



Diseño de electrodos con base en nanotubos de carbono magnéticos por deposición electroforética para la degradación de naranja de metilo y cloranfenicol

Luis Alberto Romero-Orellana^a, Jennifer Michell López-Martínez^b, Julio Cesar Calva-Yáñez^c
Mercedes Teresita Oropeza-Guzmán^a y Yadira Gochi Ponce^{a*}

^aTecnológico Nacional de México/I. T. Tijuana/Doctorado en Ciencias de la Ingeniería, Blvd. Alberto Limón Padilla S/N, Col. Industrial, CP 22510, Tijuana BC, México.

^bTecnológico Nacional de México/ I. T. Tijuana /Departamento de Química y Bioquímica, Calzada Tecnológico S/N Esq. Av. Castillo de Chapultepec y calle Cuauhtemotzin Fracc. Tomas Aquino CP 22414, Tijuana BC, México.

^cCONAHCyT-TecNM/ I. T. Tijuana /Centro de Graduados e Investigación en Química, Blvd. Alberto Limón Padilla S/N, Col. Industrial, CP 22510, Tijuana BC, México.

Email: yadira.gochi@tectijuana.edu.mx

Recibido 30 de septiembre 2024, Aceptado 15 de octubre 2024

Resumen

El agua es un recurso esencial para la vida y su calidad es crucial para la salud humana y ambiental. En este estudio se presenta el diseño de electrodos y su aplicación a base de nanotubos de carbono magnéticos para la degradación de naranja de metilo y cloranfenicol disueltos en el agua mediante el proceso electro-Fenton. Para llevarlo a cabo se sintetizaron nanotubos de carbono mediante deposición química de vapor, seguidos de la funcionalización para mejorar su dispersión en agua, añadiendo grupos carboxílicos mediante oxidación química. Los nanotubos funcionalizados se hidrataron con sulfato férrico 1 M y se llevó a cabo la reducción parcial a alta temperatura para formar Fe_3O_4 . Para la degradación, se prepararon electrodos recubiertos con NTC- Fe_3O_4 mediante deposición electroforética. Se realizaron curvas de calibración para el naranja de metilo y cloranfenicol, y se evaluó la eficiencia de degradación usando el proceso electro-Fenton y espectroscopia UV-vis para determinar el porcentaje de degradación. La caracterización fisicoquímica de los materiales incluyó espectroscopia Raman y análisis termogravimétrico, confirmando la presencia de nanotubos de carbono y Fe_3O_4 . Los electrodos recubiertos con NTC- Fe_3O_4 se evaluaron en un reactor electroquímico donde la degradación del naranja de metilo fue de 78 % mientras que la del cloranfenicol fue de 34 %.

Palabras clave: Cloranfenicol, Deposición Electroforética, Electro-Fenton, Nanotubos de carbono magnéticos, Naranja de Metilo

Abstract

Water is an essential resource for life, and its quality is crucial for human and environmental health. This study presents the design of electrodes and their application based on magnetic carbon nanotubes for the degradation of methyl orange and chloramphenicol dissolved in water using the electro-Fenton process. Carbon nanotubes were synthesized via chemical vapor deposition and functionalization to improve their dispersion in water by adding carboxylic groups through chemical oxidation. The functionalized nanotubes were hydrated with ferric sulfate 1 M, and partial reduction was carried out at high temperatures to form Fe_3O_4 . Electrophoretic deposition prepared electrodes coated with CNT- Fe_3O_4 for the degradation process. Calibration curves were made for methyl orange and chloramphenicol, and degradation efficiency was evaluated using the electro-Fenton process and UV-Vis spectroscopy to determine the degradation percentage. The physicochemical characterization of the materials included Raman spectroscopy and thermogravimetric analysis, confirming the presence of carbon nanotubes and Fe_3O_4 . The CNT- Fe_3O_4 coated electrodes were tested in an electrochemical reactor, where the degradation of methyl orange was 78%, while that of chloramphenicol was 34%.

Keywords: Chloramphenicol, Electro-Fenton, Electrophoretic deposition, Magnetic Carbon Nanotubes, Methyl Orange

1. Introducción

Actualmente la eliminación o degradación de contaminantes emergentes en sistemas hídricos es uno de los mayores retos ambientales y de salud pública [1,2]. Este tipo de contaminantes incluye una amplia variedad de sustancias, como colorantes industriales, productos farmacéuticos y productos de cuidado personal que son altamente resistentes a los procesos de degradación convencionales y se acumulan en el medio ambiente [3]. Entre estos, el naranja de metilo y el cloranfenicol destacan por su uso generalizado en las industrias textil y farmacéutica, respectivamente. El naranja de metilo es un colorante azoico que, al ser vertido en aguas residuales, puede persistir en el ambiente debido a su estructura química estable, lo que contribuye a efectos tóxicos en la biota acuática y riesgos potenciales para la salud humana. Por su parte, el cloranfenicol es un antibiótico que, además de su resistencia a la degradación, plantea preocupaciones adicionales por el desarrollo de resistencia antimicrobiana. La presencia prolongada de estos contaminantes en cuerpos de agua subraya la necesidad de desarrollar métodos avanzados de tratamiento para su eliminación eficaz [4,5].

Los procesos electroquímicos de oxidación avanzada han surgido como una alternativa prometedora para la remoción de contaminantes orgánicos recalcitrantes, al promover su mineralización a través de la generación de especies reactivas, especialmente el radical hidroxilo, conocido por su alta reactividad y baja selectividad. En particular, el proceso electro-Fenton ha demostrado ser uno de los métodos más efectivos, ya que permite la generación in situ de radicales hidroxilos mediante la reducción de peróxido de hidrógeno catalizada eléctricamente en el cátodo, en presencia de iones de hierro como catalizadores homogéneos [6]. No obstante, la eficiencia de este proceso depende críticamente de las características del material del electrodo, que debe presentar alta conductividad eléctrica, estabilidad química y mecánica, así como una capacidad de adsorción adecuada para facilitar la interacción con los contaminantes y mejorar la eficiencia en la generación de radicales hidroxilos.

Los nanotubos de carbono magnéticos (NTC-Fe₃O₄) han cobrado relevancia en el diseño de electrodos para aplicaciones en oxidación avanzada, debido a su combinación de propiedades únicas: conductividad eléctrica elevada, gran área superficial y propiedades magnéticas debido a la magnetita (Fe₃O₄) que permiten su recuperación y reutilización [7]. Los nanotubos de carbono pueden sintetizarse mediante un proceso controlado de deposición química de vapor (CVD), que produce nanotubos con alta pureza y uniformidad. Sin embargo, para maximizar su efectividad en aplicaciones de tratamiento de aguas, es necesario modificar su superficie mediante una funcionalización. En este caso,

los nanotubos de carbono se someten a un proceso de oxidación que introduce grupos carboxílicos, aumentando su afinidad con los contaminantes y mejorando su dispersión en medios acuosos. Un método común para la formación de Fe₃O₄ es la coprecipitación. No obstante, también existe una técnica conocida como síntesis por reducción a alta temperatura, en la cual el material se hidrata con una sal específica y luego se somete a un proceso de reducción parcial en un horno a elevadas temperaturas. Este método permite sintetizar magnetita mediante la formación de nanopartículas de Fe₃O₄ en la superficie de los nanotubos de carbono, otorgándoles propiedades magnéticas y catalíticas que mejoran su efectividad en aplicaciones de oxidación avanzada.

La técnica de deposición electroforética permite depositar de manera homogénea y controlada los nanotubos de carbono magnéticos en la superficie del electrodo, creando una capa estable que favorece la adsorción y la reacción con los contaminantes en el contexto del proceso electro-Fenton [8]. Este método de deposición no solo proporciona estabilidad estructural y operacional al sistema, sino que también optimiza la interacción entre el contaminante y el material catalítico, lo cual es crucial para maximizar la eficiencia de la degradación de compuestos orgánicos difíciles de eliminar.

La elección del naranja de metilo y cloranfenicol en este estudio permite evaluar la eficacia del proceso en la degradación de dos tipos de compuestos estructuralmente diferentes, pero comúnmente presentes en aguas residuales industriales, ofreciendo una validación del sistema en un contexto de aplicaciones prácticas. Así, este estudio se orienta no solo a la optimización de la eficiencia del proceso electro-Fenton mediante el diseño y desarrollo de materiales de electrodo innovadores, sino también a contribuir al avance de soluciones sostenibles y escalables para el tratamiento de aguas contaminadas con una amplia variedad de compuestos orgánicos persistentes, respondiendo a la creciente demanda de tecnologías que mitigan el impacto ambiental de estos contaminantes.

2. Parte experimental

2.1 Síntesis de nanotubos de carbono

En este estudio, los nanotubos de carbono fueron sintetizados mediante CVD asistida por nebulización pirolítica. Para ello, se preparó una solución precursora compuesta por 2.5 % de ferroceno en 10 mL de tolueno, que fue introducida en un tubo de cuarzo en forma de rocío mediante un sistema de nebulización Agilent Technologies One Neb, junto con una bomba peristáltica Spetec Perimax, a un flujo de 10 mL/h durante una hora. La síntesis se llevó a cabo a 850 °C en un horno Thermo Scientific Lindberg Blue M, bajo una atmósfera inerte de Argón a un flujo constante de 0.5 mL/min [9].

2.2 Funcionalización de nanotubos de carbono

Para la funcionalización de los nanotubos de carbono, se preparó una mezcla de ácidos concentrados en una proporción 3:1 de ácido sulfúrico (H_2SO_4) y ácido nítrico (HNO_3). Los nanotubos de carbono obtenidos fueron colocados en esta solución y sometidos a agitación constante durante 2 horas, promoviendo la introducción de grupos funcionales en su superficie. Al finalizar el tratamiento, la suspensión se filtró empleando un embudo de Büchner con filtro de fibra de vidrio, y los nanotubos de carbono funcionalizados fueron lavados exhaustivamente con agua desionizada hasta alcanzar un pH neutro de 7, asegurando la eliminación completa de los residuos ácidos. Finalmente, los nanotubos de carbono funcionalizados fueron secados en un horno a 60 °C durante 24 horas.

2.3 Síntesis de NTC- Fe_3O_4 por reducción a alta temperatura

Para la síntesis de NTC- Fe_3O_4 , el material de nanotubos de carbono funcionalizado fue inicialmente hidratado en una solución de sulfato férrico 1 M, seguido de un secado a 60 °C durante 24 horas. Posteriormente, los nanotubos de carbono fueron sometidos a un proceso de reducción térmica a alta temperatura en un horno Thermo Scientific Lindberg Blue M, operando a 500 °C, promoviendo la formación de Fe_3O_4 en su superficie y optimizando sus propiedades magnéticas y catalíticas.

2.4 Fabricación de electrodos a base de NTC- Fe_3O_4 mediante deposición electroforética

Los electrodos destinados a la degradación de contaminantes se fabricaron utilizando un sustrato de titanio con dimensiones de 3×2 cm y un espesor de 1 mm. Inicialmente, las placas de titanio se limpiaron mediante tratamiento en ácido clorhídrico concentrado a 70 °C durante 1 hora con agitación constante. Posteriormente, se sumergieron en ácido nítrico por 10 minutos para eliminar impurezas y residuos de cloruros, seguido de un enjuague con agua desionizada. Para la deposición electroforética, se prepararon tintas dispersando 150 mg del nanocatalizador magnético en una mezcla de 142.5 mL de N,N-dimetilformamida y 10 mL de una solución de Nafion al 5% en agua, en una proporción de 1:3, junto con 2 mM de KCl. Para este proceso se utilizó una fuente de poder Laboratory DC Power Supply (GPS-33033CH), aplicando un voltaje de 10 V durante 20 minutos con agitación constante.

2.5 Caracterización fisicoquímica

Para determinar las propiedades fisicoquímicas de los nanotubos de carbono prístinos y funcionalizados, así como de los nanotubos de carbono con magnetita, se realizaron caracterizaciones mediante espectroscopia Raman y análisis termogravimétrico. El análisis termogravimétrico se llevó a cabo utilizando un equipo TA Instruments SDT-Q600, empleando una rampa de calentamiento de 15 °C/min en aire hasta alcanzar los 800 °C. Por otro lado, la espectroscopia Raman se

efectuó con un equipo Thermo Scientific DXR Smart Raman, cubriendo un rango de detección de 200 a 4000 cm^{-1} .

2.6 Proceso de degradación de cloranfenicol y naranja de metilo

Para el proceso de degradación del cloranfenicol y naranja de metilo, se empleó el proceso electro-Fenton por medio de un mecanismo de corriente en un potenciostato/galvanostato PARSTAT 2273 junto con un reactor de 200 mL equipado con un ánodo de Pt (con dimensiones de 3×2 cm) en paralelo a un cátodo de titanio recubierto con material de nanotubos de carbono y magnetita, colocados a una distancia de 1 cm. Posteriormente se preparó una solución de 150 mL del contaminante emergente a degradar con una concentración de 20 ppm, con 50 mM de Na_2SO_4 como electrolito soporte. Antes de iniciar la reacción heterogénea, se realizó una agitación continua y aeración durante 10 minutos para garantizar la adsorción del cloranfenicol y/o naranja de metilo. El proceso se llevó a diferentes intervalos de tiempo y corrientes para evaluar la eficiencia en la degradación de estos contaminantes. Se consideraron tiempos de tratamiento de 5, 10, 20, 30, 45 y 60 minutos, utilizando corrientes catódicas de 60 y 96 mA.

3. Resultados y discusión

3.1 Caracterización por TGA

El análisis termogravimétrico realizado en este proyecto se llevó a cabo utilizando un equipo TA Instruments SDT-Q600, con una rampa de calentamiento de 15 °C/min en aire hasta alcanzar los 800 °C. En la Figura 1 a-b se muestra el TGA y su derivada, permitiendo observar las pérdidas de peso correspondientes para cada muestra. Para los nanotubos de carbono prístinos, se observó una pérdida de peso significativa a los 652.3 °C, con un residuo del 2.51%. Este residuo se atribuye a la presencia de hierro (Fe) residual utilizado como catalizador durante la síntesis de los NTC. En el caso de los nanotubos funcionalizados, se identificaron dos etapas importantes de pérdida de peso: el primero, a los 383.6 °C, se asocia con la descomposición de los grupos funcionales añadidos, como carboxilos (COOH) y grupos hidroxilo (OH), mientras que el segundo, a los 638.4 °C, corresponde a la descomposición de la estructura principal de los nanotubos de carbono, dejando un residuo del 2.59%. Para los NTC- Fe_3O_4 , se detectó un pico a los 422.8 °C, que se atribuye a la descomposición de los grupos funcionales unidos a la superficie del material; además, a los 660.6 °C, se observa la descomposición de la estructura de carbono, resultando en un residuo del 5.77% [10]. Este aumento en el residuo se debe a la adición de Fe_3O_4 para formar el compuesto, incrementando la cantidad del catalizador magnético.

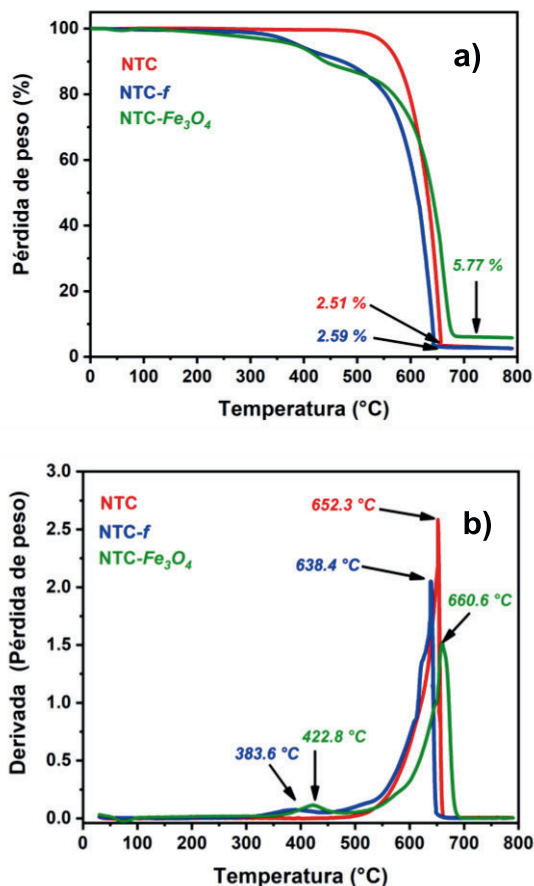


Figura 1. a) Curva TGA y b) Derivada del peso; de NTC prístinos, NTC-funcionalizados y NTC-Fe₃O₄.

3.2 Caracterización por Raman

La espectroscopia Raman se realizó con equipo Thermo Scientific DXR Smart Raman, cubriendo un rango de detección de 200 a 4000 cm⁻¹. En la Figura 2 se muestra el espectro correspondiente a los NTC prístinos, funcionalizados y el compuesto de NTC-Fe₃O₄. Para los nanotubos prístinos, se encontraron picos en 715 cm⁻¹ se atribuye al Fe residual del ferroceno utilizado en la síntesis, otra señal en 1334 cm⁻¹ (pico D) y en 1582 cm⁻¹ (pico G), con una relación I_G/I_D de 2.38, lo cual indica una alta calidad estructural con pocos defectos. En los nanotubos funcionalizados, los picos aparecieron en 1330 cm⁻¹ y en 1575 cm⁻¹, dando una relación I_G/I_D de 1.15, señalando un incremento en los defectos estructurales debido a la funcionalización química [11].

Finalmente, nanotubos de carbono con magnetita mostraron picos en 705 cm⁻¹ modo vibracional de la magnetita y señales en 1330 cm⁻¹ y 1575 cm⁻¹, obteniendo una relación I_G/I_D de 1.15, lo que refleja una cantidad significativa de defectos debido a la funcionalización. En los tres materiales mostraron una señal en 2649 cm⁻¹ debido al pico G', que indica una estructura ordenada con tensión dentro de las capas de los nanotubos de carbono de pared múltiple [12].

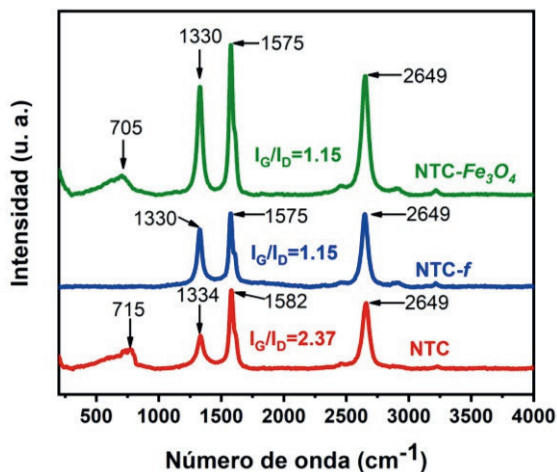


Figura 2. Espectros Raman de NTC prístinos, NTC funcionalizados y NTC-Fe₃O₄.

3.3 Electrodo de NTC-Fe₃O₄

Las placas de titanio fueron recubiertas sumergiéndolas en la tinta correspondiente y aplicando un voltaje de 10 V mediante el equipo Laboratory DC power supply (GPS-33033CH) durante 20 minutos con agitación constante. En la Figura 3 se muestra una comparación entre los electrodos (cátodo) recubierto homogéneamente de nanotubos de carbono con magnetita y al final la placa de titanio con el pretratamiento ácido utilizado en el proceso de depósito electroforético.



Figura 3. Comparación de cátodos con recubrimiento de nanotubos de carbono con magnetita y el sustrato de titanio.

3.4 Curva de calibración del cloranfenicol y Naranja de metilo.

Se llevó a cabo la construcción de una curva de calibración para ambos compuestos mediante la preparación de soluciones a 100 ppm en matraces de 1 L cada uno. A partir de estas soluciones, se prepararon diluciones con concentraciones de 1, 5, 10, 20 y 30 ppm. En la Figura 4 a-b se muestra el espectro característico del naranja de metilo y cloranfenicol utilizando un espectrofotómetro UV-Visible Spectrophotometer 50 Scan.

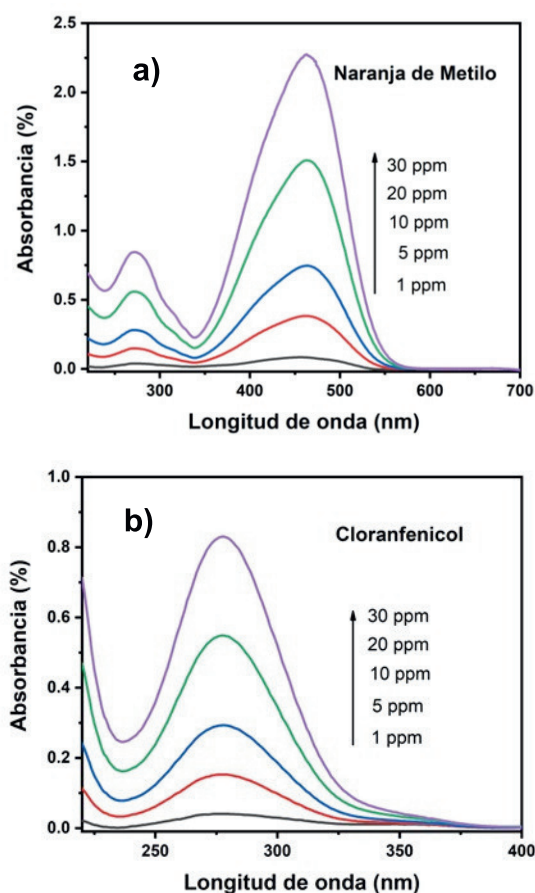


Figura 4. Curva de calibración del a) Cloranfenicol y b) Naranja de metilo.

Para la determinación de la longitud de onda mediante la curva de calibración se seleccionó el pico de absorbancia más alto del barrido realizado por el espectrofotómetro UV-Vis, obteniendo una longitud de 278 nm para el cloranfenicol y 462 nm para el Naranja de metilo.

Además, se realizó una regresión lineal, para obtener las ecuaciones correspondientes, como se muestra en la Figura 5. Estas ecuaciones son necesarias para calcular posteriormente la

concentración y el porcentaje de degradación en función de la disminución de la concentración inicial.

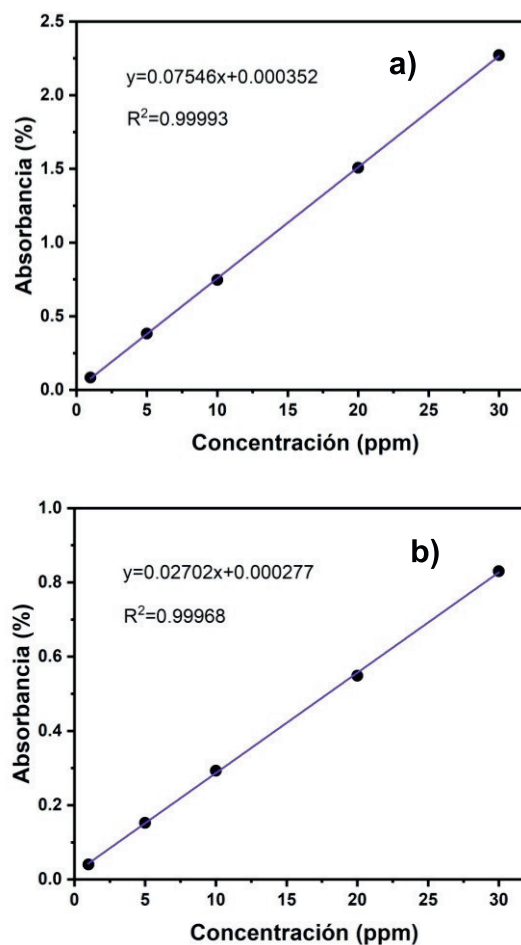


Figura 5. Regresión lineal de a) naranja de metilo y b) cloranfenicol.

3.5 Degradación de Cloranfenicol y Naranja de metilo

Para la degradación del cloranfenicol y el naranja de metilo se utilizó el proceso electro-Fenton, en un reactor equipado con un ánodo de platino (Pt) y un cátodo de titanio recubierto NTC-Fe₃O₄. El proceso se realizó a temperatura ambiente, con aeración y agitación para la adsorción del contaminante. La concentración inicial del cloranfenicol y naranja de metilo fue de 20 ppm a 60 y 96 mA, es decir; 5 y 8 mAcm⁻², respectivamente hasta 1 hora de proceso de electrolisis.

En la Tabla 1 se muestra la degradación del naranja de metilo con corrientes catódicas de 60 y 96 mA, también indica el porcentaje de degradación en función al tiempo y diferenciando las corrientes aplicadas. Los resultados indican que

el porcentaje de degradación varía ligeramente con el aumento de la corriente y se observa una tendencia general en la mejora del rendimiento de la degradación a medida que aumenta la corriente aplicada.

Tabla 1. Porcentaje de degradación del naranja de metilo.

Tiempo (min)	60 mA		96 mA	
	Conc. (ppm)	% Degradación	Conc. (ppm)	% Degradación
5	18.51	7.43	19.13	4.33
10	16.81	15.63	17.39	16.65
20	13.53	32.35	13.27	33.62
30	10.09	49.55	9.94	50.26
45	7.35	63.22	7.13	64.35
60	4.62	76.90	4.38	78.68

Así mismo para la degradación del cloranfenicol en la Tabla 2 se observa el porcentaje de degradación mediante el proceso electro-Fenton. Los resultados indican que la degradación del cloranfenicol fue menor en comparación con la del naranja de metilo, sugiriendo que el proceso electro-Fenton es efectivo para ambos contaminantes. Sin embargo, la eficiencia de degradación puede verse afectada por características específicas de cada compuesto y las condiciones operativas del tratamiento.

Tabla 2. Porcentaje de degradación del cloranfenicol.

Tiempo (min)	60 mA		96 mA	
	Conc. (ppm)	% Degradación	Conc. (ppm)	% Degradación
5	19.63	1.83	19.60	1.96
10	19.07	4.64	18.55	7.21
20	17.94	10.25	17.78	11.07
30	17.02	14.89	16.37	16.26
45	14.80	25.98	14.47	27.63
60	13.55	32.21	13.06	34.69

En la Figura 6 se observa la degradación en función al tiempo utilizando las dos corrientes catódicas en este proyecto, en la cual se aprecia una diferencia en la eficiencia de degradación entre los dos compuestos, obteniéndose un porcentaje de degradación aproximadamente del doble en el caso del naranja de metilo a comparación del cloranfenicol. Esto sugiere que los cátodos recubiertos de nanotubos de carbono y magnetita son más efectivos para la degradación de colorantes como lo es el naranja de metilo, logrando una degradación del 78 % aproximadamente, mientras que el cloranfenicol solo se degrada el 34 %, la deficiencia de degradación es debido principalmente al tiempo de adsorción de cada uno

de los contaminantes emergentes utilizados.

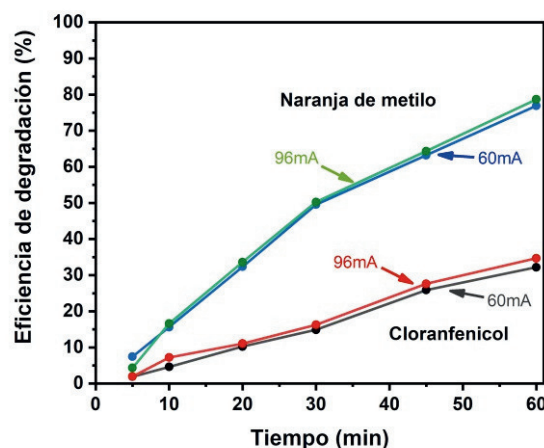


Figura 6. Degradación del naranja de metilo y cloranfenicol con el proceso electro-Fenton.

4. Conclusiones

En este trabajo se demuestra la efectividad de los electrodos basados en nanotubos de carbono magnéticos mediante deposición electroforética para la degradación de contaminantes emergentes como el naranja de metilo y el cloranfenicol, utilizando el proceso electro-Fenton. Los resultados obtenidos evidencian una degradación del 78% para el naranja de metilo, mientras que para el cloranfenicol fue del 34%, identificando que se requiere un mayor tiempo para la degradación eficiente para el cloranfenicol. Este trabajo aporta un enfoque prometedor para la remoción de contaminantes en agua, abriendo la posibilidad de optimizar y escalar esta tecnología para aplicaciones industriales en el tratamiento de aguas residuales.

5. Agradecimientos

Los autores agradecemos al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencia y Tecnología (CONAHCYT) por apoyo financiero.

6. Referencias

- Ma, Y., Wang, Z., Li, J., Song, B., & Liu, S. (2022). Electrochemical-assisted ultraviolet light coupled peroxodisulfate system to degrade ciprofloxacin in water: Kinetics, mechanism and pathways. *Chemosphere*, 295, 133838. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.133838>
- Meirelles, M. R., Oliveira, C. C., Santos, E. B., & Goncalves, M. (2024). Synthesis of titanium dioxide nanoparticles for enhanced photocatalytic activity in the degradation of emerging contaminants. *Materials Science and Engineering: B*, 306, 117486. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2024.117486>

3. Samal, K., Mahapatra, S., & Ali, M. H. (2022). Pharmaceutical wastewater as Emerging Contaminants (EC): Treatment technologies, impact on environment and human health. *Energy Nexus*, 6, 100076. <https://doi.org/10.1016/j.nexus.2022.100076>
4. Lin, J., Zhang, K., Jiang, L., Hou, J., Yu, X., Feng, M., & Ye, C. (2022). Removal of chloramphenicol antibiotics in natural and engineered water systems: Review of reaction mechanisms and product toxicity. *Science of The Total Environment*, 850, 158059. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.158059>
5. Esmaeili, N., Mohammadi, P., Abbaszadeh, M., & Sheibani, H. (2019). Au nanoparticles decorated on magnetic nanocomposite (GO-Fe₃O₄/Dop/Au) as a recoverable catalyst for degradation of methylene blue and methyl orange in water. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(41), 23002-23009. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.07.025>
6. Ganiyu, S. O., Zhou, M., & Martínez-Huitle, C. A. (2018). Heterogeneous electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes: a critical review of fundamental principles and application for water/wastewater treatment. *Applied Catalysis B: Environmental*, 235, 103-129. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.04.044>
7. Agasti, N., Gautam, V., Pandey, N., Genwa, M., Meena, P. L., Tandon, S., & Samantaray, R. (2022). Carbon nanotube based magnetic composites for decontamination of organic chemical pollutants in water: A review. *Applied Surface Science Advances*, 10, 100270. <https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2022.100270>
8. Sarand, S. F., Shokrian, M. D., Shelesh-Nezhad, K., & Biglari, H. (2022). The effect of electrophoretic deposition of carbon nanotubes onto carbon fiber on the interlaminar resistance of carbon reinforced aluminum laminates. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 118, 103192. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2022.103192>
9. Orellana, L. A. R., Guzmán, M. T. O., Núñez, G. A., Wong, L. A. E., & Ponce, Y. G. (2024). Preparación de nanotubos de carbono dopado con nitrógeno decorado con magnetita por técnica de coprecipitación. *Revista Aristas*, 11(19), 52-55.
10. (16) Risoluti, R., Gullifa, G., Carcassi, E., Masotti, A., & Materazzi, S. (2020). TGA/Chemometrics addressing innovative preparation strategies for functionalized carbon nanotubes. *Journal of Pharmaceutical Analysis*, 10(4), 351-355. <https://doi.org/10.1016/j.jpha.2020.02.009>
11. (18) Shebanova, O. N., & Lazor, P. (2003). Raman spectroscopic study of magnetite (Fe₃O₄): a new assignment for the vibrational spectrum. *Journal of Solid State Chemistry*, 174(2), 424-430. [https://doi.org/10.1016/S0022-4596\(03\)00294-9](https://doi.org/10.1016/S0022-4596(03)00294-9)
12. (19) Singh, B. P., Samal, S., Nayak, S., Majhi, S. M., Besra, L., & Bhattacharjee, S. (2011). The production of a multi-walled carbon nanotube/hexamethylene diisocyanate nanocomposite coating on copper by electrophoretic deposition. *Surface and Coatings Technology*, 206(6), 1319-1326. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.08.054>