

## **PRODUÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO VIA TÉCNICA DE DEPOSIÇÃO QUÍMICA DE VAPOR**

### *PRODUCTION OF CARBON NANOTUBES BY CHEMICAL VAPOR DEPOSITION TECHNIQUE*

**Iuri Jauris<sup>1</sup>, Claudir Gabriel Kaulfmann<sup>1</sup>, Ana Paula Tasquetto da Silva<sup>1</sup>, Benonio Terra Villalba<sup>1</sup>, Yara Pires Dias<sup>2</sup>, Marta Palma Alves<sup>3</sup>, Renata Raffin<sup>3</sup>, Eduardo Ceretta Moreira<sup>4</sup> e Solange Binotto Fagan<sup>3,5</sup>**

#### **RESUMO**

Neste trabalho foram produzidos nanotubos de carbono utilizando-se a técnica de deposição química a vapor. Após a etapa de produção foi realizada a purificação térmica e, posteriormente, purificação química de parte das amostras produzidas, para fins de comparação. A composição destas amostras, purificada e não purificada, foi estudada através da Espectroscopia Raman. De acordo com a amplitude do pico G' do espectro Raman verificou-se que ambas as amostras possuem quantidades significativas de nanotubos de parede múltipla (MWCNT) na sua composição. Já o pico da banda D, quando comparado ao pico da banda G, sugere que os nanotubos presentes na amostra apresentam uma grande quantidade de defeitos nas suas estruturas.

**Palavras-chave:** purificação térmica, purificação química, espectroscopia Raman.

#### ***ABSTRACT***

*In this paper carbon nanotubes were produced by chemical vapor deposition (CVD) technique. After the stage production, a thermal purification and a subsequent chemical purification of the sample produced were done in order to compare the results. The structural composition of these samples, purified and unpurified, was studied by*

---

<sup>1</sup> Alunos(as) do Mestrado Acadêmico em Nanociências - UNIFRA.

<sup>2</sup> Acadêmica do Curso de Graduação em Engenharia Química - UNIPAMPA.

<sup>3</sup> Professoras do Mestrado Acadêmico em Nanociências - UNIFRA.

<sup>4</sup> Professor do Curso de Física - UNIPAMPA.

<sup>5</sup> Professora do Curso de Graduação em Física Médica - UNIFRA.

*Raman spectroscopy. According to the amplitude of G' peak Raman spectrum could be evaluated that both samples are likely to have significant quantities of multiwall carbon nanotubes (MWCNT) in its composition. In the same way, the amplitude peak of the band D, when compared with the G band, suggests that the nanotubes present in the sample have defects in large quantities in their structures.*

**Keywords:** *thermal purification, chemical purification, Raman spectroscopy.*

## INTRODUÇÃO

Atualmente, a nanotecnologia tem despertado um grande interesse das comunidades científicas, principalmente no sentido de atingir o tão desejado nível atômico e molecular (HERBST; MACÊDO; ROCCO, 2004). O desenvolvimento de novos materiais e/ou substâncias, com propriedades diferentes das existentes na escala micrométrica é um dos principais motivos das pesquisas em nanotecnologia (MORTARI et al., 2010).

Um dos frutos desse interesse pelo domínio das pequenas dimensões foi a obtenção dos fulerenos, por Kroto et al. (1985). Esta descoberta incentivou a busca de outros compostos de carbono, com estruturas e propriedades inteiramente distintas, como no caso do diamante e do grafite. O carbono pode ainda formar estruturas fechadas, como os nanotubos de carbono, além de uma infinidade de compostos. Toda essa variação se deve as diferentes hibridizações que o carbono pode apresentar –  $sp^3$ ,  $sp^2$  e  $sp$  (FERREIRA, 2003).

Foi Iijima (1991) que sintetizou pela primeira vez os nanotubos de carbono (CNTs). Estas estruturas são cilíndricas e semelhantes ao fulereno, com diâmetro de alguns nanômetros e comprimento em micrometros (FERREIRA, 2003). São formados por arranjos hexagonais de carbono, onde do ponto de vista estrutural, podem ser divididos em (i) CNTs de parede simples (do inglês *single-wall carbon nanotubes* - SWCNT) - uma única folha de grafeno enrolada sobre si mesma formando um tubo cilíndrico - e (ii) CNTs de parede múltipla (do inglês *multi-wall carbon nanotubes* - MWCNT) - um conjunto de nanotubos concêntricos - (HERBST; MACÊDO; ROCCO, 2004).

Dentro da classe dos nanomateriais, os CNTs são os que mais atraem atenção por causa de suas características físico-químicas, mecânicas, elétricas, bem como o alto potencial de aplicação. Dentre estas aplicações, os nanotubos têm sido utilizados, por exemplo, na eletrônica como sensores, dispositivos ópticos supercondutores, atuadores eletromecânicos e capacitores eletroquímicos

(SAHOO et al., 2010). Além disso, possuem alta flexibilidade e densidade de massa baixa. Na verdade, é essa combinação de propriedades mecânicas e elétricas dos nanotubos individuais que fazem deles ideais agentes de reforço em uma série de aplicações (SPITALSKY et al., 2010).

Para a produção dos CNTs, os métodos mais utilizados e citados na literatura são: ablação a *laser*, monóxido de carbono de alta pressão (HiPCO), descarga de arco elétrico e deposição química de vapor (CVD) (SAHOO et al., 2010). Este último produz CNTs através da decomposição de gases contendo átomos de carbono.

O método de CVD vem sendo amplamente utilizado na produção de CNTs, pois oferece rotas nos quais os principais parâmetros são mais fáceis de serem controlados. Este processo envolve a reação de decomposição de um vapor ou gás precursor contendo átomos de carbono, e requer a presença de um catalisador metálico em atmosfera inerte (FERREIRA, 2003). Os catalisadores mais utilizados, na forma de nanopartículas, geralmente são Fe, Co e Ni (JORIO; DRESSELHAUS; DRESSELHAUS, 2008).

Devido à possibilidade de controle da temperatura, tempo de síntese, tipo de catalisador e vazão dos gases precursores de carbono, a síntese por CVD tem sido o método mais utilizado em escala industrial (JORIO; DRESSELHAUS; DRESSELHAUS, 2008). Segundo Karthikeyan, Mahalingam e Karthik (2008), CVD é uma técnica simples e econômica para a síntese de CNTs. É versátil na medida em que explora uma variedade de hidrocarbonetos em todo o estado (sólido, líquido ou gás), permite a utilização de vários substratos e permite o crescimento dos CNTs em uma variedade de formas, alinhados ou emaranhados, em linha reta ou em espiral, entre tantas outras.

Tudo isso, somado com crescentes investimentos na produção, aprimoramento e desenvolvimento de novas técnicas de síntese de nanotubos, demonstram a expectativa das indústrias em relação a este novo material. Indústrias como a *Bayer Material Science*, que anunciou em 2009 um investimento de 22 milhões de euros para aumentar a capacidade de produção, estimam que as vendas globais destes produtos gerem uma receita de US\$ 2 bilhões nos próximos dez anos (QUÍMICA INDUSTRIAL OnLine, 2010). Levando-se em conta o fato de que no Brasil não há indústrias instaladas para a produção de nanotubos, e que os únicos laboratórios que atualmente produzem nanotubos os fazem apenas em quantidades pequenas, que são consumidas pelos próprios laboratórios, demonstra-se que, em âmbito nacional, há um grande nicho ainda não explorado e disponível que possibilitaria altos lucros financeiros.

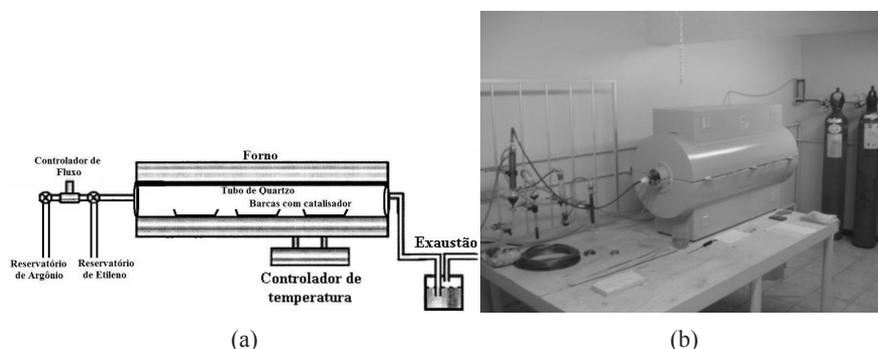
Dessa forma, neste trabalho, teve-se como objetivo produzir CNTs utilizando o método CVD a partir de parâmetros de produção já previamente desenvolvidos por Fischer (2010), e posteriormente avaliar as características estruturais destes nanotubos através de técnicas de caracterização como a espectroscopia Raman.

## MATERIAIS E MÉTODOS

### *PRODUÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO*

Para a produção de CNTs a partir do método CVD utilizou-se à técnica já previamente desenvolvida por Fischer (2010). Este método produz nanotubos através da decomposição de gases que contém átomos de carbono como fonte. Para isso foi utilizado como catalisador o composto Fe + MgO, o qual foi desenvolvido e cedido pelo Laboratório de Materiais Cerâmicos da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) e o gás etileno ( $C_2H_4$ ) como fonte precursora para a formação dos CNTs.

Primeiramente, foram preenchidas três barcas, cada uma com 15 mg de catalisador, e inseridas dentro do tubo de quartzo. Conectou-se um dos lados do tubo ao controlador de fluxo de gases e o outro lado ao sistema de exaustão. Na figura 1, apresenta-se o aparato experimental em forma esquemática e por meio de imagem fotográfica.



**Figura 1** - Representação esquemática (a) e a imagem fotográfica (b) do equipamento utilizado no Centro Universitário Franciscano (UNIFRA) para a produção dos CNTs.

Estabeleceu-se um fluxo constante de 335 ml/min de argônio no tubo de quartzo para ligar o forno e aquecer o sistema até a temperatura de 750°C. Depois de atingida a temperatura desejada foi liberado, adicionalmente, um fluxo de 51 ml/min de etileno ( $C_2H_4$ ) no tubo de quartzo, durante 30min. O

etileno é carregado pelo fluxo constante de argônio (Ar). Após 30min, desliga-se o fluxo de etileno e argônio, e também o forno, deixando este resfriar até temperatura ambiente.

Após a etapa de síntese as três barcas foram pesadas a fim de se quantificar a massa total depositada nas mesmas. Depois de pesadas, guardou-se o material de uma das barcas para posterior caracterização (*amostra 1*) e agregou-se o restante do material das outras duas barcas (*amostra 2*) para que fosse submetido a purificação térmica seguida de purificação química.

## *PURIFICAÇÃO*

Um dos grandes problemas para aplicação dos nanotubos em larga escala é a sua purificação. A produção de CNTs pela técnica CVD gera também uma grande quantidade de impurezas. As principais impurezas nas amostras de CNTs podem ser: folhas de grafeno (empilhadas), carbono amorfo, metal catalisador e fulerenos menores. Estas impurezas interferem na maioria das propriedades dos nanotubos de carbono (DAENEN et al., 2003).

Diversos processos de purificação químicos e físicos são reportados na literatura. Desta forma, neste trabalho foram utilizados dois tipos de purificação. A primeira diz respeito a um tratamento térmico visando à separação dos produtos de síntese em função do seu tamanho, e em seguida foi utilizado um tratamento químico, que separa os produtos de síntese em função da sua reatividade, favorecendo a eliminação de uma grande quantidade de impurezas como o catalisador.

### *Purificação Térmica*

Para realização da purificação térmica, a *amostra 2* foi inserida em uma barca que, por sua vez, foi cuidadosamente alocada dentro do tubo de quartzo de forma semelhante à já citada anteriormente no processo de produção. Em seguida, conectou-se uma bomba de ar em um dos lados do tubo de quartzo, deixando-se o outro lado do tubo livre para exaustão. Posicionado todo o equipamento, ligou-se o forno para aquecer a amostra até a temperatura de 500°C. Depois de estabilizado a esta temperatura, estabeleceu-se um fluxo de ar no tubo de quartzo por um período de uma hora e trinta minutos para realizar a purificação. Terminado este período, desligou-se o fluxo de ar e o forno, que matinha a temperatura da amostra constante em 500°C, para que a amostra resfriasse até a temperatura ambiente. Este processo de purificação térmica foi então repetido no dia seguinte de acordo com os mesmos padrões acima mencionados.

Terminada essa etapa, retirou-se a amostra resultante deste processo (*amostra 3*) e fez-se novamente uma pesagem. Após então, a *amostra 3* foi submetida a purificação química.

### ***Purificação química***

Para a realização da purificação química foi utilizado um béquer, para imersão da *amostra 3* em ácido clorídrico e água deionizada, numa concentração de 3:1, respectivamente, até que fosse obtido 80 mL desta solução. Em seguida, deixou-se a solução em agitação por uma hora a 100°C.

Terminada esta etapa, a solução foi solubilizada e posteriormente passada por um filtro com carvão ativado. Foi realizada uma filtragem a vácuo com o funil de Buchner associado a um Kitassato. Em seguida, colocou-se o filtro, que reteve uma porcentagem da amostra na sua superfície, em uma estufa a 100°C por duas horas, para sua secagem. Por fim fez-se uma raspagem do filtro e posterior pesagem da amostra resultante (*amostra 4*).

### ***CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA RAMAN***

A espectroscopia Raman é uma técnica importante empregada na caracterização de CNTs. Todas as formas alotrópicas de carbono, como fulereno, carbono amorfo, nanotubo de carbono e diamante, são ativas na espectroscopia Raman, sendo a posição, largura e a intensidade relativa das bandas modificadas de acordo com a forma de carbono (BELIN; EPRON, 2005).

Os espectros Raman das amostras sintetizadas foram realizados no Laboratório de Espectroscopia Raman da Universidade Federal do Pampa (UNIPAMPA) - Campus Bagé/RS.

Os espectros foram obtidos utilizando um laser de comprimento de onda de 532 nm, modelo BWN532-50E e potência de 50 mW acoplado a um sistema de fibras ópticas que excitam a amostra a ser analisada, operando com uma distância focal de 6 mm e abrangendo 105 µm da amostra. Os fótons emitidos pela amostra foram transmitidos ao monocromador (*Shamrock*) com caminho óptico de 303 mm, formado por três espelhos e uma torre composta por duas grades de difração, sendo utilizada a grade de difração 1200 l/mm, blaze 500 nm. A grade é responsável pela divisão do feixe em vários comprimentos de onda.

A faixa espectral a ser analisada é direcionada ao detector CCD (Charge Coupled Device), modelo DU420A-BR-DD, de resolução máxima de 1024 x 255 pixels e refrigerada a  $-65^{\circ}\text{C}$ , que envia os dados ao *software*, onde ocorrerá a conversão do sinal detectado em espectro Intensidade (u.a) x número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ). O detector tem a função de converter fótons em elétrons, gerando uma corrente elétrica que pode ser quantificada com um conversor analógico-digital. O tempo de medidas foi de três acumulações de 30s com centros em 1000 e 2500  $\text{cm}^{-1}$ .

O espectro Raman dos nanotubos de carbono exibe o seguinte perfil:

- (i) um pico de baixa frequência ( $< 250 \text{ cm}^{-1}$ ) dos modos radiais de respiração (RBM - *radial breathing mode*), característico de SWCNT, cuja frequência depende essencialmente do diâmetro do tubo;
- (ii) um pico largo em torno de 1340  $\text{cm}^{-1}$ , atribuído às estruturas grafíticas desordenadas, a chamada banda D;
- (iii) um pico de alta frequência entre 1500 e 1600  $\text{cm}^{-1}$ , chamado de banda G;
- (iv) uma banda fraca em torno de 1620  $\text{cm}^{-1}$  chamada de D';
- (v) modos de segunda ordem entre 2450 e 2650  $\text{cm}^{-1}$  chamado de modo G';
- (vi) um modo de combinação dos modos D e G entre 2775 e 2950  $\text{cm}^{-1}$ .

Os dados obtidos foram analisados utilizando-se o *software* Origin<sup>®</sup> (*OriginLab Corporation*) onde pôde-se visualizar a posição e a largura de linha das bandas Raman, caracterizando os CNTs produzidos.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

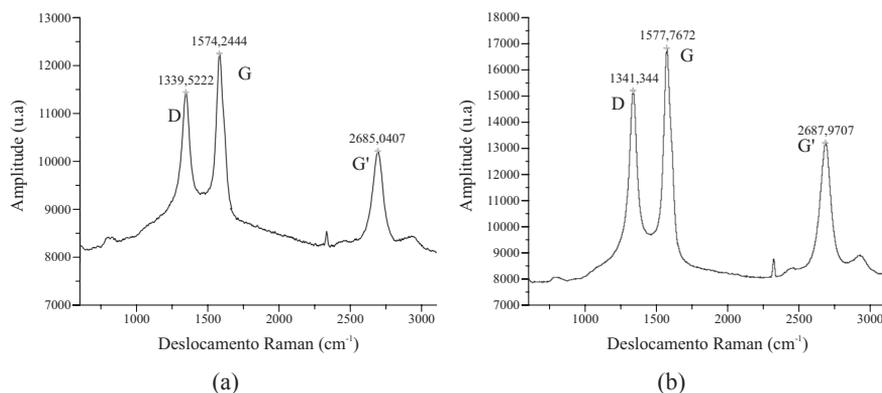
Após a etapa de síntese as três barcas foram pesadas. Estas, por sua vez, continham respectivamente 30, 24 e 15 mg de material. Uma imagem do material da amostra 1 pode ser visualizada na figura 2.

Vale destacar que na etapa de produção dos CNTs, uma das barcas que continha a amostra não sofreu alteração na sua massa total pós-produção (15 mg). Logo, pode-se avaliar que não houve nenhuma deposição de material nesta barca. Tal fato, segundo Fischer (2010), pode ser atribuído a área efetiva do forno, ou seja, possivelmente a amostra que não sofreu alteração na sua massa final estava fora da área efetiva de deposição da fonte precursora (etileno) para a formação dos CNTs.



**Figura 2** - Imagem da *amostra 1* produzida utilizando a técnica CVD, sem qualquer purificação prévia.

Já em relação à Espectroscopia Raman, na figura 3, tem-se os espectros Raman para a *amostra 1* (não purificada) e para a *amostra 4* (purificada).



**Figura 3** - Espectroscopias Raman da *amostra 1*, não purificada (a), e da amostra 4, purificada (b), com os valores para os picos dos números de onda correspondentes as bandas D, G e G'.

Em geral, nos espectros Raman de CNTs, a posição da banda G tende a ser a mesma independentemente dos comprimentos de onda laser utilizados na realização dos testes, já que este pico é devido a um processo de espalhamento de primeira ordem, enquanto as bandas D e G' podem ter suas posições deslocadas para números de onda menores (LOBO et al., 2005).

A espectroscopia Raman permite também obter informações sobre o grau de grafitação de um material baseando-se na razão das intensidades das

bandas D e G, ( $I_D/I_G$ ) utilizada para comparar diferentes amostras de nanotubos de carbono. Segundo Lobo et al. (2005), a intensidade relativa dos picos D e G tem sido comumente utilizada para caracterizar o grau de desordem estrutural de uma amostra. A razão entre as intensidades das bandas D e G permite inferir sobre o grau de grafitação do material, que reflete a proporção de nanotubos perfeitos numa amostra. Quanto menor for essa razão maior o grau de grafitação do material é, portanto, melhor a qualidade dos nanotubos formados.

As intensidades das bandas D e G, para a amostra purificada e não purificada são apresentadas na tabela 1. O fato de a banda D possuir uma grande intensidade relativa revela alto grau de desordem estrutural. Para a amostra sintetizada e posteriormente purificada verifica-se uma razão  $I_D/I_G$  menor do que em relação a amostra não purificada, o que sugere a obtenção de materiais de melhor qualidade e, portanto, com menos defeitos.

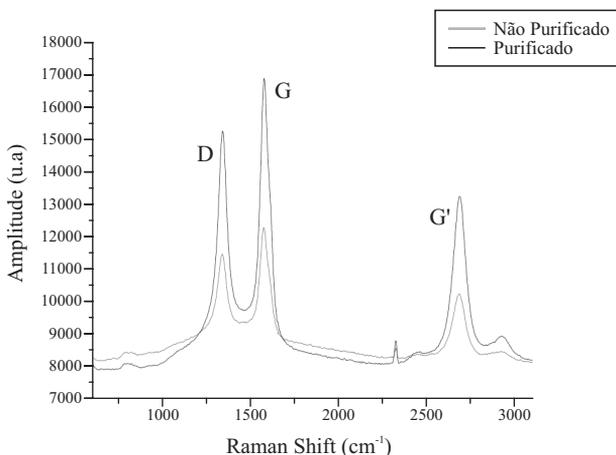
**Tabela 1** - Valores das razões entre as intensidades das bandas D e G dos espectros Raman das amostras sintetizadas.

<b>Amostra</b>	<b><math>I_D/I_G</math></b>
Não purificada	0,933
Purificada	0,905

Ainda, segundo Lobo et al. (2005), a largura banda D no espectro Raman pode ser utilizada para distinguir as diferentes formas alotrópicas de carbono: carbono amorfo apresenta uma linha larga ( $> 100 \text{ cm}^{-1}$ ), SWCNT apresentam a banda D com a largura da linha entre  $10$  e  $30 \text{ cm}^{-1}$ , formas de grafite cristalinas apresentam larguras entre  $30$  e  $60 \text{ cm}^{-1}$  e MWCNTs apresentam perfil similar ao das formas de grafite cristalinas. Portanto, conforme pode ser visto na figura 4 (a) e (b), a banda D situa-se em torno de  $1340 \text{ cm}^{-1}$ , que é característica de materiais com estruturas desordenadas e hibridização  $sp^3$ . Já os picos situados entre  $1500$  e  $1600 \text{ cm}^{-1}$ , chamados de banda G, são associados a estruturas grafiticas com hibridização  $sp^2$ .

Saito et al. (2003) mostram também que o pico correspondente a banda  $G'$  ( $\sim 2700 \text{ cm}^{-1}$ ) pode indicar com boa precisão o grau de pureza dos MWCNT. Segundo este, a banda D ( $\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$ ) fornece um indicativo do grau de defeitos na estrutura dos MWCNT (impurezas como carbono amorfo com ligações  $sp^3$  e ligações  $sp^2$  com defeitos nas paredes laterais). A banda G fornece dados sobre a natureza grafitica da amostra (cristalinidade e arranjo dos átomos), enquanto que a banda  $G'$  ocorre devido a um processo de espalhamento de segunda ordem que resulta na criação de um fônon inelástico.

Já, segundo Dileo et al. (2007), pode-se utilizar o pico da banda G' para identificar o grau de pureza dos MWCNT. Este mostra que há um deslocamento na posição do pico da banda G' para o grafite, ou seja, de aproximadamente  $2715\text{cm}^{-1}$  referente aos MWCNT para  $2738\text{cm}^{-1}$  referente a uma maior concentração de grafite na amostra. Além disso, a banda G' deve ter sua intensidade diminuída à medida que a amostra se torna menos ordenada, ou seja, conforme a quantidade de impurezas aumenta na amostra o pico da banda G' diminui de intensidade. Dessa forma, de acordo com a figura 4, pode-se notar que a amostra não purificada apresenta um pico para a banda G' de menor intensidade que a amostra purificada. O que parece estar de acordo com Dileo et al. (2007), uma vez que era de esperar que conforme a quantidade de impurezas diminuísse o pico da banda G' aumentaria sua intensidade.



**Figura 4** - Sobreposição das figuras 3 (a) e (b): Espectroscopia Raman comparando a intensidade relativa dos picos correspondentes as bandas D, G e G'.

Também é interessante notar que na figura 3 (a) e (b) o pico da banda G' apresenta uma intensidade relativa considerável, embora menor quando comparada com as intensidades da banda D e G, o que fornece um forte indicativo da presença em boa quantidade de MWCNT nas amostras. Vale destacar ainda que o pico para a banda D apresenta uma intensidade relativa alta, quando comparada com o pico da banda G, o que pode ser reflexo de uma quantidade considerável de defeitos nas estruturas dos CNTs. Além disso, nestas figuras, pode-se visualizar que os picos para a banda G' estão em torno de  $2685\text{cm}^{-1}$ , possivelmente devido ao comprimento de onda laser de  $532\text{nm}$  utilizado neste experimento, o que difere consideravelmente do pico da banda G' encontrada por Dileo et al. (2007).

Ainda, de acordo com a Figura 4, nota-se que os picos referentes as bandas D e G apresentaram uma amplitude relativa maior para os CNTs purificados do que para os tubos não purificados, contudo, não há até o momento, na literatura, estudos semelhantes suficientes para julgar os motivos para tal fato.

Outra propriedade interessante dos CNTs é o modo de respiração radial (do inglês, *Radial Breathing Mode* - RBM). O formato do modo RBM no espectro Raman permite estudar o diâmetro dos CNTs (RAO et al., 1997; PIMENTA et al., 1998). Para uma análise detalhada deste modo RBM deve-se analisar o Espectro Raman na faixa entre  $100\text{ cm}^{-1}$  e  $600\text{ cm}^{-1}$ . Porém, segundo Jorio et al. (2003), o grande diâmetro externo e as diversas camadas concêntricas dos MWCNT fazem com que o sinal do modo RBM seja fraco demais para ser analisado. Dessa forma, tanto a partir da figura 3(a) e (b), não podemos afirmar com precisão a respeito do diâmetro dos nanotubos presentes na amostra.

## CONCLUSÃO

Pelos resultados obtidos constatou-se que é possível produzir CNTs a partir da utilização do método CVD usando como catalisador o composto Fe + MgO e gás etileno como fonte precursora de carbono. Verificou-se que foram produzidos, principalmente, MWCNTs e com grande quantidade de defeitos nas suas estruturas. Conforme já comentado, é possível identificar se um material carbonoso é amorfo ou cristalino através da Espectroscopia Raman, devido à forma das bandas. Materiais grafiticos geralmente apresentam as bandas D, G, G' e um ombro, sendo apenas a posição da G não dependente do comprimento de onda de excitação. Pode-se afirmar, portanto, que as amostras 1 e 4 avaliadas por Espectroscopia Raman possuem algum grau de desordem estrutural, pois apresentaram a banda D com grande intensidade. Além disso, o pico da banda G' apresenta uma intensidade relativa considerável, o que pode indicar a presença em boa quantidade de MWCNT nas amostras.

Outro fato importante é a compressão de como os parâmetros envolvidos afetam diretamente o tipo de nanotubo produzido, pois isto é de suma importância para que se possa futuramente desenvolver outros tipos de CNTs de forma controlada, utilizando a técnica CVD. Também vale ressaltar que melhorias na etapa de produção como, por exemplo, a automatização do processo de inserção das barcas e estudos a respeito da área efetiva de produção do forno ainda podem ser feitos para aperfeiçoar o processo de produção de CNTs. Tais melhorias contribuiriam para a obtenção de uma maior reprodutibilidade na etapa de síntese de nanotubos, possibilitando também, uma comparação entre estudos a serem posteriormente desenvolvidos.

## REFERÊNCIAS

- BELIN, T., EPRON, F.; Characterization Methods of Carbon Nanotubes: A Review. **Materials Science and Engineering B**, v. 119, p. 105-118, 2005.
- DAENEN, M. et al. **The Wondrous World of Carbon Nanotubes ‘a review of current carbon nanotube technologies’**. Eindhoven: Eindhoven University of Technology, 2003.
- DILEO, R. A.; LANDI, B. J.; RAFFAELLE, R. P. Purity assessment of multiwalled carbon nanotubes by Raman Spectroscopy. **Journal of Applied Physics**, v. 101, p. 1-5, 2007.
- FERREIRA, O. P. **Nanotubos de carbono: preparação e caracterização**. 2003. 36f. Monografia apresentada ao Instituto de Química da Unicamp, Campinas/SP, 2003.
- FISCHER, M. V. T. **Síntese de nanotubos de carbono pela técnica de Deposição Catalítica Química em fase vapor**. 2010. 63f. Dissertação (Mestrado Acadêmico em Nanociências) - Centro Universitário Franciscano/UNIFRA, Santa Maria/RS, 2010.
- HERBST, M. H.; MACÊDO, M. I. F.; ROCCO, A. M. Tecnologia dos nanotubos de carbono: tendências e perspectivas de uma área multidisciplinar. **Química Nova**, v. 27, n. 6, p. 986-992, 2004.
- IJIMA, S. Helical Microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, p. 56-58, 1991.
- JORIO, A. et al. Characterizing carbon nanotube samples with resonance Raman scattering. **New Journal of Physics**, v. 5, p. 139.1-139.17, 2003.
- JORIO, A.; DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G. **Carbon Nanotubes**, New York: Springer-Verlag, Berlim Heidelberg, 2008.
- KARTHIKEYAN, S.; MAHALINGAM, P.; KARTHIK, M. Large scale synthesis of carbon nanotubes. **Journal of Chemistry**, v. 61, p. 1-12, 2009.
- KROTO, H. W. et al. C60 Buckminsterfullerene. **Nature**, v. 318, n. 14, p. 162-163, 1985.

LOBO, A. O. et al. Caracterização de materiais carbonosos por Espectroscopia Raman. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 24, n. 2, p. 98-103, 2005.

MORTARI, S. R. et al. Fast digestion procedure for determination of catalyst residues in La and Ni- based carbon nanotubes. **Analytical Chemistry**, v. 82, n. 10, p. 4298-4303, 2010.

QUÍMICA INDUSTRIAL OnLine. **Nanotubos de Carbono**: Bayer constrói novas instalações em unidade alemã. Disponível em: < <http://www.quimicaindustrial.com.br/QI/default.asp?COD=3271&busca=&numero=382>>. Acesso em: 12 ago. 2010.

PIMENTA, M. P. et al. Raman modes of metallic carbon nanotubes. **Physics Review B**, v. 58, p. 16016-16019, 1998.

RAO, A. M. et al. Diameter-selective Raman scattering from vibrational modes in carbon nanotubes. **Science**, v. 275, p. 187-191, 1997.

SAHOO, N. G. et al. Polymer nanocomposites based on functionalized carbon nanotubes. **Progress in Polymer Science**, v. 35, p. 837-867, 2010.

SAITO, R. et al. Double resonance Raman spectroscopy of single-wall carbon nanotubes. **New Journal of Physics**, v. 5, p. 157.1-157.15, 2003.

SPITALSKY, Z. et al. Carbon nanotube-polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties. **Progress in Polymer Science**, v. 35, p. 357-401, 2010.

