

Redução de Oxigênio por Limpeza à Plasma na Implantação a baixa energia de Íons de Prata sobre Titânio

Andreia Valim de Souza*, Tatiana Pacheco Soares*, Carlos Alejandro Figueroa*, Cesar Aguzzoli*

Resumo

Neste trabalho íons de prata foram implantados na superfície do titânio através da técnica de implantação iônica a baixa energia através de um equipamento chamado *Ion Plating Diversified*. O titânio reage facilmente, à temperatura ambiente, formando uma camada fina de óxido na sua superfície, que pode reduzir a eficiência do processo, prejudicando-o tanto pela formação de uma barreira para a implantação quanto pela reação do oxigênio com a prata, anulando o seu efeito bactericida. Com o intuito de minimizar a ação prejudicial do oxigênio, foi elaborada uma estratégia de limpeza superficial para remoção deste óxido antes da implantação iônica. Para investigar a efetividade da implantação e a redução qualitativa do oxigênio foi realizada a caracterização físico-química das amostras obtendo-se a quantidade de átomos implantada e o perfil de distribuição dos mesmos em profundidade. Os resultados comprovaram que a prata está de fato implantada na superfície do titânio, a poucos nanômetros de profundidade e também mostraram uma redução qualitativa de oxigênio na superfície. Comparando diferentes tipos de tratamento foi possível constatar que a limpeza a plasma pode ser aplicada antes do processo de implantação, se mostrando eficiente na redução do oxigênio, e também por se tratar de uma técnica não poluente.

Palavras-chave

Implantação iônica a baixa energia, *Ion Plating Diversified*, íons de prata, titânio, limpeza a plasma.

Oxygen reduction by plasma cleaning in low-energy ion implantation of silver ions in titanium

Abstract

In this study silver ions were implanted on titanium surface through the technique of ion implantation at low energy in a device called *Ion Plating Diversified*. The titanium reacts easily at room temperature forming a thin oxide layer on its surface. Which may reduce the efficiency of the process, damaging it not only by forming a barrier to implementation but also by the reaction of oxygen with silver, nullifying its bactericidal effect. To reduce the oxygen effect, a strategy was elaborated for surface cleaning to remove of this oxide prior to ion implantation. To verify the effectiveness of implantation and qualitative reduction of oxygen to physical-chemical characterization samples were evaluated. The results show that silver is actually implanted on the surface of titanium, a few nanometers in depth, as well as a qualitative reduction of oxygen on the surface. Comparing the different types of treatment it was found that the plasma cleaning can be applied prior to the implantation process, proving effective in reducing the oxygen, and also because it is a non-polluting technique.

Keywords

Ion implantation at low energies, *Ion Plating Diversified*, silver ions, titanium, plasma cleaning.

I. INTRODUÇÃO

Um dos grandes problemas na área da medicina é a ocorrência de infecções pós-implantes causadas por biomateriais contaminados por microrganismos. Uma forma de prevenir esta contaminação é a utilização de biomateriais com característica bactericida. A prata, como agente bactericida, é uma alternativa por apresentar esta propriedade, pois sua forma ionizada [1] quando em contato com o ADN das bactérias

causa morte celular, evitando assim a proliferação e formação de biofilmes [2], [3]. Outra importante característica é que a prata não apresenta toxicidade às células humanas quando em baixas concentrações (0,001 a 0,06 ppm), quantidade esta suficiente para ser considerada agente bactericida [4]–[6]. Dentre os biomateriais mais utilizados, o titânio puro e suas ligas se destacam pela sua baixa densidade, alta resistência mecânica e alta ductilidade, e principalmente pela sua alta resistência a corrosão e biocompatibilidade [7]. A superfície do titânio é composta por espécies químicas adsorvidas, contaminações como compostos orgânicos e hidrocarbonetos atmosféricos [8]. Isto porque o titânio é um metal altamente reativo, com extrema afinidade pelo oxigênio quando exposto a uma atmosfera oxidante a temperatura ambiente. Assim, forma-se em sua superfície espontânea e instantaneamente

* Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais (PGMAT) - Universidade de Caxias do Sul - Caxias do Sul - RS - Brasil.

avsouza1@ucs.br, tpsoares@ucs.br, cafiquer@ucs.br, caguzol@ucs.br

Data de envio: 27/10/2014

Data de aceite: 08/12/2014

uma camada fina, aderente e protetora de óxido que, ao ser danificada, se recompõe em um curto período de tempo quando exposta a um meio oxidante, como ao fluido corpóreo por exemplo [9].

A fim de unir as principais propriedades destes dois materiais e obter um biomaterial com características antibacterianas, o método escolhido foi a implantação iônica a baixa energia (4 keV) utilizando um equipamento conhecido como *Ion Plating Diversified* [10]. As vantagens de se utilizar este método em relação à implantação iônica convencional são: a possibilidade de implantar íons de um determinado material em regiões muito próximas à superfície da amostra, alta corrente de íons na etapa de ionização, baixa energia de polarização < 4 keV na etapa de aceleração dos íons. Além disso, é uma técnica limpa, possui alta pureza, tempo de processo inferior a uma hora e maior área superficial tratada, aproximadamente 200 cm² [11]–[13].

Esta técnica já foi aplicada em estudos anteriores [10], onde íons de prata foram implantados na superfície de aço inox AISI 304, tendo sido realizados testes biológicos para comprovar a eficiência da prata como agente bactericida. Porém um fator que prejudicou a ação da prata foi a presença de oxigênio na superfície das amostras, prejudicando a ação bactericida da prata.

Dos diversos métodos existentes para remoção de óxidos da superfície de materiais metálicos, sejam tratamentos químicos ou mecânicos, a maioria gera resíduos poluentes ao meio ambiente. Uma alternativa a estes métodos é utilizar a limpeza a plasma [14]. Nesta técnica o plasma é gerado aplicando-se uma diferença de potencial entre dois eletrodos em uma atmosfera de baixa pressão. O plasma é composto por íons e elétrons. Os íons são acelerados em direção à amostra, pois esta se encontra em um potencial oposto. Ao colidirem com a superfície da amostra, os íons provocam a remoção dos átomos que formam a camada de óxido [14], [15].

A limpeza a plasma consiste em dois efeitos conhecidos como *sputtering e etching* [16].

O efeito *sputtering* ocorre em plasma de gases com alto peso molecular, como o argônio que além desta característica é um gás inerte e de baixo custo [17], [18]. O *sputtering* ocorre pela transferência de momento de átomos de gás argônio para a superfície do material, onde espécies contaminantes são ejetadas para o plasma [16].

O efeito *etching* é observado em plasma com gases reativos, como o hidrogênio, onde as espécies do plasma formam ligações químicas com espécies contaminantes formando grupos voláteis que são dispersos para o plasma [17], [18].

Estes dois processos podem ocorrer de forma simultânea fazendo com que a limpeza seja mais rápida, o que viabiliza a técnica para ser utilizada industrialmente [17], [18]. Além disso, outras vantagens devem ser evidenciadas: custo e consumo baixos, podendo ser aplicada a metais, cerâmicas e polímeros. Seu custo é menor, comparado a tratamentos químicos, em relação ao descarte e tratamento de resíduos, já que os subprodutos gerados são removidos pelo sistema de vácuo e lançados na atmosfera sem causar danos ao meio ambiente. Outra vantagem é a possibilidade de proceder com tratamentos superficiais no mesmo equipamento [19].

Como forma de minimizar o efeito prejudicial da presença de oxigênio na superfície do material, o objetivo deste estudo

é implantar íons de prata em regiões próximas à superfície do titânio com a menor quantidade de oxigênio possível. A fim de evitar a oxidação da prata garantindo a eficiência da sua ação bactericida durante um maior tempo, evitando a adesão e proliferação de biofilmes na superfície do titânio. E para isto foi inserido no processo uma etapa de limpeza superficial para remoção do oxigênio antes do processo de implantação iônica.

II. MATERIAL E MÉTODOS

Foram utilizadas placas de titânio comercialmente puro, produzidos conforme especificações das normas ASTM F67 [20] e ASTM F139 [21], fornecidas pela empresa Sandinox e prata na forma de pellets, com 99,99% de pureza, fornecida pela empresa Kurt J. Lesker Co.

As amostras, com espessura de 0,3 mm e dimensões (largura x comprimento) de 20x20 mm cada, foram imersas em acetona P.A. em um banho de ultrassom durante 30 minutos, em seguida foram secadas com ar quente.

Para avaliar comparativamente a eficácia do método proposto, frente outro tratamento utilizado na indústria, algumas amostras de titânio foram submetidas a uma etapa de limpeza que consistiu em um ataque químico por imersão. Este tratamento foi realizado, conforme a norma ASTM B600 [22] em uma solução ácida com 8% ácido fluorídrico, 10% ácido nítrico e 82% de água destilada [22], [23] durante 5 minutos a 50 °C. Em seguida as amostras foram retiradas da solução, lavadas em água destilada e secadas com ar quente.

O equipamento utilizado tanto para a limpeza a plasma como para a implantação foi o *Ion Plating Diversified*, o mesmo é composto por uma câmara de aço inoxidável AISI 304 com sistema a vácuo e dimensões de 600 mm de diâmetro e 900 mm de altura.

Para dar início à limpeza a plasma as amostras foram acondicionadas no interior da câmara e o sistema foi evacuado até a pressão de base de $3,5 \times 10^{-2}$ mbar. Em seguida a mistura de gases foi admitida para o interior da câmara com 87% de argônio e 13% de hidrogênio sendo a pressão de trabalho foi mantida em $3,5 \times 10^{-1}$ mbar. A fonte de corrente contínua (DC) foi ligada com potência da descarga de 50 W. As amostras permaneceram expostas ao plasma durante 30 minutos. Finalizado o processo de exposição, as amostras não foram removidas do interior da câmara, e sim mantidas em vácuo para dar sequência ao processo com a implantação dos íons de prata.

Para a implantação iônica a baixa energia as amostras foram mantidas inicialmente a pressão de base de 4×10^{-7} mbar. Na sequência, a fonte de alta tensão de polarização (BIAS) foi de -4 kV e durante o processo de implantação a pressão de trabalho se manteve em 8×10^{-7} mbar. Ao final do processo a ventilação da câmara e o resfriamento das amostras foram realizados com gás nitrogênio comercial. A Tabela I apresenta o resumo das condições de processo para cada amostra.

A análise química elementar quantitativa fornece a quantidade de átomos.cm⁻² de prata implantada no titânio através da técnica por espectrometria de retroespalhamento Rutherford (RBS), realizada no Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). Para este estudo foi utilizado um feixe de íons mono-energéticos de alta energia de Hélio, de 2 MeV, ângulo de detecção

TABELA I: Condições do processo de implantação iônica a baixa energia (-4 kV) para cada amostra. Corrente de emissão e corrente do filamento fixadas em 25 mA e 15,1 A, respectivamente

Amostra	Tratamento Superficial	Tempo (min)
I	TQ	16
II	TQ	23
III	ST	28
IV	ST	36
V	LP	14
VI	LP	19
VII	TQ+LP	38
VIII	TQ+LP	48

TQ: tratamento químico; ST: sem tratamento; LP: limpeza a plasma.

de retroespalhamento de 165°, e um padrão de Harwell de bismuto implantado em silício com $1,49 \times 10^{16}$ átomos.cm⁻².

A caracterização dos perfis de profundidade de cada elemento químico contido nas amostras se deu pela técnica de espectroscopia de emissão óptica por descarga luminescente, *Glow-Discharge Optical Emission Spectroscopy* (GD-OES). Esta técnica utiliza gás argônio para bombardeamento das amostras em função do tempo de pulverização. Neste caso, com potência-RF de 15 W e com pressão de 650 Pa. O equipamento utilizado é da Horiba Scientific, modelo GD-Profiler 2, que se encontra no Laboratório de Caracterização de Superfícies em NanoEscala (LaCaSuNE) da UCS.

III. RESULTADOS

A. Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford, RBS

O espectro de RBS da Figura 1 mostra os sinais correspondentes ao titânio, que representa a maior parte do espectro e o pico de prata proveniente da implantação.

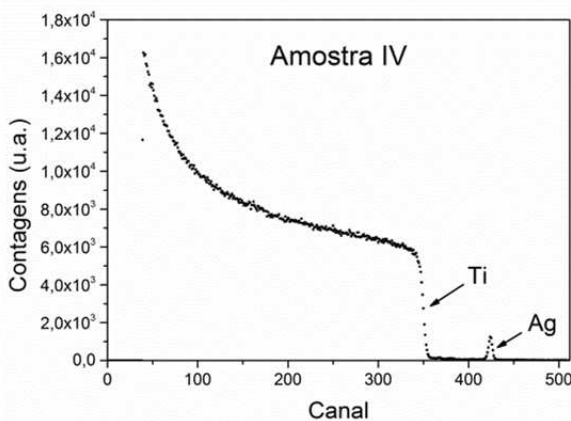


Fig. 1: Espectro de RBS da amostra IV.

Conforme é observado na Figura 2, o pico de prata do espectro de RBS é uma curva do tipo Gaussiana e Lorentziana. Para determinar a densidade de átomos de prata implantados nas amostras de titânio foi necessário calcular a área abaixo da curva de prata, onde o número de canais foi mantido o mesmo para todas as amostras.

As áreas foram medidas com o software Origin Pro 9 [24] e a densidade areal foi calculada utilizando a Equação 1 [25]:

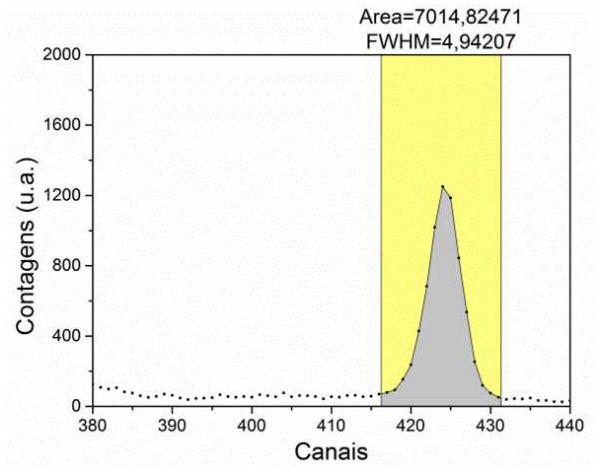


Fig. 2: Região do espectro de RBS da amostra IV, com sinais de prata para determinação da área abaixo da curva.

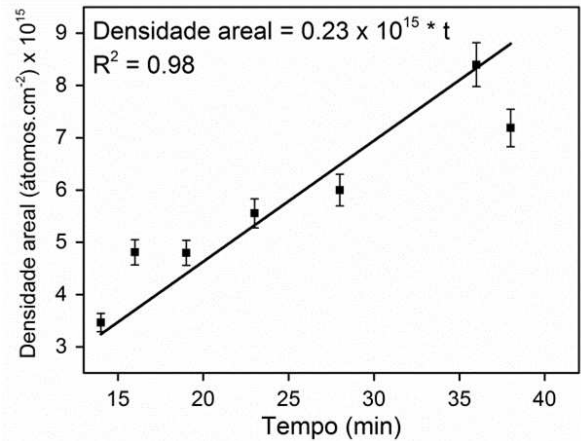


Fig. 3: Densidade areal de átomos de prata por centímetro quadrado versus tempo de implantação.

$$Q_A = Q_{Bi} \frac{A_A N_{Bi} Z_{Bi}^2}{N_A A_{Bi} A_A^2} \quad (1)$$

em que Q_A é a quantidade de átomos.cm⁻² do elemento A , Q_{Bi} é a quantidade de átomos.cm⁻² de Bi ($1,49 \times 10^{16}$ átomos.cm⁻²), A é a área abaixo do sinal correspondente no espectro medido, N é o número total de íons incidentes e Z é o número atômico.

A densidade de átomos de prata resultante foi na ordem de 10^{15} átomos.cm⁻², com um erro de cinco pontos percentuais. Os resultados de cada amostra foram compilados em uma relação de densidade areal em átomos.cm⁻² de prata versus o tempo de implantação, conforme ilustrado a Figura 3.

A Figura 3 indica que a quantidade de prata implantada é maior com o aumento do tempo de exposição das amostras ao processo de implantação. Segundo a equação da reta, $0,23 \times 10^{15}$ átomos.cm⁻² é a taxa de crescimento de densidade areal em relação ao tempo. O coeficiente de determinação de 0,98 corresponde a 98% da variação da densidade de átomos de prata que pode ser descrita pela variabilidade do tempo de processo. Ou seja, com este ajuste tem-se a possibilidade de determinar a densidade areal de prata que se pretende implantar em amostras futuras.

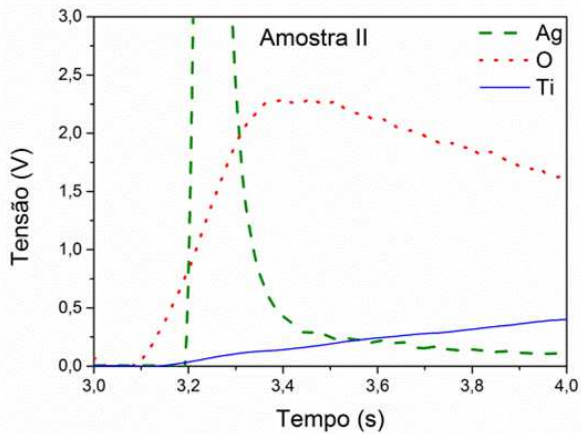


Fig. 4: Detalhe ampliado da análise de GD-OES da amostra II.

B. Espectroscopia de Emissão Óptica por Descarga Luminescente, GD-OES

A técnica de GD-OES apresenta uma análise qualitativa dos resultados, na qual são obtidos os perfis de profundidade de cada elemento presente nas amostras. A correlação entre o tempo de ensaio e profundidade foi dada através da simulação de Monte Carlo [26] obtida por um estudo realizado anteriormente. No estudo mencionado a profundidade de alcance é de 1 a 10 nm de prata implantada no titânio com a mesma energia de aceleração dos íons de 4 keV utilizada neste trabalho. Foi determinado também que a maior quantidade de átomos de prata se encontram implantados a 4,4 nm de profundidade. Essa afirmação é feita com base no perfil obtido na simulação de Monte Carlo, uma curva Gaussiana que corresponde a uma distribuição normal, na qual a probabilidade de que a maior quantidade de átomos esteja na profundidade de 4,4 nm [27], [28].

Analisando os perfis de prata e titânio na Figura 4 é possível verificar que os perfis correspondentes aos elementos se sobrepõem, ou seja, ambos estão presentes nas camadas analisadas. Também é possível observar que o perfil de titânio tem início antes do perfil de prata, o que comprova que a prata está de fato implantada na superfície do titânio. Outra evidência importante é que o perfil de titânio não apresentou um crescimento abrupto, que indicaria um filme, mas sim um crescimento gradual.

Quanto à análise qualitativa da redução do oxigênio, os resultados obtidos no estudo foram comparados a amostras que não foram submetidas a tratamento de limpeza superficial. Porém sabendo-se que a concentração atômica de oxigênio na superfície do titânio é relativamente variável, os resultados também foram comparados a um estudo anterior [27], [28] com as mesmas condições de implantação sem tratamento para remoção de óxidos.

A Figura 5 mostra a comparação entre os resultados dos perfis de concentração em profundidade para cada amostra. Observa-se que os perfis de oxigênio das amostras submetidas à tratamento químico, limpeza a plasma e ambos os tratamentos apresentam uma queda em relação aos perfis de oxigênio nas amostras sem tratamento de limpeza superficial. Quando comparados aos resultados obtidos no

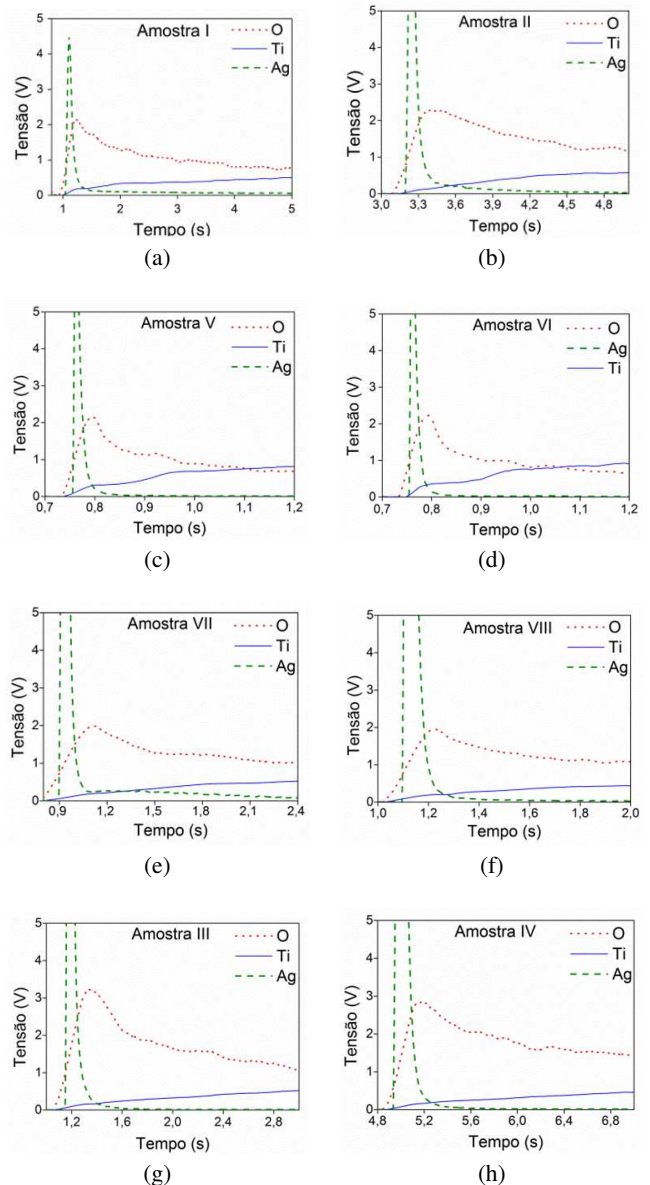


Fig. 5: Comparação do perfil de oxigênio das amostras submetidas ao tratamento químico (a): I e (b): II, a limpeza a plasma (c): V e (d): VI e a ambos os tratamentos (e): VII e (f): VIII, em relação às amostras que não receberam tratamento superficial (g): III e (h): IV.

estudo anterior [27], [28] os perfis de oxigênio de todas as amostras tratadas com limpeza superficial apresentaram uma significativa redução, sendo esta ainda maior nas amostras submetidas ao tratamento químico seguido de limpeza a plasma.

Quando comparados os resultados entre os diferentes tipos de tratamento para limpeza superficial tem-se que as amostras com tratamento físico por limpeza a plasma apresentaram desempenho semelhante às amostras tratadas quimicamente. Desta forma pode-se inferir que a limpeza a plasma é uma alternativa na substituição de tratamentos que geram subprodutos poluentes para remoção de óxidos como é o caso de tratamentos químicos com soluções ácidas.

Quanto ao oxigênio ainda presente nas amostras é provável que sejam óxidos de prata e titânio, pois a prata apresenta

baixa energia de ativação e o titânio forma instantaneamente uma camada passiva em sua superfície quando em contato com oxigênio. Outra possível fonte, além do oxigênio nativo, está nos gases admitidos no processo de limpeza a plasma, pois tanto o argônio como o hidrogênio possuem 99,999% de pureza o restante de suas composições formada por contaminantes tais como O₂, CO, CO₂ e H₂O. Sendo assim, existe a possibilidade de que durante o bombardeamento no processo de limpeza a plasma, átomos de oxigênio tenham sido implantados em profundidades maiores devido ao oxigênio apresentar baixa massa molecular.

Existem duas correlações entre os resultados obtidos nas técnicas de análise. A primeira delas é referente à curva com sinais de prata do espectro de RBS e o perfil de profundidade de prata da análise por GD-OES. Em ambos os resultados as curvas se comportam como uma curva do tipo Gaussiana, ou seja, a distribuição de prata na superfície do titânio é uma distribuição do tipo normal, correlação esta também evidenciada na simulação de Monte Carlo. A segunda é quanto à área abaixo da curva de prata, tanto na análise por RBS quanto por GD-OES existe uma relação de que quanto maior o tempo de processo, maior é a área abaixo da curva de prata indicando uma quantidade maior.

IV. CONCLUSÕES

A técnica de limpeza a plasma apresentou importantes vantagens em relação aos demais tratamentos de limpeza superficial, pois não gera subprodutos poluentes ao meio ambiente. É uma técnica economicamente viável utilizando uma mistura de gases de baixo custo como argônio e hidrogênio e também porque pode ser realizada no mesmo equipamento de implantação.

A implantação iônica a baixa energia através do equipamento *Ion Plating Diversified* é uma técnica que pode ser empregada em escala industrial por permitir que a área a ser implantada seja de até 200 cm² e o tempo de processo, menor do que uma hora.

A análise por RBS contribuiu para determinar a densidade areal de prata implantada no titânio, na ordem de 10¹⁵ átomos.cm⁻². Com os resultados obtidos na análise qualitativa por GD-OES foi possível comprovar que a prata está implantada na superfície do titânio, localizada a uma profundidade de poucos nanômetros. Outra constatação foi a redução qualitativa do oxigênio verificada pela queda do perfil do mesmo, quando comparada a estudos anteriores, apesar das possíveis fontes de oxigênio ainda presente nas amostras como o oxigênio nativo e a implantação de contaminantes dos gases argônio e hidrogênio.

A combinação de todas as vantagens apresentadas neste trabalho permite concluir que o processo proposto pode ser viável de se desenvolver em escala industrial. Podendo ser um aliado na indústria de próteses e órteses, componentes navais e trocadores de calor, onde a formação e adesão de biofilmes tem grande impacto negativo.

AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer ao Laboratório de Implantação Iônica da UFRGS.

V. BIBLIOGRAFIA

- [1] C. Radheshkumar, and H. Münstedt, "Antimicrobial polymers from polypropylene/silver composites—ag+ release measured by anode stripping voltammetry," *Reactive and Functional Polymers*, vol. 66, no. 7, pp. 780 – 788, 2006.
- [2] K. Klabunde, *Nanoscale Materials in Chemistry*, Wiley, 2004.
- [3] H. Tang, H. J. Feng, et al., "A study on antibacterial properties of ag+ implanted pyrolytic carbon," *Surface and Coatings Technology*, vol. 201, no. 9–11, pp. 5633 – 5636, 2007, Proceedings of the Fifth Asian-European International Conference on Plasma Surface Engineering {AEPSE} 2005 Proceedings of the Fifth Asian-European International Conference on Plasma Surface Engineering.
- [4] Q. Feng, J. Wu, et al., "A mechanistic study of the antibacterial effect of silver ions on escherichia coli and staphylococcus aureus.," *Journal of biomedical materials research*, no. 52, pp. 662–668, 2001.
- [5] G. Ellis, and D. Luscombe, *PROGRESS IN MEDICINAL CHEMISTRY*, Number v. 31. Elsevier Science, 1994.
- [6] R. H. Demling, and L. Desanti, "Effects of silver on wound management," *Wounds*, vol. 13, no. 1, pp. 4–15, 2001.
- [7] R. R. Wang, and A. Fenton, "Titanium for prosthodontic applications: a review of the literature.," *Quintessence international (Berlin, Germany: 1985)*, vol. 27, no. 6, pp. 401–408, 1996.
- [8] M. Textor, C. Sittig, et al., "Properties and biological significance of natural oxide films on titanium and its alloys," in *Titanium in Medicine*, Engineering Materials, pp. 171–230. Springer Berlin Heidelberg, 2001.
- [9] D. Velten, V. Biehl, et al., "Preparation of tio2 layers on cp-ti and tital4v by thermal and anodic oxidation and by sol-gel coating techniques and their characterization," *Journal of Biomedical Materials Research*, vol. 59, no. 1, pp. 18–28, 2002.
- [10] F. G. Echeverrigaray, "Estudo da ação antimicrobiana pela modificação de regiões próximas à superfície de aço inoxidável," M.S. thesis, Universidade de Caxias do Sul-PGMAT, Caxias do Sul, 2014.
- [11] J. Hirvonen, "Ion beam processing for industrial applications," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 116, no. 0, pp. 167 – 175, 1989, Proceedings of the Sixth International Conference on Surface Modification of Metals.
- [12] J. Ziegler, "High energy ion implantation," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 6, no. 1–2, pp. 270 – 282, 1985.
- [13] S. Pezzagna, and J. Meijer, *High-Resolution Ion Implantation from KeV to MeV*, INTECH Open Access Publisher, 2012.
- [14] T. Garcia, and E. Bittencourt, "Plasma: tecnologia limpa," in *3rd Amazonian Green Materials Meeting*, 2010.
- [15] C. Alves Júnior, "Nitretação a plasma: fundamentos e aplicações," 2001.
- [16] L. C. Oliveira, "Efeitos de tratamentos a plasma na limpeza e na reatividade de aços carbono," M.S. thesis, Universidade Estadual Paulista Julio de Mesquita Filho, Sorocaba, 2008.
- [17] A. Martin, A. Menéndez, et al., "Modifying argon glow discharges by hydrogen addition: effects on analytical characteristics of optical emission and mass spectrometry detection modes," *Analytical and bioanalytical chemistry*, vol. 388, no. 8, pp. 1573–1582, 2007.
- [18] H. C. Barshilia, A. Ananth, et al., "Ar+ h 2 plasma etching for improved adhesion of pvd coatings on steel substrates," *Vacuum*, vol. 86, no. 8, pp. 1165–1173, 2012.
- [19] W. Petasch, B. Kegel, et al., "Low-pressure plasma cleaning: a process for precision cleaning applications," *Surface and Coatings Technology*, vol. 97, no. 1, pp. 176–181, 1997.
- [20] ASTM, "Astm f67-06: Standard specification for unalloyed titanium for surgical implant applications," Tech. Rep., 2006.
- [21] ASTM, "F139-12: Standard specification for wrought 18chromium-14nickel-2.5molybdenum stainless steel sheet and strip for surgical implants," Tech. Rep., 2012.
- [22] ASTM, "B600-11: Standard guide for descaling and cleaning titanium and titanium alloy surfaces," Tech. Rep., 2011.
- [23] A. Labak, *Alternatives to Hydrofluoric Acid Etching At Wyman Gordon Company*, Ph.D. thesis, WORCESTER POLYTECHNIC INSTITUTE, 2010.
- [24] O. 9, "Disponível em www.originlab.com," 2015.
- [25] C. Aguzzoli, "Transporte atômico e reação química em nanoestruturas tin e tin/ti em aço nitretado a plasma," M.S. thesis, Universidade de Caxias do Sul-PGMAT, Caxias do Sul, 2008.
- [26] M. Mayer, "Simnra user's guide," 1997.
- [27] F. E. D. Palandi, "Implantação iônica de baixa energia de íons de prata sobre titânio," 2013.
- [28] F. E. D. Palandi, F. G. Echeverrigaray, et al., "Low energy ion implanting of silver ion in titanium," *Scientia cum Industria*, vol. 2, no. 1, pp. 26–30, 2014.