



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 317 687**

(51) Int. Cl.:
H05B 3/03 (2006.01)
H05B 3/12 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Número de solicitud europea: **99400623 .7**
(96) Fecha de presentación : **12.03.1999**
(97) Número de publicación de la solicitud: **0942629**
(97) Fecha de publicación de la solicitud: **15.09.1999**

(54) Título: **Procedimiento de determinación del comportamiento electroquímico de un material de electrodo y de medición de caída de potencial interfacial y dispositivo de calentamiento óhmico.**

(30) Prioridad: **13.03.1998 FR 98 03154**

(73) Titular/es: **Electricité de France**
22-30 avenue de Wagram
75008 Paris, FR

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.04.2009

(72) Inventor/es: **Berthou, Marc;**
Laurent, Marie-Hélène y
Hebert, Sébastien

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.04.2009

(74) Agente: **Curell Suñol, Marcelino**

ES 2 317 687 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de determinación del comportamiento electroquímico de un material de electrodo y de medición de la caída de potencial interfacial y dispositivo de calentamiento óhmico.

La invención se refiere al campo del calentamiento óhmico, aplicado esencialmente a los sectores agroalimentario, de la química fina o del tratamiento de los efluentes.

En lo referente a las industrias agroalimentarias, el calentamiento óhmico, también denominado calentamiento por conducción directa, permite cocer, pasteurizar y esterilizar unos productos particulares, termosensibles o viscosos. Para la química, este calentamiento permite realizar unos tratamientos de fuerte densidad de potencia o que necesitan unas temperaturas homogéneas en cualquier punto. En cuanto al tratamiento de efluentes, consiste esencialmente en calentar y concentrar unos lodos espesos.

El calentamiento óhmico se realiza de forma clásica en una cuba que comprende por lo menos dos electrodos. Se aplica una diferencia de potencial a los bornes de estos electrodos con el fin de establecer, entre éstos, una corriente eléctrica de una densidad igual a algunos millares de A/m^2 , por ejemplo de 100 a 5.000 A/m^2 con una corriente a 50 Hz (y más si se aumenta la frecuencia, por ejemplo 15.000 A/m^2), según el producto que se debe calentar y los resultados que se deben obtener (duración, temperatura). Esta corriente entra así en contacto con el producto dispuesto en la célula. La corriente atraviesa entonces el producto que se calienta por efecto Joule, hasta alcanzar unas temperaturas, según el caso, de algunas decenas hasta 90°C, incluso 140°C, durante unos periodos de algunas décimas de segundo a varias horas.

A diferencia de una célula de electrolisis, la célula de calentamiento óhmico es alimentada con corriente eléctrica alterna para favorecer el efecto Joule por desplazamiento alternativo de las especies iónicas contenidas en la solución, mientras que, de manera opuesta, la corriente continua producida en una célula de electrolisis tiende a favorecer las reacciones electroquímicas por intercambio de electrones entre los electrodos y la solución.

El problema del calentamiento óhmico es evitar la contaminación o el deterioro del producto calentado. Estas degradaciones se deben a la corrosión de los electrodos por el paso de la corriente y a las reacciones electroquímicas debidas a esta misma corriente. Dichas reacciones electroquímicas, incluso limitadas, pueden ser difícilmente o completamente inaceptables para ciertas aplicaciones previstas anteriormente, tales como las agroalimentarias, que prohíben cualquier contaminación o transformación no deseada de dicho producto.

Para resolver este tipo de problema, ya se ha propuesto utilizar un sistema con rascador para retirar o desviar la materia que se deposita sobre los electrodos cuando el medio, calentado, fluye en un tubo. Así se realiza de forma más uniforme el calentamiento de materias alimenticias, para cocer o esterilizar o calentar unos reactivos químicos, en estos medios, impidiendo así su oxidación y los efectos nocivos que se desprenden. Se ha descrito, por ejemplo, un sistema de este tipo en la solicitud WO 8900384.

Con el fin de evitar la electrolisis que genera unos descontaminantes indeseables, se conoce asimismo a partir de la patente GB 2282052, el uso de una energía eléctrica, de unas frecuencias comprendidas entre 50 y 99 kHz, una tensión eléctrica baja, y unos productos alimenticios sin contacto con los electrodos mediante la colocación de una barrera de separación durante el calentamiento.

Estas soluciones no son sencillas de realizar ni realmente eficaces puesto que no toman en cuenta el origen de los defectos que se deben evitar, sino que tienden sencillamente a limitar sus efectos nocivos. Por el contrario, la presente invención propone analizar las variaciones del potencial de interacción electrodo-solución con el fin de definir las condiciones de aparición de corrientes farádicas provocadas por la realización de reacciones electroquímicas, y actuar sobre los parámetros que intervienen en esta definición con el fin de evitar los fenómenos de contaminación y de electrolisis enunciados más arriba.

Más precisamente, la invención tiene por objeto un procedimiento de determinación del comportamiento electroquímico de un electrodo de trabajo, en función de su material constitutivo. Este procedimiento se basa en la medición voltiamperimétrica, en solución salina, de la intensidad de la corriente eléctrica que circula entre el electrodo ensayado y un contraelectrodo en función de una diferencia de potencial aplicada entre el electrodo de trabajo y un electrodo de referencia, variando esta diferencia de potencial según un barrido periódico en un intervalo de valores suficiente para crear, en los extremos de este intervalo, unas corrientes de variación no lineal en función del potencial aplicado, y determinar un intervalo de diferencias de potencial del electrodo de trabajo admisible para un calentamiento óhmico, en el que la corriente conserva una variación lineal y más allá de la cual se franquea el umbral energético de activación de reacciones electroquímicas del electrodo de trabajo.

La invención se refiere asimismo a un procedimiento y a un dispositivo de medición de caída de potencial interfacial electrodo-solución en unas condiciones de calentamiento óhmico. Este dispositivo comprende una sonda de platino cuyo extremo está afinado para presentar una superficie de medición reducida siendo compatible al mismo tiempo con la tecnología aplicada a este tipo de electrodo. La sonda está dispuesta a diferentes distancias cercanas al electrodo a ensayar, preferentemente inferiores a 0,1 mm, deduciéndose entonces las mediciones de distancia de una medición

angular adaptada. Se obtiene la medición de la caída de potencial interfacial por extrapolación lineal a una distancia nula de los diferentes valores de potencial obtenidos.

La invención se aplica entonces a la adaptación de las condiciones de calentamiento óhmico en función del intervalo de diferencia de potencial admisible del material utilizado para constituir los electrodos del calentamiento óhmico: estas condiciones están adaptadas mediante la regulación de dos parámetros de calentamiento óhmico, a saber la densidad de la corriente y la frecuencia de la tensión aplicada, para que el valor de la caída de potencial interfacial del material utilizado, medido con el dispositivo anterior, esté situado en el intervalo de diferencia de potencial admisible, determinado según el procedimiento voltiamperimétrico para este mismo material. El material se puede utilizar como electrodo de calentamiento óhmico cuando los valores de densidad de corriente y de frecuencia de la tensión limitan su caída de potencial interfacial al interior del intervalo de potencial admisible, tal como se ha definido anteriormente. Para ello, se debe destacar que la caída de potencial interfacial es una función creciente de la densidad de corriente y una función decreciente de la frecuencia aplicada. Pero la utilización de una frecuencia elevada, por ejemplo 2.500 ó 5.000 Hz, para obtener un calado correcto de la caída de potencial interfacial de un material dado, representa un sobre coste no despreciable y se debe evitar si es posible por razones económicas.

Se utiliza un parámetro global, producto del intervalo de potencial admisible por el cuadrado de la capacidad interfacial del electrodo estudiado, determinado también por voltiamperimetría, según la invención para clasificar diferentes materiales constitutivos de electrodos según su apropiaditud para realizar un calentamiento óhmico sin riesgos. Corresponde a la energía de calentamiento suministrada por un material determinado atravesado por una corriente dada considerada como puramente capacitiva, es decir una corriente generada únicamente por la polarización de los electrodos, sin que intervenga ningún componente electroquímico.

La clasificación según el parámetro global entre diferentes materiales ensayados, muestra que los revestimientos del tipo DSA (iniciales de "Dimensions Stable Anode", es decir ánodo de dimensiones estables, en terminología inglesa), constituidos por un soporte de titanio recubierto de capas de semiconductor formadas por óxidos de metales nobles (Ru, Ir, Ta,...), son netamente superiores a los materiales macizos tales como un acero inoxidable conocido bajo la denominación "Inox 316L", una aleación a base de níquel denominado "hastelloy C22" (3% Fe, 3% W, 22% Cr, 3% Co, 56% Ni, 13% Mo), o de carbono utilizado en forma vítrea. Los materiales DSA son conocidos y distribuidos en el comercio, por ejemplo por la sociedad De Nora-Permelec.

Unos ensayos de semirresistencia en calentamiento óhmico confirman las clasificaciones obtenidas, habiendo mostrado los materiales del tipo DSA una total resistencia a unas densidades de corriente de algunos miles de amperios por metro cuadrado durante varios días.

El interés de la utilización de los DSA como electrodos en el calentamiento óhmico es tanto más apreciable por cuanto que son compatibles con la utilización de una alimentación en tensión alternativa a la frecuencia de distribución de la red (por ejemplo 50 Hz). Así es posible, con los materiales del tipo DSA, utilizar directamente la corriente a la frecuencia del sector, sin tener que prever la utilización de mayores frecuencias.

Los ánodos en DSA están destinados habitualmente a los electrolizadores para el desprendimiento de oxígeno o de cloro a partir de agua dulce o de agua de mar. Atravesados por una corriente continua, estos ánodos favorecen las reacciones electroquímicas. Es la razón por la cual no se había indicado *a priori* la utilización de estos ánodos en el calentamiento óhmico. Ahora bien se ha constatado que constituyen el material con mayores prestaciones para impedir estas mismas reacciones electroquímicas, cuando son utilizados en corriente alternativa para el calentamiento óhmico.

La presente invención se refiere asimismo a un procedimiento de calentamiento óhmico en el que se utilizan unos electrodos en material del tipo DSA.

Además, la presente invención se refiere a unos aparatos de calentamiento óhmico que comprenden unos electrodos en material del tipo DSA, así como a la utilización para la fabricación de electrodos para el calentamiento óhmico, de material del tipo DSA.

Los parámetros clave del calentamiento óhmico son la frecuencia de la tensión aplicada y la densidad de corriente necesaria. Ventajosamente, la intervención de otros parámetros (temperatura, rugosidad de la superficie de los electrodos) es tenida en cuenta con el fin de obtener unos resultados optimizados para el calentamiento óhmico.

Un aparato de calentamiento óhmico comprende usualmente: una alimentación eléctrica con su armario de control de mando y una o varias células óhmicas. Una célula óhmica está constituida por una estructura aislante de la electricidad que contiene el producto a calentar y por dos o varios electrodos en contacto con la solución. Se han descrito aparatos de calentamiento óhmicos de este tipo en particular en las patentes FR2704708 y FR2722053.

Los electrodos están constituidos por un sustrato en titanio macizo recubierto de capas de óxidos metálicos de metales nobles (Rutenio, Iridio, Tántalo). Así se pueden por ejemplo utilizar unas capas de óxidos que comprenden respectivamente 100% de óxido de rutenio, 50% de óxido de rutenio y 50% de óxido de iridio, 50% de óxido de iridio y 50% de óxido de tántalo. Estas dos últimas variantes poseen unas características mucho más interesantes para el calentamiento óhmico. Estas características están relacionadas con el valor de la capacidad interfacial superiores a la de la variante que comprende 100% de Rutenio que es degradado más rápidamente que las otras dos. Los valores de la

capacidad interfacial medidos en una solución acuosa de cloruro de sodio de una conductividad eléctrica de 0,7 S/m a la frecuencia de 50 Hz son respectivamente de 1,9 a 5,3 mF/cm². Cuanto mayor es el valor de la capacidad interfacial, más importante puede ser la potencia transitada en el producto.

- 5 La tasa de constituyentes puede variar en un cierto intervalo comprendido entre aproximadamente 25 y aproximadamente 75% para cada uno de los constituyentes, por ejemplo 25% de óxido de iridio-75% de óxido de tántalo y 75% de óxido de iridio-25% de óxido de tántalo.

10 Los constituyentes del revestimiento han sido adaptados de manera que se obtengan unos valores de capacidades interfaciales elevadas en el producto a tratar.

La rugosidad de la superficie (caracterizada por Ra parámetro generalmente utilizado que se define como la media aritmética de las desviaciones del perfil con respecto a la línea media por μm) ha podido pasar de 18 μm a menos de 1,8 μm . Para ciertas variantes (50% de óxido de rutenio y 50% de óxido de iridio), la rugosidad ha alcanzado 0,6 μm .
15 Preferentemente, según la invención, la rugosidad es de menos de 1,8 μm , en particular menos de 1 μm .

Otras características y ventajas de la invención se pondrán más claramente de manifiesto a partir de la lectura de la siguiente descripción, haciendo referencia a las figuras adjuntas que representan respectivamente:

- 20 - la figura 1, una modelización del comportamiento eléctrico de la célula de calentamiento óhmico;
- la figura 2 ilustra un montaje de voltiamperimetría cíclica apropiado para determinar los valores límite, anódico y catódico, de la caída de potencial interfacial de un electrodo;
25 - la figura 3, un voltamograma $I=f(E)$ obtenido para un material del tipo DSA "B";
- la figura 4, unas curvas de corriente farádica para diferentes materiales másicos y con revestimiento del tipo DSA;
- la figura 5, un diagrama de mediciones de caídas de potencial obtenidas entre un electrodo en material DSA "B"
30 y una sonda de platino dispuestas a diferentes distancias cercanas;
- la figura 6, una instalación utilizada para obtener las mediciones de unas caídas de potencial interfaciales.

35 Para comprender mejor los mecanismos electroquímicos que intervienen en el momento en que se produce un calentamiento óhmico se ha representado en la figura 1 una modelización eléctrica de la célula de calentamiento óhmico. Esta modelización permite ilustrar la función de los parámetros de resistencia a los fenómenos electroquímicos del material utilizado: la caída de potencial interfacial de los electrodos ensayados como supuestos idénticos, respectivamente $(\Delta E_i)_1$ y $(\Delta E_i)_2$, y la capacidad interfacial C_i de cada electrodo.

40 Esquemáticamente, la interfaz de reacción de un electrodo con su entorno inmediato está modelizada por un circuito eléctrico equivalente, circuito C1 para el primer electrodo y circuito C2 para el segundo electrodo, estando unidos los dos circuitos por una resistencia R, que posee la solución de la célula. Si I es la corriente que atraviesa la solución, el producto RI constituye la caída óhmica destinada a calentar el fluido tratado por efecto Joule. Este producto RI representa la parte esencial de la tensión ΔU aplicada entre los electrodos, completada por las caídas de potencial
45 en las interfaces electrodos-solución para cada electrodo, respectivamente $(\Delta E_i)_1$, $(\Delta E_i)_2$ denominadas a continuación caída de potencial interfacial.

Pueden circular diferentes corrientes en la célula en función de la diferencia de potencial aplicada a los bornes de los electrodos para una frecuencia dada. A cada interfase, la corriente I es la suma de dos corrientes, I_c y I_r , que
50 circulan en dos de las tres ramas paralelas de cada circuito:

- una rama capacitiva, B1, que comprende un condensador de capacidad C_i , que corresponde a la capacidad interfacial del electrodo, formada por el vaivén de las cargas de corriente alterna (a la manera de la carga y la descarga de un condensador, de ahí el modelo utilizado) formando este vaivén la corriente capacitativa I_c que genera el efecto Joule sin activar ninguna reacción química: la corriente capacitativa I_c es la corriente
55 útil en el calentamiento óhmico;
- una rama de impedancia con umbral, que traduce las reacciones electroquímicas de la interfase según el sentido de la corriente alterna aplicada; un modelo simple está constituido por una subrama denominada reductora SB2 y una subrama denominada oxidante SB3, comprendiendo cada una un diodo de sentido opuesto, respectivamente D_{red} y D_{ox} , en serie con una resistencia, respectivamente r_{red} y r_{ox} ; los diodos dejan pasar la corriente en el sentido correspondiente al del semiperiodo de la tensión alterna aplicada, en la rama oxidante SB3 cuando el electrodo correspondiente es ánodo, y en el sentido reductor SB2 cuando el electrodo es cátodo.
60

65 Traspasar el umbral de activación de los diodos corresponde a la activación de las reacciones electroquímicas. Se obtiene este traspaso cuando la tensión en los bornes de los circuitos, que corresponden a la caída de potencial interfacial ΔE_i , es superior a un valor límite $\Delta E_{i, adm}$, más allá del cual se franquea el umbral energético de

activación de reacciones electroquímicas. La corriente que atraviesa entonces la impedancia equivalente de esta rama a umbral, denominada corriente farádica I_f , es la corriente nociva en el calentamiento óhmico.

Como los dos electrodos sirven alternativamente de ánodo y de cátodo, la corriente farádica circula respectivamente en una y luego en otra de las subramas SB3 y SB2 de cada circuito modelizado, según dos sentidos opuestos. Por ejemplo si la corriente I circula del circuito C1 hacia el circuito C2 (de izquierda a derecha en la figura) en el momento en que se produce un semiperiodo dado, la corriente de fuga circula en la subrama oxidante SB3 del circuito C1, y se produce una reacción de oxidación en este electrodo. Asimismo, si, durante este mismo semiperiodo, la caída de potencial interfacial de C2 es superior al valor límite, una parte de la corriente circula en la semirama reductora SB2 del circuito C2, y se observa una reacción de reducción a nivel de este electrodo.

Con el fin de calentar un fluido sin riesgo de degradación, es conveniente operar en unas condiciones tales que la caída de potencial interfacial de cada electrodo permanezca dentro de los valores límite ΔE_{ia} y ΔE_{ic} que corresponden a la activación de las reacciones electroquímicas oxidantes o reductoras cuando el electrodo es respectivamente ánodo o cátodo, con el fin de que la corriente I solo circule en las ramas capacitivas de los circuitos equivalentes C1 y C2 presentados en la figura 1.

La figura 2 ilustra un montaje de voltiamperimetría cíclico apropiado para determinar los valores límite, anódico y catódico, de la caída de potencial interfacial de un electrodo de calentamiento óhmico, para cada material constitutivo de dicho electrodo.

Se utiliza la voltiamperimetría cíclica de forma clásica para caracterizar la naturaleza y la concentración de las especies modificadas por el paso de una corriente de un potencial dado entre los electrodos de una célula de electrolisis. Los voltamogramas obtenidos, curvas que representan la intensidad de corriente que circula entre los electrodos en función de la tensión aplicada, permiten, en particular, seguir la cinética de las reacciones químicas y electroquímicas.

El montaje de medición voltiamperimétrica de la figura 2 está adaptado a la determinación de unos valores extremos de la diferencia de potencial entre un electrodo ensayado y un electrodo de referencia sin que aparezcan reacciones electroquímicas, y a la determinación de las capacidades interfaciales del electrodo ensayado. Valores de este tipo definen un intervalo de potencial admisible, característico del material o del revestimiento de este electrodo. La instalación comprende el electrodo ensayado 1, denominado de trabajo, un electrodo de referencia 2 cuyo potencial es estable, siendo el electrodo de referencia en el ejemplo de realización un electrodo saturado de calomel, y un tercer electrodo 3, denominado contraelectrodo, para cerrar el balance de las cargas transferidas del electrodo de trabajo a la solución. La intensidad de la corriente circula entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo.

La solución de referencia es una solución corrosiva de 20 gramos por litro de sal NaCl, con el fin de colocarse en unas condiciones de ataque químico agresivo, y la temperatura es de 20°C.

Los tres electrodos están colocados en una célula 4 que contiene la solución corrosiva. Se aplican a los bornes 2 y 3 de la célula 4 un potencióstato 5 provisto de un comparador 5a y de un variador 5b, con el fin de someter el potencial del electrodo de trabajo 1 con respecto al potencial del electrodo de referencia 2 al valor de la tensión variable aplicada $E(t)$. Un generador de señal 6, acoplado a la célula 4 a través del potencióstato 5, aplica a los bornes de la célula una señal periódica. En el ejemplo de realización, la señal aplicada es una tensión triangular que varía entre -1 y +1 voltios con respecto al potencial del electrodo de referencia con una velocidad de barrido de 100 mV/s, es decir una frecuencia de 0,05 Hz. Se completa el circuito con unos medios de visualización 7, constituidos por un osciloscopio 7a y una mesa trazadora 7b unidos, por unos bornes de conexión 7c, por una parte al potencióstato 5 y a la célula 4 entre los bornes de un shunt 8 y por otra parte al generador de señal 6.

En funcionamiento, el potencióstato impone al electrodo de trabajo un barrido de potencial lineal $E(t)$ en el tiempo, variando el potencial linealmente con respecto al potencial del electrodo de referencia, con la velocidad de barrido de 100 milivoltios por segundo. La corriente I medida entre el electrodo de trabajo 1 y el contraelectrodo 3 se registra en los bornes de la resistencia 8 mediante la mesa trazadora 7b.

El voltamograma de la intensidad de corriente en función de la tensión aplicada $I=f(E)$, tal como se ha ilustrado en la figura 3, es el obtenido para un material del tipo "B", que forma parte de la familia de los DSA, compuesto por titanio revestido, en proporciones iguales, de RuO_2 i de IrO_2 .

Para los valores positivos medidos de la corriente I , correspondientes al semiciclo ascendente del barrido periódico, el electrodo de trabajo 1 constituye un ánodo. La curva anódica C_a presenta una parte central sustancialmente lineal, que se prolonga hacia los valores superiores por una porción P1 de curvatura positiva.

Para los valores negativos de la corriente I , que corresponde al semiciclo descendente del barrido periódico, el electrodo de trabajo 1 constituye un cátodo. La curva catódica correspondiente C_c presenta una parte central sustancialmente lineal, que se prolonga hacia los valores inferiores de potencial por una porción P2 de curvatura negativa.

Las porciones P1 y P2 corresponden respectivamente a los fenómenos de oxidación y reducción generados en el momento en que el potencial en el electrodo va más allá de los valores límite para los que se produce una corriente farádica, como se ha explicado más arriba haciendo referencia a la figura 1.

Se identifica el límite superior admisible de la diferencia de potencial del electrodo estudiado como el valor potencial referenciado E_{ia} en la figura, que corresponde al cambio de curvatura de la curva anódica C_a a la unión de la porción P1. La corriente excedente I_{fa} , que aparece más allá del valor E_{ia} , corresponde a la corriente farádica perjudicial descrita anteriormente, e inducida por unas reacciones electroquímicas.

De forma similar, se determina el límite inferior admisible de la diferencia de potencial interfacial del electrodo estudiado por el valor del potencial, referenciado E_{ic} en la figura, que corresponde al cambio de curvatura de la curva catódica C_c a la unión de la porción P2: esta corriente excedente I_{fc} que aparece más allá del valor de E_{ic} , corresponde de hecho a la corriente farádica inducida por unas reacciones electroquímicas, tal como se describe haciendo referencia a la figura 1.

Las parte lineales centrales de las curvas C_a y C_c corresponden a la circulación alterna de una corriente capacitiva I_c entre los electrodos que funcionan sucesivamente como ánodo y como cátodo, como se ha explicado haciendo referencia a la modelización. El intervalo admisible de los valores ΔE_1 que tiene por bornes E_{ia} y E_{ic} , define el valor de diferencia de potencial del material constitutivo del electrodo de trabajo para el que entonces se asegura, incluyendo las tolerancias de las mediciones definidas en función del ratio I_c/I_f , que no se inicia ninguna reacción electroquímica.

Preferentemente en el ejemplo de realización, los valores de los potenciales de inversión de la tensión aplicada, iguales a +1 voltio y -1 voltio, están ajustados de tal manera que las corrientes capacitivas anódicas y catódicas creadas son sustancialmente equivalentes. Una asimetría a nivel de los valores anódicos y catódicos llevaría a no considerar la misma carga capacitiva y por lo tanto produciría resultados erróneos.

Se debe observar que los valores extremos de los intervalos de diferencia de potencial varían en función de la variación correspondiente de las corrientes anódica y catódica. Estando estas últimas unidas por el equilibrio del balance de las cargas del conjunto, los potenciales extremos se ajustan por sí mismos en la curva de las corrientes: la posición de sus extremos varía de forma “opuesta” y se deduce de la pendiente de las corrientes anódica y catódica correspondientes. Para comparar los intervalos de diferencia de potencial basta por lo tanto con conocer sus amplitudes de variación sin tener que conocer los valores de sus bornes extremos.

Los voltamogramas, tales como el ilustrado en la figura 3, presentan una forma global del tipo histéresis que permite acceder a una determinación precisa del intervalo de diferencia de potencial interfacial límite ΔE_1 . Se obtiene una determinación de este tipo según la invención mediante la medición de la relación entre las corrientes farádicas y capacitivas $\Sigma I_f/\Sigma I_c$, siendo ΣI_f la suma de las corrientes farádicas y ΣI_c la suma de las corrientes capacitivas constantes obtenidas en el intervalo de utilización ΔE_1 . Las curvas correspondientes, denominadas de corriente farádica, se ilustran en la figura 4 para los diferentes materiales másicos: carbono vítreo, titanio, níquel, “Uranus B6” (aleación a base de Fe, con 25% de Ni, 20% de Cr, 4,5% de Mo, 1,5% de Cu), acero “Inox 316L” y DSA “B”.

Los valores de ΣI_f y ΣI_c , que corresponde a la integración matemática de los valores de la intensidad de las corrientes en los intervalos de potencial correspondientes. Son medidas directamente, respectivamente, mediante la suma de las áreas de las superficies Sf_a y Sf_c (figura 3), que corresponden a la presencia de las corrientes farádicas, I_{fa} y I_{fc} , para los valores de potencial más allá del intervalo admisible ΔE_1 por un lado y, por otro lado, a la superficie Sc que corresponde a la presencia de la corriente capacitiva I_c en el intervalo del ΔE_1 .

Estas curvas de corriente farádica permiten determinar con precisión los intervalos admisibles ΔE_1 para los diferentes materiales de electrodos ensayados, mediante la determinación de los valores límite de este intervalo aproximando linealmente los valores obtenidos cuando circulan unas corrientes farádicas. La determinación precisa de los valores límite puede ser importante en ciertas circunstancias, es decir cuando los materiales utilizados tienen un comportamiento nocivo en el momento en que aparecen las corrientes farádicas, lo que constituye un serio impedimento cuando se sobrepasa accidentalmente la diferencia de potencial aplicada en las condiciones de calentamiento óhmico.

A este respecto, el valor de las pendientes de las curvas de corriente farádica anódica y catódica presentadas por las partes lineales de las curvas representadas en la figura 4 pueden dar un criterio de riesgo: cuanto menores sean estas pendientes, más limitado será el exceso de reacción farádica nociva iniciada en el caso de sobrepasar accidentalmente la ΔE_1 .

Por ejemplo, se somete el titanio “T40” a una onda de pasivación irreversible como consecuencia de la formación de una capa oxidada aislante cuando el potencial sobrepasa en 1,3 voltios con respecto al electrodo de referencia, mientras que el níquel y el Inox “316L” son sometidos a una fuerte corriente de disolución cuando se traspasa su potencial límite anódico.

Las tablas Ia y Ib siguientes presentan los resultados obtenidos respectivamente para los diferentes materiales másicos de electrodos y para unos materiales del tipo DSA (“B”; “C” en proporciones iguales de IrO_2 y Ta_2O_5 , “LZA” revestimiento en IrO_2 y RuO_2 , “Beer” revestimiento en RuO_2 y “PITA” revestimiento en IrO_2 y Ta_2O_5). Para estos diferentes materiales másicos, la tabla indica los valores de los potenciales límite E_{ia} y E_{ic} , y la caída del potencial interfacial límite ($\Delta E_1 = E_{ia} - E_{ic}$).

TABLA Ia

Materiales	Hastelloy	Carbono vítreo	Titanio	Níquel	Uranio	Inox "316L"
E_{la} (V)	0,175	0,525	1,2	0,05	0,4	0,275
E_{lc} (V)	-0,125	0,225	0	-0,25	0	-0,05
ΔE_i (V)	0,3	0,3	1,2	0,3	0,4	0,325

TABLA Ib

Materiales DSA	"B"	"C"	LZA	"BEER"	"PITA"
E_{la}	0,9	0,85	1,2	0,15	0,5
E_{lc}	0,2	-0,1	0,55	0,6	-0,5
ΔE_i	0,7	0,45	0,65	0,45	1

Estas tablas se pueden utilizar para servir de criterio de ajuste de las condiciones de utilización en el calentamiento óhmico de cada material. Se deben tener en consideración otras consideraciones específicas propias de cada material caso por caso. Por ejemplo, el titanio "T40" se presentaría *a priori* como el mejor adaptado de los materiales macizos, puesto que su intervalo de potencial admisible ΔE_i es tres a cuatro veces superior al valor de otros materiales macizos. De todas formas, este material no se puede utilizar debido a su pasivación en la zona de activación de los fenómenos electroquímicos que sigue el intervalo admisible de este material.

Se compara el intervalo de diferencia de potencial admisible ΔE_i , para cada material, con el valor de la caída de potencial interfacial medido directamente en unas condiciones de calentamiento óhmico. Esta comparación permite verificar si este valor se encuentra en el intervalo admisible. En caso contrario, convendría ajustar las condiciones operativas, es decir aumentar la frecuencia de la tensión aplicada o disminuir la densidad de la corriente. Un ajuste de este tipo disminuye el valor de la caída de potencial interfacial. Cuando este valor pasa por debajo del valor del intervalo admisible, el material de los electrodos es conveniente para el calentamiento óhmico, en el sentido que garantiza la ausencia de una activación de una reacción electroquímica.

Así, un aumento de la frecuencia de la tensión (60 voltios eficaces), pasando por ejemplo de 50 Hz a 2.500 Hz, permite una disminución de la caída de potencial interfacial de 0,5 V a 1 V según el material. Por otra parte, una disminución de la densidad de corriente de 5000 A/m² a 2500 A/m² a 50 Hz permite para el DSA "B" una disminución de caída de potencial de 0,65 V a 0,335 V.

Con el fin de medir la caída de potencial interfacial de los electrodos utilizados en las condiciones de calentamiento óhmico, se describirán a continuación un procedimiento de determinación de esta caída de potencial interfacial para un material dado y un dispositivo para la realización de este procedimiento.

El procedimiento consiste en medir la diferencia de potencial entre un electrodo de calentamiento óhmico, constituido por el material a ensayar y una sonda de medición cuya distancia a este electrodo varía; en variar a continuación la distancia entre este electrodo y la sonda, y en extrapolar a una distancia nula la recta de regresión obtenida a partir de los diferentes valores de diferencia de potencial medidos para diferentes distancias. El valor de la ordenada de origen, dividida por dos debido al hecho de la obtención de la medición cresta a cresta (y no de la medición instantánea) representa entonces el valor de la diferencia de potencial interfacial, característica del material en las condiciones de calentamiento óhmico.

La figura 5 ilustra dos ejemplos de diagrama obtenidos para unos electrodos en material DSA "B", en una célula que contiene una solución de cloruro de sodio corrosiva a 20 g por litro, siendo una tensión igual a 60 voltios eficaces aplicada a los bornes de la célula, con una densidad de corriente de 5.200 A/m², y una temperatura de 60°C. El valor extrapolado ΔE_i vale 1,3 voltios medido cresta a cresta, es decir 0,65 voltios máximo en valor instantáneo, siendo la tensión aplicada respectivamente la del sector, de frecuencia igual a 50 Hz, recta (A), y una tensión de frecuencia igual a 2.500 Hz, recta (B). Como se ha indicado anteriormente, un aumento sensible de frecuencia provoca una disminución de caída de potencial interfacial ΔE_i , igual a 0,3 V (en valor instantánea) en el caso presente.

ES 2 317 687 T3

Los aparatos utilizados para obtener unas mediciones precisas se ilustran en la figura 6. La sonda 10 es una varilla de platino de un diámetro igual a 1 mm, montada sobre un soporte 11 apropiada para realizar unos pasos de medición de pequeña amplitud, de algunas décimas de milímetros a menos de 0,1 mm, y en la proximidad del electrodo de trabajo. La sonda tiene una longitud de 10 cm y está revestida de una funda termorretráctil G sobre la parte de la sonda sumergida en la solución de la célula. La varilla está montada sobre la célula 12 con ayuda de un prensaestopas 13, estando el eje X'X de la sonda a una distancia igual a 13 mm del eje del electrodo ensayado 14. Para reforzar la estanqueidad de la sonda durante su rotación en el interior del prensaestopas, se ha añadido una junta a base de silicona entre la sonda y el prensaestopas. La parte de la sonda 10 que se sumerge está curvada de manera que se obtiene un contacto entre el extremo afinado de la sonda y el electrodo a ensayar 14. Este extremo es plano y se presenta en forma de un disco de platino de un diámetro igual a 0,1 mm.

Un transportador de ángulos 15 está adaptado sobre el eje principal X'X de la sonda y un sistema de localización de índice 16 está dispuesto perpendicularmente al eje X'X de la sonda. Se miden la diferencia de potencial entre la sonda y el electrodo a ensayar 14 unido a la masa de un osciloscopio (no representado) sobre una primera vía de medición del osciloscopio, así como la tensión total ΔU aplicada entre el electrodo de medición y el otro electrodo (14') de la célula, sobre una segunda vía de medición.

La rotación de la sonda al rededor de su eje, por pasos del orden de un grado, incrementa la medición una decena de puntos de medición de la caída de potencial. La distancia entre el extremo de la sonda y el electrodo ensayado se resta del ángulo de rotación localizado por el indicador, y permanece inferior a 1 mm para todas estas mediciones. Si d es la distancia entre el eje de la sonda y el electrodo medido, α_0 el ángulo localizado sobre el transportador cuando la sonda está en contacto con este electrodo, y α el ángulo en el momento de la medición, la distancia x entre el extremo de la sonda y el electrodo vale:

$$x = d \left(1 - \frac{\cos \alpha}{\cos \alpha_0} \right)$$

La imprecisión de la medición de las localizaciones de la distancia d es el resultado de la irregularidad de la superficie visible de la sonda de platino, variando esta superficie con la rotación del eje vertical X'X de la varilla de platino. Para disminuir esta imprecisión, se minimiza a 0,1 mm el diámetro de la sonda de platino.

La tabla II siguiente recoge los valores de diferencia de potencial interfacial medidos ΔE_i para diferentes materiales constitutivos del electrodo ensayado, en las condiciones descritas anteriormente (en particular a 50 Hz de frecuencia y a 5.000 A/m² de densidad de corriente). En esta tabla también se han recogido los valores de los intervalos de potencial interfacial admisibles ΔE_i de estos mismos materiales, tales como los establecidos por análisis voltamperimétrico así como los valores de la rugosidad.

TABLA II

Material	DSA "A"(RuO ₂)	DSA "B"	DSA "C"	Carbón Vítreo	Inox	Hastelloy	Titanio
ΔE_i (V)	0,7	0,65	0,65	2,3	2,5	2,7	4,8
ΔE_i (V)	0,7 1 a 2*	>0,65**	1*	0,3	0,325	0,3	1,2
Rugosidad (μm)	1,3	0,7	1,8	0,6	0,05	0,08	0,1

*Valores establecidos mediante unas mediciones de análisis por cromatografía en fase gaseosa y por revelador (papel KI-almidón).

**El valor medido a 0,05 Hz es de 0,45 V y corresponde a un desplazamiento de los frentes de reducción/oxidación de algunas centenas de milivoltios, lo que corresponde a un valor por lo menos igual a 0,65 V a la frecuencia de 50 Hz.

A partir de esta tabla, es fácil concluir que los materiales del tipo DSA presentan unos valores de tensión interfacial comprendidos entre 0,6 y 0,7 voltios, situados en los intervalos de tensión interfacial admisibles, es decir 1 a 2 voltios

según el material DSA, que corresponde a la activación de las reacciones electroquímicas: por lo tanto estos materiales están particularmente adaptados al calentamiento óhmico. En cuanto a los materiales macizos estudiados, todos tienen un valor de diferencia de potencial interfacial superior al de su intervalo límite admisible.

Con el fin de comparar el comportamiento de los materiales constitutivos de los electrodos en calentamiento óhmico, se utiliza a continuación un parámetro global, que integra la caída de potencial interfacial ΔE_i y la capacidad eléctrica interfacial C_i de cada material, para servir de criterio de comparación. Este parámetro global, igual a $\Delta E_i \cdot C_i^2$, es característico de la energía de calentamiento de un material atravesado por una corriente eléctrica en una solución en la que se produce un desprendimiento de calor por efecto Joule.

Un simple cálculo muestra en efecto que esta energía es proporcional al parámetro global de un material dado para una resistencia dada de la solución a calentar, y para una misma velocidad de barrido del potencial aplicado a los electrodos. Los valores de las capacidades C_i son determinados mediante voltiamperimetría, a partir de la corriente medida, por la relación $I_c = 2C_i v$, siendo v la velocidad de barrido (igual a 100 mV/s en las condiciones de mediciones voltiamperimétricas cíclicas tales como las definidas más arriba).

Una comparación de los parámetros globales $\Delta E_i \cdot C_i^2$ de diferentes materiales macizos y del tipo DSA, agrupados respectivamente en las tablas IIIa y IIIb siguientes, muestra la clara superioridad de los materiales DSA con respecto a los materiales macizos. Los valores de los parámetros globales han sido recogidos con los del acero inoxidable.

TABLA IIIa

Materiales macizos	Acero Inox	Titanio	Carbono vítreo	Níquel	Hastelloy
$C_i(\mu F/cm^2)$	35	50	260	27	63
$\Delta E_i(V)$	0,325	1,2	0,3		0,3
$C_i^2 \Delta E_i$	1	7,5	51	0,5	3

TABLA IIIb

Materiales DSA	"B"	C	LZA	"BEER"	"PITA"
$C_i(\mu F/cm^2)$	1.900	5.600	27.000	44.000	39.000
$\Delta E_i(V)$	0,7	0,45	0,65	0,45	1
$C_i^2 \Delta E_i$	$0,06 \cdot 10^6$	$0,35 \cdot 10^6$	$1,2 \cdot 10^6$	$2,2 \cdot 10^6$	$3,8 \cdot 10^6$
Rugosidad (μm)	0,7	1,8	6,96	3,22	-

Los materiales macizos presentan unos parámetros globales cuyos valores no tienen comparación con los de los materiales DSA, puesto que difieren de un factor 10^4 a 10^5 . Además, el material macizo en apariencia el de más prestaciones de los materiales macizos, a saber el carbono vítreo presenta unas imprecisiones importantes sobre la determinación de las capacidades interfaciales, superiores al 50%. Estas imprecisiones son debidas al hecho de que la capacidad interfacial es sensible al estado de superficie de los electrodos, y que este estado es muy variable para el material en cuestión.

El parámetro global ($C_i^2 \cdot \Delta E_i$) de los materiales DSA es calculado a partir de las mediciones del intervalo de potencial interfacial admisible ΔE_i a partir de una solución acuosa de cloruro de sodio a 20 g por litro, y los valores de las capacidades C_i , determinados según el protocolo indicado anteriormente, presentan unos valores particularmente estables a la velocidad de barrido de 100 mV/s.

La evidente superioridad de los materiales DISPUESTA con respecto a los materiales macizos para las aplicaciones de calentamiento óhmico se debe principalmente a los valores elevados de la capacidad interfacial de estos materiales.

Además, los materiales DSA son más resistentes a una sobretensión a nivel de su interfaz, debido a un menor aumento de corriente farádica, lo que se traduce en unas pendientes de regresión de las curvas de corriente farádica ($\Sigma I_f / \Sigma I_c$) menor para los materiales DSA, más allá de los intervalos de potencial límites ΔE_i , como se ilustra en la figura 4.

ES 2 317 687 T3

Haciendo referencia a las superficies de los electrodos en calentamiento óhmico, se ha constatado que es preferible una rugosidad de superficie limitada, definida como la variación máxima de la separación entre la altura de las asperezas y la superficie de base, en particular para las aplicaciones agroalimentarias por razones de higiene y de acumulación de impurezas. Se preconiza una rugosidad como máximo igual a $1,8\ \mu\text{m}$, preferentemente $1\ \mu\text{m}$.

Otras condiciones de funcionamiento, en particular la temperatura, pueden influir por otra parte en los valores de las caídas de potencial interfaciales de los materiales constitutivos en calentamiento óhmico.

La influencia de la temperatura no es crítica en la medida en que su variación, que utiliza unos fenómenos compensatorios, se traduce en una conservación del parámetro global $C_i^2 \cdot \Delta E_i$; así, un aumento de temperatura, que puede alcanzar unos valores del orden de 140°C en calentamiento óhmico, presenta un efecto que penaliza el intervalo de potencial admisible ΔE_i ampliamente compensado por un efecto benéfico sobre el valor de la capacidad interfacial.

La invención no está limitada a las aplicaciones citadas y puede por ejemplo aplicarse a otras técnicas en las que los materiales bajo tensión están en contacto con un producto, por ejemplo en las técnicas de campos eléctricos pulsados (abreviado CEP). En este último contexto, en el que se trata de obtener unos campos de gran intensidad a alta cadencia entre la superficie de una sonda introducida y el orificio que la aloja, se plantean los mismos problemas de respeto de los intervalos admisibles de las diferencias de potencial.

REIVINDICACIONES

1. Aparato de calentamiento óhmico, **caracterizado** porque comprende unos electrodos en material del tipo DSA, comprendiendo estos electrodos un sustrato de titanio recubierto por lo menos por una capa de óxidos metálicos de metales nobles seleccionados de entre el Rutenio, el Tántalo, el Iridio y sus mezclas.

2. Aparato según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la capa de óxido comprende por lo menos dos de dichos óxidos metálicos en unas proporciones comprendidas entre 25/75 y 75/25 en peso.

3. Procedimiento de selección de electrodos para un aparato de calentamiento óhmico según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado** porque consiste en verificar que la caída del potencial interfacial (ΔE_i) en la interfaz electrodo-solución en unas condiciones de calentamiento óhmico, es inferior al intervalo de potencial admisible de los electrodos (ΔE_l) más allá del cual se franquea el umbral energético de activación de reacciones electroquímicas, determinándose este intervalo de potencial por voltiamperimetría.

4. Procedimiento según la reivindicación 3, **caracterizado** porque consiste en:

- disponer una sonda de medición (10) en una célula de calentamiento óhmico, comprendiendo dicha célula un electrodo a ensayar (14),
- hacer variar la distancia entre la sonda y el electrodo a ensayar, y
- determinar la caída de potencial interfacial (ΔE_i) por extrapolación lineal, a distancia nula de los diferentes valores de potencial medidos entre el electrodo a ensayar (14) y la sonda (10) para las diferentes distancias citadas anteriormente.

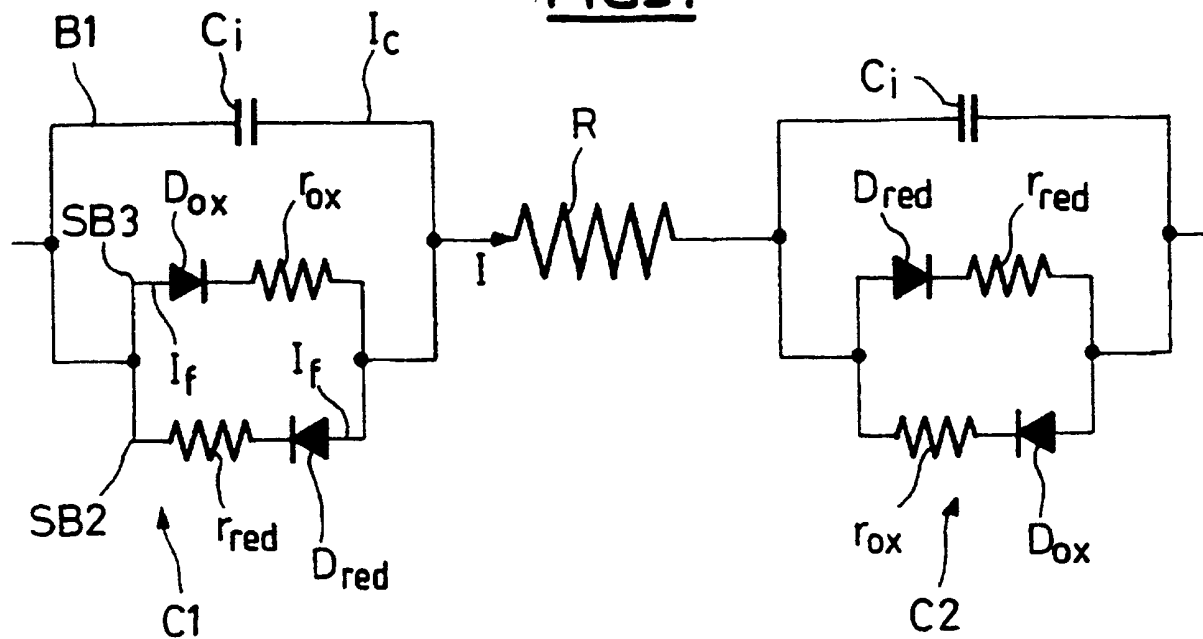
5. Procedimiento según la reivindicación 4, en el que se utiliza, como sonda de medición (10), una varilla de platino de eje vertical ($X'X$) y de diámetro sustancialmente igual o inferior a 0,1 mm, estando dicha varilla curvada en su extremo para entrar en contacto con el electrodo a ensayar (14), y un indicador de medición del ángulo de rotación de la varilla alrededor del eje ($X'X$), siendo deducidas las distancias citadas anteriormente entre la sonda y el electrodo a ensayar a partir de estas mediciones angulares.

6. Procedimiento según la reivindicación 4 ó 5, **caracterizado** porque la sonda de medición (10) está revestida con una funda termorretráctil (G), porque la sonda está montada sobre la célula (12) con ayuda de un prensaestopas (13), porque se añade una junta a base de silicona entre la sonda y la prensaestopas para asegurar la rotación de la sonda en el interior del prensaestopas, y porque los valores de potencial son medidos entre el electrodo a ensayar (14) y la sonda en una primera vía de un osciloscopio, mientras que la tensión total aplicada (ΔU) entre el electrodo a ensayar (14) y otro electrodo (14') de la célula se mide en una segunda vía de medición del osciloscopio.

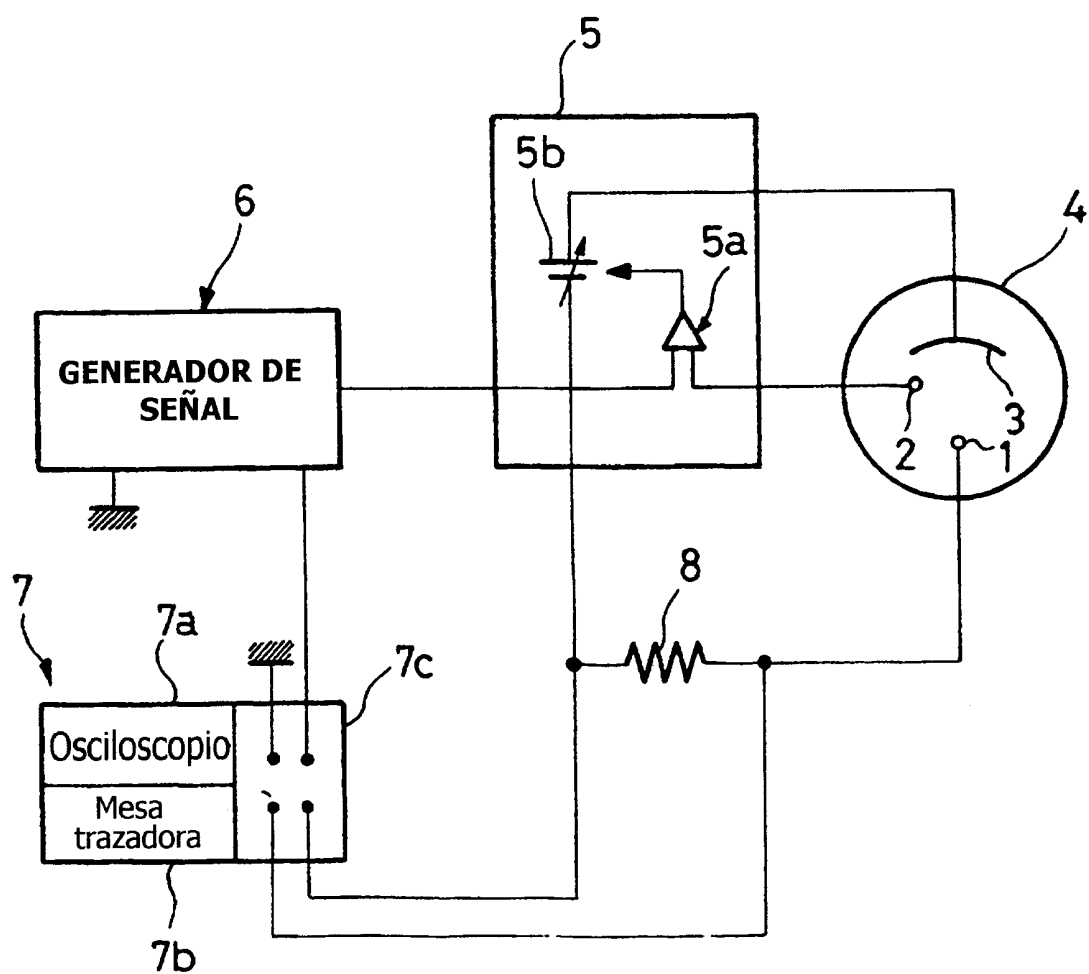
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 3 a 6, **caracterizado** porque el intervalo de potencial admisible (ΔE_l) se obtiene marcando, en una curva de corriente farádica, la relación entre la corrientes farádicas y capacitivas $\Sigma I_f / \Sigma I_c$ sobre la totalidad del dominio de potencial barrido, siendo ΣI_f la suma de las corrientes farádicas, y ΣI_c la suma de las corrientes capacitivas constantes en el intervalo de potencial admisible (ΔE_l).

8. Procedimiento según la reivindicación 7, **caracterizado** porque un criterio de riesgo mas allá del intervalo de potencial admisible (ΔE_l) está definido por la pendiente lineal de la curva de corriente farádica ($\Sigma I_f / \Sigma I_c$) en los intervalos de valores de caídas de potencial que van más allá de los valores límites del intervalo de potencial admisible (ΔE_l).

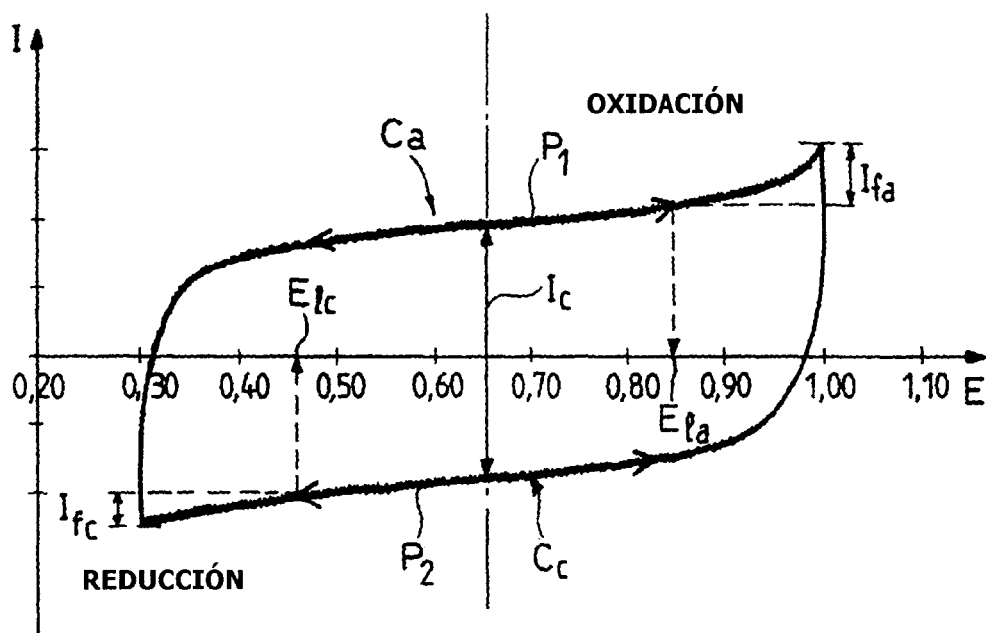
FIG_1



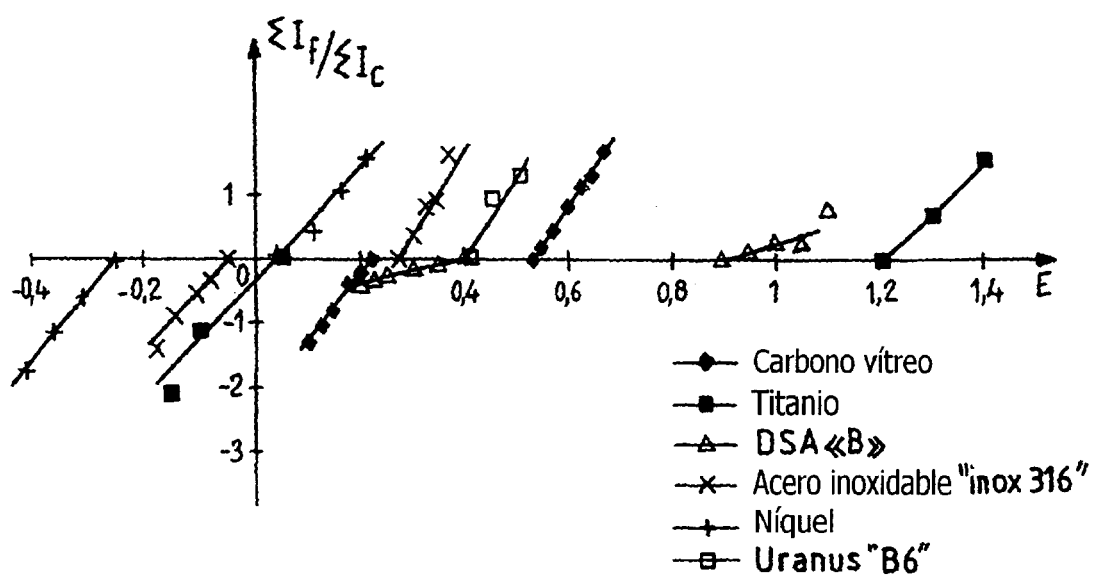
FIG_2



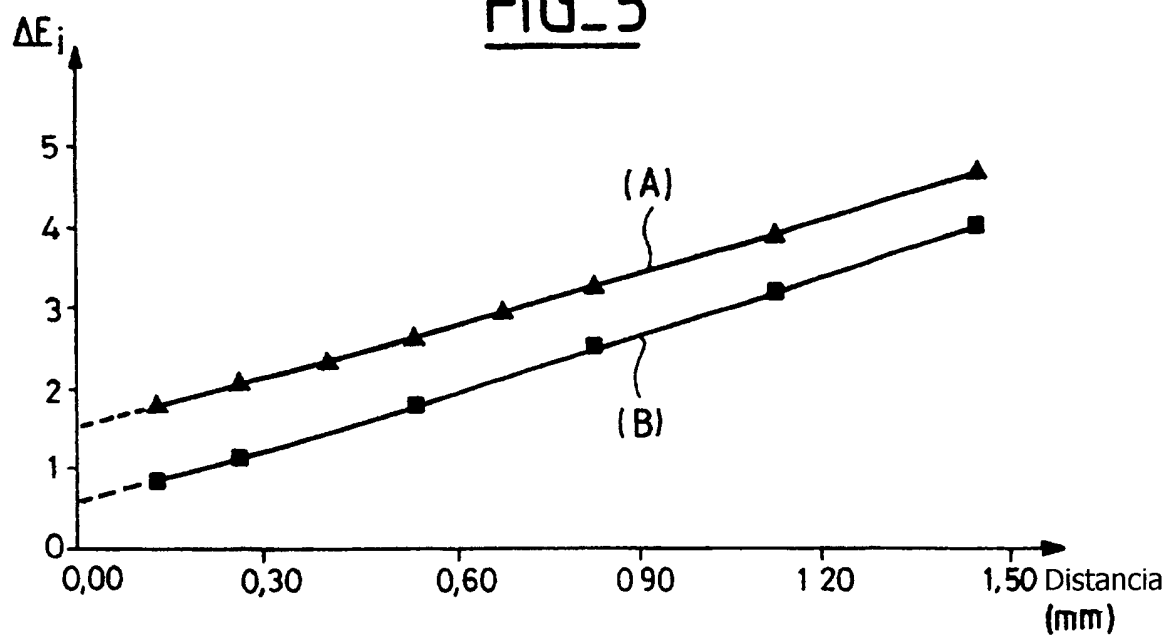
FIG_3



FIG_4



FIG_5



FIG_6

