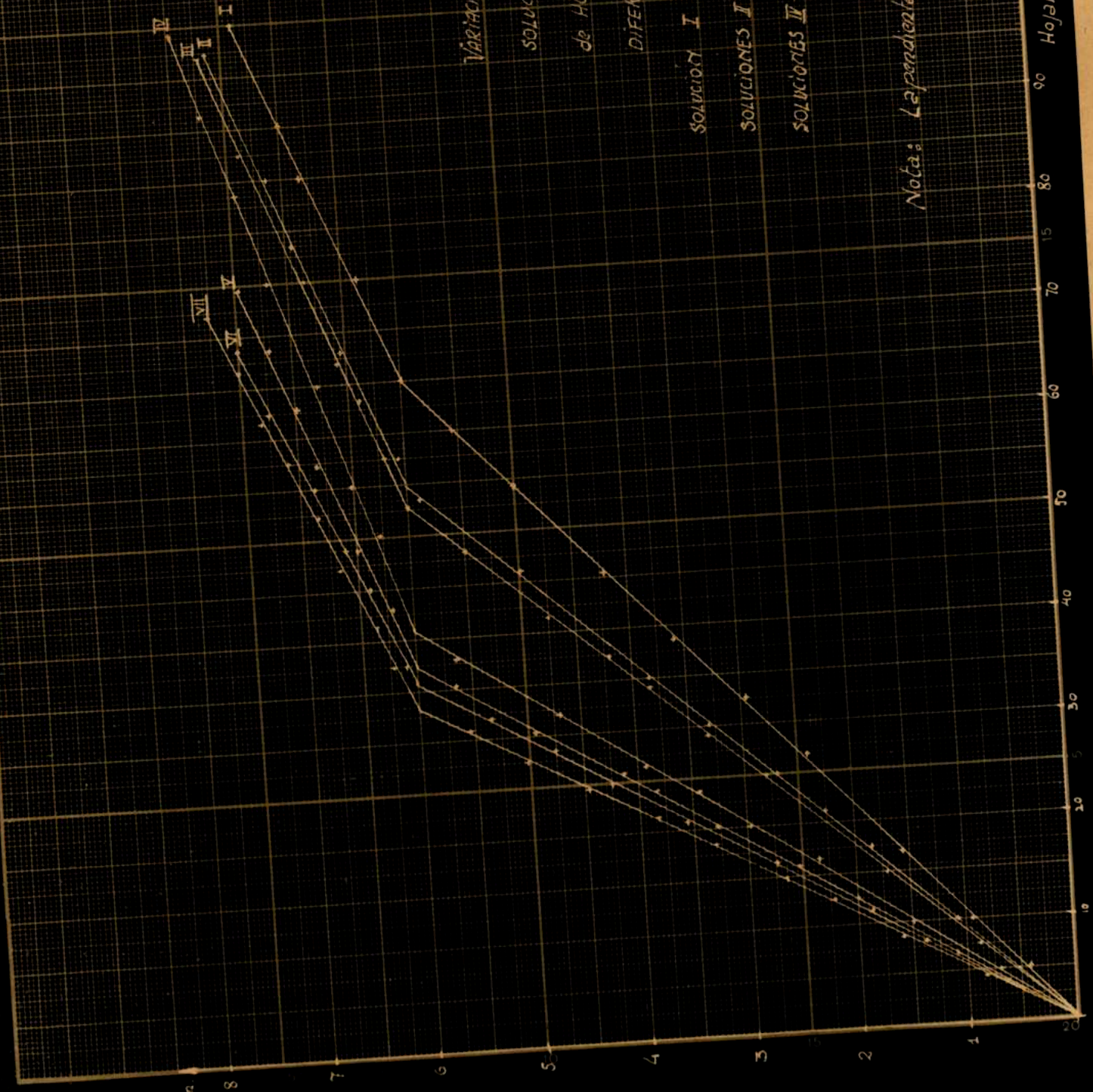


FIGURA 3

VARIACION DE CONCENTRACION DE SI EN LAS  
SOLUCIONES EN FUNCION DE LA CANTIDAD  
de HOJALATA TRATADA, PREPARADAS CON  
DIFERENTE CONCENTRACION DE HONDA INICIAL

SOLUCION I	Pendiente = 0,9	HONDA	65%
SOLUCIONES II-III	" = 1,25	HONDA	75%
SOLUCIONES IV-IV	" = 1,6	HONDA	10%
			15%
			12%
			12%

Nota: La pendiente se calcula hasta la inflexion

Hojalata tratada (kg)

g Sn en la  
Solución

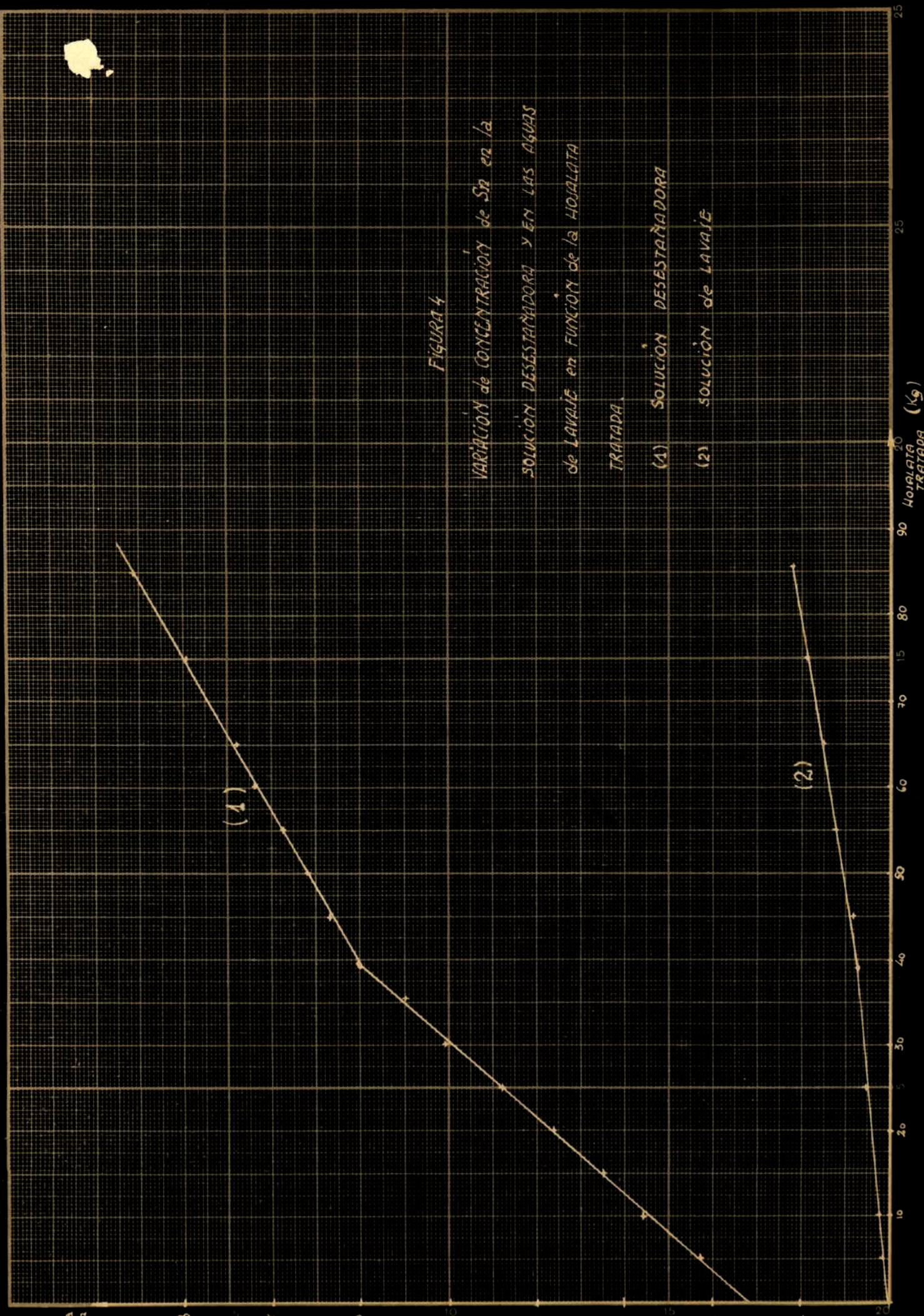


FIGURA 4

VARIACION de CONCENTRACION de Sn en la  
SOLUCION DESESTANADORA y EN LAS AGUAS  
de LAVAJE en FUNCION de la HOJALATA  
TRATADA.

- (1) SOLUCIÓN DESESTANADORA
- (2) SOLUCIÓN de LAVAJE

HOJALATA TRATADA (Kg)

### 3- METODOS ANALITICOS

En el desarrollo de éste procedimiento, ha tenido importancia fundamental el control analítico del proceso: análisis de solución desestañadora, de materias primas, de hojalata desestañada, etc.

Los métodos analíticos clásicos para la determinación de Sn, OHNa, NO<sub>3</sub>Na, han sido estudiados detalladamente por varios autores, nosotros mencionaremos solamente los que hemos utilizado, o los que tienen importancia desde el punto de vista industrial. Además proponemos un nuevo método de determinar Sn en hojalata estañada o en recortes de hojalata.

En los ejemplos de análisis solamente mencionaremos algunos que son típicos, entre los centenares que se han efectuado.

#### I Análisis de soluciones de autoclave y piletas de lavaje:

Las lejías de desestañado contienen de 30 a 40% de sales alcalinas y metálicas en solución, además de un pequeño porcentaje de nabones de metales pesados y resinas en solución coloidal que provienen de la saponificación de las grasas que siempre acompañan los recortes, de las lacas, de las pinturas.

La composición aproximada de las lejías es la siguiente:

HONa	:	10-15%
NO <sub>3</sub> Na	:	6-8 %
CO <sub>3</sub> Na <sub>2</sub>	:	2-3 %
Sn	:	6-8 %

Otros metales:  
0,5-1% (Fe, Pb, Sb, y Cu.)

Materias orgánicas:  
1-1,5%

Las determinaciones habituales consisten en determinar HONa libre y total, CO<sub>3</sub>Na<sub>2</sub>, Sn y algunas veces NO<sub>3</sub>Na.

Sacada de muestra. De las soluciones frías y a la presión atmosférica no es difícil obtener muestras suficientemente representativas, pero ello no resulta tan fácil de las soluciones de los autoclaves pues éstos se mantienen casi siempre a presión para evitar pérdidas de calor.

Cuando se saca las muestras directamente de los grifos de prueba de 3/8" que tienen los autoclaves, se obtienen mucho más concentradas que las que corresponden a las soluciones de trabajo debido a la brusca evaporación que sufren al pasar de 5 atm a la presión atmosférica, En algunos casos se concentran hasta 30%.

Se obvió este inconveniente acoplado un pequeño autoclave a uno de los grifos de purga. El "autoclave-muestra" se lleva a la misma presión que el de trabajo, de éste modo la diferencia entre la concentración de la muestra y de la solución en trabajo desaparecen.

Valoración de HONa, CO<sub>3</sub>Na<sub>2</sub>: Las soluciones que contienen mezclas de HONa y CO<sub>3</sub>Na<sub>2</sub> se titulan con HCl normal usando fenolftaleína y metil orange como indicadores; el primero vira cuando se ha neutralizado todo el CO<sub>3</sub>Na<sub>2</sub>.

Para determinar la parte de HONa "libre" se precipita el CO<sub>3</sub>Na<sub>2</sub> mediante Cl<sub>2</sub>Ba y se titula con HCl usando timolftaléina como indicador.

Procedimiento utilizado:

1- En un Erlenmeyer de 250 cc. se colocan 10 cc de solución, se diluye con 50 cc de agua destilada, se agrega fenolftaleína y se titula lentamente con HCl normal agitando continuamente.

2- A otro porción de 10 cc. de la misma muestra se le agrega metil-orange y se titula con HCl normal hasta color rosado.

3- A una tercera porción de 5 cc. se agrega 25 cc. de agua destilada, y 50 cc. de solución de Cl<sub>2</sub>Ba (10%), se agita fuertemente, se deja sedimentar 10 minutos, se agregan algunas gotas de timolftaleína (solución alcohólica 1%) y se titula con agitación hasta color prácticamente blanco.

Cálculos:

A cc. : consumo en la titulación 1.

B cc. : " " " " 2.

2 (B - A) N milimoles de CO<sub>3</sub><sup>==</sup>

(2A - B) N milimoles de HONa.

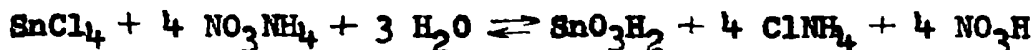
Determinación de Sn: Los metales que se hallan en la solución, están en porcentajes tan pequeños que no interfieren en la determinación del estaño.

Los métodos que se utilizan son principalmente dos, los gravimétricos y los volumétricos.

Métodos gravimétricos: Se basan en la precipitación del Sn en forma de  $\text{SnO}_2$ , que se puede lograr mediante  $\text{NO}_3\text{H}$ , o mediante hidrólisis con  $\text{NO}_3\text{NH}_4$ .

Hidrólisis con  $\text{NO}_3\text{NH}_4$ : Se funda en la precipitación de ácido meta-stánico en presencia de  $\text{NO}_3\text{NH}_4$ , cuando se diluye una solución de  $\text{Cl}_4\text{Sn}$  a un gran volumen y se calienta a ebullición, (36).

La reacción es:



El procedimiento a seguir es el siguiente:

se toman 10 cc. de muestra, se agrega 20 cc. de HCl concentrado, se diluye con 100 cc. de agua fría y se neutraliza con  $\text{NH}_3$ . Luego se agrega 25 cc. de solución saturada de  $\text{NO}_3\text{NH}_4$ , se diluye con 200 cc. de agua y se lleva a ebullición agitando continuamente, Se deja sedimentar el precipitado formado. Se decanta el líquido sobrenadante a través de un papel de filtro. Se pasa luego el precipitado y se lava 6 veces con solución diluida de  $\text{NO}_3\text{NH}_4$ . Se seca el precipitado y se calcina al rojo sombra. Se pesa el Sn como  $\text{SnO}_2$ .

Método volumétricos: Se basan en la utilización del poder reductor de los compuestos estannosos, y varían generalmente según el agente oxidante empleado y según el elemento que se usa para reducir el  $\text{Sn}^{4+}$  al  $\text{Sn}^{++}$ .

Los principales son los que se fundan en la determinación del Sn en medio ácido con  $\text{I}_2$  (37),  $\text{IO}_3^-$ , ó  $\text{Cl}_3\text{Fe}$  (36). Para reducir el  $\text{Sn}^{4+}$  a  $\text{Sn}^{++}$  se utiliza habitualmente Fe (en barras), Ni, Al (tiras) ó Sb (en polvo).

El método utilizado por nosotros consiste en la titulación de la solución que contiene  $\text{Cl}_2\text{Sn}$  mediante un reactivo standard de  $\text{I}_2$  en solución de HCl fría y exenta de aire. El reactivo se prepara

de tal manera que 1 cc. equivale a 0,01 g. de Sn y se standardiza con una solución patrón de Sn, el procedimiento es el siguiente: se toman 25 cc. de solución, se lleva a 250 cc. con agua destilada en un matrazaforado, se toma una parte alícuota según el contenido en Sn, y se vierte en un Erlenmeyer de 400 cc. Se agrega 50 cc. de agua destilada y 100 cc. de HCl concentrado. Se introduce cuidadosamente 5 g. de Al en tiras y se dispone el aparato en la siguiente forma:

Se coloca en el Erlenmeyer un tapón de corcho que tiene un orificio por el que se hace pasar un tubito de vidrio que va unido mediante un tubo de goma a otro que se sumerge en un vaso con solución concentrada de  $\text{CO}_2\text{HNa}$ .

Una vez terminada la reacción, lo cual se observa por la disolución total del Al, se enfría el Erlenmeyer a temperatura ambiente, y se titula el contenido con la solución standard de  $\text{I}_2$ , introduciendo la bureta por el tapón o haciendo pasar una suave corriente de  $\text{CO}_2$ .

Además de los métodos antes mencionados, hay colorimétricos, electroquímicos, etc.

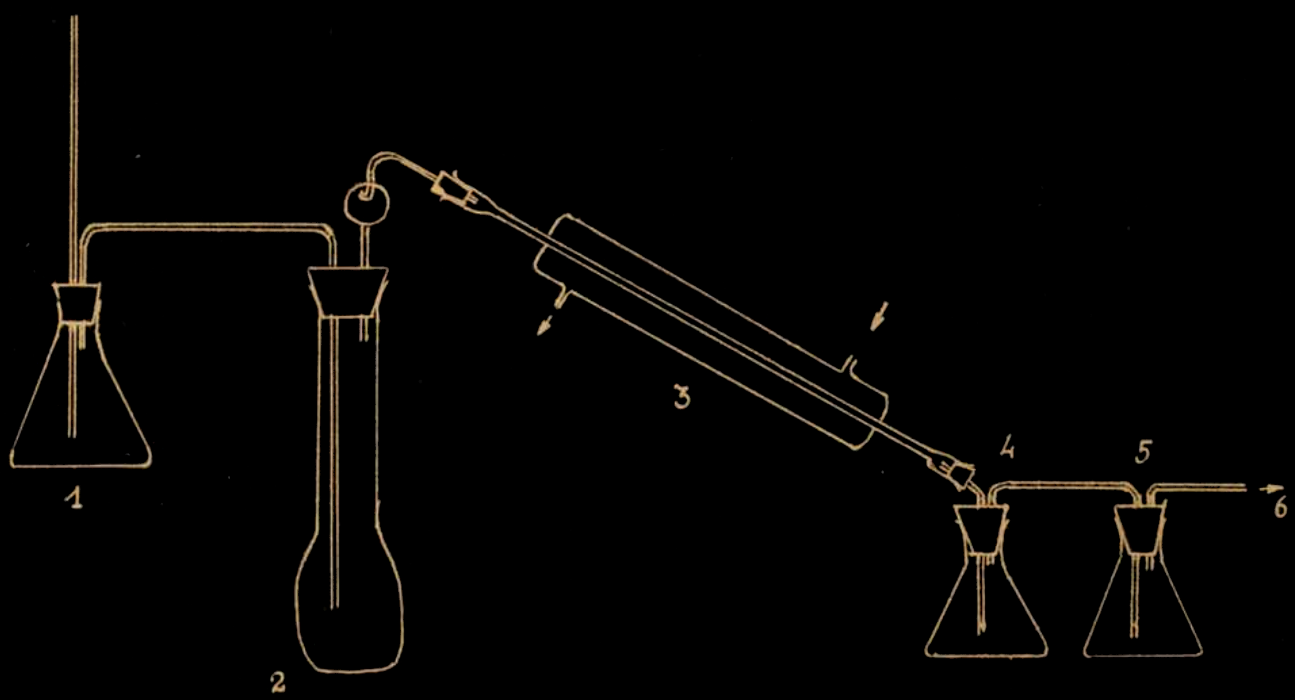
#### Determinación de $\text{NO}_3\text{Na}$ .

Hemos utilizado una modificación del método Devarda, que como se sabe consiste en reducir cuantitativamente en solución alcalina los Nitratos a  $\text{NH}_3$ , mediante el empleo de la aleación Devarda. El procedimiento está detalladamente descrito en Scott (39), nosotros hemos usado el mismo método con algunas simplificaciones, siendo los resultados satisfactorios.

La figura 5 describe el aparato usado para las determinaciones. En el balón Kjeldhal (2) se coloca 25 a 50 cc. de muestra según el contenido en nitrato. Se hierve para eliminar el  $\text{NH}_3$  que puede contener y se enfría, luego se agregan 100 cc. de una solución concentrada de  $\text{HONa}$  (42%), se coloca en (4) y (5) 25 cc. de solución normal de  $\text{SO}_4\text{H}_2$ . Por medio de un embudo se vierte en (2) de 3 a 4 gr. de aleación Devarda (\*) y se cierra rápidamente el tapón.

---

(\*) La composición de la aleación Devarda es la siguiente: Al 45%,



Si la reacción se hace violenta se enfría el balón colocándolo en un recipiente con agua fría. Una vez terminada la reacción violenta, se deja proseguir ésta media hora, retirando el recipiente refrigerador. Transcurrido éste tiempo se coloca el Kjeldhal en un recipiente con agua caliente durante otra media hora, y luego se aplica una suave succión en (6) durante 15 minutos. Se titula finalmente el exceso de ácido en (4) y (5) con solución normal de HONa.

## II Análisis de Hojalata y recortes:

Hay varios métodos, que consisten en disolver el Sn de los recortes y posteriormente valorar la solución resultante o verificar la pérdida de peso de la hojalata.

Método de Clarke (28). Se basa en la disolución del Sn en una solución de  $Sb_2O_3$  en HCl. Este método sirve además para determinar el espesor de la capa de Sn sobre la hojalata.

La muestra desengrasada por un solvente orgánico y pesada se coloca en la solución ácida (20 g de  $Sb_2O_3$ ) en 1000g de HCl de densidad 1,146). Se deja sumergida hasta 1 minuto después que ha cesado la formación de gas en la superficie del metal. Se lava éste, se seca y pesa nuevamente. La diferencia entre la pesada inicial y final representa el contenido en estaño.

Ataque con HCl (38). Consiste en disolver la capa de Sn mediante HCl y determinar la pérdida de peso de la chapa, descontando el Fe disuelto, que se valora en la solución. (Z. Reinhardt).

### Procedimientos utilizados.

1- Disolución con HCl. Se introducen 100 g de recortes bien lavados y secos en un vaso de 1lt. y se los cubre con 300 cc. de HCl (1:1). Una vez que se ha disuelto todo el Sn y parte del hierro (se observa la coloración verde que toma la solución) se pasa la solución a un matraz de 1lt, los recortes se lavan con agua destilada, las aguas de lavaje se pasan al matraz y se completa éste hasta el enrase. Se toma una parte alícuota y se determina el Sn mediante el método volumétrico que hemos mencionado.

2- Disolución con solución de HONa y  $NO_3Na$  a presión:



Teniendo en cuenta la solubilidad del Sn en una solución de HONa y  $\text{NO}_3\text{Na}$  bajo presión, hemos desarrollado un método de análisis muy sencillo y cómodo, que sirve también para determinar el espesor de la capa de Sn en los recortes.

Se utiliza un pequeño autoclave de laboratorio, enteramente de hierro. En él se vierte una solución acuosa de 10% de HONa y 8% de  $\text{NO}_3\text{Na}$ . La muestra de hojalata, pesada (p/ej. 100g.), se trata con una solución de 5% de  $\text{CO}_3\text{Na}$  para sacar las pinturas y lacas, se desengrasa con éter-alcohol, se seca a baja temperatura, se pesa y se coloca en la solución desestañadora mediante una canastita de hierro. Después de cerrar bien el autoclave se calienta éste, se purga del aire y se lleva a 5 atmósferas de presión.

Después de 10 minutos de mantenerlo a esa presión, se deja de calentar, se enfría, abre el autoclave. Se saca la hojalata desestañada, se lava bien con agua caliente, después con éter-alcohol, se seca y pesa nuevamente. La diferencia de peso entre la pesada inicial y final se calcula como Sn metálico. Además del Sn se disuelve siempre un pequeño porcentaje de Sb, Pb, y Fe, de modo que si se quiere controlar el análisis se puede determinar volumétricamente el Sn en la solución desestañadora.

Para determinar el espesor de Sn de los recortes se puede acudir a tablas especiales, por las cuales conocido el peso de Sn por unidad de peso de los recortes, se puede determinar ese espesor. La gran ventaja de éste método, es, además de su sencillez, exactitud y rapidez, que se puede hacer un número de determinaciones simultáneas, cuyo número está limitado solamente por la capacidad del autoclave y el peso y volumen de la hojalata. Este hecho hace que el método sea especialmente útil para el control de fabricación de hojalata, de Sn contenido en los recortes, control de desestañado, etc.

### III Análisis de SnO<sub>2</sub>.

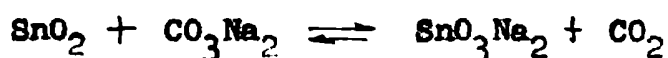
Determinación de Sn: el método que hemos utilizado se basa en la disgregación alcalina del SnO<sub>2</sub>, disolución en medio ácido y posterior valoración del Sn por iodometría.

Se disgrega 1 g. de SnO<sub>2</sub> en un crisol de níquel o hierro con HONa o Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Se disuelve el disgregado en poca agua caliente, (si queda un residuo difícilmente soluble se acidula con 5 a 10 cc. de HCl concentrado), se enfría y se vierte en un matraz aforado de 500 cc. se lleva a enrase, se toma una parte alícuota según el contenido en Sn y se valora éste por iodometría.

Alcalinidad: se pesa 10 g. del producto en un Erlenmeyer de 500 cc. y se suspende en 100 cc. de H<sub>2</sub>O destilada sán Co<sub>2</sub>. Se agrega exceso de HCln. se agita lentamente, se deja en reposo 1 h. y finalmente se titula el exceso de HCl con solución normal de HONa usándose metil-orange como indicador.

Se expresa la alcalinidad en % de ONa<sub>2</sub> o CO<sub>3</sub>Na<sub>2</sub>.

Una objeción posible a éste método es que la reacción entre el álcali del óxido y el HCl no es rápida, pues el primero está fuertemente absorbido de modo que la reacción no es completa. En parte se evita esto calcinando previamente la muestra de SnO<sub>2</sub> a 900 - 1000 °C durante 1 h, pues mediante éste calentamiento se posibilita la reacción/sólida entre el CO<sub>3</sub>Na<sub>2</sub> fuertemente absorbido en el interior de la masa de SnO<sub>2</sub> y éste último.

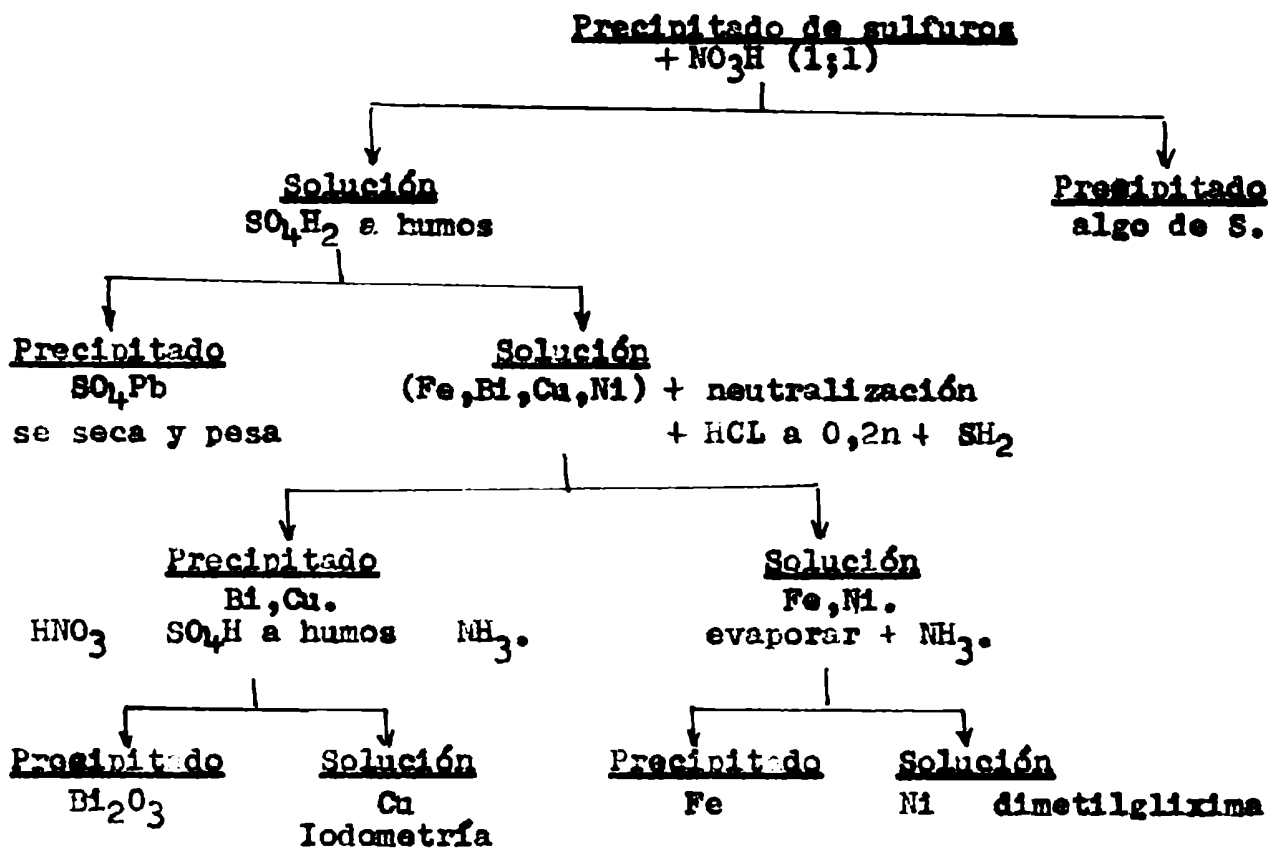


Pérdida por calcinación: 10 g. de SnO<sub>2</sub> se calcina a 950 °C hasta peso constante. (El SnO<sub>2</sub> obtenido por vía húmeda es higroscópico).

### IV Análisis de estaño:

El Sn obtenido por fundición del SnO<sub>2</sub> y refinado contiene generalmente 99,85 a 99,99% de Sn. Nuestro método de análisis consiste en determinar las impurezas y luego calcular el porcentaje de Sn por diferencia.

Procedimiento utilizado: se pesan 10 g. de Sn metálico y se disuelve en 50 cc. de HCl concentrado, se neutraliza el ácido cuidadosamente con HONa y se agrega un pequeño exceso para mantener disuelto todo el Sn en forma de estannato de sodio. Se lleva a un volumen aproximado de 500 a 600 cc., se agrega solución concentrada de  $\text{SNa}_2$ . Se deja sedimentar 24 hs. se decanta el líquido a través de un papel de filtro, se filtran los sulfuros formados y se lavan repetidas veces con solución diluida de  $\text{SNa}_2$ . En éste precipitado se hallan las impurezas y para su análisis se sigue la siguiente marcha:



### Análisis varios

#### 1- Materias primas:

El análisis de la soda cáustica consiste en determinar HONa,  $\text{CO}_3\text{Na}_2$  y  $\text{CO}_3\text{HNa}$ , por los métodos conocidos. El  $\text{NO}_3\text{Na}$  se analiza por el método Devarda. Los recortes se analizaron por los métodos anteriormente mencionados.

#### 2- Lodos:

En las piletas de lavaje se acumula con el tiempo un lodo estannífero que contiene apreciables cantidades de metal. (\*)

Periódicamente se vacían estas piletas y se saca el lodo que luego de secado se funde en un horno reverbero para recuperar el Sn que contiene. Se determina Fe, Sn, Si,  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{ONa}_2$  por diferencia.

#### 3- Escorias:

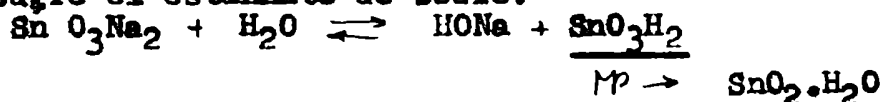
Las escorias resultantes de la fundición del  $\text{SnO}_2$  contienen generalmente Sn disuelto en forma de silicato o estannato, con porcentajes que varían de 3 hasta 30 y 40%.

Debido al carácter anfótero del Sn, si la escoria es demasiado ácida (Exceso de  $\text{SiO}_2$ ), se disuelve en ella en forma de silicato, en cambio si es demasiado alcalina (exceso de  $\text{CO}_3\text{Na}_2$  ó HONa) se disuelve en forma de estannato, de modo que es imprescindible hacer un buen balance previo a la fundición del  $\text{SnO}_2$ . Este balance consiste generalmente en lograr una relación adecuada  $\text{SiO}_2/\text{FeO}$  y  $\text{FeO}/\text{ONa}_2$ .

Las determinaciones que se hacen habitualmente son: Sn,  $\text{SiO}_2$ , FeO,  $\text{ONa}_2$ , el Sn se calcula como  $\text{SnO}_2$  y  $\text{ONa}_2$  por diferencia.

El procedimiento usado consiste en disgregar 1 a 2 g. de escoria con HONa ó  $\text{Na}_2\text{O}_2$  en crisol de níquel. El disgregado se disuelve en agua, la solución resultante se lleva a 500 cc. ó 1 lt, en una parte alícuota se determina el Sn y en otra el resto de los elementos. Una variante consiste en disgregar la escoria con HCl concentrado, pero cualquiera de los métodos es eficaz.

(\*) La formación del lodo se debe posiblemente a la lenta hidrólisis que sufre el estannato de sodio:



Ejemplos de análisis:

Análisis de recortes de hojalata de distintas procedencia

Hojalatería Canale	1,1 % Sn
" Nestlé	1,6 % "
" Lombardi	0,35% "(*)
Varios	0,42% "(*)
"	1,29% "
"	1,7 % "
"	1,5 % "
"	1,01% "
Frigorífico Swift	1,67% "
" "	1,4 % "
" Liebig	1,43% "

Los datos marcados con un asterisco corresponden a hojalatas estañadas electrolíticamente. En general se trabajó con hojalatas con un contenido superior a 1 % de Sn.

Análisis de SnO<sub>2</sub>:

"Crudo": es el SnO<sub>2</sub> tal cual se obtiene en la precipitación sin tratamiento posterior, secado al aire.

SnO <sub>2</sub>	: 41,5 %
Alcali	: 35,1 %
H <sub>2</sub> O	: 13,4 %
pérdida	: 8,0 %
imp.	: 2,0 %

"Terminado". Lavado, secado y calcinado.

SnO <sub>2</sub>	: 95 %
Alcal	: 2%
Imp.	: 1 %
H <sub>2</sub> O	: 2 %

Análisis de Sn metálico:

1 - 99,9 Fe	: 0,05 %
Sb	: 0,02 %
Cu	: 0,005 %
Pb	: 0,02 %
Bi	: 0,003 %

NI : 0,002  
2- 99,85 Pb : 0,08  
Fe : 0,06  
Cu : 0,005  
Sb : 0,002  
NI : 0,003

Análisis de Escorias:

1- "Ricas"

SiO<sub>2</sub> : 34,1 %  
SnO<sub>2</sub> : 29,8 %  
FeO : 10,0 %  
ONa<sub>2</sub> : 26,1 %

2- "Medianas"

SiO<sub>2</sub> : 47,3 %  
SnO<sub>2</sub> : 19,0 %  
FeO : 14,8 %  
ONa<sub>2</sub> : 18,9 %

3- "Agotada"

SiO<sub>2</sub> : 43,6 %  
SnO<sub>2</sub> : 3,6 %  
FeO : 26,1 %  
ONa<sub>2</sub> : 26,7 %

Composición de lodos:

Pérdida por calcinación: 14-16 %  
SiO<sub>2</sub> : 7-9 %  
FeO : 40-50 %  
ONa<sub>2</sub> : 5-8 %  
SnO<sub>2</sub> : 20-30 %

#### 4- DESARROLLO DEL METODO EN ESCALA INDUSTRIAL

##### Introducción.

Todo proceso químico industrial tiene por objeto transformar ciertos materiales mediante cambios físicos o químicos, para producir a partir de materiales de poco valor desde el punto de vista económico otros de mayor valor y utilidad. El ideal de todo industrial es producir más bienes con la menor inversión y con el menor gasto posible, de modo que los problemas que se presentan no son únicamente físicos y químicos, sino económicos, sociales, etc. Al planear toda industria química hay que analizar entre otros factores, materias primas, mercados, inversiones y costos de fabricación.

Este capítulo de nuestro trabajo se refiere al estudio en escala industrial en nuestro país del desestañado de recortes de hojalata por el procedimiento alcalino a presión, y para el desarrollo de éste procedimiento se tuvo que resolver numerosos problemas químicos, físicos y económicos, que entran principalmente en el dominio de la ingeniería química, ciencia que se ha desarrollado enormemente desde 1920, debido a la gran expansión de la industria química.

Como se sabe la ingeniería química agrupa los procesos industriales en ciertas unidades típicas, que se denominan operaciones unitarias, y éstas son: movimiento de fluido, intercambio calórico, evaporación, destilación, etc. y el estudio fundamental de éstos procesos consta de balance material, balance energético, velocidad de transformación y de intercambio de masa y energía y balance económico.

Como es de esperar, al pasar de la escala laboratorio a la industrial, aparecen determinadas factores que influyen en los rendimientos y que hay que tomar muy en cuenta si se desea trabajar en las condiciones óptimas.

Los cálculos térmicos del proceso, las operaciones unitarias, las instalaciones, etc. están detalladas en otra parte de éste trabajo, aquí nos ocuparemos solamente del proceso químico en sí.

En todo proceso químico industrial, el ideal es obtener máxi-

mo de rendimiento con menor consumo de reactivos, combustibles, mano de obra, etc. pero como éste ideal es difícil de alcanzar, lo que se trata de hacer, es hallar una situación de compromiso entre los principales factores que influyen en la economía del proceso.

Por ejemplo si se quisiera tener una recuperación, durante el desestañado, de 100 % del Sn contenido en los recortes, ello sería posible trabajando con soluciones concentradas, cambiándolas continuamente, pero el consumo de reactivos haría que el proceso sea anti-económico.

Calculamos que la recuperación de estaño al final del proceso es de 90 % del estaño contenido inicialmente en los recortes, el 10 % restante incluye las pérdidas por fundición, de líquidos, de residuos que pueden quedar en la hojalata desestañada (aunque generalmente no supera 0,01 % Sn). Si en vez de obtenerse el Sn en forma metálica se produce  $\text{SnO}_2$ , se eliminan las pérdidas por fundición, y se vende mayor producción de un producto mas caro, pero la fabricación de  $\text{SnO}_2$  trae aparejadas algunas dificultades no siempre superables.

El trabajo en escala industrial reproduce con algunas variantes el trabajo que hemos realizado en el laboratorio mediante el autoclave de 5 lts. En un autoclave de 7.500 lts. de volumen de trabajo se realizan las "operaciones" de desestañado, que consisten en cargar en el recipiente mediante canastos apropiados entre 1.200 y 1.600 Kg. de recortes de hojalata estañada, calentar el líquido de 3 a 5 atmósferas, dejar entre 30 y 45 min. sacar las canastas con los recortes enjuagarlas en piletas con agua y volcarlas frente a las prensas hidráulicas. Las soluciones se preparan generalmente utilizando el líquido de enjuague de las canastas, y el número de operaciones que se realiza es el necesario para llevarlas a una concentración adecuada de Sn.

#### Cálculos básicos para el planeo de la industria.

a) Producción. Calculando la producción actual del gran Buenos Aires en 800 a 1000 toneladas mensuales de recortes, se ha planeado la instalación de una fábrica para tratar 240 toneladas mensuales



por turno de 8 horas es decir un máximo de 720 toneladas por mes trabajando en tres turnos. La producción es económica aunque se trabaje en un sólo turno, pero lógicamente al aumentar la producción aumenta el margen de ganancias.

Haremos todos nuestros cálculos tomando como base 240 toneladas por mes, es decir, trabajando en un sólo turno de 8 horas.

b) Volúmen de trabajo. Una vez resueltos los problemas físicos y químicos en escala laboratorio, el primer paso para la realización industrial consistió en diseñar un sistema adecuado de autoclave, que describiremos más adelante, para poder realizar el mayor número de operaciones de desestañado posibles, En primer lugar se debe fijar el volúmen de trabajo, el cálculo es el siguiente:

densidad de hojalata (aparente) :	0,2 Kg/ m <sup>3</sup>
producción mensual :	240 toneladas
producción diaria :	12 toneladas
volúmen de recortes a tratar por día :	60 m <sup>3</sup>

Este es un volúmen considerable, por lo tanto hay que fijar uno tal que sea cómodo el manejo de la hojalata, dentro de las posibilidades de la planta, es decir, teniendo en cuenta las inversiones a realizar, lugar disponible, etc.

Se fijó en 7.500 litros el volúmen de solución desestafiadora y en 8 el número de operaciones de desestañado diarias de 1.500 Kg. c/u, debiendo durar cada operación completa como máximo 40 a 50 minutos, aunque de éste tiempo corresponde solamente 15 a 20 minutos el tiempo efectivo de la reacción.

c) Balace energético.

Cantidad de calorías.- Se toma como base para el cálculo del consumo de calorías, el calentamiento a 5 atmósferas de la solución. La temperatura correspondiente a esa presión es de aproximadamente de 160 °C, pues hay que tener en cuenta que la solución a calentar es bastante concentrada en sales (30-40%).

Cada operación se debe calentar de 110 a 160 °C, pues el líquido que está a 160 °C al terminar la operación en uno de los autoclaves se enfría a 110 °C al pasar al otro. Los datos son los siguientes

tes:

presión a alcanzar: 5 atm. 160°C.

duración de la operación: 30 minutos.

masa a calentar: 9.000Kg. de solución.

densidad de la solución: 1,15 gramos/cm<sup>3</sup>.

calor específico: 0,95  $\frac{\text{cal}}{\text{gr.}^\circ\text{C}}$

Como se sabe:

$$Q = C. M. \Delta t \quad \text{siendo:}$$

Q = cantidad de calorías.

M = masa

$\Delta t$  = diferencia de temperatura.

Luego la cantidad de calor por hora necesaria para calentar la solución de 110 a 160°.

$$Q = 0,95 \text{ cal/gr} \cdot 9000 \text{ Kg} \cdot 50^\circ\text{C}$$

$$4,23 \cdot 10^5 \text{ K cal} \cdot 2 = 8,46 \cdot 10^5 \text{ K cal/gr.}$$

Consumo de vapor. El principio que se ha utilizado en el calentamiento de la solución desestañadora es el de transferencia de calor del vapor saturado, producido por una caldera, al líquido, en circulación forzada mediante un intercambiador de tubos verticales.

Se fija una presión de trabajo en la caldera de 10 atmósferas, que corresponde a una temperatura de vapor saturado de 180 °C (39).

temperatura de vapor 180°

" " retorno 90°

Calor vaporización 662,5 cal/Kg.

" de evaporación 90,07 cal/Kg.

Calor entregado por el vapor  $\frac{662,5}{572,43}$  cal/Kg.

Cantidad de vapor necesaria  $8,46 \cdot 10^5 / 5,72 \cdot 10^2 = 1.400 \text{ K.V/hs.}$

Superficie de intercambio. La transferencia calórica del vapor al líquido a través del intercambiador se realiza principalmente por convección. Para calcular aproximadamente la superficie necesaria para que éste intercambio sea efectivo se acude a la siguiente relación: (40) (41)

$$Q = U \cdot S \cdot \Delta t \text{ diendo:}$$

Q = flujo de calor

U = coeficiente de intercambio total.

S = superficie de intercambio.

$\Delta t$  = diferencia de temperatura.

El coeficiente total de transmisión incluye los coeficientes calóricos del film del líquido frío, del líquido caliente y de la pared de hierro del tubo:

$$U = \frac{\Delta t}{\frac{1}{h_1 t_1} + \frac{L}{k_1 A_2} + \frac{1}{h_2 A_2}}$$

$h_1$  = coeficiente del líquido

$h_2$  = " " vapor

$k_1$  = " " hierro

$A_1$  y  $A_2$  = superficie de intercambio.

Hay fórmulas aproximadas para calcular éstos coeficientes en función de las características de los fluidos (densidad, viscosidad, etc.

$$S = \frac{Q}{U \cdot \Delta t} = \frac{8,5 \cdot 10^5 \text{ Kcal.}}{\frac{2650 \text{ cal}}{\text{hs} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{C}} \cdot 20^\circ \text{C}} = 16 \text{ m}^2$$

De modo que para calentar la solución en un tiempo no mayor de 30 minutos se requiere una caldera que tenga una presión de trabajo de 10 At con una producción horaria 1400  $\frac{\text{Kw}}{\text{hr.}}$  y un recalentador que tenga como mínimo 16 m<sup>2</sup>.

d) Fuerza motriz.- A continuación haremos un cálculo aproximado del consumo necesario de fuerza motriz:

Bomba de agua:	15 HP
prensas :	40 HP
autoclaves :	5 HP
caldera :	3 HP
guinche :	14 HP
generador :	5 HP
bomba portatil :	5 HP
tomas, otros aparatos :	30HP
<hr/>	
Total :	117 HP

### Instalación de la planta.

a) Sistema de autoclave. Para poder realizar en escala industrial el desestañado de los recortes, mediante presión, hubo que diseñar un sistema adecuado de autoclaves para evitar las pérdidas de calor y de tiempo que ocurren durante las operaciones.

Esto se solucionó mediante un sistema compuesto de dos autoclaves, (1) (2), un recalentador (4) y un condensador (5) dispuestos como indica la figura 6.

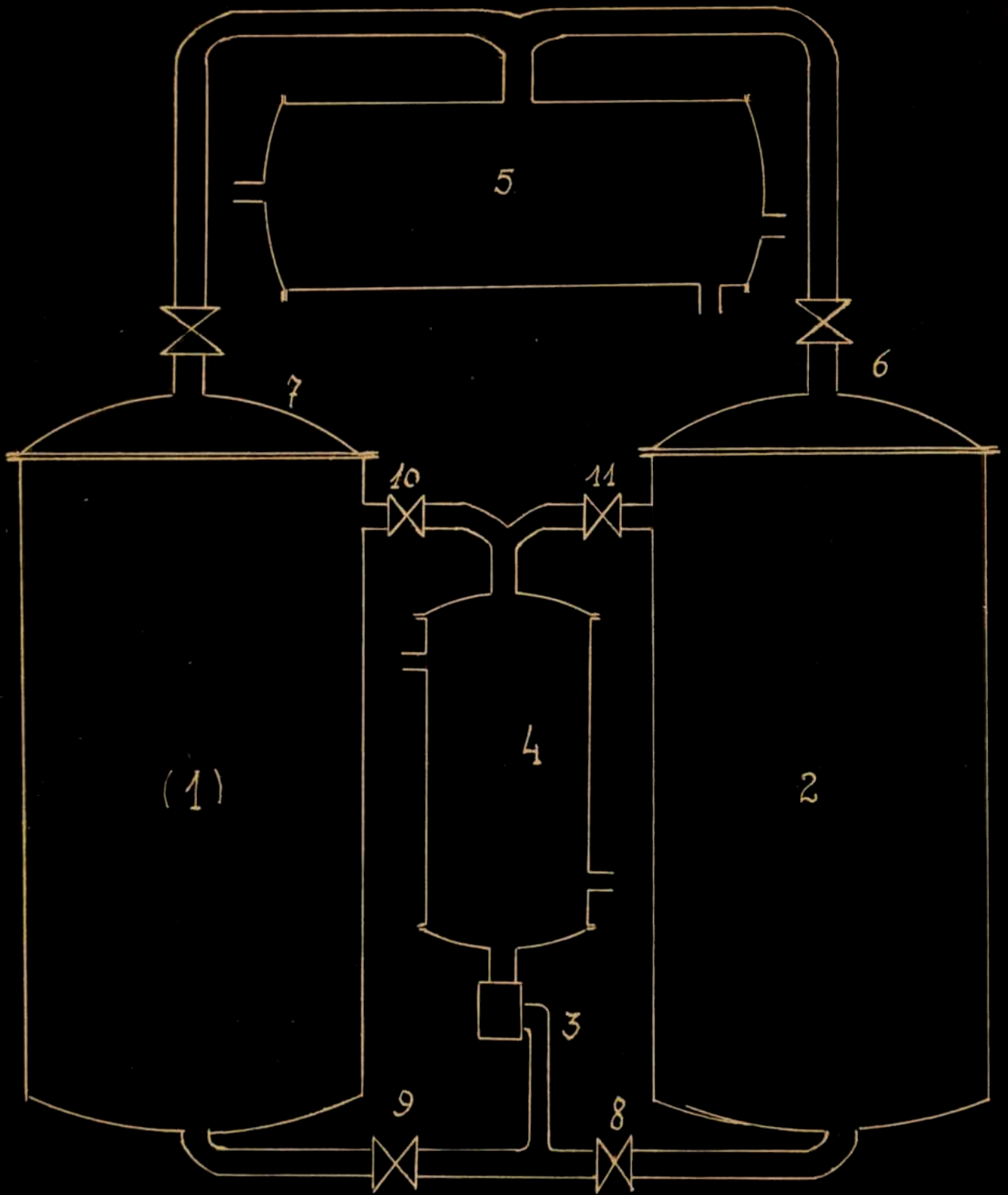
La solución desestañadora se halla en cualquiera de los dos autoclaves y para calentarla se la hace circular a través del recalentador (4) mediante una bomba centrífuga (3).

La secuela de las operaciones es la siguiente: supondremos los dos autoclaves sin la carga de recortes, el (1) cerrado con la solución a dos atmósferas, y el (2) vacío y abierto. Se carga en (2) las canastas conteniendo los recortes de hojalata, se cierra el autoclave mediante una tapa corrediza (6) y se hace pasar el líquido del autoclave (1) que pasará en un principio por diferencia de presión finalmente con ayuda de la bomba (3), éste pasaje se hace mediante un adecuado manejo de las válvulas (8),(9),(10) y (11).

Mientras dura la operación de desestañado en el autoclave (2), se abre el (1) se introduce una carga de recortes y se lo cierra mediante la tapa (7). Una vez terminada la operación en el (2) se pasa el líquido al (1), se sacan las canastas con la hojalata desestañada y se enjuagan en una pileta con agua.

Mediante éste sistema de trabajo alternado de los autoclaves se pueden realizar de 8 a 10 operaciones de desestañado por turno de 8 horas de trabajo. Cada operación dura de 25 a 30 minutos, y el pasaje del líquido y descarga de canastas de 15 a 20 minutos.

b) Marcha del proceso. La hojalata se carga en unas canastas de hierro especialmente diseñadas que se introducen en los autoclaves mediante un guinche.



*SISTEMA de AUTOCLAVES*

*FIGURA 6*

Una vez terminado la operación de desestañado, se vuelcan los recortes frente a una prensa hidráulica que los prensa en fardos de 40-50 Kg. y en esa forma se cargan en camiones para enviarlos a las fundiciones de acero.

La solución desestañadora (ver tabla V) una vez que alcanza un tenor de alrededor de 7 % de estaño se descarga en tanques de hierro, y se procede a recuperar el estaño contenido por neutralización mediante  $\text{CO}_2$  o  $\text{SO}_4\text{H}_2$ .

El precipitado de  $\text{SnO}_2$  obtenido se lava con agua, se filtra por filtroprensa, y se deseca en una mufla para su posterior fundición. La obtención del Sn a partir del  $\text{SnO}_2$  se realiza por reducción con carbón en un horno reverbero calentado con un quemador de fuel oil.

El proceso se realiza en forma discontinua. Para saturar cada solución se trabaja de 40 a 50 toneladas de recortes, de modo que se saturan y recuperan de 5 a 6 soluciones por mes. Se debe manejar unos 3.400 Kg. mensuales de  $\text{SnO}_2$ , y la fundición se realiza cada vez que se ha acumulado de 10 a 12 toneladas de éste producto.

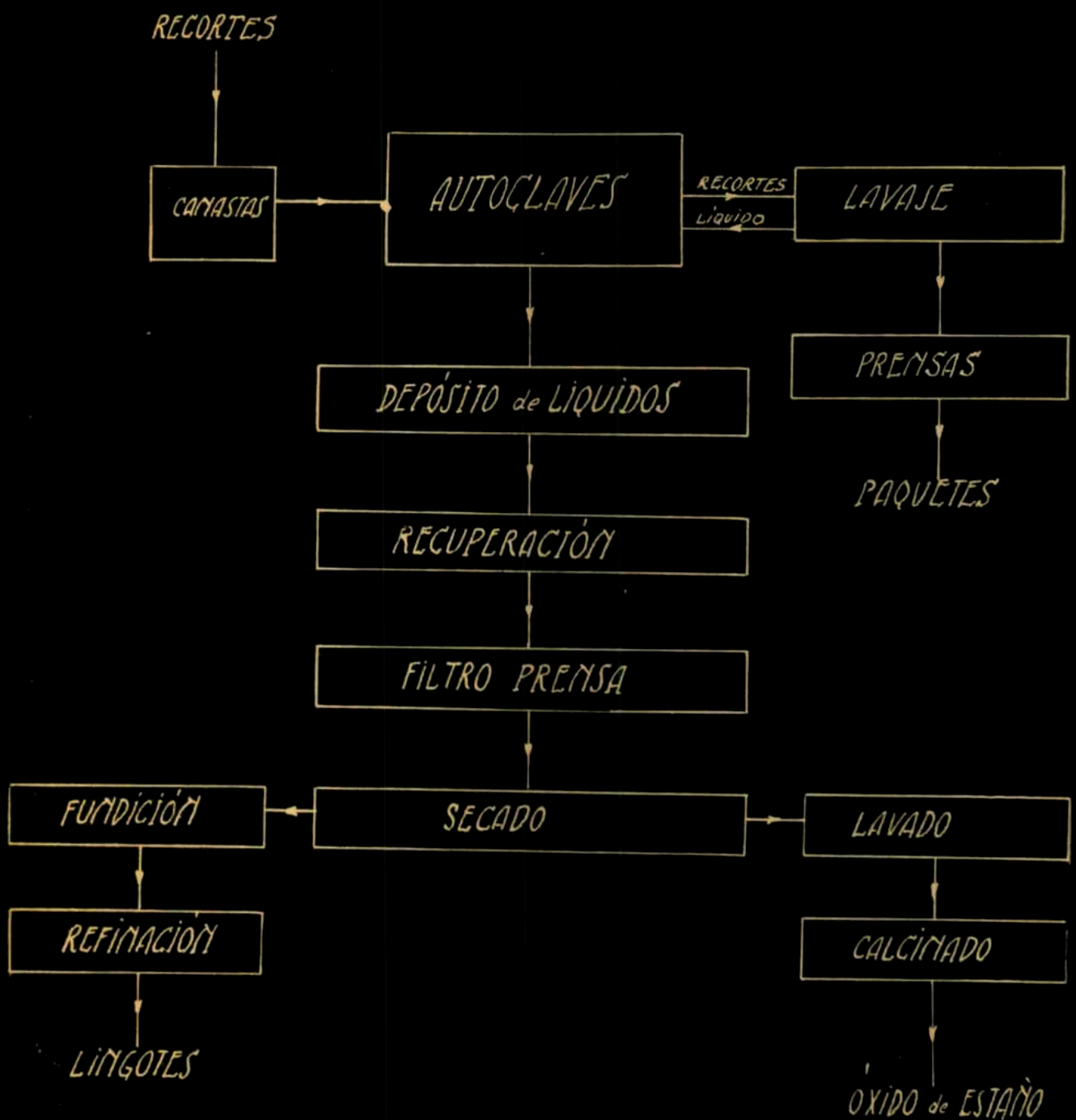
Las cargas para la fundición son de 800 a 1.000 Kg. de  $\text{SnO}_2$  se le agregan pequeños porcentajes de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CO}_3\text{Na}_2$ ,  $\text{OCa}$ , etc. que actúan como fundentes y escorificantes, y carbón para reducir el óxido a Sn metálico según la reacción:



La duración de fusión de cada carga es de 5 a 6 horas y la temperatura del horno de 1.000 a 1.100 °C.

c) Instalaciones y maquinarias. Las instalaciones de la planta abarcan una superficie cubierta de cerca de 2.000 m<sup>2</sup> y constan de laboratorios, depósitos, sala de máquinas, sala de caldera, sección de desestañado, vestuarios, baños, etc..

# DIAGRAMA del PROCESO





A continuación daremos una descripción somera de las principales maquinárias con las que contaba la planta.

1- Grupo electrógeno "Ansaldo Pellizari" de 140 H.P. compuesto de un motor Diesel "Ansaldo" de 4 tiempos, simple efecto, de 500 r.p.m. y 140 HP, y de un generador sincrónico de corriente alterna da trifásica 115 KVA de 220 - 380 V.

1- Caldera generadora de vapor "Syncro-Flame", tipo escocés, con una superficie de calafacción de 70 m<sup>2</sup>, presión 10,5 Kg./cm<sup>2</sup>; con capacidad de 1.700 K de vapor por hora.

Torre tanque de agua de 100 m<sup>3</sup> de capacidad, con bomba centrífuga de 17 cámaras con un caudal por hora de 20.000 litros, con una altura manométrica total de 75 m.

1- Sistema de transporte Decauville compuesto de 400 m de vía para trocha de 600 mm.

Balanza pesa camiones "Blanchetti" de 25.000kg.

Horno reverbero.

Horno de mufla.

2- Autoclaves verticales, aptos para trabajar a una presión de 5 Kg/cm<sup>2</sup> de un volúmen útil de 8.000 litros. Con bomba de hierro negro especial para cáustico de 5 HP. de 1.450 rpm.

Prensa hidráulica "Harris".

Instalación completa de cañerías de vapor.

Instalación eléctrica completa.

3- Piletas para el lavaje de los recortes.

1- Puente guía eléctrico con carga máxima de 5 toneladas.

**TABLA V**

**TRABAJO CON SOLUCIONES ESTANADORAS:**

	Solución fresca				Solución saturada			
	HONa (S.T)	Sn inicial	CO <sub>3</sub> Na <sub>2</sub>	NO <sub>3</sub> Na	HONa (S.T)	Sn final	CO <sub>3</sub> Na <sub>2</sub>	NO <sub>3</sub> Na
1)	12,3%	1,5%	1,05%	8,3%	10,	7,25	3,	5,8
2)	11,5%	0,5	0,8	8,	8,2	6,9	3,85	6,1
3)	11,6	1,%	1,1	8,1	9 %	7,2	3,1	6
4)	12,	0,6%	0,9	8,25	9,2	7 %	3.05	5.9

**Solución de lavaje:**

HONa	1 %
Sn	1,1 %
CO <sub>3</sub> Na <sub>2</sub>	0,65 %

CONCLUSIONES:

- El método se basa en la disolución del Sn de los recortes de hojalata mediante soluciones de HONa y  $\text{NO}_3\text{Na}$  a presión.
- La innovación importante con respecto a los métodos conocidos es que al trabajar a presión, se aumenta la temperatura de ebullición del líquido desestañador, con lo que se aumenta la velocidad de reacción, y por consiguiente se acelera mucho el proceso, de tal forma que mientras en los métodos de disolución alcalino a presión atmosférica, el desestañado dura de 4 a 5 horas, trabajando a 5 atmósferas dura de 20 a 30 minutos.
- Otras ventajas importantes son, que se pueden trabajar cantidades grandes de recortes con poco consumo de mano de obra y combustibles, y el Sn y hierro que se obtienen son de gran pureza.
- Se fijó como concentración de las soluciones la siguiente: 11 % de HONa 8 % de  $\text{NO}_3\text{Na}$ . La concentración de saturación de Sn no debe sobrepasar los 7 %.
- Los rendimientos oscilan entre 1,1 y 1,2 Kg. de Sn disuelto por 100 Kg. de recortes tratados. En las condiciones ensayadas se comprobó que no hay que sobrepasar los 50 Kg. de recortes de hojalata por solución.
- En los recortes, el residuo de Sn no sobrepasa 0,01 % Sn, de modo que se hacen muy apreciables para las fundiciones de acero.
- El estaño que se obtiene es de gran pureza, de 99,8 a 99,9 % Sn.
- Se ideó un nuevo método de análisis de Sn de la hojalata estañada que consiste en la disolución del Sn de los recortes mediante una solución de HONa y  $\text{NO}_3\text{Na}$  a presión. El Sn se determina por la pérdida de peso de la hojalata.
- Para llevar a cabo el proceso en escala industrial se ideó un sistema de autoclaves que trabajaban alternadamente, con lo que se evitaban las pérdidas de calor provenientes de la necesidad de enfriar la solución de autoclave luego de cada operación.

BIBLIOGRAFIA

1. Kirk Othmer - Encyclopedia of Chemical Technology-Vol 14
2. Keith - U.S, Patent 176658 - 1876.
3. Higgins - Brit. Pat. 766 - 1854.
4. Parmalee - U.S.A. Patent 102148 - 1870.
5. Panton - U.S.A. Patent 135578 - 1873.
6. Goldschmidt - Schweitzer Pat. 38352 - 1906.
7. Goldschmidt - DRP. 167456.
8. Mannicke - Die Metalluigie des Zinns - Halle 1910.
9. DRP 49682.
10. DRP 35220.
11. Beatson - Brit. Patent 11067 - 1885.
12. DRP 15318.
13. Brit. Pat. 2282.
14. Brit. Pat. 18726.
15. Brit. Pat. 297.
16. Sperry - Schweitzer Pat. 45320.
17. Murray y Fernberger U.S. Pat. 913275.
18. Goldschmidt DRP 21066.
19. " DRP 176456.
20. " DRP 38352
21. " Pat. Suiza 25374.
22. " DRP 188018.
23. " U.S. Pat. 783725.
24. " Pat. Fr. 368618.
25. Acker DRP 184494.
26. Brit, Pat 17954.
27. DRP 50178.
28. Mantell - Tin - N. York. 1949.
29. Bull. Acad. Far. East Branch Acad. Sci. U.S.R.R. 1927. № 27.
- \* 30. Chem. Eng. News 22 618-9 (1944).

31. Ministerio de Hacienda - El comercio exterior argentino 1938-1939
32. U.S. Bureau. Mines and minerals yearbook.
33. Charlot-Bezier - Theorie et methode nouvelle d'analyse qualitative - 1946 - Paris.
34. Glasstone - Textbook of Physical Chemistry - N. York - 1949.
35. International Critical Tables. Vol 3 - 5.
36. Scott. Standard methods of chemical analysis. N. York 1945.
37. Pearce Lowe - Journ. Soc. Chem. Ind. 35. 1088. (1916).
38. Chem. Ztg. 53. 438 - 9 1929.
39. Hodgman. Handbook of chemistry and physics.
40. Badger and Mac Cabe - Elements of Engineering Chemistry.
41. Perry - Handbook of Engineering Chemistry (1950).

FOTONIA  
INDICE

Prólogo . . . . .	1
Ia. Parte:	
1- Introducción . . . . .	2
2- Historia . . . . .	3
3- Métodos principales. . . . .	5
4- La Industria en la R. Argentina. . . . .	8
IIa. Parte:	
1- Introducción . . . . .	10
2- Estudio químico del procedimiento. . . . .	11
3- Método analítico . . . . .	19
4- Desarrollo del método en escala industrial	30
Conclusiones . . . . .	39
Bibliografía . . . . .	40

*H. H. Margheuti*

*Esau's*