

Universidad Nacional de Ingeniería
Facultad de Ingeniería Geológica Minera y Metalúrgica



TRABAJO DE SUFICIENCIA PROFESIONAL

**Evaluación del proceso de cloruración como alternativa para la
remoción de Pb en la refinación pirometalúrgica de aleaciones
Sn-Sb (95-5)**

Para obtener el título profesional de Ingeniero Metalurgista

Elaborado por

Cristhian Jose Valentin Quiroz Caceres

 [0009-0007-1646-6138](https://orcid.org/0009-0007-1646-6138)

Asesor

Dr. Alberto Landauro Abanto

 [0000-0003-3748-120X](https://orcid.org/0000-0003-3748-120X)

LIMA – PERÚ

2025

Citar/How to cite	Quiroz Caceres [1]
Referencia/Reference	[1] C. Quiroz Caceres, <i>“Evaluación del proceso de cloruración como alternativa para la remoción de Pb en la refinación pirometalúrgica de aleaciones Sn-Sb (95-5)”</i> [Trabajo de suficiencia profesional de pregrado]. Lima (Perú): Universidad Nacional de Ingeniería, 2025.
Estilo/Style: IEEE (2020)	

Citar/How to cite	(Quiroz, 2025)
Referencia/Reference	Quiroz, C. (2025). <i>Evaluación del proceso de cloruración como alternativa para la remoción de Pb en la refinación pirometalúrgica de aleaciones Sn-Sb (95-5)</i> . [Trabajo de suficiencia profesional de pregrado, Universidad Nacional de Ingeniería]. Repositorio institucional Cybertesis UNI.
Estilo/Style: APA (7ma ed.)	

Dedicatoria

Dedico este trabajo a mi esposa Reyna Isabel, por su apoyo constante y comprensión durante mi desarrollo profesional; a mi hija Kailani, por ser mi mayor fuente de motivación; a mis padres, Santos Valentín y Graciela, por su ejemplo y sacrificio; y a mis hermanos, Vladimir y Katherine , por su apoyo y confianza permanente.

Agradecimientos

Agradezco a Dios por la vida que me concedió, con bendiciones y prosperidad que me alegraron cada momento; y también con dificultades y obstáculos que me ayudaron a creer y confiar en mis competencias y habilidades ante la adversidad.

Así mismo agradezco a los docentes de la Facultad de Ingeniería Geológica, Minera y Metalúrgica de la Universidad Nacional de Ingeniería por sus enseñanzas y de manera especial a los profesores de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica por sus aportes en mi formación profesional.

Mis sinceros agradecimientos también para el Decano Ing. Alberto Landauro Abanto y Mg. Ing. María Flor Suárez por su tiempo y conocimiento compartido en la asesoría del presente trabajo de investigación Mis reconocimientos y agradecimientos también para todas las personas que me ayudaron a lograr concluir esta etapa de mi vida.

Resumen

La refinación pirometalúrgica de aleaciones base estaño constituye una etapa crítica para la obtención de metales de alta pureza, particularmente cuando se trata de aleaciones Sn–Sb empleadas en aplicaciones industriales que exigen estrictos límites de impurezas. Entre los elementos acompañantes, el plomo representa una impureza de especial relevancia debido a su elevada solubilidad en el estaño fundido y a la formación de fases intermetálicas estables que dificultan su remoción mediante métodos convencionales como la oxidación selectiva, la escoriación o la sedimentación térmica. Estas limitaciones han motivado la evaluación de rutas alternativas de refinación con mayor selectividad y eficiencia metalúrgica.

La presente investigación tuvo como objetivo evaluar el proceso de cloruración como alternativa para la remoción de plomo en la refinación pirometalúrgica de aleaciones Sn–Sb (95/5), bajo condiciones controladas de laboratorio. La investigación se desarrolló mediante un enfoque cuantitativo y un diseño no experimental, considerando como unidad de análisis lotes de 50 kg de aleación Sn–Sb (95/5) fundidos a un rango de temperatura de 250–255 °C. El proceso de refinación se efectuó mediante adiciones sucesivas de una solución acuosa de cloruro estañoso (SnCl_2), variando la densidad de la solución refinadora y el volumen acumulado incorporado al sistema, mientras se mantuvieron constantes la temperatura y la velocidad de agitación.

La evaluación de la eficiencia del proceso se realizó a partir del análisis químico del contenido inicial y final de plomo en la aleación, empleando espectrometría de emisión óptica. Los resultados evidenciaron que el proceso de cloruración permitió una disminución significativa del contenido de Pb, asociada a la formación preferencial de cloruro de plomo (PbCl_2) como residuo superficial, el cual fue retirado del baño metálico en forma de dross. Asimismo, se observó que el incremento de la densidad de la solución refinadora influyó positivamente en la eficiencia de remoción, identificándose condiciones operativas que

permitieron cumplir con los límites establecidos por normas internacionales para aleaciones de estaño.

Finalmente, el estudio evidencio que la cloruración selectiva mediante SnCl_2 constituye una alternativa técnica viable para la remoción de plomo en aleaciones Sn–Sb (95/5), sustentada en criterios termodinámicos de afinidad química y estabilidad de haluros metálicos.

Palabras claves — Cloruración, refinación pirometalúrgica, estaño–antimonio, remoción de plomo, SnCl_2 .

Abstract

The pyrometallurgical refining of tin-based alloys constitutes a critical stage for obtaining high-purity metals, particularly in the case of Sn–Sb alloys used in industrial applications that require strict impurity limits. Among the accompanying elements, lead represents an impurity of special relevance due to its high solubility in molten tin and the formation of stable intermetallic phases, which hinder its removal through conventional methods such as selective oxidation, slagging, or thermal settling. These limitations have motivated the evaluation of alternative refining routes with greater selectivity and metallurgical efficiency. The present investigation had the objective of evaluating the chlorination process as an alternative for lead removal in the pyrometallurgical refining of Sn–Sb (95/5) alloys under controlled laboratory conditions. The study was conducted using a quantitative approach and a non-experimental design, considering 50 kg batches of Sn–Sb (95/5) alloy as the unit of analysis, melted within a temperature range of 250–255 °C. The refining process was carried out through successive additions of an aqueous stannous chloride (SnCl_2) solution, varying the density of the refining solution and the cumulative volume added to the system, while temperature and agitation speed were kept constant.

The evaluation of process efficiency was performed through chemical analysis of the initial and final lead content in the alloy, using optical emission spectrometry. The results demonstrated that the chlorination process enabled a significant reduction in Pb content, associated with the preferential formation of lead chloride (PbCl_2) as a superficial residue, which was removed from the molten bath in the form of dross. Additionally, it was observed that increasing the density of the refining solution had a positive influence on lead removal efficiency, allowing the identification of operating conditions that comply with international standards for tin alloys.

Finally, the study demonstrated that selective chlorination using SnCl_2 constitutes a technically viable alternative for lead removal in Sn–Sb (95/5) alloys, supported by thermodynamic criteria of chemical affinity and stability of metallic halides.

Keywords — Chlorination, pyrometallurgical refining, tin–antimony, lead removal, SnCl_2 .

Tabla de Contenido

	Pág.
Resumen	v
Abstract	vii
Introducción	xv
Capítulo I. Parte introductoria del trabajo	1
1.1 Generalidades	1
1.2 Descripción del problema	2
1.3 Objetivo general	4
1.4 Hipótesis	4
1.5 Problema	4
1.6 Definición de variables	4
1.6.1 Variable dependiente	4
1.6.2 Variable independiente:	4
1.7 Antecedentes investigativos	4
1.7.1 Investigaciones internacionales	4
1.7.2 Antecedentes nacionales	10
Capítulo II. Marcos teórico y conceptual	14
2.1 Marco teórico	14
2.1.1 Refinación pirometalúrgica del estaño y control de impurezas	14
2.1.2 Pirometalurgia del estaño y generación de la aleación Sn–Sb en la Fundición Minsur Pisco.	15
2.1.3 Fundamentos termodinámicos de la Cloruración metálica	20
2.1.4 Termodinámica aplicada de la Cloruración en metales no ferrosos	21
2.1.5 Refinación pirometalúrgica	22
2.1.6 Fundamentos termodinámicos de la cloruración aplicada a sistemas Pb–Ag	24
2.2 Marco conceptual	25
2.2.1 Volatilización.	25

2.2.2 Fusión	25
2.2.3 Reacción	25
2.2.4 Cristalización.....	25
2.2.5 Mata.....	26
Capítulo III. Desarrollo del trabajo de investigación	27
3.1 Metodología de la investigación	27
3.1.1 Tipo y diseño de la investigación.....	27
3.1.2 Unidad de análisis	28
3.1.3 Matriz de consistencia.....	29
3.2 Recolección de datos	31
3.2.1 Obtención del agente refinador: solución de cloruro estañoso (SnCl_2)	31
3.2.2 Preparación y condición de la aleación Sn–Sb (95/5).....	34
3.2.3 Fundamentación termodinámica para la selección del medio clorurante.	36
3.2.4 Determinación de la concentración de ácido clorhídrico (HCl).....	38
3.2.5 Elaboración de la solución refinadora de cloruro estañoso (SnCl_2).	40
3.2.6 Procedimiento experimental para la refinación de Pb en la aleación Sn–Sb (95/5) mediante SnCl_2	41
3.2.7 Registro y recolección de datos experimentales.....	43
3.3 Procesamiento de la información	43
3.4 Análisis de la información	47
3.4.1 Análisis del desempeño operativo global.....	47
3.4.2 Análisis de la eficiencia del agente refinador	48
Capítulo IV. Análisis e interpretación de resultados	50
4.1 Verificación de la consistencia en la preparación del agente refinador SnCl_2	50
4.2 Influencia de la densidad del SnCl_2 en la eficiencia de remoción de Pb	51
4.3 Selección de la densidad óptima de trabajo	51
4.4 Evaluación del desempeño operativo del proceso de refinación	53

Conclusiones	55
Recomendaciones	57
Referencias bibliográficas	59
Anexos	61

Lista de Tablas

	Pág.
Tabla 1 : Matriz de consistencia.....	30
Tabla 2 : Resultados experimentales durante la preparación de SnCl_2 a diferentes temperaturas	33
Tabla 3 : Resultados analíticos por espectrometría de emisión óptica antes de la refinación de la aleación Sn-Sb (95/5)	35
Tabla 4 : Resultados experimentales obtenidos en el laboratorio metalúrgico durante la producción de cloruro estañoso (SnCl_2) a diferentes temperaturas de operación...	44
Tabla 5 : Resultados de remoción de Pb(%) según densidad de SnCl_2 (gr/mml).....	44
Tabla 6 : Resultados experimentales de refinación de Pb para las densidades 1.5, 1.7 y 2.0 g/mL	47
Tabla 7 : Eficiencia del empleo de la solución refinadora SnCl_2	48
Tabla 8 : Resumen estadístico de densidades obtenidas en la preparación de SnCl_2 ...	50
Tabla 9 : Resultados experimentales de refinación de Pb para densidades de SnCl_2 de 1,5; 1,7 y 2,0 g/mL.	52
Tabla 10: Límites máximos permitidos de impurezas metálicas según ISO 9453:2014...	53

Lista de Figuras

	Pág.
Figura 1 : Esquema general del proceso pirometalúrgico de refinación de estaño	17
Figura 2 : Diagrama general de etapas del proceso de refinación de aleaciones Sn–Sb (95/5)	20
Figura 3 : Estaño granulado (Sn STD50) empleado como materia prima para la preparación del agente refinador	32
Figura 4 : Densímetro empleado en el control de densidad (gr/mml) durante la preparación de la solución refinadora SnCl_2	33
Figura 5 : Evaluación de la densidad de la solución SnCl_2 (gr/mml) en función del tiempo (hr) a diferentes temperaturas de preparación	34
Figura 6 : Olla metalúrgica empleada en la toma de muestras de aleación Sn-Sb (95/5) ..	35
Figura 7 : Diagrama de Ellingham de los haluros de estaño empleado en la selección del medio clorurante	37
Figura 8 : Comparación termodinámica de las reacciones de SnCl_2 con Pb y Sb y diagrama de Ellingham correspondiente	38
Figura 9 : Ácido clorhídrico (HCl) al 37 % empleado como medio de ataque	39
Figura 10: Montaje experimental del sistema de calentamiento indirecto en baño María para la preparación de cloruro estañoso (SnCl_2)	40
Figura 11: Panel de control del equipo de fusión empleado durante los ensayos de refinación	41
Figura 12: Adición controlada de solución refinadora (SnCl_2) a la aleación Sn-Sb (95/5) ..	42
Figura 13: Formación y retiro del dross de Pb en la aleación Sn–Sb 95/5	42
Figura 14: Remoción acumulada de Pb (%) en función del rango de volumen acumulado de solución SnCl_2 para densidades de 1.5, 1.7 y 2.0 g/mL.....	45
Figura 15: Variación del contenido de Pb(%) en la aleación Sn–Sb (95/5) durante los ciclos de refinación.....	46

Figura 16: Remoción Acumulada de Pb (%) en función de la densidad de la solución

refinadora SnCl_2 46

Introducción

La presente investigación aportó al análisis del proceso de refinación pirometalúrgica de aleaciones base estaño, mediante la evaluación de la cloruración como alternativa para la remoción de plomo en aleaciones Sn–Sb (95/5), considerando criterios termodinámicos y operativos bajo condiciones controladas de laboratorio. El estudio se orientó a analizar la influencia de variables asociadas a la aplicación de la solución refinadora de cloruro estañoso (SnCl_2) en la eficiencia de remoción de plomo, así como su impacto en la calidad final del metal obtenido.

El contenido del trabajo de investigación se desarrolló en cuatro capítulos, los cuales se describen a continuación:

En el Capítulo I, se presentan las generalidades de la investigación, la descripción del problema, la formulación del objetivo, el planteamiento de la hipótesis, la definición de las variables de estudio y la revisión de los antecedentes investigativos relacionados con los procesos de refinación pirometalúrgica y cloruración metálica.

En el Capítulo II, se expone el marco teórico y conceptual que sustenta los fundamentos metalúrgicos del proceso de refinación del estaño, incluyendo los principios termodinámicos de la cloruración, la descripción de los mecanismos de remoción de impurezas y el contexto industrial de la obtención de aleaciones Sn–Sb, así como los conceptos técnicos empleados en el desarrollo del estudio.

En el Capítulo III, se describe la metodología de la investigación aplicada, considerando el tipo y diseño de investigación, la unidad de análisis, las técnicas e instrumentos de recolección de datos y la matriz de consistencia correspondiente. Asimismo, se detalla el desarrollo experimental del proceso de cloruración y el tratamiento de la información obtenida a partir de los análisis químicos realizados.

En el Capítulo IV, se presenta el análisis y la discusión de los resultados obtenidos, evaluando la influencia de las variables estudiadas en la eficiencia de remoción de plomo

durante la refinación pirometalúrgica de la aleación Sn–Sb (95/5), en relación con los fundamentos teóricos expuestos y los antecedentes revisados.

Finalmente, se exponen las conclusiones y recomendaciones derivadas del trabajo de investigación, orientadas a aportar criterios técnicos para la aplicación del proceso de cloruración como alternativa de refinación en sistemas metalúrgicos base estaño.

Capítulo I. Parte introductoria del trabajo

1.1 Generalidades

La refinación pirometalúrgica del estaño producido en el ámbito industrial se ve condicionada por la presencia de impurezas metálicas como plomo, antimonio, hierro y cobre, elementos que afectan la calidad del metal y limitan su empleo en procesos donde se requiere alta pureza (International Tin Association, 2023). En operaciones que emplean aleaciones Sn–Sb, el plomo representa una impureza de especial relevancia debido a su influencia directa sobre las propiedades fisicoquímicas del metal refinado (Vargas, 2018). Asimismo, la estabilidad de las fases intermetálicas que incorpora dificulta alcanzar concentraciones compatibles con estándares de aplicación en soldaduras, recubrimientos metálicos y aplicaciones electrónicas (Gómez et al., 2021).

En diversos estudios anteriores se observó que los métodos de refinación aplicados tradicionalmente, tales como la oxidación controlada, el uso de fundentes reactivos y la sedimentación térmica, evidencian limitaciones cuando se requiere reducir el contenido de plomo por debajo de los valores industriales exigidos (Habashi, 1997). Esta limitación se relaciona con la elevada solubilidad del Pb en el baño fundido, la formación de compuestos estables Sn–Pb y la baja movilidad de las fases intermetálicas, factores que disminuyen la eficiencia de las rutas convencionales de refinación.

En este contexto, el proceso de cloruración surge como una alternativa técnica que permite la transformación del plomo hacia especies cloruradas más estables, favoreciendo su separación respecto de la fase metálica (Habashi, 1997). La afinidad química del Pb por el cloro y la formación de haluros con mayor volatilidad relativa constituyen los fundamentos que justifican la evaluación de esta ruta de refinación en aleaciones Sn–Sb (Gómez et al., 2021). Considerando estos aspectos, la investigación se orienta a analizar el comportamiento del sistema bajo condiciones controladas de cloruración, evaluando su influencia en la remoción de plomo y en la calidad final del metal obtenido.

1.2 Descripción del problema

La industria mundial del estaño tiene en la actualidad un desafío creciente: responder a la demanda sostenida de metales de alta pureza empleados por sectores estratégicos como la electrónica, la producción de soldaduras libres de plomo y las tecnologías vinculadas a energías renovables. Los reportes de la (International Tin Association ,2023), aproximadamente el 50 % del estaño se destina a la fabricación de soldaduras, donde las especificaciones químicas están limitadas por las impurezas y a su vez se requiere estaño que permita alcanzar niveles de confiabilidad y durabilidad en aplicaciones críticas. Desde este enfoque, la presencia de impurezas en las aleaciones de estaño, particularmente antimonio (Sb), ha sido identificada en estudios previos como un factor que compromete la calidad del metal refinado y, en consecuencia, su valor comercial.

Los métodos convencionales de volatilización y electrefinación, descritos ampliamente como tecnologías de referencia en la purificación del estaño, presentan limitaciones con los estándares internacionales más recientes. Los estudios indican que, aunque alcanzan niveles aceptables de pureza, estos procesos demandan consumos energéticos elevados, requieren tiempos de operación prolongados y generan residuos que implican un manejo ambiental complejo (Gómez et al., 2021). Bajo esta perspectiva, investigaciones previas han planteado alternativas como la oxidación selectiva y la cloruración donde se requiere más estudios adicionales que cumplan con los estándares medio ambientales.

En el caso de las aleaciones Sn–Sb, la problemática está enfocada en las concentraciones de antimonio superiores a 0,5 % que alteran propiedades metalúrgicas críticas, entre ellas la ductilidad, la conductividad eléctrica y la resistencia a la corrosión (Pizarro et al., 2020). La presencia de impurezas limita la aplicabilidad del estaño refinado en sectores de alta exigencia tecnológica, como la microelectrónica o la producción de componentes para energías limpias, donde los requerimientos de pureza superan el 99,9 %. Adicionalmente, la adopción de normativas internacionales cada vez más estrictas, como la Directiva RoHS en Europa, que restringe la presencia de elementos peligrosos en

dispositivos electrónicos, genera una presión adicional sobre la industria para optimizar sus procesos de refinación.

Dentro de las alternativas de refinación evaluadas, la cloruración se plantea en el presente estudio como un procedimiento de interés para la remoción selectiva de plomo, impureza crítica presente en aleaciones Sn–Sb (95/5), debido a su capacidad para formar cloruros termodinámicamente estables y de comportamiento volátil. Este mecanismo se sustenta en la elevada afinidad química del Pb por el cloro, lo cual favorece su transformación a PbCl_2 y facilita su separación respecto de la fase metálica principal. Diversos estudios han reportado este comportamiento como potencialmente eficiente para la remoción de plomo y otros elementos acompañantes presentes en aleaciones base estaño (Gálvez, 2022).

Li (2023) en su estudio busca remover Sb como impureza insuficiencias en aspectos como la cinética de formación de compuestos clorados, la optimización de variables de operación y la gestión ambiental de los residuos generados(Li,2023), por ejemplo, reconocen mejoras parciales en la remoción de antimonio, pero subrayan que la falta de estudios sistematizados impide establecer criterios concluyentes. Dicha situación refleja la existencia de una brecha técnica y científica que debe ser abordada mediante nuevas investigaciones que integren una visión metalúrgica, económica y ambiental.

En este marco, surge la necesidad de plantear un estudio orientado a evaluar la factibilidad del proceso de cloruración en la refinación pirometalúrgica de aleaciones Sn–Sb (95/5), bajo condiciones controladas que permitan valorar su impacto en la calidad del estaño refinado. El análisis desarrollado no busca implementar directamente el proceso sino generar un referente técnico que compare de manera crítica sus posibles beneficios y limitaciones frente a tecnologías convencionales. De esta manera, se contribuiría a consolidar un cuerpo de conocimiento que respalde futuras decisiones en el ámbito industrial y académico respecto a la pertinencia de este método.

¿Cómo influye el proceso de cloruración en la refinación pirometalúrgica de aleaciones Sn-Sb (95/5) en la adecuada remoción del plomo?

1.3 Objetivo general

Evaluar el proceso de cloruración como alternativa en la refinación pirometalúrgica de aleaciones Sn–Sb (95/5), con la finalidad de determinar su eficacia en la remoción de plomo.

1.4 Hipótesis

El proceso de cloruración empleado en la refinación pirometalúrgica de aleaciones Sn–Sb permitirá una adecuada remoción de plomo, debido a la formación de cloruros de plomo termodinámicamente estables.

1.5 Problema

De qué manera el proceso de cloruración aplicado en la refinación pirometalúrgica de aleaciones Sn–Sb (95/5) permite determinar su efectividad para la remoción de plomo

1.6 Definición de variables

1.6.1 Variable dependiente

Remoción de plomo en aleaciones Sn-Sb (95/5)

1.6.2 Variable independiente:

Proceso de cloruración en la refinación pirometalúrgica de aleaciones Sn-Sb (95/5).

1.7 Antecedentes investigativos

1.7.1 Investigaciones internacionales

Moosavi-Khoonsari E, (2022) “Review on Pyrometallurgical Extraction of Antimony”
Los autores indican que el proceso de obtención y refinación de antimonio y plomo empleado en la pirometalúrgia, abarca un conjunto de operaciones estandarizadas como la fusión en hornos, el empleo de fundentes y las etapas de conversión para refinar impurezas metálicas. Su aplicación, presentan limitaciones en altos estándares de calidad de pureza y sostenibilidad. La investigación propuso alternativas basadas en la evaluación de cloruración controlada, la cual permite favorecer la formación de cloruros volátiles de elementos acompañantes tales como SbCl_3 y BiCl_3 , resultando así la separación selectiva de fases.

La empleabilidad y la eficiencia de la cloruración depende de variables críticas como la temperatura de operación, la relación molar cloro/metál y el tiempo de residencia, las cuales determinan la estabilidad y volatilidad de los compuestos formados. Asimismo, se identifican aspectos ambientales de relevancia, principalmente asociados a la generación y manejo de emisiones de gases clorados.

El estudio concluye que la cloruración representa una alternativa de considerable interés metalúrgico para la remoción selectiva de impurezas en metales no ferrosos. Sin embargo, plantea que el estudio experimental aún es fragmentario, ante la limitada disponibilidad investigaciones comparativas que integren el análisis metalúrgico, energético y ambiental en condiciones cercanas a la industria.

Li, X., et al. (2021), Thermodynamic Behavior of Lead and Antimony Chlorination in Molten Metal Systems, desarrollaron una investigación orientada al análisis termodinámico general de la cloruración de plomo y antimonio en sistemas metálicos fundidos, con énfasis en la evaluación de la estabilidad de los cloruros formados durante procesos pirometalúrgicos. El estudio se fundamenta en el análisis de la energía libre estándar de Gibbs (ΔG°) asociada a la formación de PbCl_2 y SbCl_3 , considerando al cloruro de estaño (SnCl_2) como especie de referencia del metal base presente en distintos sistemas metalúrgicos.

La investigación se desarrolló en un intervalo térmico comprendido entre 200 y 450 °C, representativo de procesos de refinación de metales no ferrosos, sin restringirse a una composición específica de aleación ni a una proporción definida entre estaño y antimonio. A partir de diagramas ΔG° -T y de predominio metal-cloro, los autores determinaron que los cloruros de plomo y antimonio presentan mayor estabilidad termodinámica que los cloruros del estaño, condición que favorece su formación preferencial bajo atmósferas clorantes controladas. Este comportamiento permite sustentar, desde una perspectiva teórica, la viabilidad de la cloruración como mecanismo de remoción selectiva de impurezas en sistemas metálicos fundidos.

Asimismo, el estudio analiza la influencia de variables termodinámicas y fisicoquímicas tales como la presión parcial de cloro, la actividad de los metales en solución y los fenómenos de difusión en el baño fundido, aspectos que condicionan la estabilidad de los haluros formados y delimitan los rangos operativos del proceso. En función de estos resultados, los autores concluyen que la cloruración constituye un procedimiento termodinámicamente selectivo y potencialmente eficiente para la remoción de impurezas críticas en aleaciones base estaño, desde un enfoque conceptual y predictivo.

Desde el punto de vista del alcance, la investigación de Li et al. se circunscribe a un análisis termodinámico de carácter general, orientado a establecer criterios de estabilidad y selectividad de la cloruración, sin abordar la evaluación experimental empleada de una aleación específica ni considerar composiciones definidas como la aleación Sn–Sb 95/5

Hernández-Soto, L. & Campos, D. (2020) “Controlled Chlorination for the Refining of Copper-Based Alloys”, presentan un análisis detallado sobre el empleo de la cloruración controlada como método alternativo de refinación para aleaciones base cobre, particularmente aquellas provenientes de procesos secundarios que contienen impurezas metálicas como el hierro, zinc y níquel. Los autores detallan que, en el ámbito de la metalurgia del cobre, la presencia de estos elementos acompañantes afecta la conductividad, la resistencia mecánica y la estabilidad térmica de las aleaciones, lo cual limita su reutilización en aplicaciones de valor agregado. Los métodos convencionales de refinación por oxidación selectiva, fundentes y escoriación, presentan dificultades cuando se busca alcanzar niveles de pureza elevados, debido a la estabilidad relativa que presentan algunos óxidos metálicos en presencia del cobre fundido.

Ante estas limitaciones, la cloruración selectiva se propone como una alternativa técnicamente viable, fundamentada en la formación preferencial de haluros metálicos volátiles o escoriables, como FeCl_3 , ZnCl_2 y NiCl_2 , cuyos equilibrios termodinámicos son más favorables en comparación con el cloruro de cobre.

El estudio describe cómo la termodinámica del sistema permite que dichos cloruros se formen a temperaturas moderadas y migren hacia la fase gaseosa o a la superficie del baño, facilitando su separación física. Los autores consideran la importancia del control preciso de la presión parcial de cloro, ya que un exceso podría favorecer la formación de CuCl_2 , lo cual sería contraproducente al generar pérdidas del metal base. A través de modelaciones $\Delta G^\circ - T$, se identifican las condiciones óptimas de estabilidad para cada especie clorada, así como el rango térmico más eficiente para la refinación (entre 300 y 450 °C). Asimismo, la investigación aborda los desafíos operativos asociados al proceso, entre ellos, la necesidad de sistemas de extracción y neutralización de gases clorados para minimizar el impacto ambiental y garantizar la seguridad industrial.

Malik, A. & Sato, K. (2021), "Selective Chlorination of Iron and Nickel Impurities in Titanium and Zirconium Melts", según Malik y Sato investigaron la refinación de titanio y circonio mediante la refinación de impurezas metálicas de alta afinidad por el cloro, como hierro y níquel. Ambos metales base poseen un elevado valor estratégico para la industria aeroespacial, biomédica y nuclear, por lo que las exigencias de pureza son particularmente estrictas. Los procesos convencionales de refinación incluyendo el proceso Kroll, la destilación en vacío y la reducción con sodio o magnesio presentan limitaciones para remover elementos traza que permanecen disueltos en la matriz metálica y que alteran las propiedades mecánicas finales. Ante este escenario, los autores evalúan la cloruración selectiva como un método alternativo capaz de inducir la formación de haluros volátiles sin comprometer la estabilidad del Ti o Zr.

El estudio desarrolla una evaluación termodinámica exhaustiva basada en cálculos ΔG° en el intervalo de 650 a 850 °C, demostrando que los cloruros FeCl_3 y NiCl_2 son significativamente más estables que el TiCl_4 o ZrCl_4 bajo condiciones de cloro controlado, siempre que se mantengan actividades reducidas del metal base. Malik y Sato indican que este comportamiento termodinámico permite que las impurezas reaccionen selectivamente con cloro y abandonen el baño metálico en forma gaseosa, mientras que el titanio y circonio se mantienen estables en su fase fundida. Además, proponen la integración de la

cloruración selectiva con procesos de refinación en atmósfera controlada o vacío parcial, con el objetivo de evitar la reoxidación de los metales base y mejorar la eficiencia global del proceso.

Park, J. & Yamashita, T. (2024) “Thermodynamic Assessment of Chlorination Processes for Rare-Earth Metal Refining”, los investigadores desarrollan una evaluación termodinámica de la cloruración aplicada a la refinación de metales de tierras raras, particularmente lantano, cerio y neodimio, metales cuya demanda ha aumentado debido a la expansión de la industria electrónica, automotriz y de energías renovables. Los autores plantean que los procedimientos convencionales de refinación como la extracción líquida, la precipitación y la reducción metalotérmica presentan importantes limitaciones en términos de selectividad, pureza y consumo energético. Ante estas restricciones, el estudio de la cloruración alternativa diferenciada, basada en la formación controlada de haluros volátiles de impurezas metálicas, tales como CaCl_2 , FeCl_3 o AlCl_3 , cuya presencia afecta la calidad final del producto.

El estudio analiza modelos $\Delta G^\circ - T$ entre 400 y 900 °C, identificando que los cloruros de impurezas comunes poseen mayor estabilidad y volatilidad que los cloruros de los metales de tierras raras, los cuales tienden a presentar menor tendencia a evaporar bajo condiciones controladas de cloro. Esto permite que las impurezas se separen del sistema mediante volatilización o migración hacia fases externas, mientras que los REE permanecen en la fase metálica o salina en condiciones estables. Los autores subrayan que la eficiencia del proceso depende de parámetros como la presión parcial de cloro, la presencia de fases intermedias y la interacción entre haluros y óxidos residuales.

Zhang y Chen (2020), en su estudio “Pyrometallurgical Processing of Tin and Impurity Behavior in High-Temperature Systems”, analizan una de las principales limitaciones metalúrgicas del estaño, su marcada tendencia a disolver y retener impurezas metálicas tales como hierro, cobre, níquel, antimonio y plomo, lo que dificulta alcanzar niveles de pureza superiores al 99.9 %, requeridos en sectores de alta exigencia como la industria electrónica, la fabricación de soldaduras y la producción de componentes de

precisión. Los autores indican que el estaño fundido presenta una estructura metálica que favorece la solubilidad de diversos elementos, condición que resulta beneficiosa para la formación de aleaciones industriales, pero que origina un desafío significativo cuando se requiere su refinación. Dentro del intervalo de fusión comprendido entre 250 y 600 °C, el estaño tiende a generar intermetálicos de elevada estabilidad, entre los cuales destacan FeSn_2 , Cu_6Sn_5 y Ni_3Sn_4 . Estas especies presentan características termodinámicas y estructurales que dificultan su separación mediante métodos convencionales, lo que refuerza la necesidad de alternativas metalúrgicas más selectivas orientadas a optimizar la pureza del metal.

Zhang y Chen evalúan diversos métodos empleados tradicionalmente en la refinación del estaño. En primer lugar, estudian la refinación oxidante u oxidación selectiva, proceso que permite remover parcialmente hierro y cobre debido a la mayor estabilidad de sus óxidos en comparación con los intermetálicos asociados. No obstante, este método se muestra ineficiente frente a níquel y antimonio, cuyos compuestos intermetálicos presentan elevada estabilidad termodinámica. Además, la oxidación selectiva genera pérdidas de estaño por formación de SnO_2 y puede producir escorias que dificultan el control operativo. En segundo lugar, los autores analizan el empleo de fundentes reactivos a base de boratos y silicatos, que facilitan la captura de ciertas impurezas, especialmente hierro y bismuto, mediante la formación de escorias complejas. Sin embargo, estos fundentes también presentan limitaciones significativas: además de no remover de manera eficiente compuestos de cobre, níquel o antimonio, pueden incorporar cantidades apreciables de estaño metálico dentro de la escoria, reduciendo el rendimiento global del proceso. Finalmente, los autores evalúan la sedimentación térmica, técnica que busca aprovechar diferencias de densidad entre fases metálicas, concluyendo que esta resulta insuficiente debido a la baja diferencia de densidad de los intermetálicos Cu_6Sn_5 y SbSn respecto al estaño líquido, lo que impide su separación efectiva.

1.7.2 Antecedentes nacionales

Vargas L.,(2018), “Proceso de remoción de plomo en la mata estaño utilizando el cristalizador electro-térmico continuo”

La investigación desarrolla un estudio aplicado a la remoción de plomo en estaño metálico obtenido mediante el proceso Ausmelt, utilizando la tecnología del cristalizador electro-térmico continuo. En donde evalúa la capacidad del sistema para mejorar la calidad del estaño semirrefinado, reduciendo la presencia de plomo y, en menor medida, de bismuto, elementos que constituyen impurezas críticas en aplicaciones metalúrgicas de altos estándares de calidad. Para ello se analizaron 645 lotes de muestras químicas tratadas en el cristalizador, complementadas con observaciones metalográficas en distintas etapas de la cristalización fraccionada.

Los resultados mostraron que el proceso electro-térmico continuo permite alcanzar una separación progresiva de plomo respecto al estaño, con mejoras significativas en la pureza final del metal. Asimismo, se determinó que el método influye en la morfología y microestructura del material, registrándose cambios metalográficos consistentes con la reducción de impurezas. “El estudio cuantifica los niveles residuales de Pb y evalúa la eficiencia de remoción de impurezas en cada etapa del fraccionamiento del cristalizador lo que permite la viabilidad del proceso planteado”.

Huamán, J. & Chambi, L. (2021) “Evaluación termodinámica del comportamiento de impurezas metálicas en aleaciones base estaño provenientes de fundiciones peruanas” , los autores presentan un estudio orientado a caracterizar el comportamiento termodinámico de las principales impurezas presentes en el estaño producido por fundiciones del sur peruano, en un contexto donde la variabilidad composicional del metal y las limitaciones operacionales de las plantas afectan directamente la calidad del refinado. La investigación destaca que impurezas como hierro, cobre, antimonio, plomo, níquel y bismuto forman fases intermetálicas altamente estables tales como FeSn_2 , Cu_6Sn_5 y Ni_3Sn_4 , las cuales poseen energías libres de formación negativas dentro de los rangos térmicos típicos de operación y, por tanto, no se refinan mediante el método de oxidación,

escoriación o sedimentación convencional. Estas fases, debido a su elevada estabilidad y a su comportamiento físico poco favorable, permanecen en suspensión o distribuidas en el baño fundido, dificultando la obtención de estaño con purezas superiores a 99.8 %.

En su evaluación experimental, los autores estudiaron la eficiencia de la oxidación forzada, la escoriación con fundentes reactivos y la sedimentación térmica en condiciones representativas de plantas peruanas. La oxidación remueve parcialmente plomo en forma de PbO , pero resulta ineficiente para cobre y antimonio debido a la resistencia de sus fases intermetálicas. El empleo de fundentes boratados, silicatos y fluoruros mejora la captura de hierro y bismuto; sin embargo, no rompe las fases Cu_6Sn_5 ni $SbSn$ y genera escorias densas que retienen una fracción significativa de estaño metálico. La sedimentación térmica, si bien permite una adecuada concentración de $FeSn_2$ en el fondo del crisol, no muestra eficiencia para las demás impurezas, especialmente cuando se consideran las limitaciones térmicas de las unidades productivas del país.

El aporte central del estudio consiste en el análisis termodinámico comparativo entre procesos oxidantes y halogenados, el cual evidencia que los cloruros metálicos de Fe, Cu, Sb y Pb presentan energías libres de formación considerablemente más negativas que las correspondientes a sus óxidos dentro del intervalo de 200 a 500 °C. Este comportamiento indica que la cloruración es termodinámicamente más favorable para desestabilizar las fases intermetálicas presentes en el estaño peruano. A partir de esta evidencia, los autores concluyen que la refinación pirometalúrgica tradicional no permite alcanzar los niveles de pureza requeridos y que la cloruración selectiva constituye la alternativa con mayor viabilidad técnica para transformar impurezas persistentes en haluros volátiles o fácilmente separables, optimizando de este modo la eficiencia metalúrgica del proceso.

Tello, M. (2020) "Comportamiento de antimonio y plomo en el refinado pirometalúrgico del estaño en operaciones metalúrgicas del sur andino", Tello desarrolla un estudio aplicado al contexto de las operaciones metalúrgicas de refinación de estaño en el sur del Perú, específicamente en las plantas de Puno y Arequipa, donde el metal

producido presenta impurezas persistentes como antimonio (Sb), plomo (Pb), hierro (Fe) y cobre (Cu). El autor identifica como problemática principal que los procedimientos empleados en estas instalaciones como oxidación escalonada, sedimentación térmica y el empleo de fundentes boratados evidencian una capacidad limitada para la remoción de Sb y Pb cuando estos elementos se forman fases intermetálicas estables con el estaño.

El estudio indica que la alta solubilidad del antimonio en el estaño fundido (superior al 10 % en determinados regímenes operativos) origina una distribución homogénea del elemento en el baño, lo cual impide su segregación durante las etapas de refinación térmica. En el caso del plomo, su afinidad química intermedia permite su oxidación parcial; sin embargo, la generación de fases Pb–Sn y la dinámica del sistema fundido reducen significativamente la eficiencia de refinación. Además, se describe que las plantas metalúrgicas del sur operan entre 350 y 550 °C, rango en el cual los óxidos de Sb y Pb presentan elevada estabilidad termodinámica y baja flotabilidad, condición que limita su extracción mediante escorias.

En la parte experimental, el autor evalúa tres alternativas de refinación: oxidación controlada utilizando aire u oxígeno, sulfurización mediante Na_2S y H_2S , y el empleo de fundentes fluorados y boratados. Los resultados muestran que, a pesar de que estos métodos generan modificaciones parciales en la composición del baño metálico, no permiten desestabilizar de manera efectiva las fases intermetálicas responsables de la retención de Sb y Pb. A partir de ello, se establece que la respuesta metalúrgica obtenida mediante estos procesos es restringida frente a la estabilidad química de las impurezas, motivo por el cual se plantea la incorporación de técnicas alternativas con mayor selectividad y capacidad de transformación, entre ellas la cloruración aplicada a aleaciones Sn–Sb.

El método metalúrgico desarrollado se basa en la cloruración en fase sólida mediante la adición de agentes clorados como NaCl , CaCl_2 y Cl_2 gaseoso, sometiendo el mineral oxidado a rangos térmicos de 300 a 650 °C. El trabajo involucra una evaluación termodinámica completa, analizando las variaciones de la energía libre de Gibbs (ΔG°)

para las reacciones de formación de PbCl_2 y AgCl , así como los equilibrios de volatilización de los cloruros generados. Los diagramas $\Delta G^\circ - T$ presentados en el estudio permiten observar que, en condiciones industriales, la formación de PbCl_2 y AgCl es espontánea y altamente favorable, superando ampliamente la estabilidad de los compuestos oxidados iniciales.

Capítulo II. Marcos teórico y conceptual

2.1 Marco teórico

2.1.1 Refinación pirometalúrgica del estaño y control de impurezas

La refinación pirometalúrgica del estaño constituye una etapa fundamental dentro de las operaciones metalúrgicas orientadas a la obtención de metales de alta pureza, debido a que el estaño producido a partir de procesos de fusión primaria o secundaria contiene impurezas metálicas que afectan de manera directa sus propiedades físico-químicas y su aplicabilidad industrial. Entre las impurezas comúnmente presentes se encuentran el plomo (Pb), antimonio (Sb), hierro (Fe), cobre (Cu) y níquel (Ni), elementos que tienden a disolverse en el baño metálico y a formar fases intermetálicas de elevada estabilidad (Write, 1982).

El objetivo principal de la pirorefinación del estaño se orienta a la refinación o reducción de impurezas, variable dependiente del proceso, mediante la aplicación de operaciones que aprovechan diferencias de afinidad química, estabilidad termodinámica, volatilidad y comportamiento físico entre el metal base y los elementos acompañantes. No obstante, la eficiencia de estas operaciones se ve limitada cuando las impurezas forman compuestos intermetálicos estables que permanecen disueltos o suspendidos en el metal fundido, dificultando su separación por métodos convencionales.

Diversos estudios han evaluado procedimientos de refinación aplicados a aleaciones base estaño. Vargas, L. (2018) analizó la refinación mediante el empleo de cristalizadores electro-térmicos continuos, evidenciando limitaciones asociadas a la segregación incompleta de fases intermetálicas en aleaciones Sn–Sb. De manera complementaria, Zhang y Chen (2020) estudiaron el comportamiento pirometalúrgico del estaño en sistemas de alta temperatura, demostrando que impurezas como Fe, Cu, Ni, Sb y Pb forman compuestos estables tales como FeSn_2 , Cu_6Sn_5 , Ni_3Sn_4 y SbSn , los cuales restringen la eficiencia de procesos tradicionales como la oxidación selectiva, la escoriación y la sedimentación térmica. Investigaciones adicionales han ratificado esta

problemática, señalando que la elevada solubilidad y estabilidad de estas especies intermetálicas reduce de manera significativa la eficiencia de remoción de impurezas mediante rutas de refinación convencionales.

2.1.2 Pirometalurgia del estaño y generación de la aleación Sn–Sb en la Fundición Minsur Pisco.

Trillo P et al., (2023) describen que el proceso de refinación pirometalúrgica del estaño crudo en la Planta de Fundición y Refinería de Minsur Pisco se desarrolla mediante una secuencia ordenada de operaciones destinadas a la remoción selectiva de impurezas metálicas, aprovechando las diferencias de solubilidad, afinidad química y comportamiento de las fases intermetálicas presentes en el sistema Sn–X. Este enfoque se sustenta en los principios clásicos de la metalurgia extractiva del estaño, donde la eliminación progresiva de impurezas tales como hierro, cobre, arsénico, antimonio, aluminio, plomo y bismuto se efectúa en etapas sucesivas bajo condiciones térmicas controladas, favoreciendo la formación de fases sólidas o compuestos químicamente separables del baño metálico (Wright, 1982).

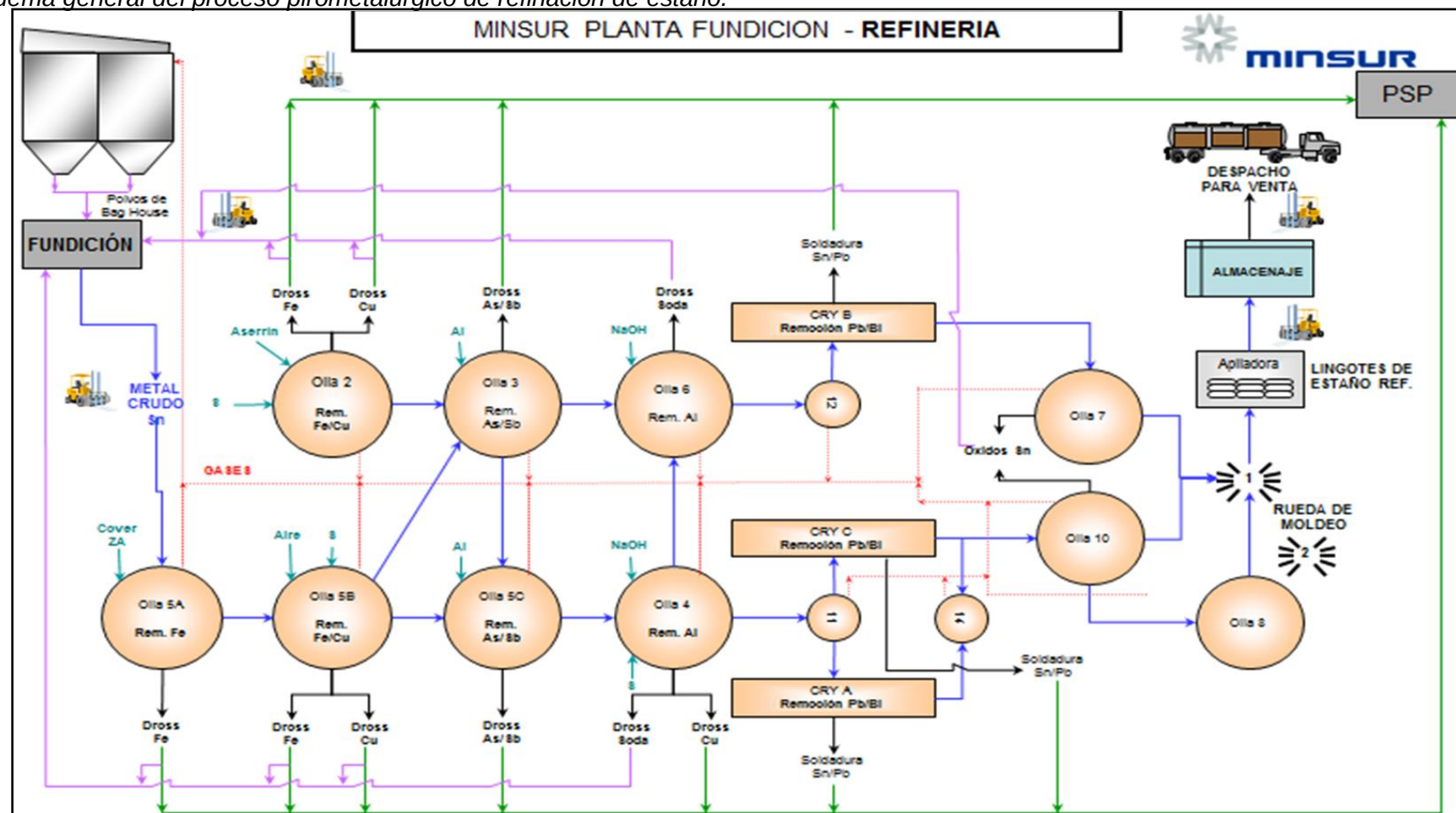
La remoción del hierro se realiza mediante enfriamiento controlado del estaño fundido, lo cual promueve la precipitación de compuestos intermetálicos del tipo FeSn_2 , caracterizados por su bajo grado de solubilidad en el metal líquido. Estos compuestos son posteriormente retirados del baño por espumado superficial. A continuación, el cobre es refinado mediante la adición de azufre al metal fundido, reacción que favorece la formación de fases sulfuradas del sistema Sn–Cu–S, las cuales presentan menor densidad y flotan en la superficie, permitiendo su separación en forma de dross (Wright, 1982).

La refinación conjunta de arsénico y antimonio se lleva a cabo mediante la adición controlada de aluminio, elemento que presenta elevada afinidad por ambos metales. Esta interacción da lugar a la formación de compuestos intermetálicos de alto punto de fusión, ricos en As–Sb–Sn, que se separan del baño metálico por espumado. Dichos drosses constituyen un subproducto del proceso de refinación y son segregados del circuito principal debido a su composición y reactividad.

Posteriormente, el aluminio residual presente en el estaño refinado es removido mediante tratamientos químicos controlados, comúnmente a través de la adición de soluciones alcalinas, como hidróxido de sodio (soda caustica), las cuales favorecen la formación de compuestos solubles que pueden ser separados del metal fundido sin afectar la integridad del estaño base. Finalmente, la remoción de plomo y bismuto se efectúa mediante procesos de solidificación fraccionada o cristalización, aprovechando las diferencias de punto de solidificación respecto del estaño, lo que permite su separación progresiva del metal refinado (Wright, 1982), todo el proceso de refinación se explica de manera gráfica en la Figura 1.

Figura 1

Esquema general del proceso pirometalúrgico de refinación de estaño.



Nota: Fuente Trillo P et al. (2023).

Como consecuencia de esta etapa, los droses arsenicales constituyen un subproducto del proceso de refinación del estaño y son segregados del circuito principal debido a su composición y reactividad. Estos materiales no son descartados, sino enviados a un circuito especial de tratamiento pirometalúrgico, donde actúan como carga metálica para la obtención de aleaciones estaño–antimonio. La remoción del aluminio residual se realiza posteriormente mediante oxidación controlada, mientras que el plomo y el bismuto son separados en cristalizadores, aprovechando las diferencias de punto de solidificación respecto del estaño.

El proceso pirometalúrgico de obtención de aleaciones Sn-Sb se desarrolla a partir de la segregación y tratamiento de materiales secundarios generados durante la refinación del estaño. En las etapas iniciales del proceso, la carga primaria es tratada en un horno rotatorio, donde se produce la separación de escorias y polvos, obteniéndose una fase metálica intermedia que alimenta las etapas posteriores del circuito. Como resultado de estas operaciones, se generan droses arsenicales, los cuales presentan contenidos significativos de arsénico, antimonio y estaño, y son retirados del circuito principal debido a su elevada reactividad y a las restricciones asociadas a su manejo.

Los droses arsenicales no constituyen un residuo final, sino que son incorporados a un circuito específico de tratamiento pirometalúrgico como carga secundaria, con la finalidad de recuperar el contenido metálico de interés y producir aleaciones Sn–Sb. En este circuito, el material es procesado en hornos de licuación, donde se promueve la separación de la fase metálica respecto de las impurezas no deseadas mediante control térmico y el empleo de fundentes adecuados.

Dentro de este esquema, el M.H.R. (Material de Alta Reactividad) corresponde a una fracción metálica recirculante generada durante el tratamiento de droses arsenicales, caracterizada por su contenido de especies arsenicales y antimoniales, así como por la posible presencia de arsina. Debido a estas características, el M.H.R. no se reincorpora de manera directa al circuito principal, sino que es manejado como un recirculante especial, siendo almacenado temporalmente en cilindros metálicos cerrados, de color oscuro, con

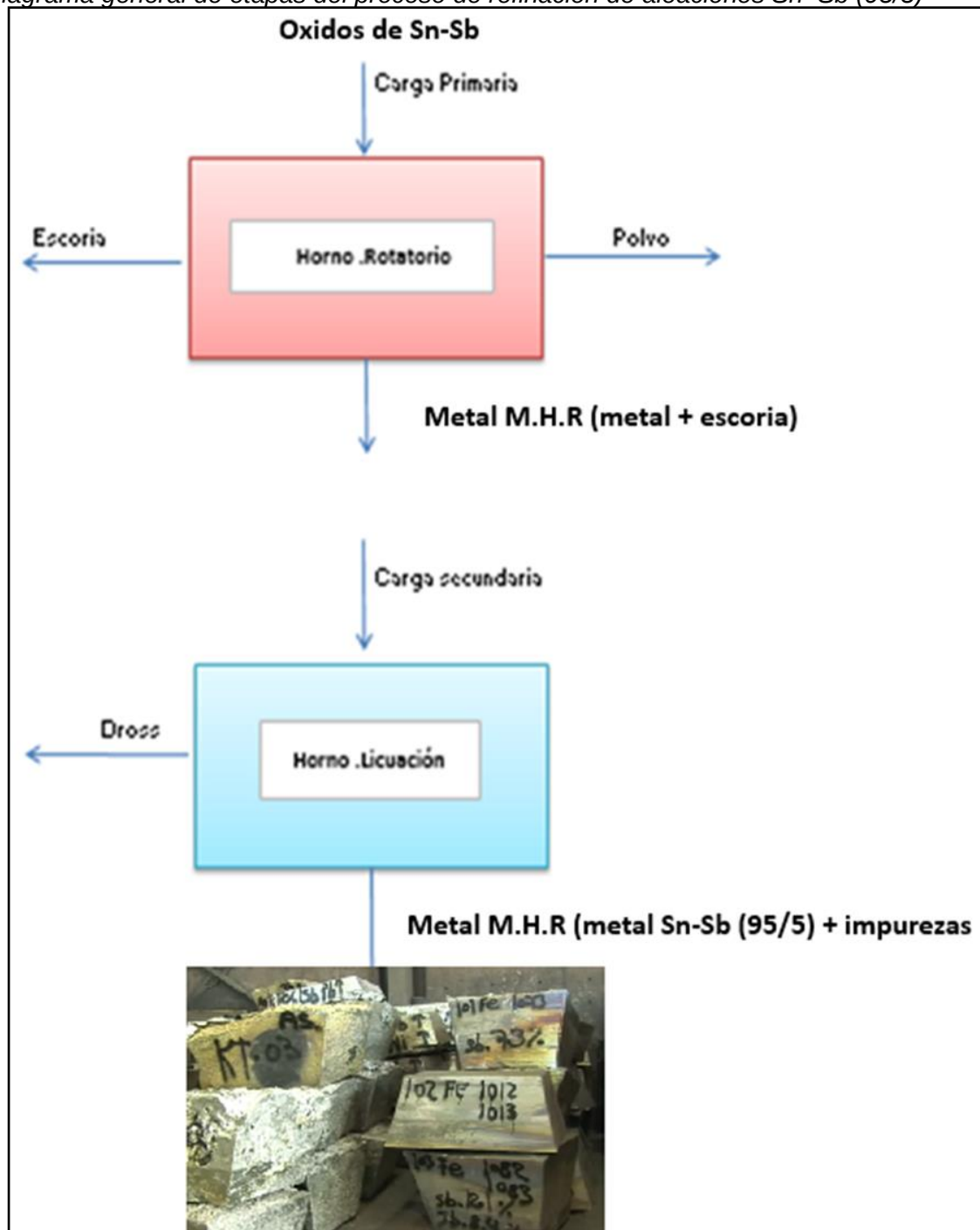
la finalidad de evitar su exposición a la intemperie y reducir el riesgo de reacción con agentes externos, particularmente el agua de lluvia.

El M.H.R. es reincorporado de manera controlada al proceso pirometalúrgico, cumpliendo la función de recirculante interno que permite estabilizar la composición del sistema y favorecer la obtención de aleaciones estaño–antimonio dentro de rangos composicionales definidos. Posteriormente, la fase metálica obtenida es sometida a operaciones de refinación complementarias, entre ellas la oxidación controlada para la remoción de aluminio residual y la cristalización fraccionada para la separación de plomo y bismuto, aprovechando las diferencias de punto de solidificación de estas impurezas respecto del estaño.

Como resultado de este conjunto de operaciones, se obtiene una aleación con composición del orden de Sn–Sb (95/5), la cual constituye el material de estudio de la presente investigación. La fig. 2 que está incluido a continuación representa de manera esquemática el flujo general del proceso, identificando las corrientes de carga primaria y secundaria, las unidades térmicas empleadas y el rol del M.H.R. como recirculante especial dentro del circuito pirometalúrgico, en el anexo 1 se observa el diagrama de flujo de del área de sub productos (PSP) donde se observa todos los tratamientos de recirculantes incluido el caso del estudio.

Figura 2

Diagrama general de etapas del proceso de refinación de aleaciones Sn–Sb (95/5)



Nota: Fuente Elaboración propia (2025).

2.1.3 Fundamentos termodinámicos de la Cloruración metálica

Wright (1966/1974), desarrolla un análisis integral del comportamiento termodinámico de los sistemas metálicos sometidos a cloruración, sustentado en la evaluación de la energía libre estándar de Gibbs como parámetro determinante para la

formación de cloruros. La selectividad del proceso depende de la diferencia en afinidad química entre el metal base y las impurezas como el Pb,As,Cu etc., frente al cloro disponible. Elementos como el plomo y el antimonio presentan afinidades significativamente mayores por el cloro en comparación con el estaño, circunstancia que favorece la formación preferencial de PbCl_2 y SbCl_3 , compuestos que exhiben energías libres de formación más negativas y temperaturas de volatilización relativamente bajas.

El análisis termodinámico variación de ΔG° en función de la temperatura y la actividad del agente clorante, permite predecir la viabilidad de las reacciones y definir los rangos operativos adecuados. La representación mediante diagramas de predominio metal cloro y diagramas de estabilidad de haluros permite delimitar las regiones donde los cloruros metálicos permanecen estables o tienden a volatilizarse, facilitando el establecimiento de parámetros que optimizan la remoción selectiva de impurezas sin promover la cloruración del metal base. Esta fundamentación resulta esencial en sistemas donde se busca conservar la integridad del estaño fundido y maximizar la eficiencia del proceso de refinación.

2.1.4 Termodinámica aplicada de la Cloruración en metales no ferrosos

Gálvez, (2022), En su estudio evalúa que la termodinámica aplicada a la cloruración en metales no ferrosos se fundamenta en la transformación de especies metálicas hacia cloruros estables bajo condiciones controladas de temperatura y presión parcial de cloro. En este proceso, el potencial químico del sistema determina la estabilidad relativa de los compuestos formados, lo que permite que elementos como plomo y antimonio generen cloruros de elevada volatilidad (PbCl_2 y SbCl_3), mientras que el estaño presenta una propensión significativamente menor a clorurarse en condiciones equivalentes. Esta diferencia en afinidad química abarca el mecanismo central que posibilita la separación selectiva de impurezas en procesos pirometalúrgicos.

La factibilidad de la cloruración se evalúa mediante la energía libre estándar de Gibbs (ΔG°), en función de la temperatura, que al evaluar se define los intervalos donde los haluros de las impurezas son más estables que las especies originales presentes en la

aleación. Las representaciones $\Delta G^\circ-T$ permiten identificar el dominio operativo adecuado para favorecer la formación de cloruros volátiles, mientras que los diagramas de predominio metal-cloro y los diagramas de estabilidad de haluros permiten delimitar regiones en las que cada fase resulta termodinámicamente estable frente al agente clorante.

En el caso de las aleaciones Sn-Sb, el análisis termodinámico aplicado permite establecer condiciones que promueven la transformación de plomo y antimonio hacia sus cloruros correspondientes sin comprometer la estabilidad del estaño fundido

2.1.5 Refinación pirometalúrgica

Habashi (1997/2002/2013), En su estudio de refinación pirometalúrgica se fundamenta en la aplicación de operaciones que se orientan a modificar el comportamiento físico-químico de los elementos presentes en un sistema metálico. Tales operaciones consideran diferencias de afinidad química, densidad, estabilidad térmica y volatilidad entre el metal base y los elementos acompañantes, con el objetivo de transformar las impurezas en especies que logren refinarse del baño fundido bajo condiciones controladas de temperatura y atmósfera. En donde depende de la composición inicial del sistema y de los mecanismos de reacción que predominan en el intervalo térmico de operación.

la permanencia del plomo en el baño fundido representa un factor restrictivo que limita la pureza alcanzable cuando se emplean técnicas convencionales.

En aleaciones Sn-Sb, la presencia de plomo en el baño fundido representa un factor restrictivo que limita la pureza, debido a su persistencia en la fase metálica y a la formación de compuestos estables que limitan la eficiencia de las rutas convencionales. Los procedimientos empleados como la oxidación selectiva, volatilización, formación de escorias reactivas y, en menor medida, estos procesos que inducen transformaciones de fase para facilitar la separación. Estas operaciones buscan generar especies químicas que exhiban una reactividad o un comportamiento físico diferenciado respecto del estaño fundido, con el fin de facilitar su separación mediante arrastre, flotación de óxidos o segregación térmica.

Dentro de este conjunto de alternativas, la cloruración adquiere relevancia en sistemas que contienen plomo y antimonio, debido a la tendencia de ambos elementos a formar cloruros de estabilidad térmica reducida y comportamiento volátil. La operación depende de la temperatura, del potencial químico del agente clorante y de la interacción entre las especies presentes en el baño. La eficacia del proceso se relaciona con la capacidad de promover la transformación de las impurezas en haluros que puedan retirarse sin comprometer la estabilidad del estaño metálico, lo cual permite incrementar el grado de refinación en aleaciones Sn–Sb.

En su estudio indica que la refinación pirometalúrgica se fundamenta en la transformación controlada de las impurezas presentes en metales en estado fundido mediante reacciones de oxidación, volatilización, formación de fases condensadas o conversión halogenada, de acuerdo con la afinidad química y la estabilidad termodinámica de cada especie. En matas de estaño y cobre, estos elementos tienen afinidad a disolver en cantidades apreciables de Fe, Cu, Pb, Sb y Ni, lo que genera la formación de fases intermetálicas estables que dificultan la separación por métodos convencionales.

La refinación requiere establecer condiciones térmicas y químicas que permitan modificar el estado termodinámico de las impurezas, promoviendo su conversión hacia óxidos, haluros, sulfuros o compuestos de menor estabilidad en el baño metálico. La oxidación controlada surge como una primera alternativa, establecida sobre la formación de óxidos de mayor tensión superficial que se concentran en la superficie del baño. Sin embargo, esta operación presenta limitaciones en sistemas donde se encuentran intermetálicos altamente estables o impurezas con cinética lenta de difusión.

Un método alternativo también empleado corresponde a la volatilización selectiva, que se sustenta en la diferencia de presiones de vapor de los elementos y en la mayor facilidad de evaporación de especies como Pb o Bi cuando se incrementa la temperatura y se ajusta la composición del baño. La volatilización opera de manera eficiente únicamente cuando las especies a refinar presentan tensiones de vapor considerables en el intervalo térmico de operación, lo que restringe su aplicación en metales que exhiben

fases metálicas de alta estabilidad. Una tercera alternativa también empleada es la reacción con agentes formadores de escorias reactivas, orientada a transferir impurezas hacia fases no metálicas mediante la interacción con boratos, silicatos o fluoruros. Estos sistemas permiten estabilizar Fe, As o Bi en escorias de menor densidad que el baño metálico, aunque su eficacia depende de condiciones de viscosidad, composición y control térmico.

2.1.6 Fundamentos termodinámicos de la cloruración aplicada a sistemas Pb–Ag

Trujillo (1991) desarrolla un estudio termodinámico aplicado a la cloruración de minerales oxidados de plomo y plata, constituyendo uno de los antecedentes más relevantes en el contexto nacional sobre la aplicación de procesos de cloruración en operaciones metalúrgicas. El trabajo se sustenta en el análisis de la estabilidad termodinámica de los compuestos metálicos frente a agentes clorantes, empleando la energía libre estándar de Gibbs como criterio para evaluar la viabilidad de las reacciones de formación de cloruros metálicos.

El autor identifica que una de las principales limitaciones de los métodos convencionales de tratamiento de minerales oxidados de Pb–Ag radica en la elevada estabilidad química y termodinámica de fases como PbSO_4 , PbO y Pb_3O_4 , así como en la presencia de plata finamente diseminada, las cuales presentan baja solubilidad tanto en medios ácidos como alcalinos. Esta condición dificulta alcanzar recuperaciones económicamente viables mediante procesos tradicionales como la flotación, la cementación o la lixiviación con soluciones cianuradas.

Frente a este escenario, Trujillo (1991) propone la cloruración como una alternativa metalúrgica sustentada en la elevada afinidad química que presentan ciertos metales, en particular el plomo y la plata, por el cloro. Este comportamiento permite la transformación de óxidos metálicos estables en cloruros termodinámicamente más favorables, tales como PbCl_2 y AgCl , los cuales exhiben mayores reactividades químicas y, en determinados rangos de temperatura, comportamientos de volatilización que facilitan su separación del material base.

El análisis termodinámico presentado se apoya en la evaluación de la variación de la energía libre de Gibbs en función de la temperatura y de la actividad del agente clorante, permitiendo predecir la factibilidad de las reacciones de cloruración y establecer condiciones operativas favorables para la separación selectiva de metales. Asimismo, el uso de diagramas de estabilidad metal-cloro y diagramas de predominio de fases cloruradas permite delimitar las regiones en las cuales los cloruros metálicos se mantienen estables o tienden a volatilizarse, proporcionando criterios técnicos para optimizar la eficiencia del proceso.

Esta fundamentación termodinámica resulta de particular relevancia en sistemas metalúrgicos donde se busca la remoción selectiva de impurezas sin comprometer la estabilidad del metal base, constituyendo un marco conceptual aplicable al análisis de procesos de cloruración en la refinación de aleaciones metálicas, incluyendo sistemas donde se requiere preservar la integridad del estaño fundido durante etapas de purificación.

2.2 Marco conceptual

2.2.1 Volatilización.

Aplicación de la pirometalurgia fundamentada en la formación y separación de especies gaseosas a partir de metales o impurezas bajo condiciones específicas de temperatura y presión.

2.2.2 Fusión

Proceso físico y metalúrgico mediante el cual un sólido pasa al estado líquido o varias fases metálicas se combinan formando una aleación homogénea.

2.2.3 Reacción

Transformación de una o más sustancias en otras nuevas mediante cambios químicos o físicos.

2.2.4 Cristalización

Proceso mediante el cual una sustancia forma estructuras sólidas ordenadas a partir de una fase líquida o gaseosa.

2.2.5 Mata

Fase fundida constituida principalmente por sulfuros metálicos (como FeS, Cu₂S u otros), que actúa como fase intermedia durante la fusión y concentra los metales valiosos antes de su posterior conversión o refinación.

Capítulo III. Desarrollo del trabajo de investigación

3.1 Metodología de la investigación

En este capítulo se describieron los procedimientos experimentales empleados en la refinación pirometalúrgica de la aleación Sn–Sb (95/5) mediante el cloruro estañoso (SnCl_2) como agente refinador.

3.1.1 Tipo y diseño de la investigación.

La información técnica empleada se fundamentó en prácticas de laboratorio, con el objetivo de evaluar la remoción selectiva de plomo (Pb), impureza que superaba los límites especificados para la aleación base. Todas las actividades se desarrollaron bajo condiciones controladas de temperatura, agitación y volumen de carga correspondientes al laboratorio metalúrgico.

Primero, la investigación presentó una percepción objetiva, porque se fundamentó en principios de la fisicoquímica y la termodinámica metalúrgica, los cuales explican la formación de compuestos clorados y el comportamiento de las fases metálicas durante el proceso de refinación. La interpretación de los resultados se basó en datos medibles y verificables, tales como la concentración de plomo (Pb), la densidad de la solución refinadora, la temperatura de operación y el tiempo de residencia del sistema.

Segundo, el estudio se desarrolló bajo un razonamiento deductivo, porque la hipótesis planteada fue contrastada a partir de los resultados obtenidos experimentalmente. Se evaluó la influencia de la cloruración selectiva mediante cloruro de estaño (SnCl_2) sobre la reducción del contenido de plomo en la aleación Sn–Sb (95/5), validándose el comportamiento del sistema a través de ensayos realizados bajo distintas densidades de solución refinadora y volúmenes acumulados.

Tercero, la finalidad del estudio estuvo orientada a comprobar la influencia de los parámetros operativos sobre el rendimiento del proceso de refinación, específicamente la densidad de la solución de SnCl_2 , la temperatura de operación y el volumen de solución empleada, en relación con la eficiencia de remoción de plomo de la aleación.

Cuarto, la investigación estuvo orientada a resultados, considerando que los ensayos fueron ejecutados bajo condiciones controladas que permitieron la repetibilidad y confiabilidad de los datos obtenidos. Para ello, se trabajó con una temperatura promedio de operación entre 250 y 255 °C, una velocidad de agitación de 40 rpm y una masa de carga constante de 50 kg de aleación Sn–Sb (95/5), variando únicamente los parámetros asociados a la solución refinadora.

Quinto, respecto al principio de verificación, el diseño de la investigación fue de tipo no experimental, debido a que se observó el comportamiento de las variables sin intervenir de manera directa en la dinámica natural del sistema metal solución. En este sentido, se procedió únicamente al registro sistemático de los datos necesarios para su posterior análisis, interpretación y formulación de conclusiones relacionadas con el comportamiento del proceso de refinación.

3.1.2 Unidad de análisis

La unidad de análisis corresponde a la aleación Sn–Sb (95/5) fundida en la olla del laboratorio metalúrgico y refinada mediante adiciones sucesivas de solución de SnCl_2 para un rango de (250 – 255) °C y 40 rpm de agitación. El lote de 50kg de Sn-Sb (95/5) es sometido a combinaciones específicas de densidad de la solución refinadora (1.5, 1.7 y 2.0 g/ml) y volumen acumulado de solución incorporada. El contenido inicial y final de Pb se determina mediante análisis químico. Los reportes analíticos del laboratorio se registran en el Anexo 2.

Características:

- Materia prima: Mata Sn–Sb (95/5) industrial:
 - Estado inicial: aleación fundida con presencia de impurezas metálicas (Cu, Fe, As, Bi, Al y Pb)
 - Impureza crítica: contenido de Pb superior al límite recomendado para aleaciones base Sn–Sb
 - Especificación objetivo: Norma ASTM B32 – Solder Metal (Estados Unidos)

- Especificación objetivo: Norma EN ISO 9453:2014 – Soft Solder Alloys (Europa)
- Fuente de energía y control térmico:

Energía eléctrica suministrada fue a través de resistencias de aleación Ni–Cr instaladas alrededor del revestimiento refractario, en donde la operación se encuentra controlada electrónicamente mediante un panel de regulación que permite mantener la temperatura del sistema entre (250 – 255) °C. El panel integra indicadores digitales de temperatura y velocidad de agitación, permitiendo un control operativo del proceso.
- Tipo de recipiente:

Cilíndrico y concéntrico respecto al eje central del sistema de agitación, conformado por un núcleo interno revestido con ladrillos refractarios unidos mediante morteros refractarios para garantizar la estabilidad térmica. Este conjunto se encuentra al interno de la olla de acero fundido de alta resistencia térmica, la cual constituye el contenedor principal del baño metálico. La estructura se encuentra aislada por una primera capa concéntrica de mantas de fibra de vidrio y una segunda capa externa metálica que aporta rigidez y confinamiento térmico al sistema.
- Masa por unidad Sn-Sb (95/5): 50 kg.
- Temperatura de operación: 250 -255°C.
- Velocidad de agitación: 30 - 35 rpm.
- Agente refinador: SnCl_2 en solución acuosa.
- Variables operativas: densidad y volumen acumulado de solución.
- Variable respuesta: contenido de % Pb remanente.
- Ubicación operativa: La unidad de análisis se desarrolla en el laboratorio metalúrgico durante el proceso de refinación pirometalúrgica por cloruración.

3.1.3 Matriz de consistencia

Tabla 1

Matriz de consistencia

PROBLEMA	OBJETIVO	HIPÓTESIS	VARIABLE		INDICADORES	TÉCNICAS E INSTRUMENTOS DE RECOLECCIÓN DE DATOS
			DEPENDIENTE	INDEPENDIENTE		
De qué manera la evaluación del proceso de cloruración en la refinación pirometalúrgica de aleaciones Sn-Sb (95/5) permitirá determinar su efectividad en la remoción del plomo	Evaluar el proceso de cloruración en la refinación pirometalúrgica de aleaciones Sn-Sb (95/5), con la finalidad de determinar su efectividad en la remoción de plomo	Al evaluar el proceso de cloruración en la refinación pirometalúrgica de aleaciones Sn-Sb (95/5), permitirá una adecuada remoción del plomo	Remoción de plomo en aleaciones Sn-Sb (95/5).	Proceso de cloruración en la refinación pirometalúrgica de aleaciones Sn-Sb (95/5).	Temperatura de operación (°C)	La medición instrumental se empleó: *Densímetro graduado *Panel de control del horno *Análisis químico E.O
					Contenido de plomo inicial y final(%)	
					Pureza final de Sn(%)	
					Tiempo de refinación (min)	
					Flujo de cloruro estañoso (L/min)	

Nota: Fuente Elaboración propia

3.2 Recolección de datos

La recolección de datos se realizó durante los ensayos de refinación de la aleación Sn–Sb (95/5), con la finalidad de registrar la variación en la concentración de plomo (Pb) después de la aplicación sucesiva de la solución refinadora de cloruro estañoso (SnCl_2). Los registros experimentales se efectuaron de manera manual en formatos físicos elaborados para el presente estudio, en los cuales se consignaron las condiciones operativas del proceso, la secuencia de adición del agente refinador, la generación de dross y los resultados analíticos emitidos por el laboratorio metalúrgico.

Durante el desarrollo de los ensayos se documentaron de forma sistemática los principales parámetros operativos controlados mediante el panel electrónico del equipo de fusión, incluyendo el rango de temperatura de operación (250–255 °C), la velocidad de agitación (30 -35 rpm) del sistema y el volumen acumulado de solución refinadora adicionada. Cada registro experimental fue identificado mediante un código correlativo y la fecha correspondiente, asegurando la trazabilidad de la información obtenida.

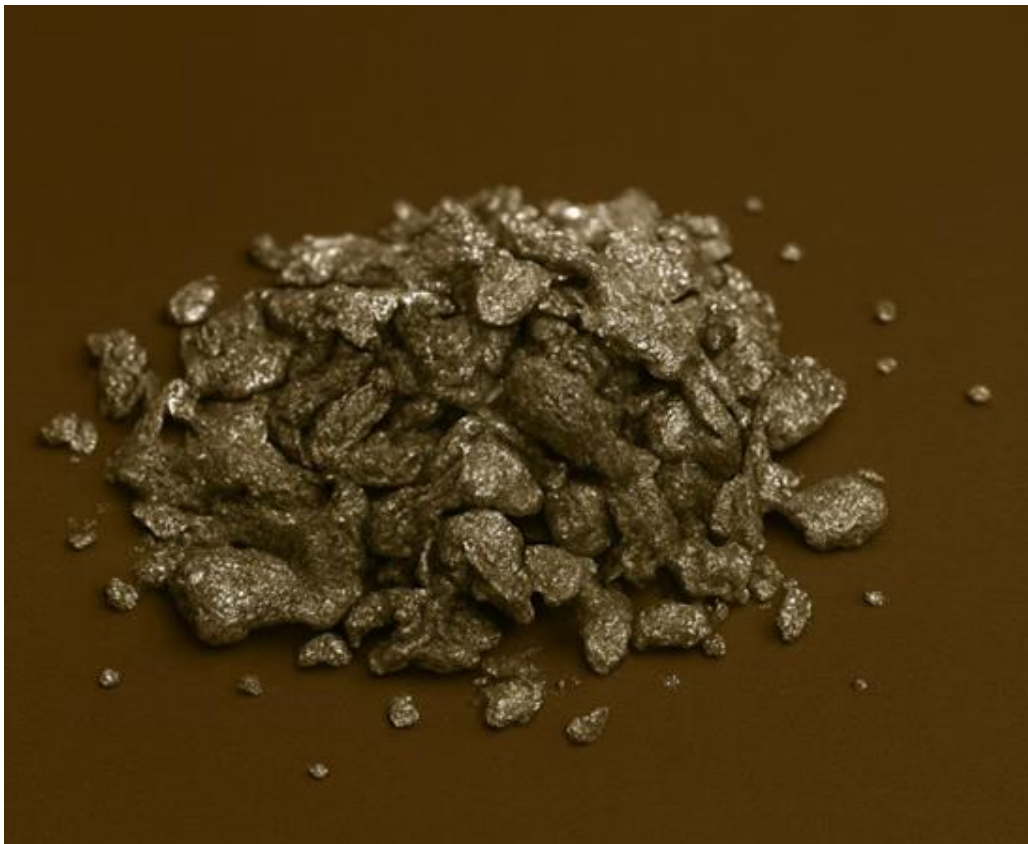
3.2.1 Obtención del agente refinador: solución de cloruro estañoso (SnCl_2)

El agente refinador empleado en los ensayos experimentales correspondió a una solución de cloruro estañoso (SnCl_2), preparada a partir de estaño granulado proveniente del área de moldeo de una unidad industrial metalúrgica dedicada a la producción de estaño refinado y aleaciones base estaño. El material empleado presentó dimensiones aproximadas de 1 cm × 1 cm y un espesor promedio de 2 mm, condición que favoreció su disolución durante la etapa de preparación del agente refinador.

En la Figura 3 se muestra el estaño granulado empleado como materia prima para la preparación de la solución refinadora.

Figura 3

Estaño granulado (Sn STD50) empleado como materia prima para la preparación del agente refinador



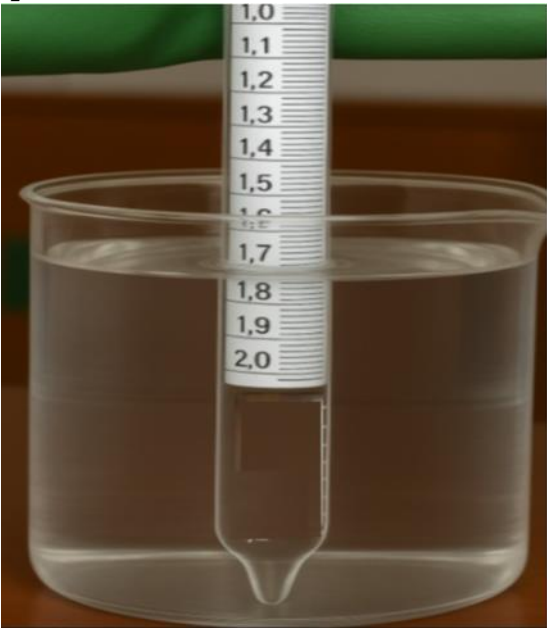
Nota: Fuente Elaboración propia mediante IA (2025).

La preparación de la solución refinadora se realizó en medio ácido bajo control térmico, efectuándose el seguimiento del proceso mediante mediciones periódicas de densidad, parámetro empleado como indicador del avance de la disolución del estaño metálico. Las mediciones se realizaron durante un periodo aproximado de 24 horas, hasta alcanzar valores de densidad estables.

La densidad de la solución fue medida empleando un densímetro de inmersión graduado en g/mL. En la Figura 4 se presenta el equipo utilizado durante el monitoreo del proceso.

Figura 4

Densímetro empleado en el control de densidad (gr/mml) durante la preparación de la solución refinadora SnCl₂



Nota: Fuente Elaboración propia mediante IA (2025).

Con la finalidad de evaluar la influencia de la temperatura en la preparación del agente refinador, se realizaron ensayos a 50 °C, 65 °C y 80 °C, manteniendo constante la relación masa–volumen de reactivos. Durante cada ensayo se repuso el volumen evaporado del medio y se adicionó estaño granulado de manera progresiva para asegurar la continuidad del proceso. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 2 y su representación gráfica en la Figura 5.

Tabla 2

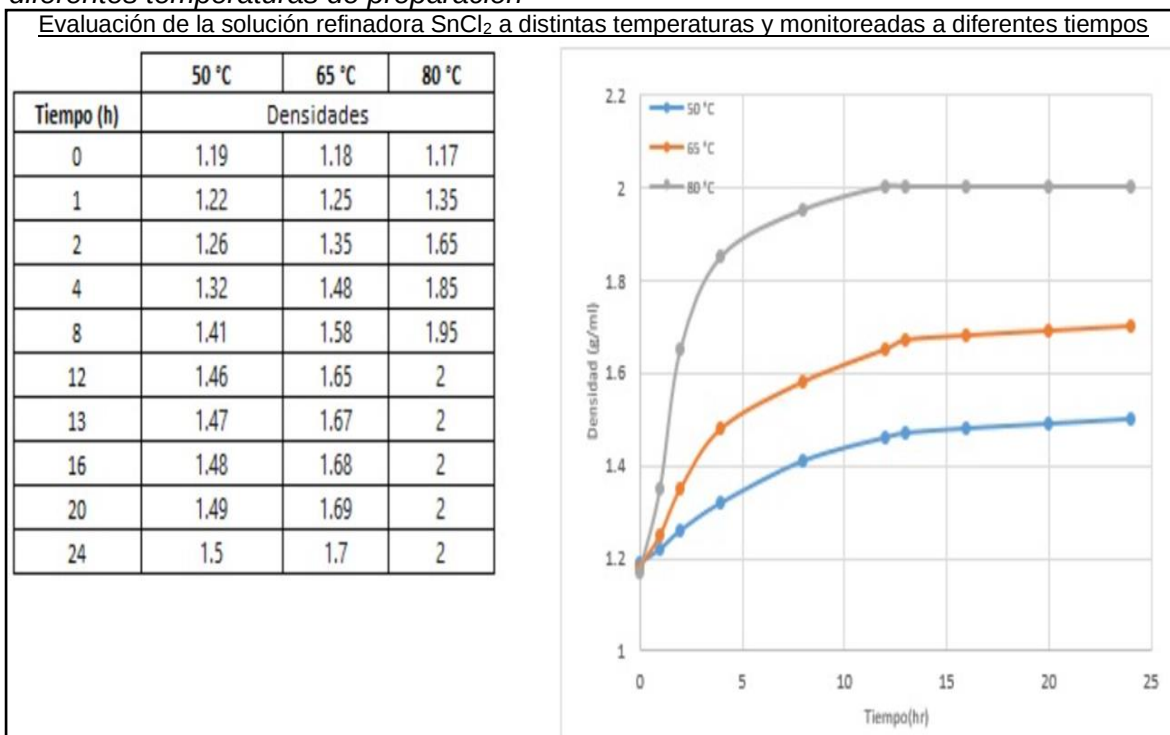
Resultados experimentales durante la preparación de SnCl₂ a diferentes temperaturas

HCl	Sn granular (gr)	Temperatura C°	Tiempo de ataque (hr)	Observación
850	500	50	24	Se agrega 300 gr de estaño y 840 gr. (700 mml) de Hcl, durante la preparación del Cloruro estaño hasta que estabilize su densidad
850	500	65	24	Se agrega 300 gr de estaño y 600 gr. (500 mml) de Hcl, durante la preparación del Cloruro estaño hasta que estabilize su densidad
850	500	80	24	Se agrega 300 gr de estaño y 480 gr. (400 mml) de Hcl, durante la preparación del Cloruro estaño hasta que estabilize su densidad

Nota: Fuente Elaboración propia (2025).

Figura 5

Evaluación de la densidad de la solución SnCl_2 (gr/mml) en función del tiempo(hr) a diferentes temperaturas de preparación



Nota: Fuente Elaboración propia (2025).

Los registros detallados de las mediciones de densidad y las hojas de control empleadas durante la preparación de la solución refinadora se presentan en el Anexo 1.

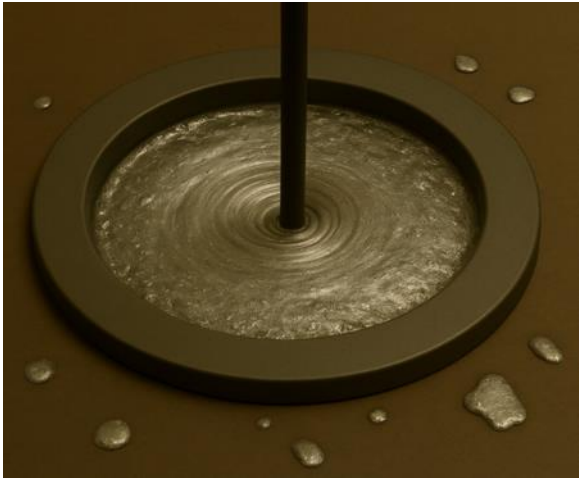
3.2.2 Preparación y condición de la aleación Sn–Sb (95/5)

El muestreo de la aleación Sn–Sb (95/5) se realizó directamente en la olla del laboratorio metalúrgico, manteniendo el material fundido a un rango de temperatura de (250–255 °C) bajo control electrónico de temperatura y agitación (30-35 rpm). En cada ciclo se tomaron dos muestras representativas mediante herramientas metálicas acondicionadas para este procedimiento, asegurando la homogeneidad del material extraído.

En la Figura 6 se ilustra la olla metalúrgica empleada durante la toma de muestras.

Figura 6

Olla metalúrgica empleada en la toma de muestras de aleación Sn-Sb (95/5)



Nota: Fuente Elaboración propia mediante IA (2025).

La identificación de las muestras se realizó mediante un código alfanumérico que incluyó la fecha de muestreo y un número correlativo, permitiendo su adecuada trazabilidad durante el análisis químico posterior. Los análisis iniciales permitieron establecer la composición química de la aleación antes del proceso de refinación. Los resultados se presentan en la Tabla 3.2.

Tabla 3

Resultados analíticos por espectrometría de emisión óptica antes de la refinación de la aleación Sn-Sb (95/5)

Codigo	LM140844	LM140845	LM150846	LM150847	LM160848	LM160849
% Fe	0.0019	0.0025	0.0027	0.0024	0.0035	0.0041
%Cu	0.0071	0.0081	0.0069	0.0071	0.0045	0.0047
%Sb	5.091	5.4272	5.5472	5.4501	5.0577	5.5539
%Pb	0.2651	0.2779	0.2837	0.2781	0.2367	0.2815
%In	0.0027	0.0058	0.0095	0.0073	0.0110	0.0191
%Ni	0.0042	0.0037	0.0044	0.0068	0.0074	0.21

Nota: Fuente Elaboración propia

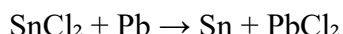
Los datos presentados corresponden a resultados analíticos obtenidos en una operación metalúrgica industrial. Por razones de confidencialidad y acuerdos institucionales, se omite la identificación de la empresa donde se realizaron los ensayos, manteniéndose la validez técnica de la información para fines académicos.

3.2.3 Fundamentación termodinámica para la selección del medio clorurante.

Para la determinación del medio de ataque más adecuado del estaño granular se empleó el diagrama de Ellingham, herramienta termodinámica que permite comparar la estabilidad relativa de los haluros metálicos en función de la temperatura. El análisis se realizó considerando las curvas correspondientes a los halógenos yodo (I), bromo (Br), cloro (Cl) y flúor (F) en el intervalo de 100 a 400 °C, rango compatible con las condiciones del estudio.

Del análisis comparativo se observó que la energía libre estándar de Gibbs (ΔG°) de formación de los haluros presenta un comportamiento progresivamente más negativo en el orden I, Br, Cl y F. En este contexto, el cloro presenta valores de ΔG° suficientemente negativos para favorecer reacciones espontáneas, manteniendo a su vez ventajas operativas asociadas a facilidad de manejo, menor costo, amplia disponibilidad comercial y menor riesgo en condiciones de laboratorio, en comparación con otros halógenos.

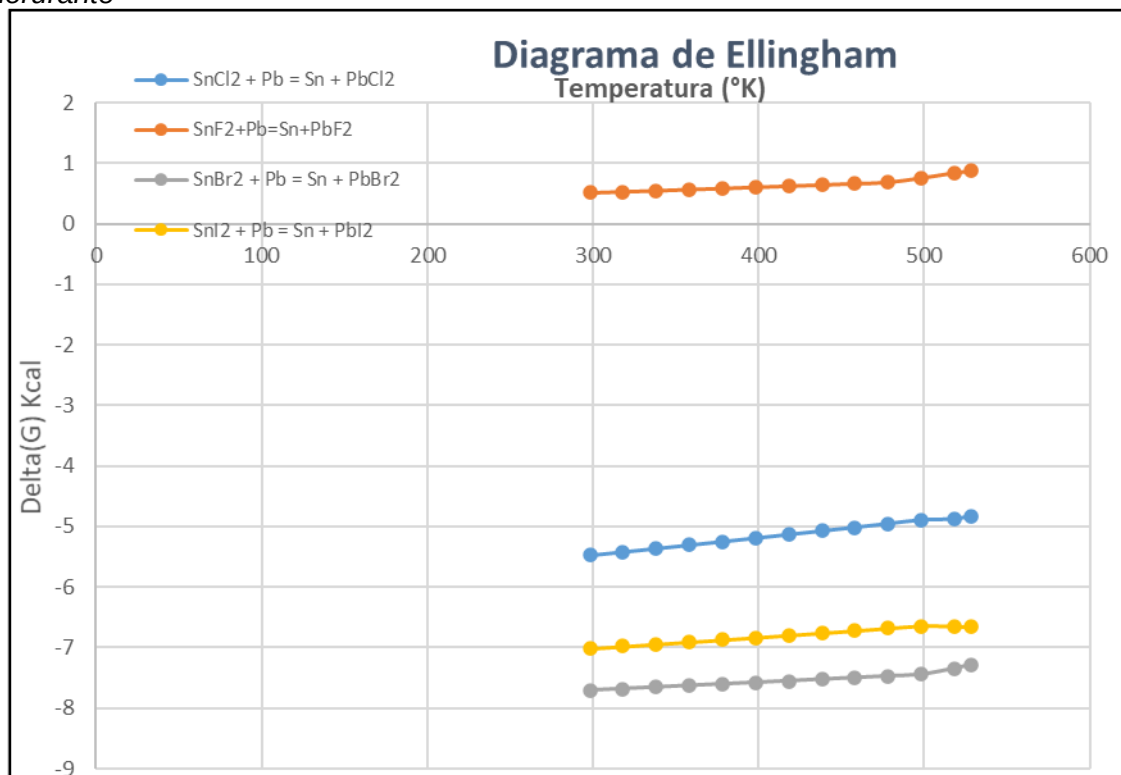
El empleo del cloro permitió establecer condiciones termodinámicas favorables para la formación de cloruro estañoso (SnCl_2), el cual resulta estable y espontáneo bajo las condiciones experimentales empleadas. Esta característica posibilita que el SnCl_2 actúe eficazmente como agente refinador frente a impurezas metálicas como el plomo, favoreciendo la reacción de desplazamiento químico controlado:



Mediante esta reacción, el plomo metálico es transformado en PbCl_2 , compuesto termodinámicamente estable, permitiendo la purificación del estaño sin afectar significativamente al metal base. En la Figura 7 se presenta el diagrama de Ellingham de los haluros de estaño y plomo, junto con las reacciones químicas asociadas, lo cual respalda el criterio de selección del cloro como medio de ataque.

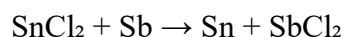
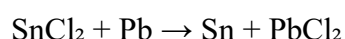
Figura 7

Diagrama de Ellingham de los haluros de estaño empleado en la selección del medio clorurante



Nota: Fuente Elaboración propia (2025).

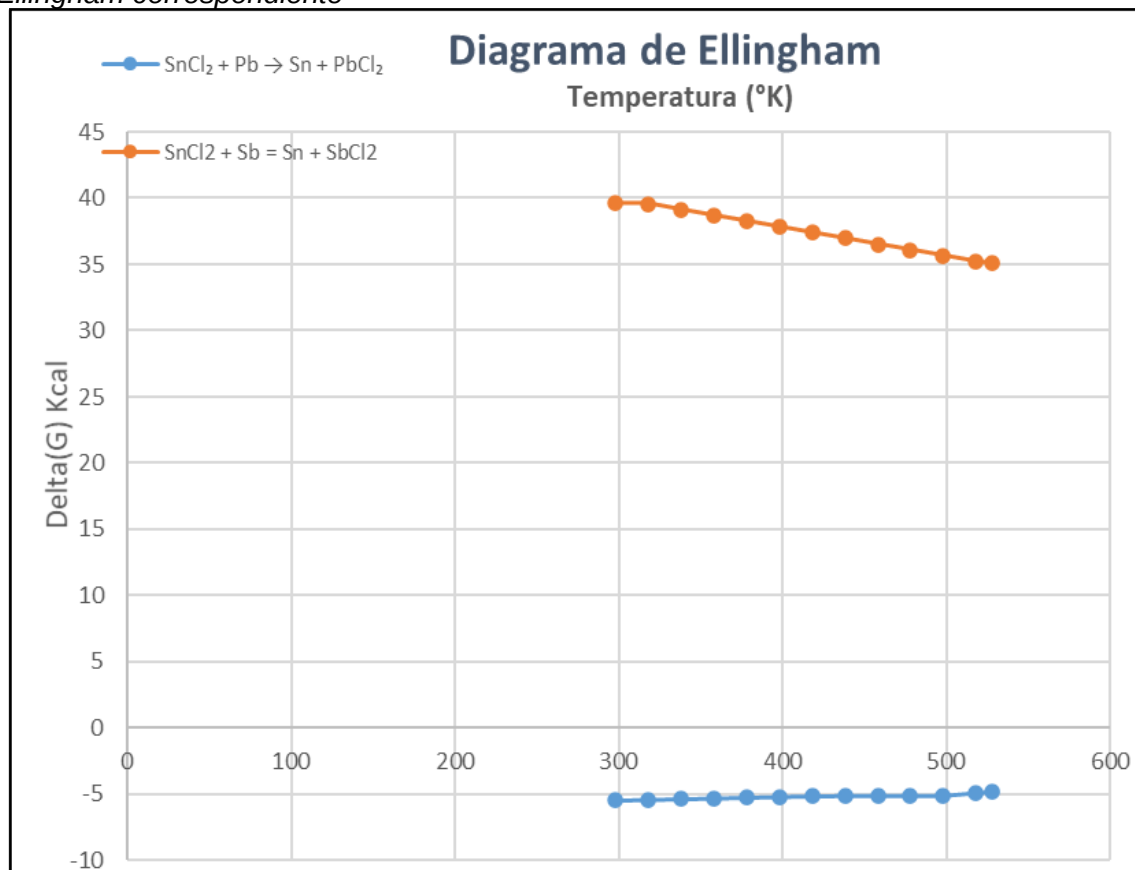
Considerando que el material de estudio corresponde a una aleación Sn–Sb (95/5), se evaluó adicionalmente la selectividad del medio clorurante, con el objetivo de asegurar que la reacción ocurra de manera preferencial con el Pb y no con el Sb presente en la aleación. Para ello, se analizaron las siguientes reacciones potenciales:



Con la finalidad de evaluar la viabilidad termodinámica de estas reacciones, se recurrió nuevamente al diagrama de Ellingham, analizando los valores de ΔG° en el intervalo de 100 a 400 °C. En la Figura 8 se muestra el contraste termodinámico entre la reacción de SnCl_2 con Pb, la cual resulta espontánea, y la reacción con Sb, que no es espontánea bajo las condiciones evaluadas. Este comportamiento garantiza la preservación del antimonio en la aleación durante el proceso de refinación.

Figura 8

Comparación termodinámica de las reacciones de SnCl_2 con Pb y Sb y diagrama de Ellingham correspondiente



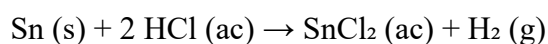
Nota: Fuente Elaboración propia (2025).

A partir de esta evaluación se definió el empleo de ácido clorhídrico como fuente de cloruro en fase acuosa para la preparación del cloruro estañoso(SnCl_2), debido a su disponibilidad industrial, control operativo en condiciones de laboratorio y compatibilidad con el esquema experimental adoptado. El desarrollo numérico y los parámetros termodinámicos considerados se presentan en el anexo 2

3.2.4 Determinación de la concentración de ácido clorhídrico (HCl)

Para la preparación del agente refinador se empleó ácido clorhídrico (HCl) al 37 % como medio de ataque. La selección de esta concentración máxima se realizó considerando criterios de manipulación, estabilidad química y seguridad operativa en las pruebas de laboratorio, dado que concentraciones superiores requieren autorizaciones especiales debido a su elevada corrosividad.

La velocidad de disolución del estaño metálico para la formación de SnCl_2 depende directamente de la concentración de iones H^+ y del potencial redox del medio. A concentraciones reducidas de HCl (10–20 %), la reacción:

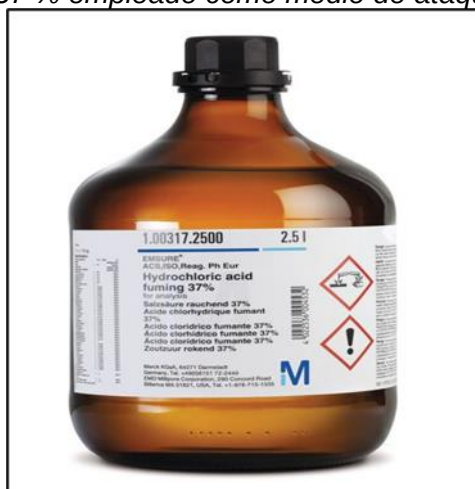


progresará lentamente debido a la menor disponibilidad de iones H^+ , prolongando el tiempo de ataque y reduciendo la eficiencia del proceso. En contraste, el empleo de HCl al 37 % incrementa la actividad química del sistema, acelera la disolución del estaño y favorece la formación estable de SnCl_2 , al minimizar fenómenos de hidrólisis del ion Sn^{2+} .

En la Figura 9 se muestra el ácido clorhídrico al 37 % utilizado durante los ensayos experimentales, como evidencia del reactivo empleado en la preparación del agente refinador.

Figura 9

Ácido clorhídrico (HCl) al 37 % empleado como medio de ataque



Nota: Fuente Imagen de referencia del reactivo comercial de la marca EMSURE (2025).

La concentración de ácido clorhídrico empleada en la preparación de la solución refinadora se estableció considerando su influencia sobre la disolución del estaño metálico, la estabilidad de las especies cloradas formadas en solución y el control del proceso bajo condiciones de calentamiento. En esta etapa se empleó ácido clorhídrico comercial con una concentración aproximada de 37 %, en concordancia con la disponibilidad del laboratorio y los requerimientos del proceso.

El empleo de HCl al 37 % permitió asegurar un medio suficientemente ácido durante la formación de $\text{SnCl}_2(\text{ac})$, condición necesaria para favorecer la disolución del estaño granulado y limitar la variabilidad del proceso. Asimismo, esta concentración facilitó el control de pérdidas por volatilización asociadas al calentamiento, mediante la reposición del medio cuando correspondió.

3.2.5 Elaboración de la solución refinadora de cloruro estañoso (SnCl_2).

La solución de cloruro estañoso se preparó en el laboratorio metalúrgico mediante un sistema de calentamiento indirecto por baño María, con la finalidad de controlar la temperatura del sistema y reducir la evaporación del ácido clorhídrico durante la reacción. Para ello se empleó una estufa eléctrica que permitió mantener condiciones térmicas estables a lo largo del proceso.

El montaje experimental consistió en un vaso de vidrio Pyrex de 2 L que contenía el agua del baño María, dentro del cual se colocó un vaso de 800 mL con aproximadamente 500 g de estaño granulado (Sn STD50) y ácido clorhídrico al 37 %. En la Figura 10 se muestra el montaje experimental empleado para la preparación de la solución de SnCl_2 .

Figura 10

Montaje experimental del sistema de calentamiento indirecto en baño María para la preparación de cloruro estañoso (SnCl_2)



Nota: Fuente Laboratorio Metalúrgico Tecsup (2025)

La cantidad de ácido clorhídrico requerida se determinó mediante cálculo estequiométrico basado en la reacción de formación del cloruro estañoso. Para una masa de 500 g de estaño, se calculó un requerimiento teórico de 800 g de HCl al 37 %, cuyo

desarrollo se presenta en el Anexo 3 Con la finalidad de evitar la pasivación superficial del estaño y asegurar la disolución completa del metal, se adicionaron inicialmente 850 g de HCl, estableciendo un ligero exceso controlado.

3.2.6 Procedimiento experimental para la refinación de Pb en la aleación Sn–Sb (95/5) mediante SnCl_2

La refinación de la aleación Sn–Sb (95/5) se realizó en una olla metalúrgica con una carga aproximada de 50 kg, manteniendo la temperatura del sistema en el rango de 250–255 °C. La agitación del metal fundido se controló mediante un agitador mecánico, generando un vórtice estable que favoreció el contacto entre la masa metálica y la solución refinadora, en rango del agitador fue (30-35 rpm).

La adición de la solución refinadora de $\text{SnCl}_2(\text{ac})$ se efectuó de manera progresiva, registrándose el volumen acumulado añadido en cada etapa del proceso. El control de la temperatura y la agitación se realizó a través del panel electrónico del equipo de fusión, como se muestra en la Figura 11.

Figura 11

Panel de control del equipo de fusión empleado durante los ensayos de refinación



Nota: Fuente Elaboración propia mediante IA (2025).

La depresión superficial generada por la agitación permitió introducir la solución refinadora en flujo delgado hacia el centro de la masa fundida. Esta estrategia facilitó la dispersión del reactivo en el volumen metálico y favoreció la formación del residuo

superficial rico en PbCl_2 (dross). En la Figura 12 se observa la adición controlada de la solución refinadora hacia el vórtice del baño metálico.

Figura 12

Adición controlada de solución refinadora (SnCl_2) a la aleación Sn-Sb (95/5)

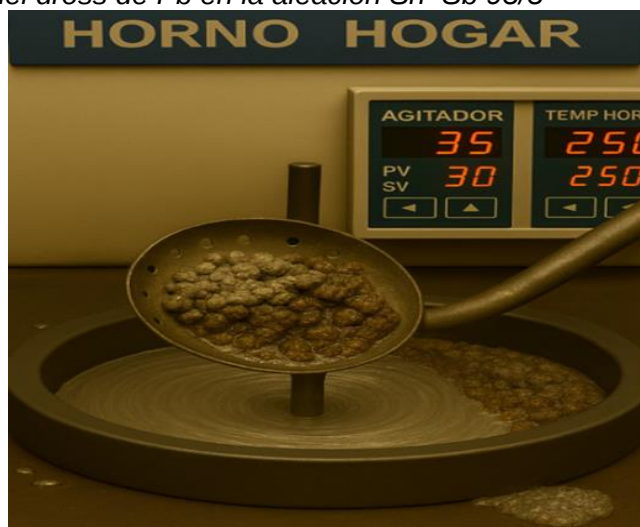


Nota: Fuente Elaboración propia mediante IA (2025)

Antes de iniciar la etapa de refinación, se tomó una muestra de la aleación fundida para determinar el contenido inicial de Pb mediante análisis químico. Durante la incorporación de la solución refinadora, se generó un material superficial inmiscible con la aleación, constituido principalmente por PbCl_2 (dross), el cual fue retirado mediante espumadera metálica. En la Figura 13 se distingue la formación del dross en la superficie del baño y el material retirado posteriormente.

Figura 13

Formación y retiro del dross de Pb en la aleación Sn-Sb 95/5



Nota: Fuente Elaboración propia mediante IA (2025)

Este procedimiento correspondió al primer ensayo, en el cual se adicionaron 50 mL de solución refinadora. Posteriormente, se extrajo una muestra de la aleación para determinar la variación del contenido de Pb. La adición lenta del SnCl_2 y el retiro del dross tuvo una duración aproximada de 20 min.

Luego se procedió con un segundo gasto de solución refinadora y se tomó una nueva muestra para evaluar la evolución de la remoción de Pb. Este procedimiento se repitió de forma secuencial hasta alcanzar el nivel de pureza establecido por estándares internacionales vigentes para aleaciones de estaño.

3.2.7 Registro y recolección de datos experimentales

Los valores de concentración de Pb fueron registrados antes y después de cada adición de solución refinadora, empleando los reportes analíticos emitidos por el laboratorio metalúrgico. Cada ciclo experimental fue identificado mediante un código correlativo, permitiendo asociar los resultados químicos con las condiciones operativas correspondientes.

La información obtenida fue organizada en tablas de registro y posteriormente digitalizada en hojas de cálculo, con la finalidad de facilitar su procesamiento y presentación.

3.3 Procesamiento de la información

La información obtenida durante los ensayos de refinación de la aleación Sn–Sb (95/5) fue transcrita desde los registros experimentales físicos a formatos digitales, con el propósito de organizar y presentar los datos generados durante el estudio. Los datos correspondientes a la concentración de Pb, porcentaje de remoción, volumen de solución refinadora empleada y parámetros asociados al proceso se encuentran sistematizados en tablas y representaciones gráficas.

Durante esta etapa se tuvo especial cuidado en la correcta transcripción de los datos, manteniendo la coherencia y trazabilidad de cada condición experimental evaluada. Las bases de datos completas empleadas para el procesamiento de la información.

En la Tabla 4 se presentan los resultados detallados de la remoción de Pb obtenidos para soluciones refinadoras de distintas densidades, mientras que en la Tabla 5 se muestran los parámetros consolidados del proceso de refinación para cada condición experimental.

Tabla 4

Resultados experimentales obtenidos en el laboratorio metalúrgico durante la producción de cloruro estañoso (SnCl_2) a diferentes temperaturas de operación

densidad SnCl_2 gr/mml: 2.0			densidad SnCl_2 gr/mml: 1.7			densidad SnCl_2 gr/mml: 1.5		
%Pb	%Remoc Pb-Acumulado	Tiempo acum (h)	%Pb	%Remoc Pb-Acumulado	Tiempo acum (h)	%Pb	%Remoc Pb-Acumulado	Tiempo acum (h)
0.2400	-	0	0.2350	-	0	0.265	-	0
0.1392	42.00	0.3	0.1912	18.64	0.4	0.2274	14.19	0.6
0.132	45.00	0.45	0.1778	24.34	0.65	0.1967	25.77	1
0.1081	54.96	0.75	0.1546	34.21	1	0.172	35.09	1.4
0.0884	63.17	1.05	0.1433	39.02	1.3	0.1536	42.04	1.8
0.074	69.17	1.3	0.123	47.66	1.75	0.1446	45.43	2.1
0.0491	79.54	1.7	0.0821	65.06	2.3	0.1131	57.32	2.7
0.0242	89.92	2.2	0.0625	73.40	2.7	0.089	66.42	3.2
0.0204	91.50	2.7	0.0435	81.49	3	0.0735	72.26	3.6
			0.031	86.81	3.15	0.0588	77.81	3.95
			0.0240	89.79	3.33	0.0462	82.57	4.2
						0.0351	86.75	4.45
						0.033	87.55	4.55
						0.0295	88.87	4.6
						0.0280	89.43	4.67

Nota: Fuente Elaboración propia (2025).

Tabla 5

Resultados de remoción de Pb(%) según densidad de SnCl_2 (gr/mml)

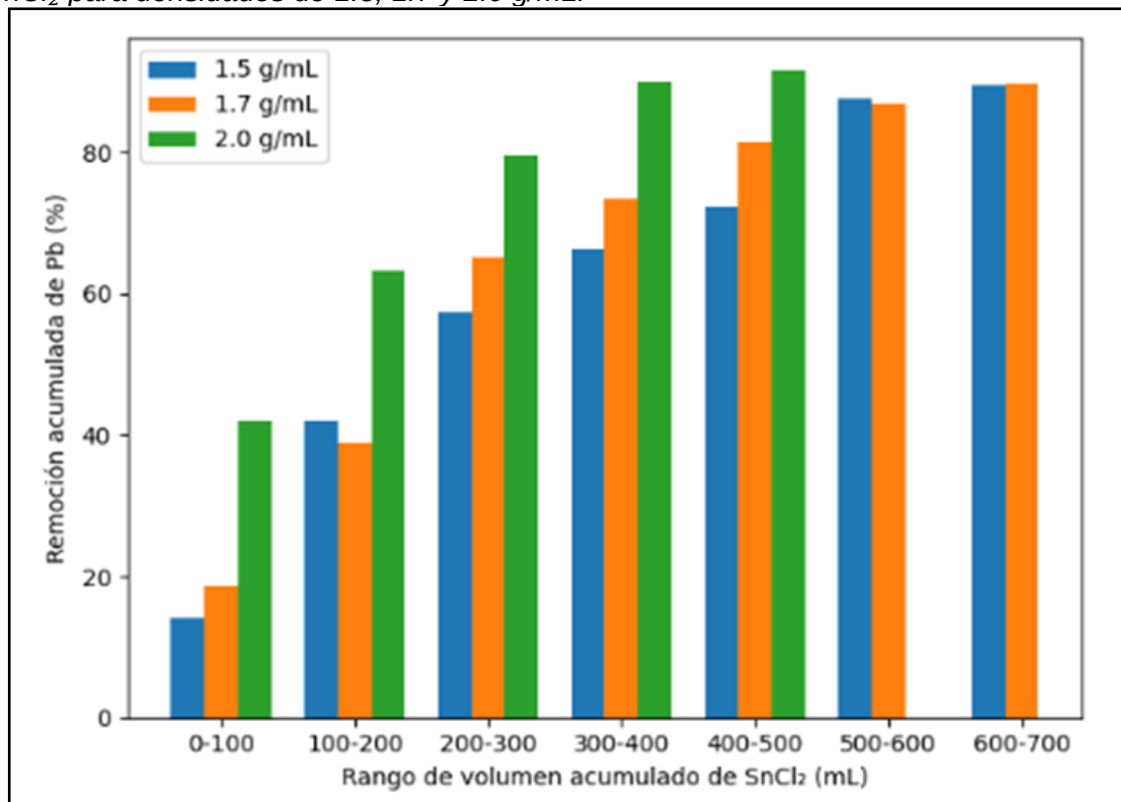
Parámetro	Densidad(gr/ml) : 2.0	Densidad(gr/ml) : 1.7	Densidad(gr/ml) : 1.5
Carga de mata Sn-Sb 95/5 (kg)	50	50	50
%Pb inicio	0.2400	0.2350	0.2650
%Pb final	0.0204	0.0240	0.0280
Gasto Volumen SnCl_2	400	500	700
# Ciclos de Solución refin(SnCl_2)	8	100	14
Remoción neta de plomo (%)	89.58	89.79	89.43

Nota: Fuente Elaboración propia (2025).

La Figura 14 evidencia que el incremento del volumen acumulado de solución SnCl_2 genera un aumento progresivo en la remoción acumulada de Pb para todas las densidades evaluadas (2.0, 1.7 y 1.5 g/mL). Asimismo, se observa que las soluciones de mayor densidad presentan una mayor eficiencia de remoción en etapas iniciales del proceso, alcanzando valores superiores al 85 % con menores volúmenes de solución, lo cual confirma la influencia directa de la densidad del agente clorurante en la cinética de remoción del plomo y en la Fig. 15 se observa cómo va disminuyendo la ley del %Pb a lo largo del tiempo de la prueba, al adicionar ciclos de 50mml de solución refinadora SnCl_2 .

Figura 14

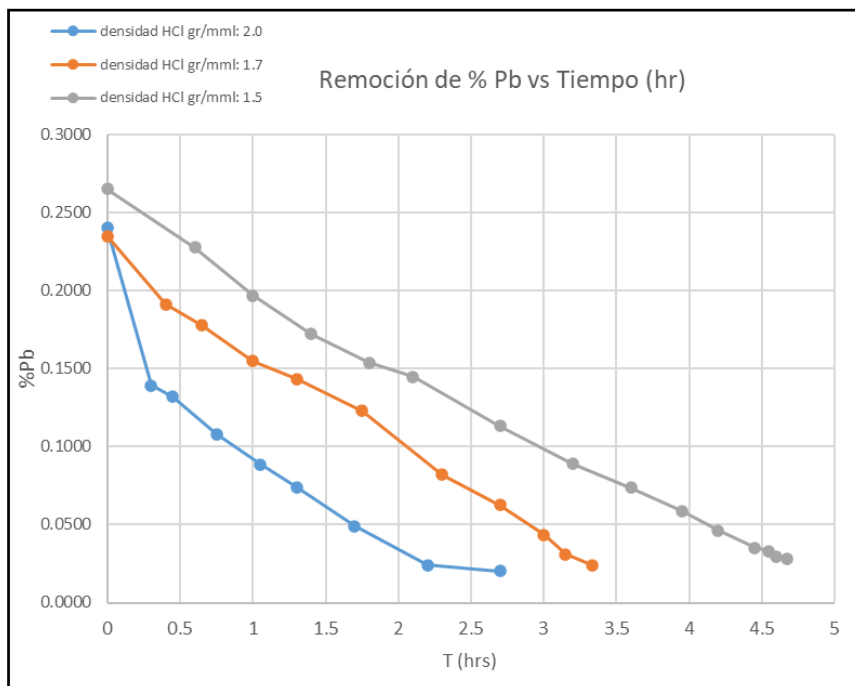
Remoción acumulada de Pb (%) en función del rango de volumen acumulado de solución SnCl_2 para densidades de 1.5, 1.7 y 2.0 g/mL.



Nota: Fuente Elaboración propia (2025).

Figura 15

Variación del contenido de Pb(%) en la aleación Sn-Sb (95/5) durante los ciclos de refinación

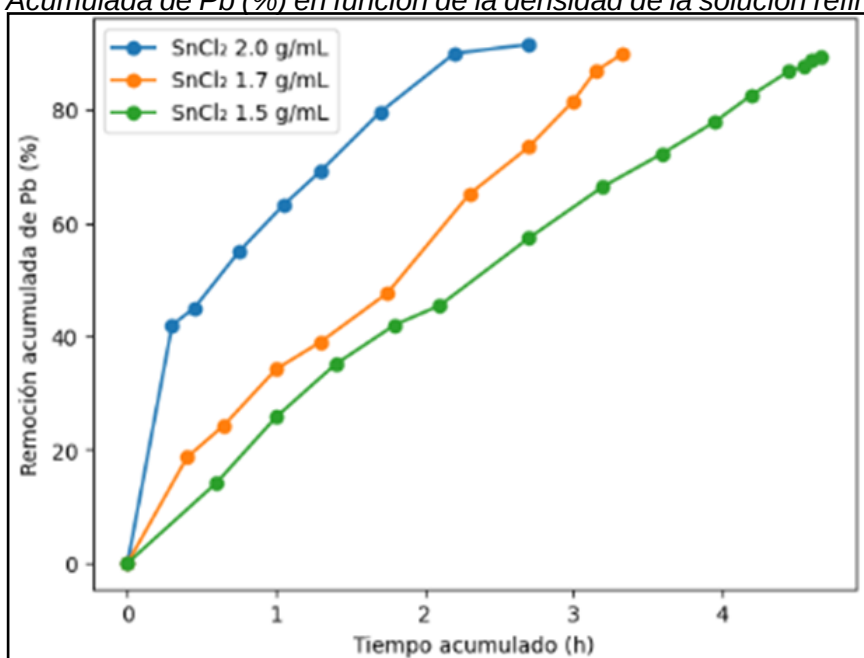


Nota: Fuente Elaboración propia (2025).

En la Figura 16 se presenta la evolución del porcentaje de remoción acumulada de Pb en función del tiempo acumulado de proceso, organizada a partir de los datos experimentales obtenidos para las distintas densidades de la solución refinadora.

Figura 16

Remoción Acumulada de Pb (%) en función de la densidad de la solución refinadora SnCl_2



Nota: Fuente Elaboración propia (2025).

3.4 Análisis de la información

El análisis de la información experimental se realizó a partir de los datos consolidados en hojas de cálculo de Microsoft Excel, considerando el desempeño del proceso de refinación de Pb en la aleación Sn–Sb (95/5) bajo las distintas densidades de la solución refinadora de cloruro estañoso (SnCl_2). Para este análisis se emplearon tablas resumen que integran las principales variables operativas del proceso.

3.4.1 Análisis del desempeño operativo global

Con el propósito de evaluar el comportamiento global del proceso de refinación bajo las distintas densidades de la solución refinadora, se integraron en una sola matriz los principales parámetros operativos obtenidos al final de cada ensayo experimental. Esta integración permite analizar de manera conjunta la eficiencia de remoción de Pb, el consumo de SnCl_2 , el tiempo requerido para el proceso y la masa de dross generada, facilitando la comparación objetiva entre las condiciones evaluadas.

En ese contexto, la Tabla 6 presenta la evaluación comparativa del desempeño operativo del proceso de refinación de Pb para cada densidad de la solución refinadora empleada.

$$\text{Índice operativo global} = \frac{\% \text{ Pb removido}}{(\text{kg de SnCl}_2) (\text{kg de dross}) (\text{h})}$$

Tabla 6

Resultados experimentales de refinación de Pb para las densidades 1.5, 1.7 y 2.0 g/mL

Densidad SnCl_2 (g/mL)	Remoción neta de Pb (%)	SnCl_2 utilizado (kg)	Dross generado (kg)	Tiempo de proceso (h)	Índice operativo global*
2	89.58	0.476	6.5	2.7	10.72
1.7	89.79	0.6	4.75	3.33	9.46
1.5	89.43	0.83	8.4	4.67	2.75

Nota: Fuente Elaboración propia (2025).

Los resultados consignados en la Tabla 6 evidencian que, si bien las tres densidades evaluadas permiten alcanzar niveles de remoción de Pb similares, el

desempeño operativo del proceso presenta diferencias relevantes. La densidad de 2.0 g/mL muestra un mayor índice operativo asociado a un menor tiempo de proceso; sin embargo, este beneficio se acompaña de una mayor generación de dross, lo que implica mayores pérdidas metálicas y requerimientos de reprocesamiento. Por otro lado, la densidad de 1.5 g/mL presenta el menor índice operativo global, asociado a un mayor consumo de reactivo, mayor tiempo de operación y mayor formación de subproductos. En contraste, la densidad intermedia de 1.7 g/mL presenta un comportamiento balanceado, al combinar una remoción efectiva de Pb con una menor generación de dross y un consumo de SnCl₂ moderado.

3.4.2 *Análisis de la eficiencia del agente refinador*

Adicionalmente, con la finalidad de evaluar el aprovechamiento del agente refinador empleado durante el proceso, se analizó la relación entre la remoción neta de Pb alcanzada y la masa total de SnCl₂ empleada en cada condición experimental. Este análisis permite comparar la eficiencia del reactivo, independientemente del tiempo de proceso y de la generación de subproductos.

Bajo este enfoque, la Tabla 7 resume la eficiencia de la solución refinadora SnCl₂ para cada densidad evaluada, expresada como el porcentaje de Pb removido por kilogramo de reactivo utilizado.

$$\text{Eficiencia de uso de SnCl}_2 = \frac{\% \text{Pb removido}}{\text{kg de SnCl}_2}$$

Tabla 7

Eficiencia del empleo de la solución refinadora SnCl₂

Densidad SnCl ₂ (g/mL)	Remoción neta de Pb (%)	SnCl ₂ empleado (kg)	Eficiencia (%Pb / kg SnCl ₂)
2	89.58	0.476	188.2
1.7	89.79	0.6	149.7
1.5	89.43	0.83	107.8

Nota: Fuente Elaboración propia (2025).

El análisis de la Tabla 7 muestra que la eficiencia del agente refinador disminuye conforme se reduce la densidad de la solución SnCl_2 , debido al mayor volumen total requerido para alcanzar la remoción deseada. Si bien la densidad de 2.0 g/mL presenta una mayor eficiencia en términos de Pb removido por kilogramo de reactivo, esta condición se ve penalizada por una mayor generación de dross. Al considerar de manera conjunta la eficiencia de uso del SnCl_2 y el control de pérdidas metálicas, la densidad de 1.7 g/mL representa un compromiso operativo adecuado para el proceso de refinación.

Capítulo IV. Análisis e interpretación de resultados

4.1 Verificación de la consistencia en la preparación del agente refinador SnCl_2

Antes de analizar el desempeño del proceso de refinación de plomo, fue necesario verificar la consistencia del agente refinador empleado, dado que la densidad final de la solución de cloruro estañoso constituye un parámetro crítico que condiciona la eficiencia metalúrgica del tratamiento. Esta verificación permitió asegurar que las soluciones preparadas bajo distintas condiciones térmicas presentaron estabilidad y reproducibilidad suficientes para su aplicación en los ensayos de refinación.

Con este objetivo, se evaluaron estadísticamente las densidades obtenidas durante la preparación del SnCl_2 a 50 °C, 65 °C y 80 °C, empleando un nivel de confianza del 95 %. El análisis incluyó el cálculo de la media, desviación estándar, error estándar, coeficiente de variación (CV) y los intervalos de confianza correspondientes. Los desarrollos estadísticos completos se presentan en el Anexo 5.

En la Tabla 8 se resume la información estadística relevante obtenida para cada condición de preparación, la cual permitió evaluar la estabilidad del proceso de disolución del estaño en medio clorhídrico.

Tabla 8

Resumen estadístico de densidades obtenidas en la preparación de SnCl_2

PARAMETROS	50°C	65°C	80°C
Densidad final (g/mL)	1.5	1.7	2
Tiempo Estabilización (h)	20 - 24	12 - 16	8 - 12
Coeficiente Variación (%)	8	10.3	16.5
Error / Media (%)	2.9	3.2	5.1
Decisión	Aceptable	RECOMENDADO	No aceptable

Nota: Fuente Elaboración propia (2025).

El análisis de los resultados evidenció que la condición de preparación a 65 °C presentó un coeficiente de variación reducido (10,3 %) y un intervalo de confianza estrecho, lo cual indicó una mayor estabilidad operacional y una cinética de disolución

favorable sin requerir tiempos excesivos. En consecuencia, esta temperatura fue considerada adecuada para la producción del agente refinador empleado en los ensayos posteriores.

4.2 Influencia de la densidad del SnCl_2 en la eficiencia de remoción de Pb

Una vez validada la consistencia del agente refinador, se analizó la influencia de la densidad del SnCl_2 sobre la eficiencia de remoción de plomo en la aleación Sn–Sb (95/5). Este análisis se realizó empleando los datos experimentales consolidados y validados, los cuales se encuentran registrados en el Anexo 2.

Las densidades finales evaluadas (1,5; 1,7 y 2,0 g/mL) fueron manteniendo constantes las condiciones operativas del proceso, específicamente el rango de temperatura de operación (250–255 °C) y la velocidad de agitación (40 rpm), con la finalidad de aislar el efecto de la densidad del refinador sobre la remoción de Pb.

El comportamiento general de esta relación fue previamente presentado en el Capítulo III, donde se evidenció una tendencia de incremento en la eficiencia de remoción conforme aumenta la densidad de la solución refinadora. A partir de dicha información, en el presente capítulo se discute el significado metalúrgico de esta tendencia, sin repetir las representaciones gráficas ya expuestas.

El análisis permitió establecer que densidades mayores incrementan la disponibilidad de especies clorurantes en el sistema, favoreciendo la cinética de reacción entre el SnCl_2 y el Pb disuelto en la aleación. Sin embargo, este incremento no se traduce linealmente en un mejor desempeño global del proceso, debido a la formación concomitante de mayores cantidades de dross y a un mayor arrastre de estaño metálico.

4.3 Selección de la densidad óptima de trabajo

Con la finalidad de determinar la condición operativa más adecuada, se realizó un análisis comparativo de los principales indicadores metalúrgicos obtenidos para cada densidad evaluada. Previamente al proceso de refinación, la aleación Sn–Sb (95/5) presentó contenidos de Pb superiores a los límites establecidos por la norma ISO 9453:2014, lo que justificó la aplicación del tratamiento refinador.

En este contexto, se evaluaron de manera conjunta la eficiencia de remoción de Pb, la masa de dross generada y la estabilidad operativa del proceso. En la Tabla 9 se presentan los resultados experimentales consolidados correspondientes a cada condición de densidad evaluada.

Tabla 9

Resultados experimentales de refinación de Pb para densidades de SnCl₂ de 1,5; 1,7 y 2,0 g/mL.

Parámetro	Densidad(gr/ml) : 2.0	Densidad(gr/ml) : 1.7	Densidad(gr/ml) : 1.5
Carga de mata Sn-Sb 95/5 (kg)	50	50	50
%Pb inicio	0.2400	0.2350	0.2650
%Pb final	0.0204	0.0240	0.0280
Remoción neta de plomo (%)	89.58	89.79	89.43
Solución refinadora utilizada, SnCl ₂ (kg)	0.476	0.60	0.83
Plomo removido (kg)	0.1075	0.11	0.12
Tiempo de proceso (h)	2.7	3.33	4.67
Peso de dross generado (kg)	6.5	4.75	8.40
Relación SnCl ₂ / Pb removido (kg SnCl ₂ / kg Pb)	4.43	5.64	7.03

Nota: Fuente Elaboración propia (2025).

El análisis comparativo evidenció que la densidad de 1,7 g/mL alcanzó la mayor remoción de Pb (89,79 %), acompañada de una menor generación de dross y una operación más estable. Por su parte, la densidad de 2,0 g/mL presentó una eficiencia de remoción similar (89,58 %), aunque asociada a una mayor formación de dross y mayores pérdidas metálicas. En contraste, la densidad de 1,5 g/mL mostró la menor eficiencia de remoción y un mayor requerimiento de volumen de solución refinadora.

Para contrastar estos resultados, se consideraron los límites máximos permisibles de impurezas metálicas establecidos en la norma ISO 9453:2014, los cuales se presentan en la Tabla 10.

Tabla 10

Límites máximos permitidos de impurezas metálicas según ISO 9453:2014

% Fe	0.0025 – 0.0050
% Cu	0.0050 – 0.0100
% As	0.0020 – 0.0030
% Sb	>5.5
% Pb	0.0250 – 0.0450
% In	0.0100 – 0.0150
% Bi	0.0020 – 0.0100
% Ni	0.0060 – 0.0080

Nota: Fuente ISO 9453:2014 (2024).

Los resultados obtenidos evidenciaron que la refinación realizada con una densidad de 1,7 g/mL permitió ajustar el contenido final de Pb dentro de los límites normativos, validando la eficacia del tratamiento bajo esta condición.

4.4 Evaluación del desempeño operativo del proceso de refinación

Finalmente, se evaluó el desempeño operativo del proceso considerando el consumo acumulado de solución refinadora y la generación de dross para cada densidad estudiada. Este análisis se fundamentó en los registros experimentales y balances de masa desarrollados, cuyos detalles completos se presentan en el anexo 6.

El comportamiento de la remoción acumulada de Pb en función del gasto acumulado de SnCl_2 fue previamente ilustrado en el Capítulo III. En el presente apartado, se analizan dichos resultados desde una perspectiva operativa, enfocada en la eficiencia del uso del refinador y el control de pérdidas metálicas.

El análisis evidenció que la densidad de 1,7 g/mL permitió alcanzar altos niveles de remoción de Pb con un menor volumen acumulado de solución refinadora, en comparación con la densidad de 1,5 g/mL, que requirió mayores consumos para lograr resultados similares. Si bien la densidad de 2,0 g/mL mostró una remoción elevada desde los primeros ciclos, la formación excesiva de dross incrementó las pérdidas de estaño metálico, afectando el desempeño global del proceso.

De manera integral, los resultados confirmaron que la densidad de 1,7 g/mL representa la condición operativa más favorable, al ofrecer un equilibrio adecuado entre

eficiencia metalúrgica, consumo de refinador y control de pérdidas metálicas, consolidando así su selección como densidad óptima de trabajo para la refinación de Pb en la aleación Sn-Sb (95/5).

Conclusiones

El procedimiento de refinación pirometalúrgica mediante SnCl_2 resultó ser altamente efectivo para refinar el Pb de la aleación Sn–Sb (95/5). Bajo las condiciones experimentales (250 °C, 40 rpm), se alcanzó una remoción de Pb cercana al 90%, lo que permitió ajustar el contenido residual de plomo a los límites máximos establecidos por la norma ISO 9453:2014. Esto evidencia la eficacia metalúrgica del proceso de cloruración selectiva y su viabilidad técnica para cumplir con las especificaciones internacionales de pureza del estaño.

La densidad de la solución refinadora resultó determinante para la eficiencia del proceso. Se observó que el incremento en la densidad de solución $\text{SnCl}_2(\text{ac})$ correspondió a mayores eficiencias de remoción de Pb. En particular, la condición óptima fue de 1.7 g/mL: en este caso se obtuvo la mayor remoción (89.79 %) con generación de masa mínima de dross y operación estable. Aunque la densidad de 2.0 g/mL alcanzó una eficiencia similar (89.58 %), esta condición provocó mayor formación de dross y arrastre de estaño metálico. Por el contrario, la menor densidad (1,5 g/mL) requirió mayores volúmenes de solución y tiempos más prolongados, reduciendo la eficiencia operativa. Estos hallazgos subrayan la necesidad de balancear concentración y consumo de refinador para optimizar el proceso.

La preparación del agente refinador a 65 °C proporcionó soluciones de SnCl_2 con densidad consistente (coeficiente de variación ~10.3 %), lo que evidenció estabilidad operativa y cinética de disolución adecuada sin tiempos excesivos. Este resultado establece las condiciones de preparación recomendadas para el SnCl_2 empleada en la refinación. Los balances de masa confirmaron además que con 1.7 g/mL se optimiza el consumo de SnCl_2 y se minimiza la pérdida de estaño base. En conjunto, el análisis comparativo de resultados corroboró que 1.7 g/mL constituye el mejor equilibrio entre alta remoción de Pb y moderado consumo de reactivo, validando así la elección de esta densidad como condición óptima de operación.

Tras la refinación con la solución de SnCl_2 a 1,7 g/mL, el contenido final de Pb en la aleación quedó dentro de los límites permitidos por la norma ISO 9453:2014 para soldaduras Sn–Sb 95/5. Esto valida la eficacia metalúrgica del método propuesto y su viabilidad para aplicaciones industriales, al garantizar que el producto refinado cumple con los estándares internacionales de pureza para aleaciones de estaño-antimonio.

La evaluación termodinámica y experimental del sistema Sn–Sb–Cl a 250 °C evidencia la viabilidad de la cloruración selectiva del Pb en la aleación Sn–Sb (95/5). Los datos indican que la formación de PbCl_2 es espontánea a la temperatura de operación, lo que favorece la conversión del Pb sin reaccionar el Sb ni el Sn. Este comportamiento se refleja en la composición del producto de separación (principalmente PbCl_2) y concuerda con los resultados, confirmando la alta selectividad del proceso hacia el plomo¹.

Recomendaciones

El estudio de investigación recomienda mantener la densidad de trabajo de la solución de SnCl_2 próxima a 1.7 g/mL, considerando que su preparación fue a una temperatura controlada cercana a 65 °C. Esta práctica mejora la estabilidad química de la solución refinadora y optimiza la cinética de cloruración para la remoción de Pb. Asimismo, debe continuarse el control estricto de las condiciones de proceso (250-255) °C y 35 rpm de agitación empleados en los ensayos, ya que estas favorecieron una operación reproducible y eficiente.

Se recomienda mantener la densidad de trabajo de la solución de SnCl_2 en torno a 1,7 g/mL, y preparar la solución a una temperatura controlada cercana a 65 °C. Estas condiciones propician la estabilidad química de la solución refinadora y optimizan la cinética de cloruración para la remoción de Pb. Asimismo, se debe mantener un control estricto de las condiciones de proceso utilizadas en los ensayos (temperatura de 250–255 °C y agitación a 35 rpm), puesto que esas condiciones permitieron obtener una operación reproducible y eficiente.

Considerando que la presente investigación solo se enfocó en el estudio de la influencia del SnCl_2 como solución refinadora para reducir las leyes de Pb en aleación Sn-Sb (95/5) hasta llegar a los estándares de calidad, se recomienda estudiar la influencia de las otras variables en el rendimiento de refinación de Pb, tales como las RPM de agitación de la olla y temperatura de olla refinadora.

El estudio se realizó en la olla de laboratorio de una sola línea de producción específica de Sn-Sb (95/5), se recomienda realizar la misma investigación en otras líneas de producción de Sn con el método de remoción de Pb como cristizador electro-térmico continuo para complementar la investigación con los análisis comparativos correspondientes.

Considerando que a mayores densidades de SnCl_2 incrementan la formación de dross (PbCl_2), es recomendable incorporar procedimientos de manejo y separación del

dross en caliente. Por ejemplo, la filtración o sedimentación inmediata del material sólido permitiría reducir el arrastre de estaño metálico con el residuo y, por ende, incrementar el rendimiento metalúrgico global.

Se recomienda incorporar sistemas de captura y neutralización de los vapores ácidos generados durante la preparación y aplicación de la solución de SnCl_2 . Este control de emisiones protegería la seguridad operacional y reduciría el impacto ambiental del proceso, evitando la corrosión de equipos y los riesgos asociados a la liberación de gases contaminantes.

Referencias bibliográficas

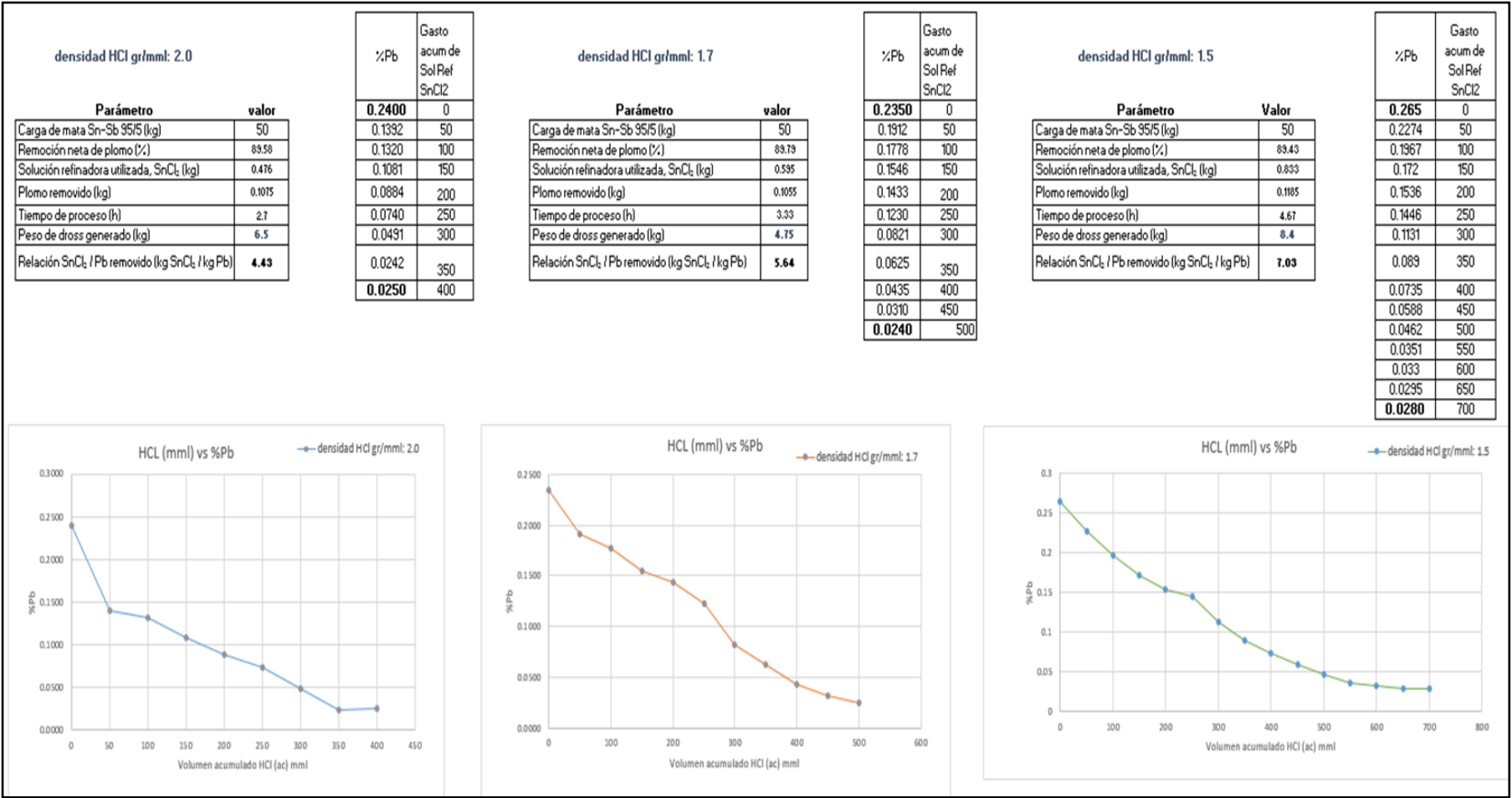
- Gómez, R., Salinas, J., Paredes, L. (2021). "*Comportamiento metalúrgico de impurezas en aleaciones base estaño para aplicaciones industriales*". Universidad Nacional de Ingeniería, Lima, Perú.
- Habashi, F. (1997). "*Principles of extractive metallurgy*". Vol. 3: Pyrometallurgy". Gordon and Breach Science Publishers, Ámsterdam, Países Bajos.
- Habashi, F. (2002). "*Handbook of extractive metallurgy*". Wiley-VCH, Weinheim, Alemania.
- Habashi, F. (2013). "Extractive metallurgy of non-ferrous metals". Métallurgie Extractive Press, Québec, Canadá.
- Huamán, J., Chambi, L. (2021). "*Evaluación termodinámica del comportamiento de impurezas metálicas en aleaciones base estaño provenientes de fundiciones peruanas*". Universidad Nacional de Ingeniería, Lima, Perú.
- International Tin Association. (2023). "*Tin refining processes and impurity control in industrial tin production*". International Tin Association, Londres, Reino Unido.
- Li, X. (2023). "*Selective chlorination behavior of antimony in tin-based alloys*". University of Science and Technology Beijing, Beijing, China.
- Li, X., Zhang, Y., Wang, H. (2021). "*Thermodynamic behavior of lead and antimony chlorination in molten metal systems*". University of Science and Technology Beijing, Beijing, China.
- Pizarro, D., Núñez, A., Rojas, M. (2020). "*Influencia del antimonio en las propiedades metalúrgicas del estaño refinado*". Universidad de Santiago de Chile, Santiago, Chile.
- Trillo, P., Alfaro, A., Chávez, J., Olivera, L. (2023). "*Optimización del proceso de tratamiento de concentrado de estaño: caso de estudio Fundición y Refinería de la empresa Minsur S.A.*". Universidad Peruana de Ciencias Aplicadas, Lima, Perú. Repositorio institucional UPC.

- Trujillo, W. (1991). "*Estudio termodinámico del proceso de cloruración para la recuperación de Pb–Ag de minerales oxidados*". Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Lima, Perú.
- Vargas, L. (2018). "*Proceso de remoción de plomo en la mata estaño utilizando el cristalizador electro-térmico continuo*". Universidad Nacional de Ingeniería, Lima, Perú.
- Wright, D. (1982). "*Extractive metallurgy of tin*". Elsevier, Ámsterdam, Países Bajos.
- Zhang, Y., Chen, L. (2020). "*Pyrometallurgical processing of tin and impurity behavior in high-temperature systems*". Central South University, Changsha, China.

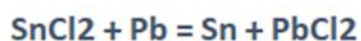
Anexos

	Pág.
Anexo 1: Resultados experimentales de la variación de densidad de la solución de cloruro estañoso (SnCl_2) a diferentes concentraciones de HCl (37%)	1
Anexo 2: Análisis termodinámico de la formación de haluros metálicos para la selección del agente refinador en la aleación Sn-Sb (95/5)	2
Anexo 3: Cálculo estequiométrico para la preparación de la solución refinadora de cloruro estañoso (SnCl_2) a partir de Sn y HCl (37 %) para 500 g de Sn	7
Anexo 4: Cinética de remoción de Pb durante la refinación de la aleación Sn-Sb empleando soluciones de SnCl_2 a distintas densidades	8
Anexo 5: Validación estadística del control de densidad de la solución refinadora de SnCl_2 a diferentes temperaturas de preparación (50 °C, 65 °C y 80 °C)	9
Anexo 6: Evaluación comparativa mediante balance metalúrgico del proceso de refinación empleando solución refinadora SnCl_2 a distintas densidades.	10
Anexo 7: Esquema de flujo del estudio: preparación del agente refinador (SnCl_2) y proceso de refinación de la aleación Sn-Sb (95/5).	11
Anexo 8: Diagrama de flujo del proceso de tratamiento de dross y residuos metálicos generados durante la refinación de Sn	12
Anexo 9: Diagrama pirometalúrgico de refinación de impurezas en la mata de estaño...	13

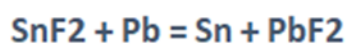
Anexo 1: Resultados experimentales de la variación de densidad de la solución de cloruro estañoso (SnCl_2) a diferentes concentraciones de $\text{HCl}(37\%)$



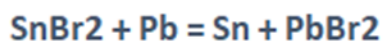
Anexo 2: Análisis termodinámico de la formación de haluros metálicos para la selección del agente refinador en la aleación Sn–Sb(95/5)



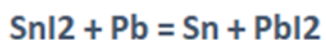
T Kelvin	deltaH kcal	deltaS cal/K	deltaG kcal	K	Log(K)
298.15	-6.311	-2.806	-5.474	1.03E+04	4.013
318.15	-6.315	-2.818	-5.418	5.28E+03	3.722
338.15	-6.32	-2.835	-5.362	2.92E+03	3.466
358.15	-6.327	-2.855	-5.305	1.73E+03	3.237
378.15	-6.336	-2.879	-5.248	1.08E+03	3.033
398.15	-6.347	-2.906	-5.19	7.06E+02	2.849
418.15	-6.359	-2.936	-5.131	4.81E+02	2.682
438.15	-6.373	-2.968	-5.072	3.39E+02	2.53
458.15	-6.388	-3.002	-5.013	2.46E+02	2.391
478.15	-6.405	-3.038	-4.952	1.84E+02	2.264
498.15	-6.423	-3.076	-4.891	1.40E+02	2.146
518.15	-4.729	0.279	-4.873	1.14E+02	2.056
528.15	-8.252	-6.492	-4.823	9.91E+01	1.996



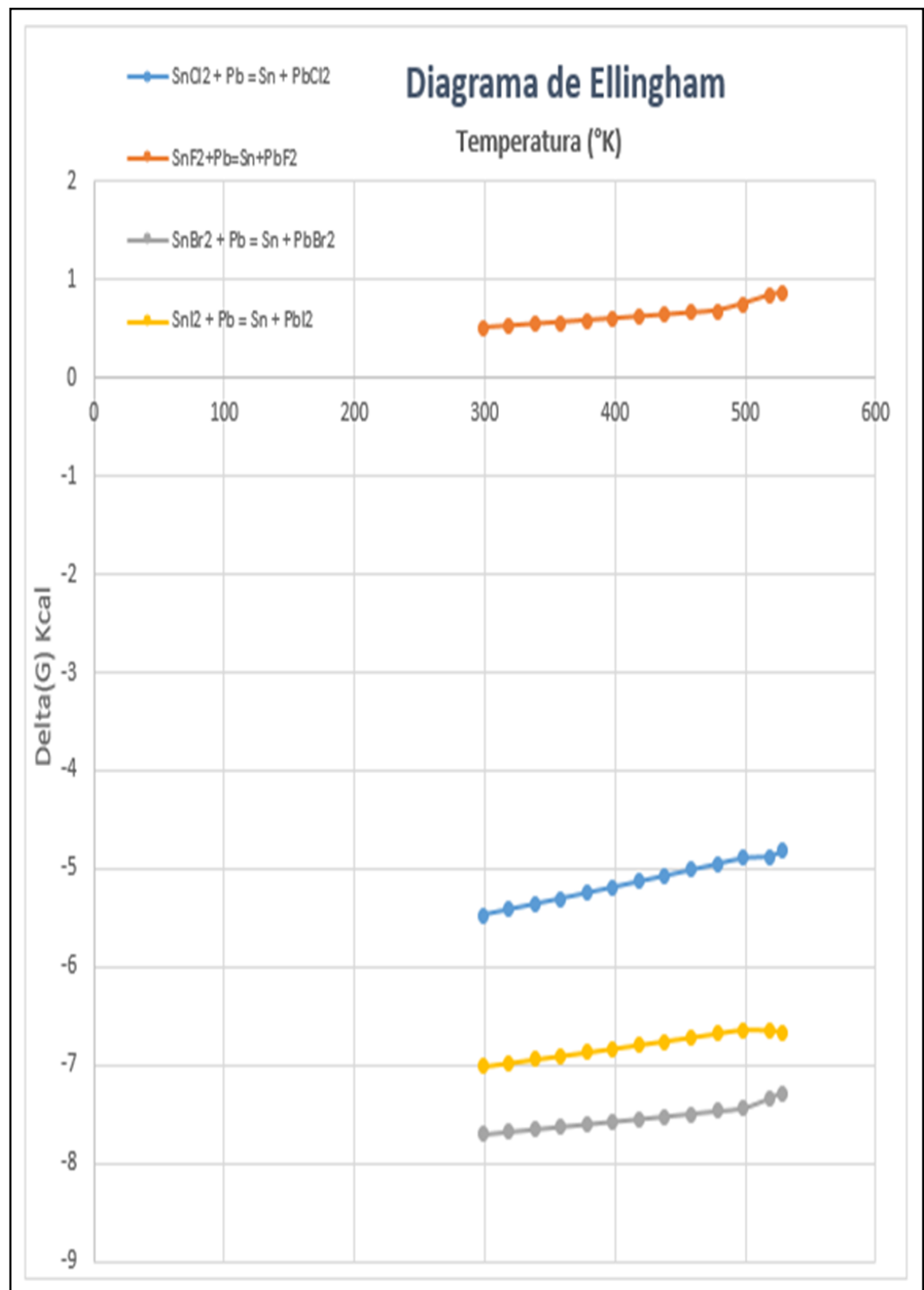
T K	deltaH kcal	deltaS cal/K	deltaG kcal	K	Log(K)
298.15	0.239	-0.913	0.511	4.22E-01	-0.375
318.15	0.239	-0.913	0.529	4.33E-01	-0.364
338.15	0.237	-0.919	0.548	4.43E-01	-0.354
358.15	0.233	-0.929	0.566	4.51E-01	-0.346
378.15	0.228	-0.944	0.585	4.59E-01	-0.338
398.15	0.221	-0.962	0.604	4.66E-01	-0.332
418.15	0.213	-0.983	0.623	4.72E-01	-0.326
438.15	0.203	-1.006	0.643	4.78E-01	-0.321
458.15	0.191	-1.031	0.664	4.82E-01	-0.317
478.15	0.179	-1.058	0.685	4.87E-01	-0.313
498.15	-2.384	-6.306	0.757	4.65E-01	-0.332
518.15	-0.756	-3.083	0.841	4.42E-01	-0.355
528.15	-0.803	-3.171	0.872	4.36E-01	-0.361



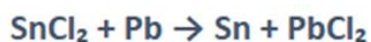
T K	deltaH kcal	deltaS cal/K	deltaG kcal	K	Log(K)
298.15	-8.1	-1.316	-7.708	4.47E+05	5.65
318.15	-8.097	-1.305	-7.681	1.89E+05	5.277
338.15	-8.095	-1.301	-7.655	8.87E+04	4.948
358.15	-8.096	-1.302	-7.629	4.53E+04	4.656
378.15	-8.098	-1.307	-7.603	2.48E+04	4.395
398.15	-8.101	-1.316	-7.577	1.44E+04	4.159
418.15	-8.105	-1.326	-7.551	8.85E+03	3.947
438.15	-8.111	-1.339	-7.524	5.67E+03	3.753
458.15	-8.118	-1.355	-7.497	3.77E+03	3.577
478.15	-8.126	-1.372	-7.47	2.60E+03	3.414
498.15	-8.135	-1.392	-7.442	1.84E+03	3.265
518.15	-10.58	-6.249	-7.343	1.25E+03	3.097
528.15	-10.623	-6.331	-7.28	1.03E+03	3.013



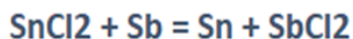
T K	deltaH kcal	deltaS cal/K	deltaG kcal	K	Log(K)
298.15	-7.53	-1.738	-7.012	1.38E+05	5.14
318.15	-7.535	-1.756	-6.977	6.21E+04	4.793
338.15	-7.542	-1.775	-6.941	3.07E+04	4.487
358.15	-7.549	-1.796	-6.906	1.64E+04	4.214
378.15	-7.558	-1.819	-6.87	9.35E+03	3.971
398.15	-7.567	-1.844	-6.833	5.64E+03	3.751
418.15	-7.578	-1.87	-6.796	3.57E+03	3.552
438.15	-7.589	-1.897	-6.758	2.35E+03	3.371
458.15	-7.601	-1.924	-6.72	1.61E+03	3.206
478.15	-7.614	-1.95	-6.681	1.13E+03	3.054
498.15	-7.626	-1.976	-6.642	8.21E+02	2.914
518.15	-5.924	1.394	-6.647	6.36E+02	2.804
528.15	-5.934	1.375	-6.66	5.71E+02	2.756



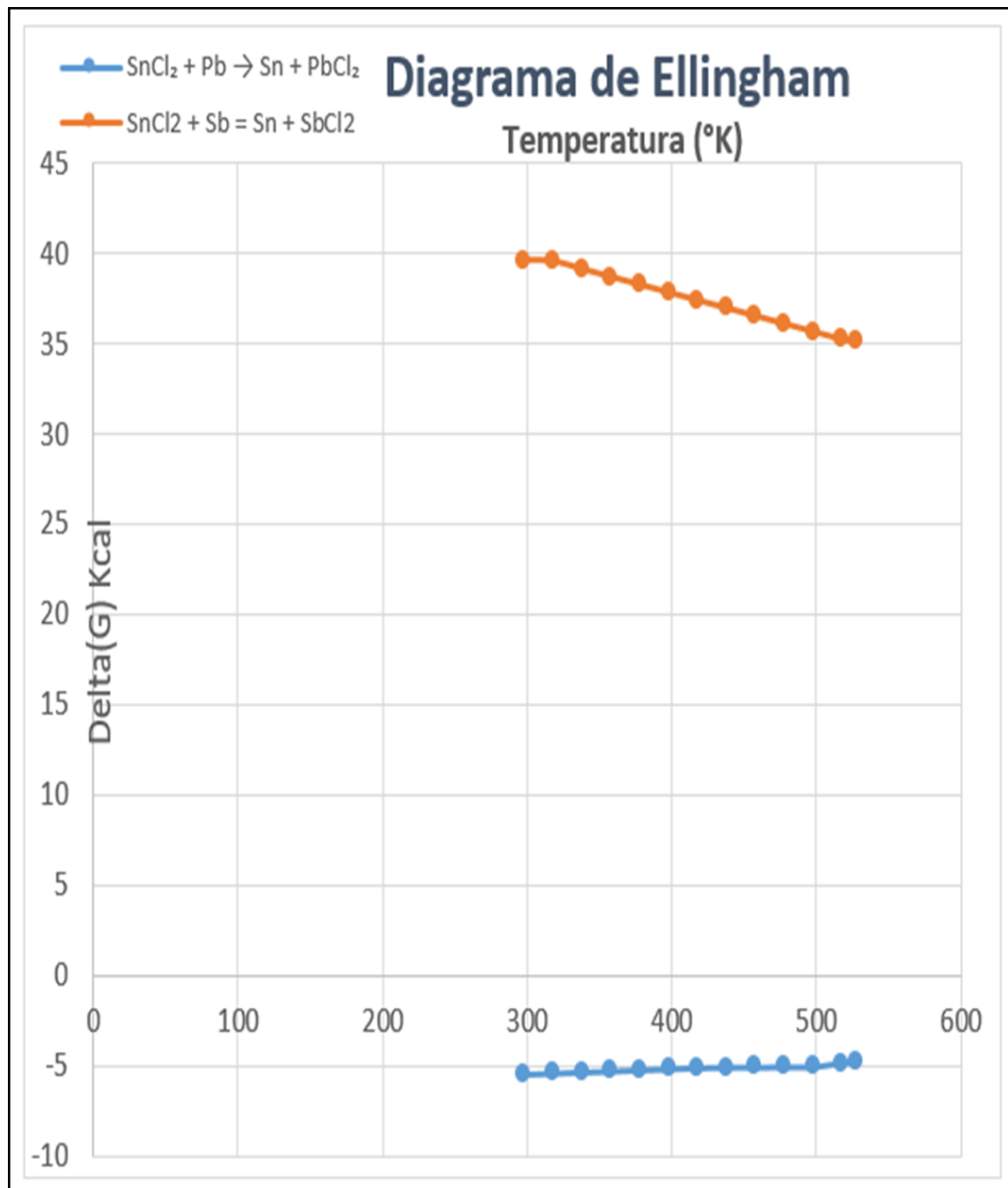
Evaluación termodinámica de la no espontaneidad de la reacción $\text{SnCl}_2\text{-Sb}$ y su implicancia en la selectividad del proceso de refinación



T (K)	ΔH (kcal)	ΔS (cal/K)	ΔG (kcal)	K	log(K)
298.15	-6.311	-2.806	-5.474	1.03E+04	4.013
318.15	-6.315	-2.818	-5.418	5.28E+03	3.722
338.15	-6.32	-2.835	-5.362	2.92E+03	3.466
358.15	-6.325	-2.859	-5.305	1.73E+03	3.239
378.15	-6.33	-2.879	-5.248	1.08E+03	3.033
398.15	-6.334	-2.895	-5.191	6.87E+02	2.837
418.15	-6.359	-2.936	-5.131	4.81E+02	2.682
438.15	-6.374	-2.963	-5.113	2.91E+02	2.464
458.15	-6.386	-2.991	-5.103	2.46E+02	2.391
478.15	-6.399	-3.018	-5.092	1.84E+02	2.264
498.15	-6.413	-3.047	-5.081	1.48E+02	2.17
518.15	-6.429	-3.079	-4.873	1.14E+02	2.056
528.15	-8.252	-6.492	-4.823	9.91E+01	1.996



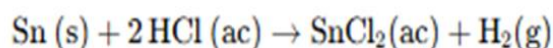
T (K)	ΔH (kcal)	ΔS (cal/K)	ΔG (kcal)	K	log(K)
298.15	46.482	21.739	39.627	4.78E-30	-29.315
318.15	46.482	21.739	39.565	6.63E-28	-27.173
338.15	46.482	21.739	39.13	5.13E-26	-25.285
358.15	46.482	21.739	38.696	2.44E-24	-23.608
378.15	46.482	21.739	38.261	7.72E-23	-22.108
398.15	46.482	21.739	37.826	1.73E-21	-20.759
418.15	46.482	21.739	37.391	2.87E-20	-19.539
438.15	46.482	21.739	36.957	3.68E-19	-18.43
458.15	46.482	21.739	36.522	3.79E-18	-17.418
478.15	46.482	21.739	36.087	3.21E-17	-16.491
498.15	46.482	21.739	35.652	2.28E-16	-15.638
518.15	46.482	21.739	35.217	1.40E-15	-14.851
528.15	46.482	21.739	35.102	3.29E-15	-14.48



Anexo 3: Cálculo estequiométrico para la preparación de la solución refinadora de cloruro estañoso (SnCl_2) a partir de Sn y HCl (37 %) para 500 g de Sn

Cálculo estequiométrico (para 500 g de Sn)

Reacción considerada:



1. Datos y masas molares

- Masa de Sn a reaccionar: $m_{\text{Sn}} = 500,0 \text{ g}$
- Masa molar del Sn: $M_{\text{Sn}} = 118,71 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Masa molar del HCl: $M_{\text{HCl}} = 36,461 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

2. Cálculo de moles de Sn

$$n_{\text{Sn}} = \frac{m_{\text{Sn}}}{M_{\text{Sn}}} = \frac{500,0}{118,71} = 4,211945076 \text{ mol}$$

3. Moles de HCl requeridos (estequiometría 2 mol HCl / 1 mol Sn)

$$n_{\text{HCl}} = 2 \cdot n_{\text{Sn}} = 2 \cdot 4,211945076 = 8,423890152 \text{ mol}$$

4. Masa de HCl pura necesaria

$$m_{\text{HCl}} = n_{\text{HCl}} \cdot M_{\text{HCl}} = 8,423890152 \cdot 36,461 = 307,14 \text{ g}$$

(Se reporta con 5 dígitos significativos: 307,14 g HCl puro)

5. Cantidad de solución comercial de HCl al 37 % (m/m)

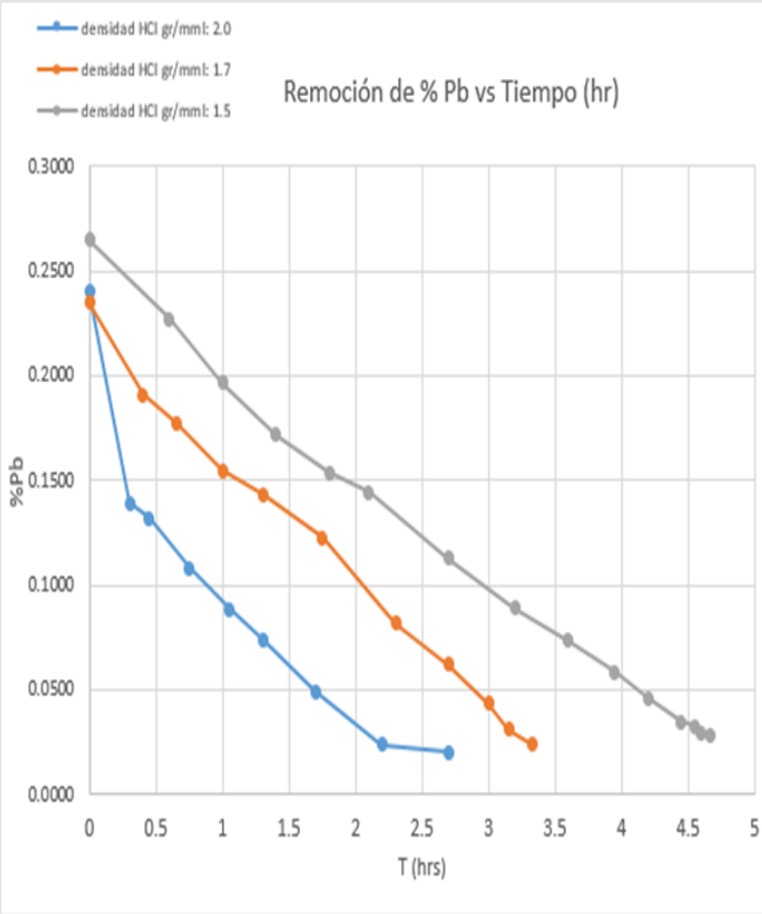
Si la solución es 37 % en masa (0,37 g HCl por g solución), la masa de solución necesaria es:

$$m_{\text{solución}} = \frac{m_{\text{HCl}}}{0,37} = \frac{307,1434588}{0,37} = 830,12 \text{ g}$$

6. Volumen de solución (densidad asumida $1,19 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ a 20°C)

$$V = \frac{m_{\text{solución}}}{\rho} = \frac{830,12 \text{ g}}{1,19 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}} = 697,58 \text{ mL} \approx 698 \text{ mL}$$

Anexo 4: Cinética de remoción de Pb durante la refinación de la aleación Sn–Sb empleando soluciones de SnCl₂ a distintas densidades



densidad HCl gr/ml: 2.0			densidad HCl gr/ml: 1.7			densidad HCl gr/ml: 1.5		
%Pb	%Remoc Pb-Acumulado	Tiempo acum (h)	%Pb	%Remoc Pb-Acumulado	Tiempo acum (h)	%Pb	%Remoc Pb-Acumulado	Tiempo acum (h)
0.2400	-	0	0.2350	-	0	0.265	-	0
0.1392	42.00	0.3	0.1912	18.64	0.4	0.2274	14.19	0.6
0.132	45.00	0.45	0.1778	24.34	0.65	0.1967	25.77	1
0.1081	54.96	0.75	0.1546	34.21	1	0.172	35.09	1.4
0.0884	63.17	1.05	0.1433	39.02	1.3	0.1536	42.04	1.8
0.074	69.17	1.3	0.123	47.66	1.75	0.1446	45.43	2.1
0.0491	79.54	1.7	0.0821	65.06	2.3	0.1131	57.32	2.7
0.0242	89.92	2.2	0.0625	73.40	2.7	0.089	66.42	3.2
0.0204	91.50	2.7	0.0435	81.49	3	0.0735	72.26	3.6
			0.031	86.81	3.15	0.0588	77.81	3.95
			0.0240	89.79	3.33	0.0462	82.57	4.2
						0.0351	86.75	4.45
						0.033	87.55	4.55
						0.0295	88.87	4.6
						0.0280	89.43	4.67

Anexo 5: Validación estadística del control de densidad de la solución refinadora de SnCl_2 a diferentes temperaturas de preparación (50 °C, 65 °C y 80 °C)

SE = $\sigma / \sqrt{n}$

Donde:

- σ = Desviación estándar muestral
- n = Tamaño de la muestra
- Para 95% de confianza: IC = Media $\pm$ (t $\times$ SE)

Nivel de confianza: 95% ($\alpha = 0.05$)

Grados de libertad (gl): n - 1 = 10 - 1 = 9

Prueba: Two-tailed (dos colas)

t(α/2, gl) = t(0.025, 9) = 2.262

Grados Libertad	t(0.025, gl)
5	2.571
6	2.447
7	2.365
8	2.306
9	2.262
10	2.228
∞ (Z normal)	1.96

Criterio por el cual se utiliza t-student y no Z normal

Se utiliza t-student cuando:

- Muestra pequeña: n < 30 (en el estudio n=10)
- Desviación estándar desconocida: Usamos s (desviación muestral)
- Población normalmente distribuida

Usaríamos Z normal cuando:

- Muestra grande (n ≥ 30)
- σ poblacional conocida

PARA 50°C:

- Media ($\bar{x}$) = (1.19 + 1.22 + ... + 1.50) / 10 = 1.380 g/mL
- Desviación estándar (σ) = $\sqrt{[\sum (x_i - \bar{x})^2 / (n-1)]}$ = 0.112
- Tamaño muestral (n) = 10
- Grados de libertad (gl) = n - 1 = 9
- Valor t (95%, 9 gl) = 2.262
- Error estándar (SE) = $\sigma / \sqrt{n}$ = 0.112 / $\sqrt{10}$ = ±0.035
- IC 95% = $\bar{x} \pm (t \times SE)$ = 1.380 $\pm$ (2.262 $\times$ 0.035) = 1.380 $\pm$ 0.079
- Límite inferior: 1.301 g/mL
- Límite superior: 1.459 g/mL
- Error estándar/Media = (0.035 / 1.380) $\times$ 100 = 2.54%
- Coefficiente de variación (CV) = (0.112 / 1.380) $\times$ 100 = 8.12%
- Amplitud IC 95% = 2.262 $\times$ 0.035 $\times$ 2 = 0.158

PARA 65°C:

- Media ($\bar{x}$) = (1.18 + 1.25 + ... + 1.70) / 10 = 1.555 g/mL
- Desviación estándar (σ) = $\sqrt{[\sum (x_i - \bar{x})^2 / (n-1)]}$ = 0.173
- Tamaño muestral (n) = 10
- Grados de libertad (gl) = 9
- Valor t (95%, 9 gl) = 2.262
- Error estándar (SE) = $\sigma / \sqrt{n}$ = 0.173 / $\sqrt{10}$ = ±0.055
- IC 95% = $\bar{x} \pm (t \times SE)$ = 1.555 $\pm$ (2.262 $\times$ 0.055) = 1.555 $\pm$ 0.124
- Límite inferior: 1.431 g/mL
- Límite superior: 1.679 g/mL
- Error estándar/Media = (0.055 / 1.555) $\times$ 100 = 3.54%
- Coefficiente de variación (CV) = (0.173 / 1.555) $\times$ 100 = 11.13%
- Amplitud IC 95% = 2.262 $\times$ 0.055 $\times$ 2 = 0.249

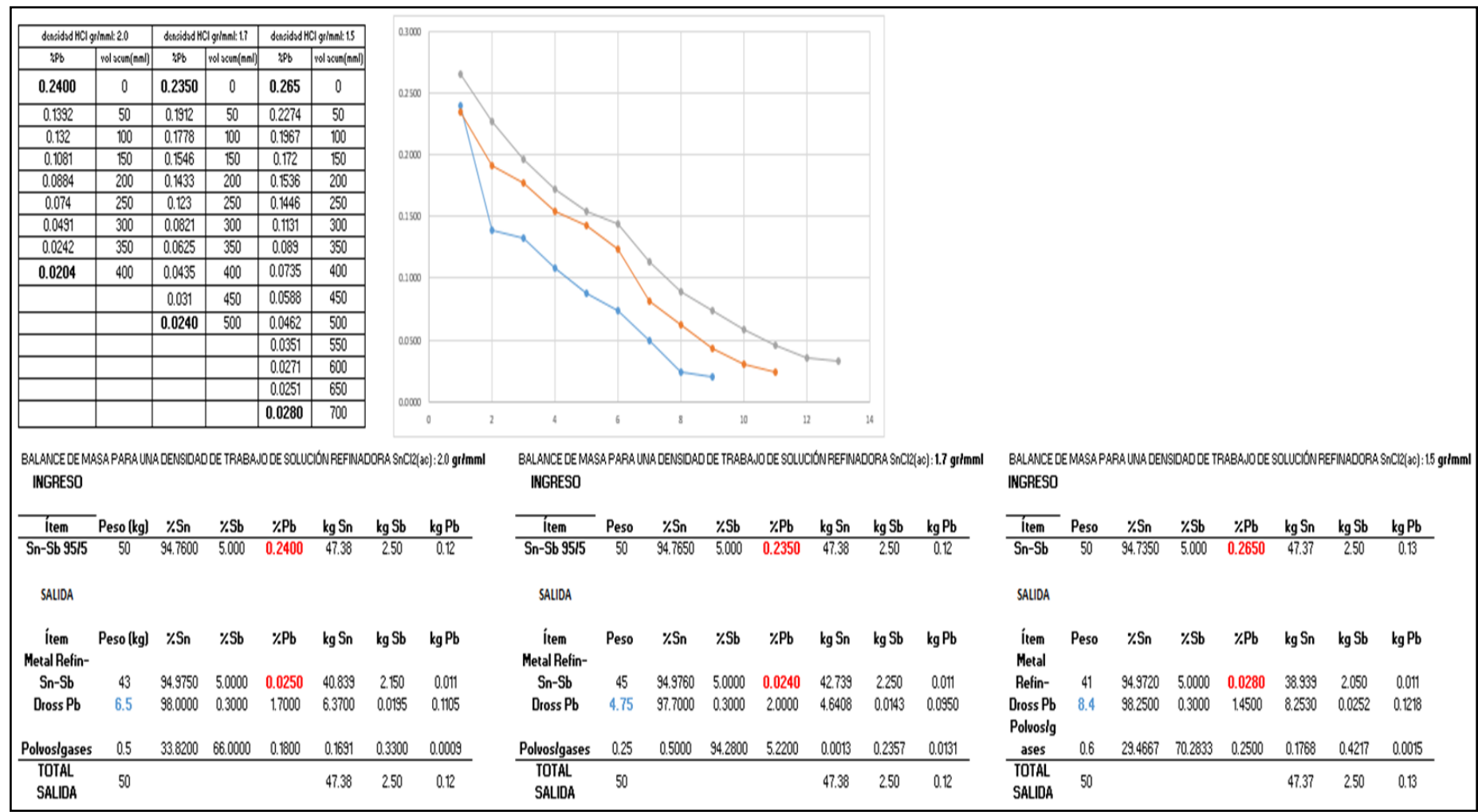
PARA 80°C:

- Media ($\bar{x}$) = (1.17 + 1.35 + ... + 2.00) / 10 = 1.797 g/mL
- Desviación estándar (σ) = $\sqrt{[\sum (x_i - \bar{x})^2 / (n-1)]}$ = 0.317
- Tamaño muestral (n) = 10
- Grados de libertad (gl) = 9
- Valor t (95%, 9 gl) = 2.262
- Error estándar (SE) = $\sigma / \sqrt{n}$ = 0.317 / $\sqrt{10}$ = ±0.100
- IC 95% = $\bar{x} \pm (t \times SE)$ = 1.797 $\pm$ (2.262 $\times$ 0.100) = 1.797 $\pm$ 0.226
- Error estándar/Media = (0.100 / 1.797) $\times$ 100 = 5.56%
- Coefficiente de variación (CV) = (0.317 / 1.797) $\times$ 100 = 17.64%
- Amplitud IC 95% = 2.262 $\times$ 0.100 $\times$ 2 = 0.452

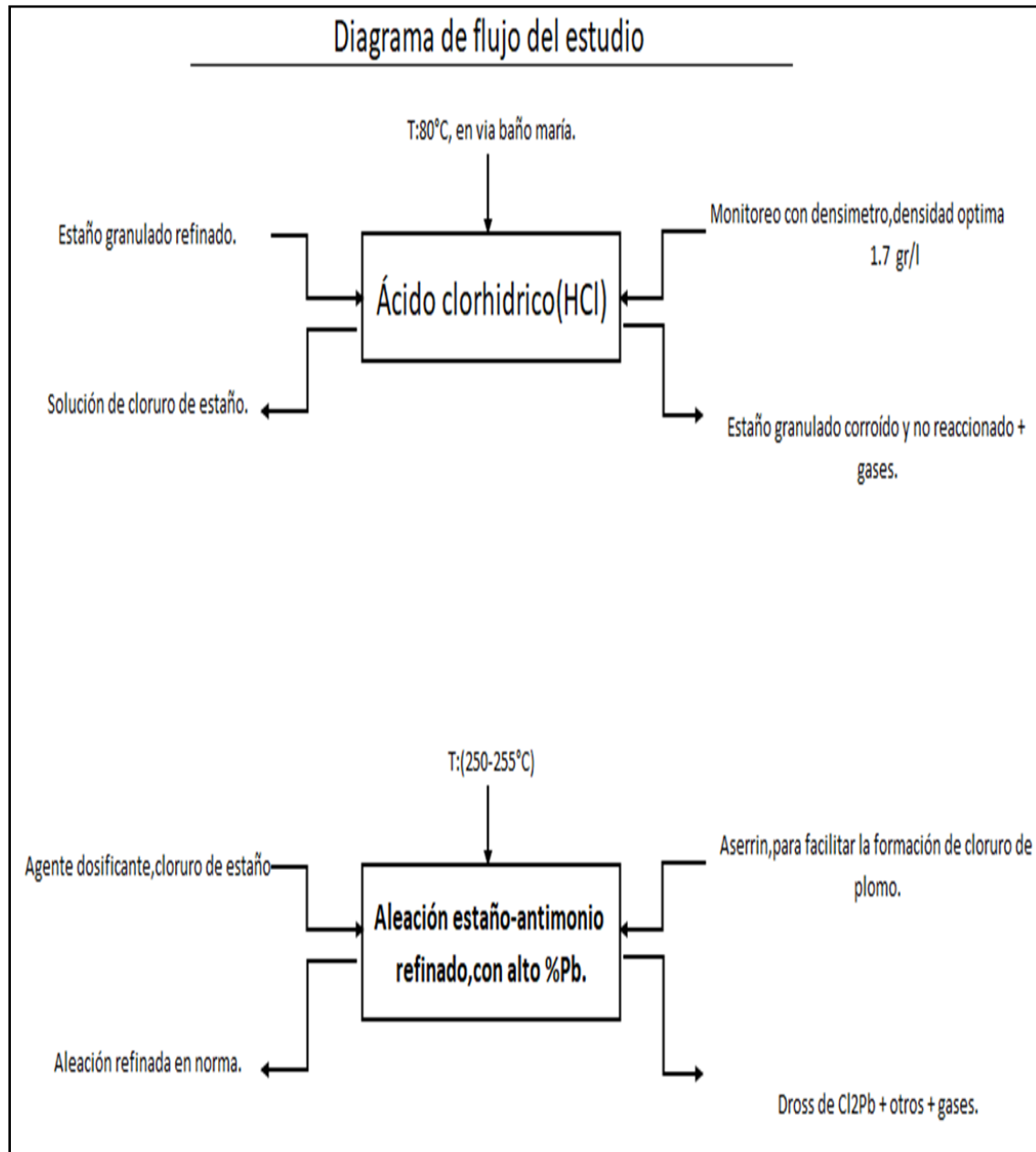
Evaluación estadística de densidades por temperatura

Parámetro	50°C	65°C	80°C
Densidad Final (g/mL)	1.5	1.7	2
Tiempo Estabilización (h)	20-24	12-16	8-12
Coefficiente Variación (%)	8	10.3	16.5
Error/Media (%)	2.9	3.2	5.1
Decisión	✓ Aceptable	✓ RECOMENDADO	✗ No aceptable

Anexo 6: Evaluación comparativa mediante balance metalúrgico del proceso de refinación empleando solución refinadora SnCl₂ a distintas densidades.



Anexo 7: Esquema de flujo del estudio: preparación del agente refinador (SnCl_2) y proceso de refinación de la aleación Sn–Sb(95/5).



Anexo 8: Diagrama de flujo del proceso de tratamiento de dross y residuos metálicos generados durante la refinación de Sn

