

Avances Científicos y Tecnológicos en México II

Tomo VI

Ingenierías

SÍNTESIS DE RECUBRIMIENTOS DE DIAMANTE DOPADO CON BORO (DDB) A BAJA TEMPERATURA Y PRESIÓN: RUTA ALTERNATIVA DE PROTECCIÓN AL AMBIENTE

Jorge Morales Hernández¹, Eugenia Josefina Aldeco Pérez¹, Antonia Sandoval González¹, Coraquetzali Magdaleno López², Héctor Herrera Hernández³

¹Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica s.c. Parque Tecnológico Querétaro s/n, Sanfandila Pedro Escobedo, Querétaro, C.P.76703, México ²Instituto Tecnológico Superior de Abasolo, Blv. Cuitzeo de los Naranjos 401, Col. Cuitzeo de los Naranjos, Guanajuato, C.P. 36976, México. ³Centro Universitario UAEM Valle de México, Blvd. Universitario s/n, Predio San Javier, Atizapán de Zaragoza, Estado de México, México.
jmorales@cideteq.mx

RESUMEN

Los recubrimientos del tipo Diamante Dopado con Boro (DDB) son ampliamente utilizados sobre sustratos de titanio en los procesos de oxidación avanzada, para la degradación de contaminantes recalcitrantes y otros contaminantes complejos, dada la alta estabilidad de este tipo de electrodos y la gran ventana de potencial en la que pueden trabajar, con respecto a los electrodos de Rutenio y Tantalio; siendo éstos últimos de alto costo y muy contaminantes.

Es muy común que la síntesis de Diamante Dopado con Boro (DDB) se realice a través de la técnica de Deposición de Vapor Química (CVD singles en inglés) a muy altas presiones (< 20 MPa) y temperatura superior a los 1200 °C.

Al promover un cambio de hibridación del grafito de Sp² a Sp³ se logra la transformación de la estructura del carbono tipo diamante (DLC, diamond like carbon); reportándose una relación Sp²/Sp³ del orden de 0.6.

En la presente investigación fue posible lograr el cambio de hibridación natural del carbono, al doparlo con boro y someterlos a un proceso de deformación continua bajo condiciones normales de presión y temperatura, por medio de la técnica de Molienda Mecánica de alta energía; donde es posible generar una alta densidad de defectos estructurales, incrementando la entalpía y entropía del sistema hasta obtener un material meta estable.

Experimentalmente, para promover la hibridación del grafito en una estructura tipo diamante característica del DDB, se utilizaron tres concentraciones de boro (5, 7.5 y 17% at B) como medio de dopaje y las mezclas fueron sometidas a un proceso de deformación mecánica en un molino del tipo planetario durante 80 h continuas bajo una atmósfera inerte.

La relación de hibridación Sp²/Sp³ cambio de 2.7 inicialmente a 0.61 después de 80 h de molienda, a través de identificar el cambio en intensidad relativa del pico en la posición 43.72 (2 θ grados) por medio de DR-X y por Espectroscopia Raman con una longitud del láser de 638 nm.

La morfología de los polvos después de molienda fue del tipo esférico con un tamaño de cristal promedio de 2.19 nm.

La síntesis de la estructura tipo diamante DLC en el estado sólido a baja temperatura y presión, represente un alto ahorro de energía y protección al ambiente comparado con el método tradicional de CVD, lo que hace que el desarrollo de electrodos de titanio con DDB permita el tratamiento de aguas complejas de alto impacto social, económico y ambiental en el mundo.

INTRODUCCIÓN

En la actualidad, las aguas residuales de diferentes sectores industriales tales como el aeronáutico, automotriz, farmacéutico, metal-mecánico e incluso la agricultura, generan aguas complejas recalcitrantes con altas concentraciones de compuestos orgánicos e inorgánicos de moléculas largas

y complejas que son difíciles de degradar. Los métodos fisicoquímicos convencionales para el tratamiento de aguas residuales, han llegado al límite de su capacidad para el cumplimiento de las normas oficiales, lo que limitará en los próximos años la capacidad de tratar y de verter las aguas residuales, con serios problemas sociales y ecológicos.

Los diferentes métodos de oxidación avanzada son una alternativa a la solución de este problema, sin embargo, la inyección de ozono, oxígeno en altas cantidades, peróxido de hidrógeno entre otros agentes oxidantes, hace que los procesos sean caros y poco rentables.

Los procesos de oxidación electroquímica avanzada (EAOP siglas en inglés) han cobrado mayor importancia en los últimos años. Estos procesos son una alternativa para el tratamiento de efluentes industriales que presentan un alto contenido de contaminantes orgánicos, como consecuencia de la contaminación antropogénica del agua y el bajo rendimiento de los métodos convencionales. Los EAOP han permitido no solo el tratamiento adecuado de sustancias recalcitrantes sino también, la eliminación de patógenos presentes en el agua, con una alta eficiencia y bajos costos [5]. La oxidación electroquímica (OE) es llamada también como oxidación anódica, donde se requiere de equipo sencillo, fácil de controlar y combinar con otras tecnologías electroquímicas.

Durante las primeras etapas de desarrollo de la OE específicamente en contaminantes complejos, se emplearon electrodos de titanio recubiertos con Óxido de Rutenio y Tantalio, sin embargo, desde su origen han sido electrodos de muy alto costo debido a la escasez de este tipo de sales de importación, así como una alta dependencia tecnológica del extranjero para la manufactura de este tipo de electrodos.

La NOM-001-SEMARNAT-2021 referente a la descarga de aguas residuales en cuerpos receptores, disminuirá el valor del DQO a 150 mg/L, lo que generará incumplimiento a la norma con la tecnología disponible en México y serios problemas de contaminación ambiental en la próxima década.

El diseño de los nuevos reactores electroquímicos, demanda la reducción de energía, el incremento de la eficiencia de remoción de los contaminantes y una alta selectividad. Los reactores electroquímicos continuos de un paso para el tratamiento de diferentes matrices, han incorporado a los electrodos de diamante dopados con boro (DDB) los cuales son químicamente inertes, con una buena estabilidad electroquímica, buena resistencia mecánica y resistencia a la corrosión; sin embargo, hay que poner especial cuidado en el contenido de boro, en la relación sp^2/sp^3 , el tipo de sustrato y espesor del recubrimiento de DDB; los cuales influyen en la capacidad de oxidación y eficiencia del proceso.

El diamante dopado con boro (DDB) es un material cerámico que ha demostrado ser de alta eficiencia como recubrimiento en electrodos de titanio, para su uso en la oxidación electroquímica de aguas residuales de los sectores petrolero y aeronáutico. Comparado con otros recubrimientos como el óxido de rutenio, iridio y tantalio, los cuales son costosos y contaminantes, el DDB es más eficiente, pudiendo lograr eficiencias del 99% en el tratamiento de aguas residuales complejas por medio de electro oxidación, sin embargo, la síntesis comercial del DDB se lleva a altas temperaturas y presiones (< 20 MPa y > 1200 °C) de tal manera que los procesos son poco rentables por sus altos costos. Una ruta alternativa para lograr el cambio de hibridación del grafito (Sp^2) a la estructura del diamante (Sp^3) con un menor consumo de energía, es por medio de la mecanosíntesis de alta energía.

A diferencia del método de síntesis CVD a alta temperatura y presión, la fuerza motriz para lograr el cambio de hibridación del grafito es posible a través de la alta energía de deformación que puede acumularse en la estructura del grafito. Esta alta energía de deformación promueve en una primera etapa la formación de una gran cantidad de defectos estructurales tales como vacancias y dislocaciones lo que posteriormente, permite la difusión atómica, el movimiento de planos cristalográficos y el cambio de estructura de hexagonal del grafito a una nueva estructura tetragonal,

junto con el cambio de hibridación Sp^3 , a lo que vamos de definir como la estructura tipo diamante (Diamond Like Carbon, DLC).

Los electrodos de DDB en sustratos de titanio, vienen a remplazar por eficiencia, durabilidad y costo a los electrodos de óxido de rutenio, iridio y tantalio; los cuales son altamente contaminantes en su proceso de síntesis, de baja disponibilidad y de alto costo. Debilidades que deben ser consideradas en un nuevo desarrollo tecnológico enfocado al diseño de electrodos de titanio recubiertos con DDB; cuya ciencia de frontera se enfoca en la síntesis del diamante dopado con boro fuera del estado de equilibrio, a través de modificar la hibridación del grafito (Sp^2) al diamante (Sp^3) por medio de la mecanosíntesis en estado sólido.

TEORÍA

Estructura Del Carbono

Cuatro electrones desapareados son los que definen el comportamiento del carbono en millones de compuestos, sin que ninguno de ellos tenga preferencia o mayor capacidad de reacción. La única forma que se ha encontrado para explicar este comportamiento es por medio de la teoría de la hibridación (mezclar).

Si se mezcla el orbital $2s$ con los tres orbitales $2p$, se tendrán cuatro orbitales híbridos, $2sp^3$, que tienen la misma energía y donde los electrones colocados en dichos orbitales tendrán la misma capacidad de reacción, como ocurre en todos los compuestos con enlace covalente sencillo.

El átomo de carbono en su estado fundamental posee seis electrones, cuya configuración es $1s^2 2s^2 2p^2$. es decir, dos electrones ocupan el nivel $1s$ (dos electrones), dos electrones el $2s$ y parcialmente los dos electrones restantes el $2p$ (los dos electrones restantes) de acuerdo al Principio de Aufbau.

En su nivel sp , solamente se tienen 4 electrones (sp , tiene un número de saturación de 8 electrones). Por la tendencia de los elementos químicos a formar enlaces estables, y por esta especial característica del carbono, estos átomos tienen la característica de ceder o admitir los 4 electrones, para estabilizar sus órbitas, lo que le permite actuar con las valencias $+4$ y -4 .

El carbono es un elemento muy importante, ya que puede crear moléculas muy complejas, con gran cantidad de átomos. Esto es debido a su estructura atómica y las propiedades químicas que esta estructura le proporciona.

Los átomos de valencia del carbono, independientemente de su subnivel, tienen la misma capacidad de reacción; sin embargo, según el subnivel energético en que se realicen los enlaces, por efectos de la hibridación (combinación de los orbitales s con los orbitales p , que nos dan cuatro orbitales $2sp$ [$2sp$, $2sp^1$, $2sp^2$, $2sp^3$]) pueden crear diferentes enlaces estructurales entre átomos de carbono, que puede darse en forma natural o ser modificados en el laboratorio.

Así tenemos que cuando los enlaces se dan en el subnivel energético $2sp^3$, la estructura tiende a ser prismática, tetraédrica y cristalina; correspondiente a la estructura del diamante en la naturaleza. Es decir, la hibridación $2sp^3$ consiste en la formación de cuatro orbitales "híbridos" a partir de los orbitales $2s$, $2p_x$, $2p_y$ y $2p_z$ puros. Así, se tiene el acomodo de los electrones en el nivel 2, donde existen cuatro electrones disponibles para la formación de cuatro enlaces y se ordenan de forma paralela para tener la menor energía y mayor estabilidad.

En el laboratorio se ha logrado controlar los subniveles de unión de las estructuras para que adquieran ciertas características, como pueden ser el caso de los fullerenos o los nanotubos.

Los fullerenos son estructuras huecas formadas por átomos de carbono con una forma esférica (poliedro de múltiples caras). Cada átomo de carbono se encuentra enlazado a otros tres átomos

por lo que posee un estado de hibridación $2sp^2$ similares al grafito y al grafeno, con una desviación en el ángulo de hibridación de 90 a 101 grados lo que genera un cierto nivel de tensión y cambios en la geometría de su estructura.

Estos cambios en las estructuras del carbono, obedecen a las leyes de la termodinámica donde el aumento de entropía puede promover la presencia de esfuerzos residuales en la estructura que permita el movimiento atómico en base al estado de hibridación en el que se encuentre, de tal manera, que la energía interna jugará un papel importante en la definición de un determinado arreglo. Por ejemplo, el fullereno C60 inicialmente se sintetizó por medio de un proceso de evaporación de grafito, empleando un láser y posteriormente un arco de alto voltaje entre dos electrodos de grafito, en una atmósfera de helio; logrando eficiencias del orden del 40% con respecto al material evaporado.

En este proyecto de investigación, partimos de la estructura del grafito de forma triangular o hexagonal con la hibridación $2sp^2$, la cual será modificada a la hibridación $2sp^3$ tipo diamante a través de agregar una gran densidad de defectos lineales en su estructura por medio de aplicar una alta energía mecánica que se traduce en una alta energía de deformación estructural.

Hibridación sp^2/sp^3

La eficiencia de mineralización electroquímica de los electrodos DDB también depende de la relación sp^3/sp^2 en la superficie del electrodo de película DDB; se prefiere una mayor concentración de sp^3 (diamante) que sp^2 (grafito) para una mayor generación de radicales en la superficie del electrodo que son los responsables de oxidar los compuestos orgánicos a CO_2 , agua e iones inorgánicos (Espinoza, 2018). Sin embargo, si se tiene una mayor concentración de sp^2 , la evolución del O_2 se ve más favorecida promoviendo la oxidación directa de compuestos orgánicos en la superficie del DDB. El carbono sp^2 en el electrodo DDB actúa como impureza para promover la conversión electroquímica y da como resultado una mayor producción de O_2 (Espinoza, 2018). Además, el nivel de dopaje con boro es un parámetro importante que determina la transferencia de carga, el ancho de la ventana de potencial y el rendimiento electroanalítico en el electrodo DDB. Una carga más alta de boro puede aumentar el nivel de impureza sp^2 en el electrodo. Sin embargo, más allá de un nivel óptimo de dopaje con boro, el número de portadores de carga para la conducción disminuye y reduce el potencial de oxidación de los electrodos (Karim, 2021).

La mayor impureza de carbono sp^2 produce una mayor humectabilidad de los electrodos, y también la naturaleza hidrófila que podría alterar el comportamiento de adsorción de la superficie (A. F. Azevedo, 2013). La adsorción de especies químicas no deseadas en la película de DDB podría enfrentar problemas de incrustaciones. El carbono sp^2 presente en la red de diamante actúa como modulador durante las reacciones de transferencia de carga, de forma similar a los electrodos de carbono vítreo (Duo, 2003).

(Duo, 2003) informaron el comportamiento dual del ánodo BDD basado en la relación sp^3/sp^2 . Cuando el contenido de sp^3 era alto en la película de DDB, mostraba un comportamiento de "ánodo no activo"; el sistema podría lograr la mineralización completa de los contaminantes. Por otro lado, cuando las impurezas sp^2 eran altas en la red del diamante, mostraba el comportamiento de "ánodo activo" y participaba en el proceso de conversión electroquímica (formación de muchos intermedios) debido a la adsorción de reactivos en el carbono sp^2 . (Watanabe, 2014) afirmaron que un mayor contenido de carbono sp^2 en la película DDB genera especies reactivas de ozono al actuar como sitios activos de adsorción. Esto aumenta las reacciones de interacción entre el átomo de oxígeno y las moléculas de oxígeno, lo que favorece las reacciones de generación de ozono (Nidheesh, 2019).

Mecanosíntesis de nuevos Materiales

La mecanosíntesis, es una técnica de molienda en el estado sólido y de alta energía a partir de sus componentes elementales, capaz de generar cambios estructurales a través de introducir una gran cantidad de energía de deformación en la estructura y que puede correlacionarse con un aumento exponencial de la entropía almacenada en la estructura de los materiales. Este cambio en el estado

de energía de los átomos, permitirá que cada átomo de carbono se encuentre enlazado a otros cuatro átomos, representado por un estado de hibridación $2sp^3$ característica del diamante, en una condición de mínima energía y de equilibrio termodinámico.

En las últimas décadas, se ha incrementado el interés en el uso de la molienda mecánica de alta energía (MMAE) para la producción de diversos materiales, debido a que se considera como un método mecanoquímico libre de disolventes, y por lo tanto una técnica amigable con el medio ambiente (Içli et al., 2009). La primera vez que se utilizó el método de molienda mecánica fue en 1970, cuando se mezcló accidentalmente una serie de materiales (níquel, hierro y óxido de aluminio) en un molino aprisionador, lo que dio como resultado una nueva aleación (Yadav et al., 1992). Un punto importante a resaltar es que en la molienda mecánica existen diversas variables y parámetros a controlar, como el tipo de molino, el tiempo de molienda, la velocidad, la relación en peso bola/muestra, el diámetro de la bola, el medio de molienda (seco o húmedo), la forma de los contenedores, la temperatura, el tipo de atmósfera, etc. (Shin, Lee et al., 2013). Aunque todas estas variables harían parecer complicado el proceso, en realidad lo vuelven una técnica versátil en la síntesis de materiales. Al tener control sobre los parámetros experimentales se pueden combinar para producir aleaciones y materiales con una alta calidad y con características específicas (Martínez-González, 2022).

Actualmente, se conocen tres tipos de molinos de alta energía: el molino vibratorio, el planetario y el micro-molino vibratorio unidireccional. Sea uno u otro, los molinos se han utilizado para mezclar, pulverizar y reducir el tamaño de diversos materiales (Martínez-González, 2022).

La molienda mecánica debido a la alta energía mecánica generada puede inducir a cambios estructurales en el material, como la rotura de enlaces químicos y la reorganización de los átomos, lo que puede conducir a cambios en la hibridación de los átomos de ciertos elementos. Por ello se implementará la molienda mecánica como una alternativa prometedora para la fabricación del DDB mediante un análisis exhaustivo de las características y ventajas de dicha técnica comparándolo con los métodos convencionales como CVD Y HPHT para proporcionar una comprensión más profunda de como la molienda mecánica puede revolucionar la producción del DDB.

Las ventajas de la molienda mecánica para la síntesis del DDB son las siguientes:

- La molienda mecánica ofrece un control más preciso sobre el proceso de dopaje y modificación de la estructura del diamante. Esto se debe al ajustar parámetros como la duración, velocidad de molienda y el tamaño de partícula para obtener resultados específicos (Smith J. , 2020).
- En términos de costo, la molienda mecánica suele ser más económica que las técnicas de CVD y HPHT. Esto la hace más accesible para la mayoría de los laboratorios y empresas que buscan realizar modificaciones en el diamante dopado con boro (Liu, H et al., 2018).
- La escalabilidad de la molienda mecánica la hace ideal para la producción en grandes cantidades de diamante dopado con boro con propiedades específicas. Esta capacidad de adaptación para aplicaciones industriales es una ventaja significativa (Wang, Y. et al., 2019).

Síntesis del Diamante Dopado con Boro

Los materiales de carbono dopados con boro han mostrado tener propiedades físicas sobresalientes, que posibilitan un mayor número de aplicaciones tecnológicas en el desarrollo de dispositivos electrónicos como atenuador de altas frecuencias en dispositivos al alto vacío, supercapacitores, electrodos para la generación de energía o como electrodos para el tratamiento de aguas residuales complejas con una alta eficiencia de remoción, siendo este último el caso de interés de este proyecto. El dopaje con boro ha mostrado grandes ventajas en la capacidad de almacenamiento de hidrógeno de grafito [4].

Con un dopaje del orden de 1 a 3% at B, el diamante puede tener una conductividad eléctrica similar a la de un metal a temperaturas elevadas, mientras que a temperatura ambiente puede comportarse como un superconductor. Esta característica eléctrica junto con algunas propiedades físicas y químicas hacen de diamante dopado con boro (DDB) un material para una amplia gama de aplicaciones en electrónica, electromecánica, como electrodos y como recubrimientos duros en herramientas de corte.

La síntesis del diamante dopado con boro no es posible de lograr por medio de la implantación iónica del boro ya que se tiende a la grafitización de la superficie de diamante; por ello son necesarios los procesos a alta temperatura y presión, sin embargo, no podemos partir de diamante y boro ya que se logra una baja concentración del dopado con boro, por ello la relevancia en el estudio sobre la cristalización del diamante dopado con boro por métodos alternativos de bajo costo como lo es la mecanosíntesis a partir de grafito y boro.

El diamante dopado con boro (DDB) se ha logrado sintetizar a partir de grafito y carburo de boro a altas presiones superiores a los 8 GPa y temperaturas entre los 2300 y 2500 °C, superior al punto eutéctico del sistema B-C (2075 °C). Teniendo como referencia que la transición directa del grafito a diamante requiere presiones superiores a los 12 GPa y temperatura superior a los 2000 °C.

El diamante policristalino que se logra durante el proceso de solidificación, puede tener en su estructura hasta un 4% at B con un cambio en su parámetro de red de 3.567 a 3.578 Å.

La síntesis de DDB a alta presión y temperatura a partir de la mezcla de adamantano (C₁₀H₁₆) y carborano (B₁₀H₁₀C₂H₂) se realizó a 8 GPa y 1700°C. Las muestras obtenidas se caracterizaron con difracción de rayos X (XRD), espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS), espectroscopía Raman (Raman) y microscopía electrónica de barrido (SEM).

Los resultados de DRX y MEB en las figuras 1a y 2a muestran los picos característicos del carburo de boro proveniente del carborano, con pequeños cristales en forma de prismas triangulares que tienden a conglomerarse. Las figuras 1b y 2b muestran los picos característicos del grafito proveniente del adamantano, con una morfología laminar y con terminaciones redondeadas. Las figuras 1c y 2c muestran los picos característicos del diamante cristalino con un parámetro de red de 3.5766 Å y con microcristales de diamante con una morfología de prismática.

Los resultados de espectroscopia Raman en la figura 2, muestra las bandas características del diamante con un alto grado de boro dopado, en un ancho de banda con un máximo de 492 cm⁻¹ y otras bandas a 1000, 1213 y 1297 cm⁻¹, lo que se relaciona a una concentración de boro de 2 a 2.5% at.

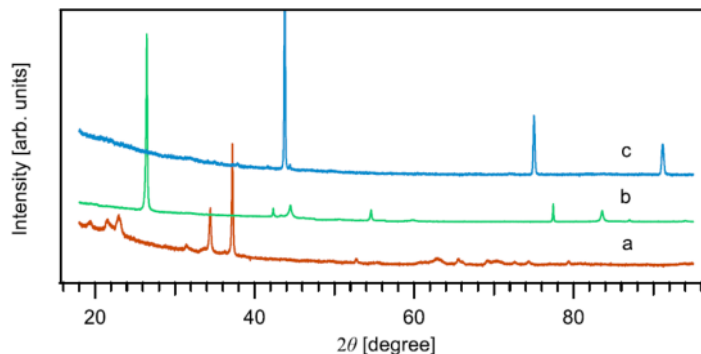


Figura 1. Patrón de difracción de rayos-X de las muestras obtenidas a 8 GPa/1700 °C. a) carborano, b) adamantano y c) diamante de la mezcla de adamantano y carborano (Chen, G., 2004).

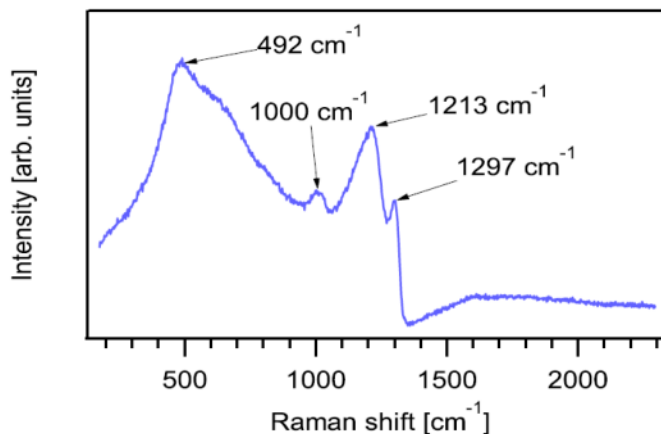


Figura 2. Espectro Raman de diamante obtenido a 8 GPa/1700 °C a partir de la mezcla de adamantano y carborano (relación atómica B:C 5:95) (Migliorini, 2011).

PARTE EXPERIMENTAL

Se prepararon dos muestras diferentes utilizando 250 gr de grafito como material base. Cada muestra contenía un porcentaje específico de boro siendo estos 5% y 7.5% atómico respectivamente. Durante la mecanosíntesis de DDB se llevaron a cabo los siguientes pasos descriptivos, que de igual manera son mostrados en la figura 3.

1. Se utilizó una relación de peso entre los medios de molienda (bolas de acero) y la mezcla en polvo de 4:1, esto es crucial ya que determina la eficiencia del proceso de molienda y la calidad del material final.
2. Los componentes ya pesados fueron colocados en el interior de una caja de guantes para ser introducidos en el molino planetario, junto con los medios de molienda en un ambiente libre de oxígeno. Después de aplicar varias secuencias de vacío e inyección de gas argón en la caja de guantes, se colocan los polvos y las esferas de acero (medio de molienda) para posteriormente cerrar el molino.
3. Ya que el recipiente estaba libre de aire se tapó perfectamente para evitar fugas y se llevó al molino de bolas planetario donde se hizo el aleado mecánico hasta cumplir un tiempo de 80 h de molienda, con una velocidad de rotación de 350 rpm.
4. Después de 80 hrs de molienda, los polvos fueron caracterizados mediante difracción de rayos X (DRX), espectroscopia Raman y Microscopia electrónica de barrido (SEM) (Figura 3).

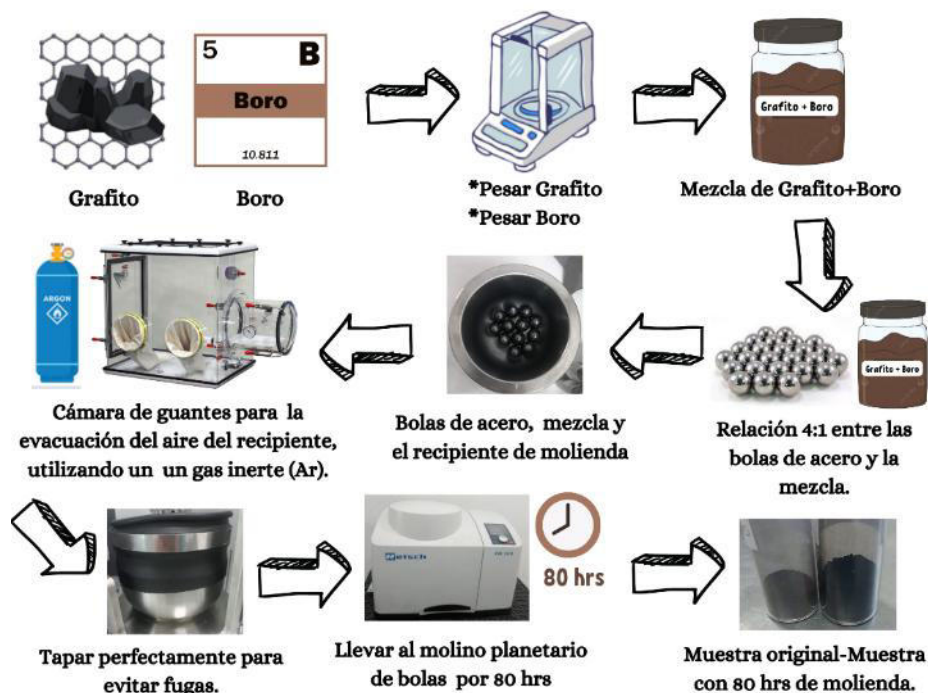


Figura 3. Proceso para realizar la molienda mecánica del DDB y la obtención de las muestras a analizar.

RESULTADOS

Las mezclas de grafito con 5, 7.5 y 15% at de B fueron sometidas a 80 horas de molienda continua en un equipo tipo planetario a 350 rpm. La figura 4a muestra los patrones de difracción de cada una de las mezclas en su condición original (sin molienda) donde se puede observar el pico característico del grafito en la posición de 28 grados (2θ). Después de 80 horas de molienda el comportamiento cristalino cambia derivado de la deformación, por lo que el pico en la misma posición tiende a ensancharse como resultado de la reducción del tamaño de cristal, así como presentar una disminución en su intensidad relativa con respecto a la muestra sin moler. El pico de grafito que se encuentra en la posición de 45 grados (2θ) en la muestra sin moler es muy pequeño, el cual no tiene la capacidad de difractar; sin embargo, después del tiempo máximo de molienda, su intensidad relativa aumenta significativamente de tal manera que su altura es similar al pico en la posición de 28 grados (2θ) para un 15%at de boro como elemento de dopaje (Figura 4b).

Este aumento en intensidad relativa representa un cambio de textura, pero también está relacionado con un cambio de estructura que como se había mencionado, donde se busca el cambio de la estructura hexagonal a la estructura tetragonal.

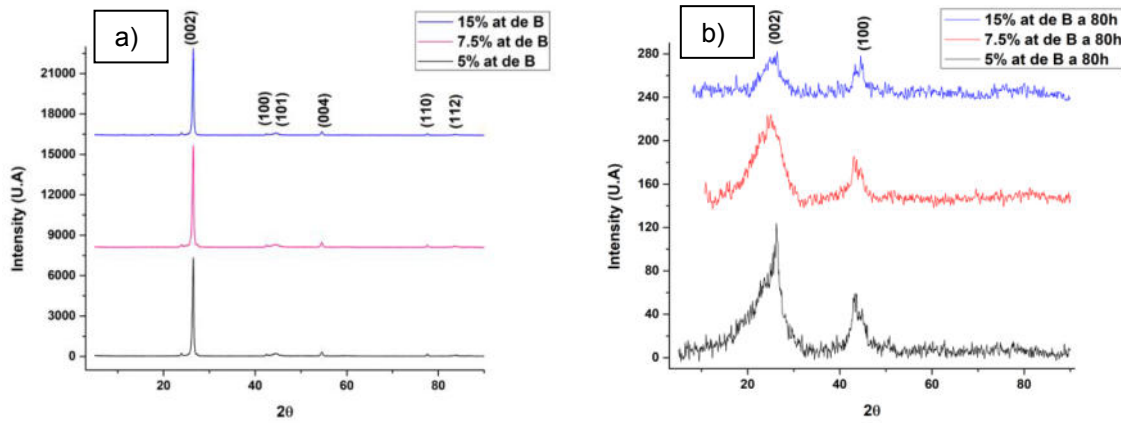


Figura 4. Patrones de Difracción de Rayos-X de a) la mezcla original con diferentes porcentajes de boro y b) la mezcla después de 80 h de molienda con diferentes porcentajes de boro

La tabla 1 muestra los valores del tamaño de cristal antes y después de la molienda donde se observa una reducción significativa del 88.98% de su tamaño por el efecto de la molienda. Así mismo, se observa un aumento en su parámetro reticular principal del 111 %, lo que corresponde con el cambio de estructura ya que no se pierde el comportamiento cristalino del grafito.

Tabla1. Tamaño de cristal y parámetro reticular del grafito con el efecto de la molienda.

Contenido de boro [% at]	Tamaño de cristal inicial [nm]	Parámetro reticular inicial [Å]	Tamaño de cristal final [nm]	Parámetro reticular final [Å]
5	18.11	2.2679	2.00	3.8724
7.5	21.48	2.2735	2.20	5.3424
15	20.05	2.2686	2.38	5.1243

La morfología de los polvos fue caracterizada por Microscopía Electrónica de Barrido donde se observa después de molienda una morfología conglomerada con una dispersión en el tamaño de partícula, independientemente del contenido de boro como se muestra en la figura 5.

Algunos autores han reportado que la hibridación del grafito mediante Raman se encuentra en la posición de 1600 cm^{-1} para la hibridación Sp_2 y en la posición de 1300 cm^{-1} para la hibridación Sp_3 como se muestra en la figura 6a. En la figura 6b podemos observar como con cero horas de molienda para la mezcla con el 15%at de boro, la intensidad relativa de la hibridación Sp_3 del grafito es muy pequeña.

Conforme se aumenta el tiempo de molienda, hay una competencia entre la intensidad relativa de la hibridación Sp_2 y Sp_3 de tal manera que, al tiempo máximo de molienda, es mayor la intensidad de la hibridación Sp_3 , lo que corresponde a una mayor presencia de la estructura tipo diamante (DLC) del tipo tetragonal con respecto a la estructura hexagonal del grafito de tipo hexagonal.

Calculando el área bajo la curva de las hibridaciones Sp2 y Sp3 con el tiempo de molienda, se observa que aumenta significativamente esta relación Sp3/Sp2 hasta en un 300% con respecto al valor inicial sin deformación, lo que habla de una mayor presencia de la estructura tipo diamante con respecto a la estructura del grafito.

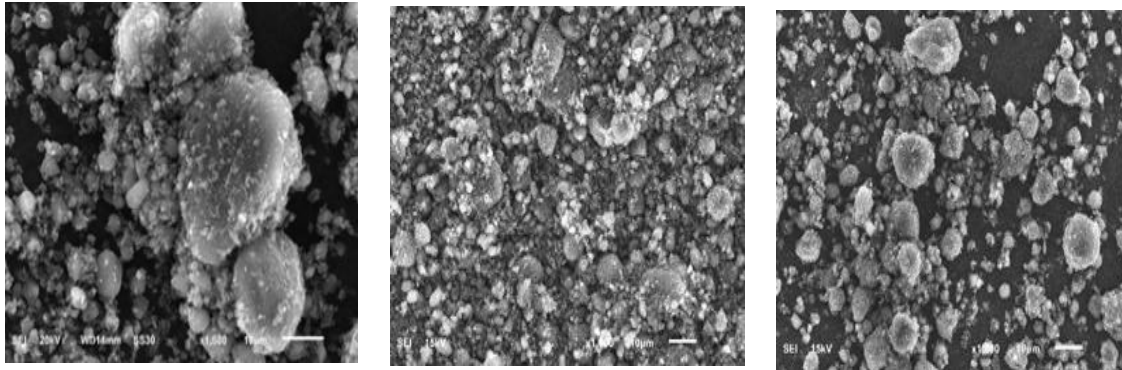


Figura 5. Morfología de las diferentes mezclas en función del contenido de boro (5, 7.5 y 15 %at respectivamente).

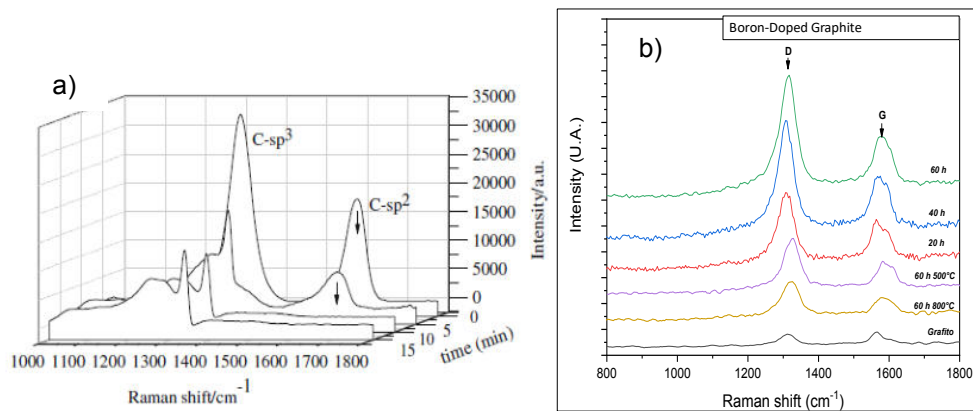


Figura 6. a) Espectro Raman reportado en la literatura indicando la posición de los picos característicos de cada hibridación (Alejandro M., et al. (2012) y b) Intensidad relativa de cada hibridación con respecto al tiempo de molienda

Tabla 2. Relación de hibridación Sp3/Sp2 al tiempo máximo de molienda para las diferentes concentraciones de boro

Contenido de boro [at %]	Relación inicial Sp3/Sp2	Relación final Sp3/Sp2
5	0.41	1.63
7.5	0.84	1.60
15	0.35	1.65

CONCLUSIONES

Es posible la síntesis de la estructura de carbono tipo diamante (DLC) en estado sólido debido al aumento de defectos estructurales, que promueven cambios significativos en la relación de hibridación del grafito (Sp_3/Sp_2) hasta un valor promedio de 1.63.

El aumento de la intensidad relativa y ensanchamiento del pico en la posición 44° (2θ) corresponde al cambio de la estructura cristalina del grafito de hexagonal a tetragonal, correlacionado con un aumento del parámetro reticular.

Los electrodos de diamante dopado con boro (DDB) se consideran los ánodos más potentes para la oxidación anódica (OA), debido a su estabilidad química y electroquímica, alta eficiencia de corriente, larga vida útil y una amplia ventana de potencial para el tratamiento de vertidos de agua.

BIBLIOGRAFÍA

1. Smith, J. (2020). Environmental Pollution: Causes, Effects, and Control Measures. Environmental Pollution.
2. SAGARPA. (2017). Diagnóstico sobre la Contaminación del Agua en México.
3. Torres, E., et al. (2020). Tratamientos físico-químicos para la remoción de contaminantes
4. Montiel, M., et al. (2018). Electrooxidation for the treatment of industrial wastewater: A critical review. Chemical Engineering Journal.
5. Rivera-Utrilla, J., Sánchez-Polo, M., Ferro-García, M. Á., Prados-Joya, G., & Ocampo-Pérez, R. (2013). Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review. Chemosphere, 93(7), 1268-1287
6. Frontistis, Z., Brebou, C., Venieri, D., Mantzavinos, D., & Katsaounis, A. (2011). BDD anodic oxidation as tertiary wastewater treatment for the removal of emerging micro-pollutants, pathogens and organic matter. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 86(10), 1233-1236
7. Chen, G. (2004). Electrochemical technologies in wastewater treatment. Separation and purification Technology, 38(1), 11-41
8. Migliorini, F. L., Braga, N. A., Alves, S. A., Lanza, M. R. D. V., Baldan, M. R., & Ferreira, N. G. (2011). Anodic oxidation of wastewater containing the Reactive Orange 16 Dye using heavily boron-doped diamond electrodes. Journal of hazardous materials, 192(3), 1683-1689.
9. Mitadera, M., Spataru, N., & Fujishima, A. (2004). Electrochemical oxidation of aniline at boron-doped diamond electrodes. Journal of applied electrochemistry, 34, 249-254.
10. Bard, A. J., & Faulkner, L. R. (2001). Electrochemical methods: fundamentals and applications. John Wiley & Sons.
11. Bagotzky, V., Vassiliev, Y., & Vasilevskiy, D. (2006). Electrochemical kinetics: theoretical aspects. Springer Science & Business Media.
12. Martínez-Huitl, C. A., Rodrigo, M. A., Sirés, I., & Scialdone, O. (2015). Single and coupled electrochemical processes and reactors for the abatement of organic water pollutants: a critical review. Chemical reviews, 115(24), 13362-13407
13. Sirés, I., Brillas, E., Oturan, M. A., Rodrigo, M. A., & Panizza, M. (2014). Electrochemical advanced oxidation processes: today and tomorrow. A review. Environmental Science and Pollution Research, 21, 8336-8367.
14. Ammar, H. B., Brahim, M. B., Abdelhédi, R., & Samet, Y. (2016). Green electrochemical process for metronidazole degradation at BDD anode in aqueous solutions via direct and indirect oxidation. Separation and Purification Technology, 157, 9-16.
15. Qiao, J., & Xiong, Y. (2021). Electrochemical oxidation technology: A review of its application in high-efficiency treatment of wastewater containing persistent organic pollutants. Journal of Water Process Engineering, 44, 102308.

16. Alulema-Pullupaxi, P., Fernández, L., Debut, A., Santacruz, CP, Villacis, W., Fierro, C., & Espinoza-Montero, PJ (2021). Degradación fotoelectrocatalítica de glifosato sobre dióxido de titanio sintetizado mediante sol-gel/recubrimiento por rotación sobre diamante dopado con boro (TiO₂/BDD) como fotoánodo. *Quimiosfera*, 278, 130488.
17. Yong, KONG, WANG, ZL, Yu, WANG, Jia, YUAN y CHEN, ZD (2011). Degradación del naranja de metilo en aguas residuales artificiales mediante oxidación electroquímica utilizando electrodo de grafito exfoliado. *Nuevos materiales de carbono*, 26 (6), 459-464.
18. Abdalrhman, AS, Ganiyu, SO y El-Din, MG (2019). Cinética de degradación y relación estructura-reactividad de ácidos nafténicos durante la oxidación anódica en electrodos de grafito. *Revista de Ingeniería Química*, 370, 997-1007.
19. Kumari, S., & Kumar, R. N. (2021). River water treatment using electrocoagulation for removal of acetaminophen and natural organic matter. *Chemosphere*, 273, 128571
20. Devilliers, D., & Groult, H. (1998). Matériaux anodiques pour électrolyseurs. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 76(6), 991-999.
21. Ken, D. S., & Sinha, A. (2021). Dimensionally stable anode (Ti/RuO₂) mediated electro-oxidation and multi-response optimization study for remediation of coke-oven wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(1), 105025.
22. Geng, P., Su, J., Miles, C., Comninellis, C., & Chen, G. (2015). Highly-ordered Magnéli Ti₄O₇ nanotube arrays as effective anodic material for electro-oxidation. *Electrochimica Acta*, 153, 316-324.
23. Ganiyu, S. O., Oturan, N., Raffy, S., Esposito, G., Van Hullebusch, E. D., Cretin, M., & Oturan, M. A. (2017). Use of sub-stoichiometric titanium oxide as a ceramic electrode in anodic oxidation and electro-Fenton degradation of the beta-blocker propranolol: degradation kinetics and mineralization pathway. *Electrochimica Acta*, 242, 344-354.
24. Zhang, Q., Chen, Y., Zhang, L., & Guo, Z. (2013). Graphite and its application in corrosion protection: A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19(1), 1-11.
25. YV Pleskov, Russ. *J. Electroquímica*. 2002, 38, 1275 – 1291
26. JV Macpherson, *Phys. Química. Química. Física*. 2015, 17, 2935 – 2949
A. Kraft, *Int. J. Electroquímica. Ciencia*. 2007
27. Garcia-Segura, S., Dos Santos, E. V., & Martínez-Huitle, C. A. (2015). Role of sp³/sp² ratio on the electrocatalytic properties of boron-doped diamond electrodes: a mini review. *Electrochemistry Communications*, 59, 52-55.
28. Brosler, P., Girão, A. V., Silva, R. F., Tedim, J., & Oliveira, F. J. (2023). Electrochemical Advanced Oxidation Processes Using Diamond Technology: A Critical Review. *Environments*, 10(2), 15.
29. Watanabe, T., Honda, Y., Kanda, K., & Einaga, Y. (2014). Tailored design of boron-doped diamond electrodes for various electrochemical applications with boron-doping level and sp²-bonded carbon impurities. *physica status solidi (a)*, 211(12), 2709-2717.
30. Suzana, M. D. O., Araújo, D. M., Nascimento, T. D. V., Martínez-Huitle, C. A., & Linares, J. J. (2020). Evaluation of the toxicity reduction of an ionic liquid solution electrochemically treated using BDD films with different sp³/sp² ratios. *Electrochemistry Communications*, 118, 106792.
31. Parsons, SA; Williams, M., IWA Publishing, Londres (Reino Unido), 2004.
32. Mayra Rodríguez Peña & Carlos Eduardo Barrera Díaz (2020). Procesos de oxidación avanzada en el tratamiento de agua
33. Gligorovski, S. et al. (2014). "Environmental Implications of Hydroxyl Radicals (•OH)²" en *Chemical Reviews*, vol. 115, núm. 24.
34. Oturan, M. A., & Aaron, J. J. (2014). Advanced oxidation processes in water/wastewater treatment: principles and applications. A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 44(23), 2577-2641.
35. MALDONADO, M.I.; BLANCO, J.; MALATO, S.; FERNÁNDEZ – IBÁÑEZ, P.; ALARCÓN, D.; GERNJAK W.; "Review off easible solar energy applications to water processes", *Rene. Sust. Energ Rev*, 13 (2009) 1437.
36. Rodríguez, E., & Acedo, B. (2019). Procesos de oxidación avanzada en el tratamiento de aguas residuales industriales. *Ingeniería y Ciencia*, 15(30), 47-69.

37. Gómez, M., Plaza, F., & Garrido, J. M. (2018). Procesos de oxidación avanzada para la eliminación de contaminantes emergentes en aguas residuales urbanas. *Boletín Geológico y Minero*, 129(3), 537-552.
38. Monge, Sarai & Torres Pinto, André & Ribeiro, Rui & Silva, Adrián & Bengoa, Christophe. (2018). *Manual Técnico sobre Procesos de Oxidación Avanzada aplicados al Tratamiento de Aguas Residuales Industriales*.
39. Oturan, M. A., & Aaron, J. J. (2014). Advanced oxidation processes in water/wastewater treatment: Principles and applications. A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 44(23), 2577-2641.
40. Torres, C. et al. (2018). Electrochemical Advanced Oxidation Processes: An Overview of the Main Processes and Applications in Wastewater Treatment. *Journal of Electrochemical Science and Engineering*, 8(1), 13-28.
41. Santos, M. C., Antonin, V. S., Souza, F. M., Aveiro, L. R., Pinheiro, V. S., Gentil, T. C. & Lanza, M. R. (2022). Decontamination of wastewater containing contaminants of emerging concern by electrooxidation and Fenton-based processes—A review on the relevance of materials and methods. *Chemosphere*, 135763.
42. Compton, R.G., Banks, C.E., & Understanding, R.G.C. (2018). *Understanding Voltammetry: Simulation of Electrode Processes* (4th ed.). Imperial College Press.
43. Wang, A., Jassby, D., & Halden, R. U. (2019). Plastics in the aquatic environment: Evidence for and challenges in evaluating solutions for the contamination of the aquatic food web. *Current Opinion in Biotechnology*, 57, 55-61.
44. Comninellis, C. (Ed.). (2006). *Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment*. Springer.
45. Chen, X., & Wang, Y. (2019). Electrochemical degradation of organic pollutants in water using metal oxide and metal-based electrodes: A review.
46. Li, Z., Wang, L., & Zhang, G. (2017). Electrocatalysis in water treatment: Achievements, challenges, and perspectives. *Chemical Society Reviews*, 46(22), 7124-7142.
47. García, A., López, B., & Martínez, C. (2020). *Advanced oxidation processes for water purification and recovery: Fundamentals and applications*. Elsevier.
48. Gülle, M. (2018). *Electrochemical Technologies for Wastewater Treatment and Resource Reclamation*. Elsevier.
49. Bockris, J. O'M., & Reddy, A. K. N. (1973). *Modern Electrochemistry: Volume 2: Electrode Processes in Chemistry, Engineering, Biology and Environmental Science*. Springer Science & Business Media
50. (Bard, A. J., & Faulkner, L. R. (2001). *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. Wiley).
51. (Bard, A. J., & Faulkner, L. R. 2001). *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. Wiley).
52. García-Gómez, J., Gómez-Quero, S., & García-Herruzo, F. (2020). Sub-stoichiometric titanium oxide electrodes obtained by anodizing processes: a review. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 24(2), 239-258.
53. Karunakaran, C., & Viswanathan, B. (2018). Electrochemical advanced oxidation processes: an overview of the current applications to actual industrial effluents. In J. Pawłowski (Ed.), *Water treatment processes* (pp. 137-166). InTechOpen.
54. Cai, J., Zhou, M., Pan, Y., & Lu, X. (2020). Degradation of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid by anodic oxidation and electro-Fenton using BDD anode: Influencing factors and mechanism. *Separation and Purification Technology*, 230, 115867.
55. Sopaj, F., Rodrigo, M. A., Oturan, N., Podvorica, F. I., Pinson, J., & Oturan, M. A. (2015). Influence of the anode materials on the electrochemical oxidation efficiency. Application to oxidative degradation of the pharmaceutical amoxicillin. *Chemical Engineering Journal*, 262, 286-294.
56. Espinoza, L. C., Henriquez, A., Contreras, D., & Salazar, R. (2018). Evidence for the production of hydroxyl radicals at boron-doped diamond electrodes with different sp³/sp² ratios and its relationship with the anodic oxidation of aniline. *Electrochemistry Communications*, 90, 30-33.

57. Karim, Ansaf V., Puthiya Veetil Nidheesh y Mehmet A. Oturan. "Electrodos de diamante dopados con boro para la mineralización de contaminantes orgánicos en aguas residuales reales". *Opinión actual en electroquímica* 30 (2021): 100855.
58. Azevedo, A. F., M. R. Baldan, and N. G. Ferreira. "Doping level influence on chemical surface of diamond electrodes." *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 74.4 (2013): 599-604.
59. Duo, I., A. Fujishima, and Ch Comninellis. "Electron transfer kinetics on composite diamond (sp³)–graphite (sp²) electrodes." *Electrochemistry communications* 5.8 (2003): 695-700.
60. de Araujo, D. M., Canizares, P., Martínez-Huitle, C. A., & Rodrigo, M. A. (2014). Electrochemical conversion/combustion of a model organic pollutant on BDD anode: Role of sp³/sp² ratio. *Electrochemistry communications*, 47, 37-40
61. Jan-Otto Carlsson, Peter M. Martin, en *Manual de tecnologías de deposición para películas y revestimientos* (tercera edición), 2010.
62. Macpherson, J. V. (2015). A practical guide to using boron doped diamond in electrochemical research. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17(5), 2935-2949.
63. S. Morooka, T. Fukui, K. Semoto, T. Tsubota, T. Saito, K. Kusakabe, H. Maeda, Y. Hayashi y T. Asano, *Diamond Relat. Mater.*, 1999, 8, 42-47.
64. JE Butler, YA Mankelevich, A. Cheesman, J. Ma y MNR Ashfold, *J. Phys.: Condens. Asunto*, 2009, 21, 364201.
65. OA Williams, relación diamante. *Mater.*, 2011, 20, 621–640.
66. PW May y YA Mankelevich, *J. Phys. Química. C*, 2008, 112, 12432–12441.
67. Bundy FP, Hall HT, Strong H., Wentorf RH. 1955. Man-made diamonds. *Nature* 176: 51–55
68. Bundy FP, Hall HT, Strong H., Wentorf RH. 1955. Man-made diamonds. *Nature* 176: 51–55
69. Ekimov EA, Sidorov VA, Bauer ED, Mel'nik NN, Curro NJ, et al. 2004. Superconductivity in diamond. *Nature* 428(6982): 542–45
70. Cobb, S. J., Ayres, Z. J., & Macpherson, J. V. (2018). Boron doped diamond: a designer electrode material for the twenty-first century. *Annual review of analytical chemistry*, 11, 463-484.
71. Zhang, F., Koeck, F. A., Neves, A. J., Gicquel, A., & Turner, S. (2019). Boron-doped diamond synthesis at moderate microwave power density by linear antenna plasma enhanced chemical vapor deposition. *Diamond and Related Materials*, 96, 10-17.
72. Koizumi, S., Shintani, M., Umezawa, H., Kamo, M., Kitabayashi, Y., Kurihara, K., ... & Kawarada, H. (2000). Synthesis of high-quality diamond films by dc plasma chemical vapor deposition using filament substrate heating. *Journal of Applied Physics*, 87(3), 1342-1346.
73. Miyoshi, K., Shintani, M., & Kawarada, H. (2000). Growth of boron-doped diamond using methane–hydrogen–boron mixed gas. *Diamond and Related Materials*, 9(3-6), 731-734.
74. Collins, A. T., & Williams, O. A. (2004). Boron-doped diamond. *Materials Today*, 7(6), 28-33.
75. Hemley, R. J., Mao, H. K., Yan, C. S., Liang, Q., Liu, Z., Shu, J., ... & Huang, F. (2000). High-pressure boron doping of superconducting diamond. *Science*, 287(5458), 1253-1255.
76. Zhao, J., Xu, B., Tang, C., Zhao, X., Gou, H., Zhang, H., ... & Tian, Y. (2019). High-Pressure High-Temperature Growth of Boron-Doped Diamond Single Crystals with Color Centers. *Crystal Growth & Design*, 19(8), 4531-4538.
77. Liu, Q., Luo, J., & Liu, J. (2017). High-pressure synthesis and characterization of heavily boron-doped diamond. *Diamond and Related Materials*, 75, 47-54.
78. Linares, R. C., & McMillan, P. F. (2000). "Synthesis and Characterization of Boron-Doped Diamond". *Chemical Reviews*, 100(12), 4233-4254.
79. Gruen, D.M., & Narayan, J. (Eds.). (2001). *Diamante: Síntesis, propiedades y aplicaciones*. Springer Science & Business Media.
80. Davydov, V.Y., & Shenderova, O. (2016). *Diamante: Materiales avanzados y aplicaciones*. Springer.
81. Nebel, C.E., & Stutzmann, M. (Eds.). (2008). *Diamante: Propiedades, síntesis y aplicaciones*. Wiley-VCH.
82. Collins, A.T. (Ed.). (2011). *Diamantes Dopados con Boro*. Springer Science & Business Media.
83. Gracio, J. J., Fan, Q. H., & Madaleno, J. C. (2010). Diamond growth by chemical vapour deposition. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 43(37), 374017.

84. Martínez-González, J., Flores Gil, A., Reyes-Contreras, D., Viguera, Santiago, E., & García Orozco, I. (2022). Síntesis de nanoestructuras de carbono por molienda mecánica. *Materiales Avanzados y Nanomateriales: aprovechamiento de fuentes naturales y sus beneficios al medio ambiente* (pp. 201-238). Barcelona, España: OmniaScience
85. Rai, A. K., Anh, L. T., Gim, J., Mathew, V., Kang, J., Paul, B. J. et al. (2013). Facile approach to synthesize CuO/reduced graphene oxide nanocomposite as anode materials for lithium-ion battery. *Journal of Power Sources*, 244, 435-441.