

Síntese e caracterização de cobaltita de níquel (NiCo_2O_4) obtida pelo método dos precursores poliméricos

Synthesis and characterization of nickel cobaltite (NiCo_2O_4) obtained by the polymeric precursor method

Raimundo Nonato Ribeiro da Silva¹, Marcelo Moizinho Oliveira²,
Josenilma da Silva³, Içamira Costa Nogueira⁴,
José Manuel Rivas Mercury²

¹Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Tocantins – IFTO – Av. Bernardo Sayão, S/N Chácara Raio de Sol – CEP: 77760-000, Colinas do Tocantins, Tocantins, Brasil.

²Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Maranhão – IFMA/PPGEM – Maranhão, São Luís, Brasil.

³Universidade Federal do Maranhão – UFMA – Maranhão, São Luís, Brasil.

⁴Universidade Federal do Amazonas – UFAM – Amazonas, Manaus, Brasil.

e-mail: raimundo.silva@ifto.edu.br, marcelo@ifma.edu.br, rivascefetma@gmail.com, josenilma.silva@ufma.br, isamira-costa@gmail.com

RESUMO

A cobaltita de níquel (NiCo_2O_4) de estrutura do tipo espinélio apresenta baixa estabilidade térmica em torno dos 400 °C, que ocasiona a perda de NiO, afetando de maneira significativa as propriedades físicas e estruturais do material produzido. Neste trabalho a cobaltita de níquel foi preparada pelo método dos precursores poliméricos. O material foi calcinado a 350 °C e tratado termicamente nas temperaturas entre 450 – 650 °C. O produto obtido foi caracterizado por Termogravimetria e Calorimetria Exploratória Diferencial (TG/DSC), Difração de Raios X (DRX), Refinamento Rietveld, Espectroscopia Raman, Microscopia Eletrônica de Varredura e caracterização magnética. Os resultados mostraram que é possível se obter a fase cobaltita de níquel independente do tratamento térmico empregado. As análises magnéticas mostraram um comportamento magnético diferente para cada temperatura de tratamento do composto sintetizado.

Palavras-chave: Cobaltita de Níquel, Método Pechini, NiCo_2O_4 .

ABSTRACT

Nickel cobaltite, NiCo_2O_4 , with a spinel-like structure has low thermal stability at around 400 °C, which causes loss of NiO, thus significantly affecting the physical and structural properties of the material. In this work, nickel cobaltite was prepared by the polymeric precursor method. The material was calcined at 350 °C and heat-treated at temperatures ranging from 450 to 650 °C. The resulting product was analyzed by thermogravimetry and differential scanning calorimetry (TG/DSC), X-ray diffraction (XRD), Rietveld refinement, Raman spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM) and a magnetic characterization technique. The results of these analyses indicated that the nickel cobalt phase can be obtained regardless of the heat treatment applied. The magnetic analysis revealed that the magnetic behavior of the synthesized compound varied as a function of each treatment temperature.

Keywords: Nickel Cobaltite, Pechini Method, NiCo_2O_4 .

1. INTRODUÇÃO

A Cobaltita de Níquel (NiCo_2O_4) é um promissor material que vem despertando grande interesse devido as suas propriedades ópticas, elétricas e magnéticas. Este composto apresenta diversas aplicações como: Eletrodo de células solares, capacitores, supercapacitores, sensores químicos, baterias de lítio e eletrocatalise [1-6].

Esse composto apresenta uma estrutura do tipo espinélio, que demonstra ser térmica e estruturalmente

instável na faixa de temperatura de 300-500 °C, resultando em uma fase rica de NiO e uma espinélio $Ni_xCo_{1-x}O_y$ deficiente em Ni, o que limita a sua aplicabilidade em operações a baixa temperatura. Atualmente, a estrutura do $NiCo_2O_4$ tem sido matéria de muita controvérsia, embora alguns autores descrevam que o Ni tenda a ocupar sítios octaédricos, e os íons Co distribuídos em ambos os sítios octaédricos e tetraédricos [3,7,8].

Com o objetivo de se obter a cobaltita de níquel monofásica, homogênea, com pequeno tamanho de partículas, boa estabilidade térmica e estrutural, alguns métodos de síntese tendo sido propostos, dentre eles co-precipitação [8] hidrotermal [9], sol-gel [10], deposição térmica de nitratos [11], nanocasting [7] e combustão [13].

O objetivo deste trabalho foi sintetizar e caracterizar a cobaltita de níquel obtida por meio do método dos precursores poliméricos (Pechini).

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Os reagentes, nitrato de cobalto $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 99% PA (VETEC), nitrato de níquel $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 99% PA (VETEC), ácido cítrico 99,5% PA (VETEC) e etileno glicol 99% PA (SYNTH) foram utilizados na obtenção da cobaltita de níquel ($NiCo_2O_4$).

Inicialmente o ácido cítrico foi dissolvido em água deionizada, sob agitação contínua sob aquecimento, em uma temperatura de 70 °C durante 30 minutos. Em seguida, as quantidades estequiométricas requeridas de nitrato de níquel (0,158 mol) e nitrato de cobalto (0,159 mol) foram adicionadas lentamente. Após a completa dissolução dos nitratos, adicionou-se etilenoglicol na proporção de 60:40% em massa em relação ao ácido cítrico para promover a polimerização e formação da resina, em uma temperatura de 110 °C sob agitação. Essa resina foi tratada termicamente a 350 °C por 3 horas. O material obtido foi calcinado nas temperaturas de 450, 500, 550 e 650 °C por 4 horas.

2.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS SINTERIZADOS

A análise térmica (TG/DSC) foi realizada em um equipamento de análise simultânea TG/DSC da Netzsch, modelo STA 409 PC/PG, a uma taxa de aquecimento 5 °C.min⁻¹ até a temperatura de 1200 °C, em atmosfera de ar. Os padrões de difração de raios X (DRX) foram coletados em um difratômetro modelo DMax 2500PC (Rigaku, Japão), com uma fonte de radiação CuK_{α} ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) numa faixa de 2θ entre 5° e 75° a uma velocidade de varredura de 0,02°·s⁻¹. A tensão e a corrente foram ajustadas para as condições de 40 kV e 150 mA. Nessas mesmas condições de operação, ao passo de 0,01°·s⁻¹ e um intervalo de 2θ entre 10° e 110° foram obtidos os difratogramas para a realização do refinamento.

Para o cálculo dos parâmetros de rede e quantificação das fases cristalinas foi utilizado o método de refinamento de Rietveld com o auxílio do programa GSAS (General Structure Analysis System) com interface gráfica EXPGUI [12,13]. Os espectros Raman foram obtidos a temperatura ambiente com o auxílio de um espectrômetro modelo RFS100 (Bluker, Alemanha), equipado com um laser de Nd:YAG ($\lambda = 1064 \text{ nm}$) operado em 100 mW. As caracterizações magnéticas foram realizadas à temperatura ambiente, num sistema de medidas PPMS Quantum Design 7100. A morfologia das partículas foi observada a partir das imagens obtidas por um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) da PHILIPS modelo XL-30 ESEM.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A análise térmica do material tratado a 350 °C por 4 horas é mostrado na Figura 1. Pode-se observar por meio da curva de TG três eventos de perda de massa. A primeira perda de massa entre 100 °C e 285 °C está associada à desidratação da amostra, que corresponde a 2,50 %. A segunda perda de 10,35 % entre 285 °C e 392 °C está associada à liberação residual de carbonatos juntamente com a formação de óxidos de estrutura espinélio desejados e a terceira acima de 800 °C, com uma perda de massa de 5,54 %, está associada a decomposição da estrutura espinélio [14].

Pode-se ainda observar por meio da curva de DSC, a presença de eventos térmicos significativos. O primeiro pico exotérmico está associado a liberação de calor residual dos carbonatos e o segundo à cristalização da cobaltita de níquel ($NiCo_2O_4$). O pico endotérmico deve-se a transformação de fase do óxido Co_3O_4 em CoO [4].

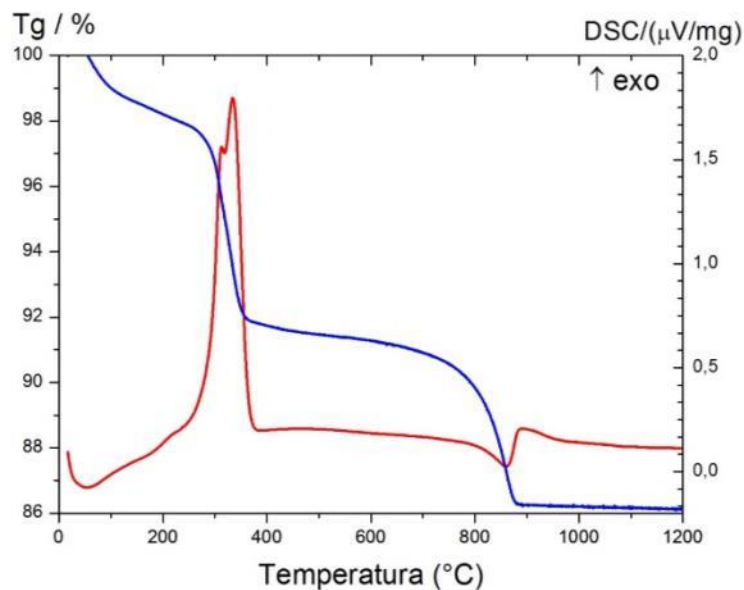


Figura 1: Curvas de TG - DSC do composto NiCo_2O_4 pré calcinado.

A Figura 2 mostra os padrões de difração de raios x das amostras obtidas a partir da calcinação do precursor nas temperaturas de 350 a 650 °C por 4 horas. Pode-se observar que a estrutura espinélio da cobaltita de níquel (NiCo_2O_4) foi obtida independentemente da temperatura de tratamento térmico empregado, conforme a ficha JCPDS N° 73-1702. Observa-se também nas amostras tratadas a 350 e 650 °C, reflexões que correspondem a fase cúbica óxido de níquel (NiO) nos planos (200) e (220), localizadas em $2\theta = 43,2^\circ$ e $2\theta = 63^\circ$, conforme ficha JCPDS N° 78-0429.

A presença da fase cúbica NiO torna a espinela cobaltita de níquel (NiCo_2O_4) deficiente em níquel, resultando numa distorção da espinela normal. Suas reflexões podem ser associadas a uma família de soluções sólidas $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_4$ [10,11].

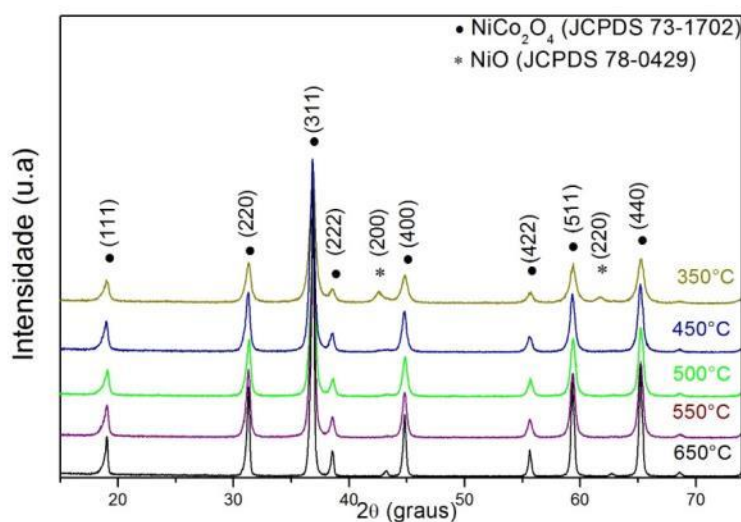


Figura 2: Difratogramas das amostras calcinadas em diferentes temperaturas.

O resultado do refinamento nos pós de $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{NiO}$ sintetizados, usando os padrões ICSD N° 181262 para NiCo_2O_4 e ICSD N° 9866 para NiO pelo método de Rietveld para cálculo dos parâmetros de rede e as porcentagens das fases cristalinas pode ser observado na Figura 3 (a-e).

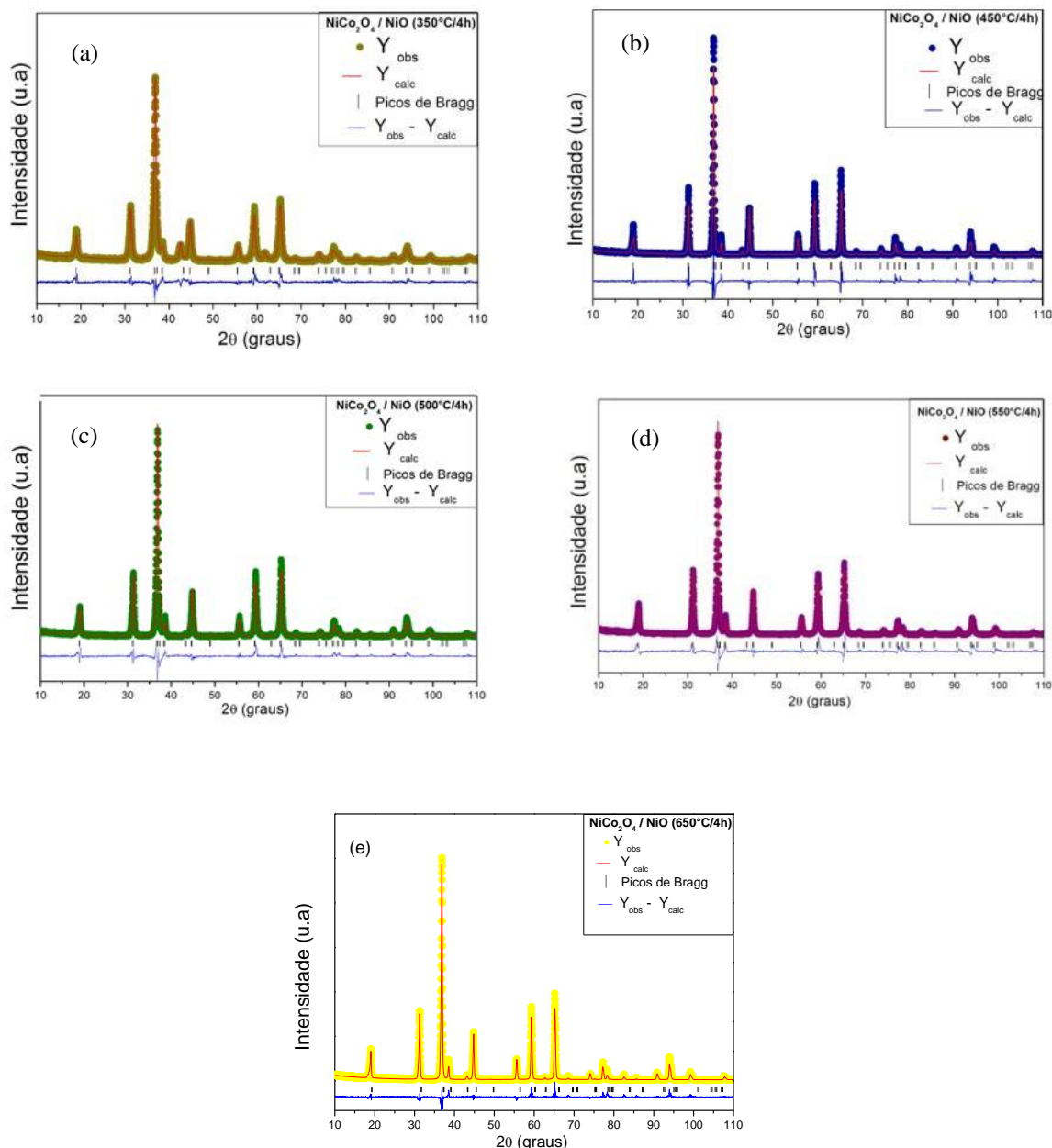


Figura 3: Refinamento de Rietveld dos pós de $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{NiO}$ obtidos a diferentes temperaturas de tratamentos térmicos (a) 350 °C, (b) 450 °C, (c) 500 °C (d) 550 °C e (e) 650 °C.

Pode-se observar que a curva de diferença entre os perfis dos padrões de DRX observados e os calculados é muito pequena na escala de intensidade, como ilustrado pela linha ($Y_{\text{Obs}} - Y_{\text{Calc}}$), indicando uma boa correlação dos dados no refinamento. A Tabela 1 mostra os índices de qualidade dos refinamentos em que se observa que os modelos estruturais adotados são adequados (R_{Bragg}) [10].

O modelo estrutural adotado apresentou índices de confiabilidade (χ^2) acima de 1, enquanto o R_{Bragg} variou entre 5,48 a 10,40%, significando que somente os resultados da amostra tratada termicamente a 350 °C foram satisfatórios. Isso provavelmente deve-se ao background das amostras e ao fato de que níquel e cobalto apresentam praticamente o mesmo espalhamento para a radiação de cobre ($\lambda_{\text{Cu}} = 1,5406 \text{ \AA}$) tornando assim, um obstáculo para o refinamento [15].

Tabela 1: Índices de qualidade do refinamento de Rietveld dos pós de NiCo₂O₄ sintetizados.

Temperatura de tratamento (°C)	R _p (%)	R _{wp} (%)	χ ² (%)	R _{Bragg} (%)
350	9,54	12,19	2,20	5,48
45	15,98	20,88	6,15	10,40
500	14,7	11,57	2,95	8,39
550	13,82	17,91	4,75	10,31
650	10,15	13,42	2,54	13,53

Na Tabela 2 pode-se observar os valores dos parâmetros de rede, tamanho de cristalitos e a porcentagem das fases presentes (NiCo₂O₄ / NiO). Os resultados mostram que a porcentagem da fase espinela cobaltita de níquel (NiCo₂O₄) aumenta com o incremento da temperatura, o que pode ser confirmado a partir do difratograma mostrado na Figura 2, pois observa-se na temperatura de 350 °C reflexões correspondentes a fase do óxido de níquel (NiO), enquanto nas temperaturas de calcinação 450, 500 e 550 °C estas reflexões não são observadas. Observa-se que as porcentagens calculadas da fase NiO na faixa de temperatura de 450 °C a 550 °C é pequena, e as reflexões dessa fase apresentaram baixa intensidade, o que impossibilitou o cálculo do tamanho de cristalito. É importante ressaltar que o cálculo das porcentagens das fases está associado às fases cristalinas presentes no material, não levando em conta os valores do material amorfo presente [16].

Tabela 2: Parâmetros estruturais obtidos após o refinamento de Rietveld das amostras tratadas termicamente.

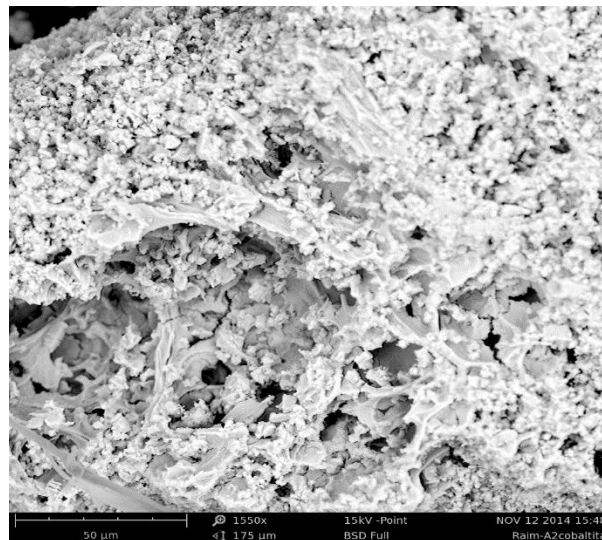
NiCo ₂ O ₄				NiO		
Sistema: cúbico, grupo espacial: Fd3m				Sistema: Cúbico, grupo espacial: Fm3m		
T (°C)	T _k	Parâmetro de rede (Å)	Fases presentes (%)	T _k	Parâmetro de rede (Å)	Fases presentes (%)
350	18,93	8,1058	91,5	14,57	4,2547	8,5
450	22,00	8,1105	98,5	-	4,1990	1,5
500	19,65	8,0997	99,3	-	4,2092	0,7
550	26,95	8,1123	99,8	-	4,1864	0,2
650	34,92	8,1125	98,2	-	4,2000	1,8

* - T_k – Tamanho de cristalitos do NiCo₂O₄ – reflexão (311)

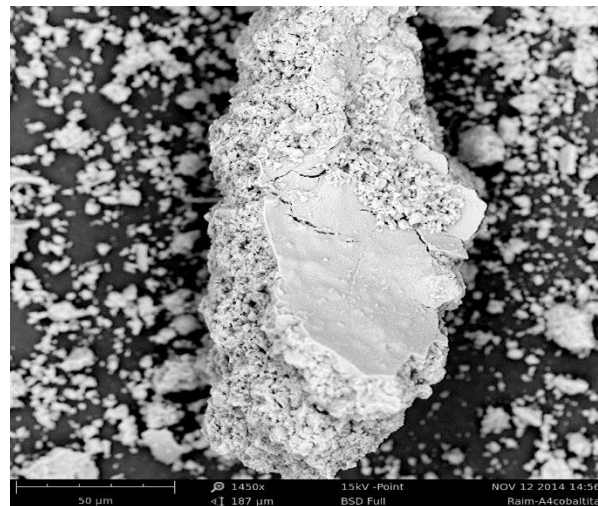
* - T_k – Tamanho de cristalitos do NiO – reflexão (200)

Os valores dos parâmetros de rede da fase óxido de níquel (NiO) apresentaram uma variação entre 4,1864 e 4,2547 Å indicando que o óxido de níquel apresenta uma distorção na rede com uma possível formação de uma família de soluções sólidas do tipo Ni_xCo_{1-x}O. Entretanto, estas fases apresentam padrões de difração muito semelhantes e o seus espalhamento é praticamente o mesmo para a radiação de cobre (λ_{cu} = 1,5402 Å), o que dificulta a identificação destas fases [3,7,10].

A micrografia da amostra calcinada a 500 e 650 °C é mostrada na Figura 4. Nesta figura, observa-se a distribuição da morfologia dos pós com a presença de uma estrutura porosa, associado à presença de grandes e pequenos aglomerados. Durante a calcinação material pelo método dos precursores poliméricos, ocorre liberação de uma quantidade de gases que resulta em partículas menores e em um material poroso. Verifica-se também que com o incremento da temperatura, não houve um aumento significativo no tamanho de partícula e aglomerados.



(a)



(b)

Figura 4: Micrografia do NiCo_2O_4 : (a) Calcinação a 500°C e (b) 650°C .

A fim de compreender melhor a composição e a estrutura das amostras calcinadas, realizou-se a análise por meio da espectroscopia Raman (Figura 5). Os picos em 185 , 468 , 512 e 670 cm^{-1} correspondem aos modos F_{2g} , E_g , F_{2g} e A_{1g} da cobaltita de níquel, associados às vibrações das ligações $\text{Co} - \text{O}$ e $\text{Ni} - \text{O}$ na estrutura espinela cúbica. O padrão do espectro não se modifica com a evolução da temperatura o que corrobora os resultados de DRX [17- 21]. A banda de alta frequência A_{1g} é ser atribuída a uma vibração dos íons oxigênios coordenados octaedricamente com o íon de Co^{3+} [22,23].

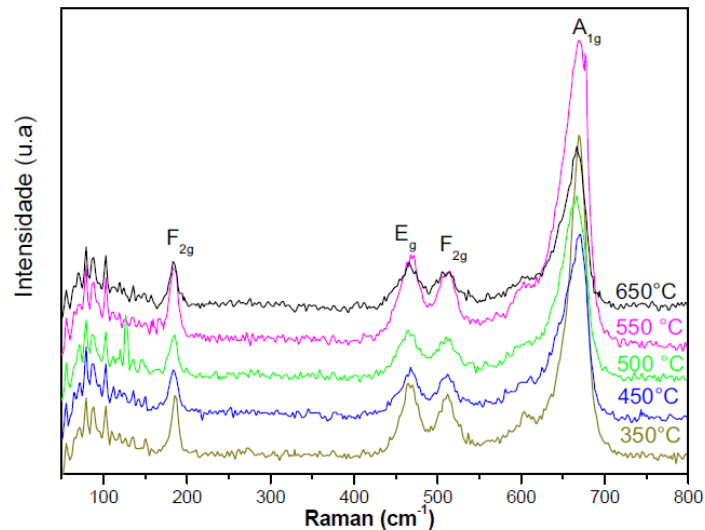


Figura 5: Espectro Raman para as amostras tratadas termicamente a: a) 350 °C, b) 450 °C, c) 500 °C, d) 550 °C e e) 650 °C.

A Figura 6 mostra a dependência de magnetização (M) em função do campo aplicado (H) por meio do laço de histerese. Observa-se que as amostras 550 °C e 650 °C não apresentaram saturação, e mesmo para campo magnético de 15 KGauss, não é observada histerese.

Pode-se observar que com aumento da temperatura houve uma diminuição do ciclo de histerese e redução de magnetização de saturação. A amostra calcinada a 350 °C apresentou um ciclo $M \times H$ estreito, sendo, portanto, característica de um material ferrimagnético. Para a amostra tratada a 450 °C observa-se um comportamento característico de um material ferro ou ferrimagnético, embora a magnetização de saturação para o campo aplicado (15 KGauss) não tenha sido definida [7]. Esse mesmo comportamento foi reportado para nanopartículas de NiCo_2O_4 [3,24]

As amostras tratadas termicamente a 500, 550 e 650 °C apresentaram comportamento antiferromagnético, em que a magnetização aumenta quase linearmente com o campo magnético. Isso se deve ao fato que a cobaltita de níquel apresenta temperatura de Curie (T_c) próxima de 400 °C, mudando a sua natureza magnética [7,25].

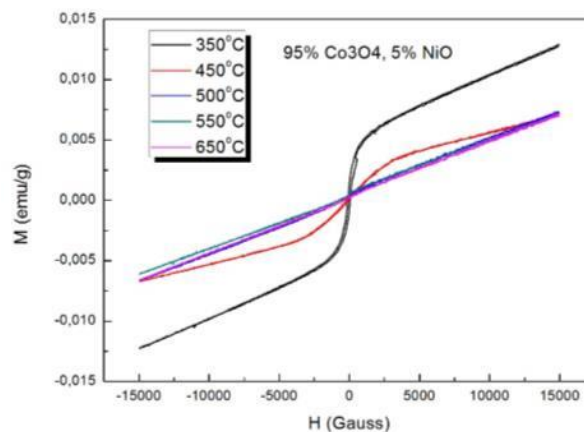


Figura 6: Medidas Magnéticas das amostras tratadas termicamente.

4. CONCLUSÃO

A fase espinélio cobaltita de níquel obtida pelo método dos precursores poliméricos pode ser verificada pelos padrões de raios X, os quais mostraram que a fase foi obtida independentemente da temperatura de tratamento térmico empregada e confirmada pela espectroscopia Raman, e que, a diminuição dos valores do parâmetro de rede da cobaltita de níquel deve-se a deficiência de níquel da estrutura cobaltita, o que pode ser justifi-

cado pelo aumento da intensidade das bandas observadas por meio da espectroscopia Raman. O comportamento magnético mudou conforme o tratamento térmico apresentando ferromagnetismo para temperatura de 450 °C e antiferromagnetismo para as temperaturas de 500, 550 e 650 °C. A morfologia do material obtido apresentou uma estrutura porosa e com aglomerados.

5. AGRADECIMENTOS

A FAPEMA pelo aporte financeiro por meio do edital APP-UNIVERSAL-00702/13, CAPES, LIEC- UFS-Car e ao PPGEM-IFMA.

6. BIBLIOGRAFIA

- [1] ROGINSKAYA, Y. E., MOROZOVA O. V., LUBNIN, E. N., *et al.*, “Characterization of bulk and surface composition of $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_y$ mixed oxides for electrocatalysis”, *Langmuir*, v. 13, pp. 4621-4627, Aug. 1997.
- [2] WINDISCH, C.F.J., EXARHOS, G.J., SHARMA, S.K., “Influence of temperature and electronic disorder on the Raman spectra of nickel cobalt oxides”, *Journal of Applied Physics*, v. 92, pp.5572-5574, July. 2002.
- [3] VERMA, S., JOSHI, H.M., JAGADALE, T., *et al.*, “Nearly Monodispersed Multifunctional NiCo_2O_4 Spinel Nanoparticles: Magnetism, Infrared Transparency, and Radiofrequency Adsorption”, *Journal Physical Chemistry C*, v. 112, pp. 15106-15112, Sep. 2008.
- [4] WU, Y. Q., CHEN, X. Y., JI, P.T., *et al.*, “Sol-gel approach for controllable synthesis and electrochemical properties of NiCo_2O_4 crystals as electrode materials for application in supercapacitors”, *Electrochimica Acta*, v. 56, pp. 7517-7522, Sep. 2011
- [5] SALUNHE, R.R., JANG, K., YU, H., *et al.*, “Chemical synthesis and electrochemical analysis of nickel cobaltite nanostructure for supercapacitor applications”, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 509, pp. 6677-6682, Jun. 2011.
- [6] DUBAL, D. P., GOMEZ-ROMERO, P., SANKAPAL, *et al.*, “Nickel cobaltite as an emerging material for supercapacitors: An overview”, *Nano Energy*, v. 11, pp. 377-399, Jan. 2015.
- [7] CABO, M., PELLICER, E., ROSSINYOL, E., *et al.*, “Mesoporous NiCo_2O_4 Spinel: Influence of Calcination Temperature over Phase Purity and Thermal Stability”, *Crystal Growth e Design*, v. 9, pp. 4814-4821, Set. 2009.
- [8] WANG, C., ZHANG, X., ZHANG, D., *et al.*, “Facile and low-cost fabrication of nanostructured NiCo_2O_4 spinel with high specific capacitance and excellent cycle stability”, *Electrochimica Acta*, v. 63, pp. 220-227, Feb. 2012.
- [9] BOLDRIN, P., HEBB, A.K., CHAUDHRY, A.A., *et al.*, “Direct synthesis of nanosized NiCo_2O_4 spinel and related compounds via continuous hydrothermal synthesis methods”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 46, pp. 4830-4838, June. 2007.
- [10] PERES, A.P.S., LIMA, A.C., BARRO, B.S., *et al.*, “Synthesis and characterization of NiCo_2O_4 spinel using gelatin as an organic precursor”, *Materials Letters*, v. 89, pp.36–39, Dec. 2012.
- [11] LSPHAM, D.P., TSEUNG, A.C.C., “The effect of firing temperature, preparation technique and composition on the electrical properties of the nickel cobalt series $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_y$ ”, *Journal of Materials Science*, v. 39, pp. 251-264, Jan. 2004.
- [12] TOBY, B. H., EXPGUI, “A graphical user interface for GSAS”, *Journal of Applied Crystallography*, v. 34, pp. 210-213, Feb. 2001.
- [13] LARSON, A.C., VON DREELE, R.B., General Structure Analysis System (GSAS). Los Alamos National Laboratory Report LAUR, pp. 86-748, 1994. <http://www.ccp14.ac.uk/solution/gsas/>, acessado em agosto de 2017.
- [14] GARG, N., BASU, M., GANGULI, A. K., “Nickel Cobaltite Nanostructures with Enhanced Supercapacitance Activity”, *The Journal of Physical Chemistry C*, v.118, pp. 17332–17341, July. 2014.
- [15] DREELE, R. B.V., *Combined X – ray and neutron Rietveld refinement*. In YOUNG, R. A. (Ed.). *The Rietveld Method*. Oxford: International Union of Crystallography, 1995. cap 12. (IUCr Monographs on Crystallography, 5).

- [16] WESTHAL, T., FULLMANN, T., POLMANN, H., “Rietveld quantification of amorphous portions with an internal standard—Mathematical consequences of the experimental approach”, *Powder Diffraction*, v.24, pp. 239-243, 2009.
- [17] WHITE, W. B., DEANGELIS, B. A., “Interpretation of the vibrational spectra of spinels”, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, v. 23, pp. 985-995, Apr. 1967.
- [18] WEI, Y. J., YAN, L. Y., WANG, C. Z., *et al.*, “Effects of Ni Doping on [MnO₆] Octahedron in LiMn₂O₄”, *Journal Physical Chemistry B*, v.108, pp. 18547-18551, Nov. 2004.
- [19] LIU, Z.Q., XIAO, K., XU, Q. Z., *et al.*, “Fabrication of hierarchical flower-like super-structures consisting of porous NiCo₂O₄ nanosheets and their electrochemical and magnetic properties”, *Journal the Royal Society of Chemistry*, v. 3, pp.4372-4380, Jan. 2013.
- [20] SILAMBARASAN, M., RAMESH, P. S., GEETHA, D., “Facile one-step synthesis, structural, optical and electrochemical properties of NiCo₂O₄ nanostructures”, *Journal Materials Science: Materials in Electronics*, v. 28, pp. 323-336, Jan. 2017.
- [21] YANG, X., YU, X., YANG, Q., *et al.*, “Controllable synthesis and magnetic properties of hydrothermally synthesized NiCo₂O₄ nano-spheres”, *Ceramics International*, v. 43, pp.8585–8589, Aug. 2017.
- [22] WINDISCH, C.F.J., FERRIS, K F., GREGORY, J. E., “Synthesis and characterization of transparent conducting oxide cobalt–nickel spinel films”, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surface, and Films*, v. 19, pp. 1647-1651, Jan. 2011.
- [23] WINDISCH, C.F.J., GREGORY, J. E., ROBERT, R. O., “Vibrational spectroscopic study of the site occupancy distribution of cations in nickel cobalt oxides”, *Journal of Applied Physics*, v. 95, pp. 5435-5442, Feb. 2004.
- [24] VERMA, S., KUMAR, A., PRAVARTHANA, D., *et al.*, “Off-Stoichiometric Nickel Cobaltite Nanoparticles: Thermal Stability, Magnetization, and Neutron Diffraction Studies”, *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 118, pp. 16246-16254, July. 2014.
- [25] CABO, M., PELLICER, E., ROSSINYOL, E., *et al.*, “Synthesis of compositionally graded nanocast NiO/NiCo₂O₄/Co₃O₄ mesoporous composites with tunable magnetic properties”, *Journal of Materials Chemistry*, v. 20, pp.7021-7028, July. 2010.

ORCID

Raimundo Nonato Ribeiro da Silva	https://orcid.org/0000-0002-3027-5879
Marcelo Moizinho Oliveira	https://orcid.org/0000-0003-4991-8157
Josenilma da Silva	https://orcid.org/0000-0003-4182-0243
José Manuel Rivas Mercury	https://orcid.org/0000-0002-4716-3603
Içamira Nogueira	https://orcid.org/0000-0002-2372-9318