



TRANSFORMANDO CHAPAS DE AÇO EM REFERÊNCIAS ANALÍTICAS: DESENVOLVIMENTO INTERNO DE PADRÕES SECUNDÁRIOS COM PROTEÇÃO SUPERFICIAL PARA DETERMINAÇÃO DE CARBONO, NITROGÊNIO E ENXOFRE ULTRABAIXOS

Helena C. S. Cidral¹; Arnaldo A. Malon²; Eduarda B. de Mello³; Fernanda J. Reitz⁴; Jean M. Corrêa⁵; Paulo R. Rampellotti⁶.

¹ Arcelormittal Vega. Email: helena.cidral@arcelormittal.com.br

² Arcelormittal Vega.

³ Arcelormittal Vega.

⁴ Arcelormittal Vega.

⁵ Arcelormittal Vega.

⁶ Arcelormittal Vega.

Palavras-Chave:

Rastreabilidade Metrológica, Siderurgia, Niquelagem Química.

Introdução

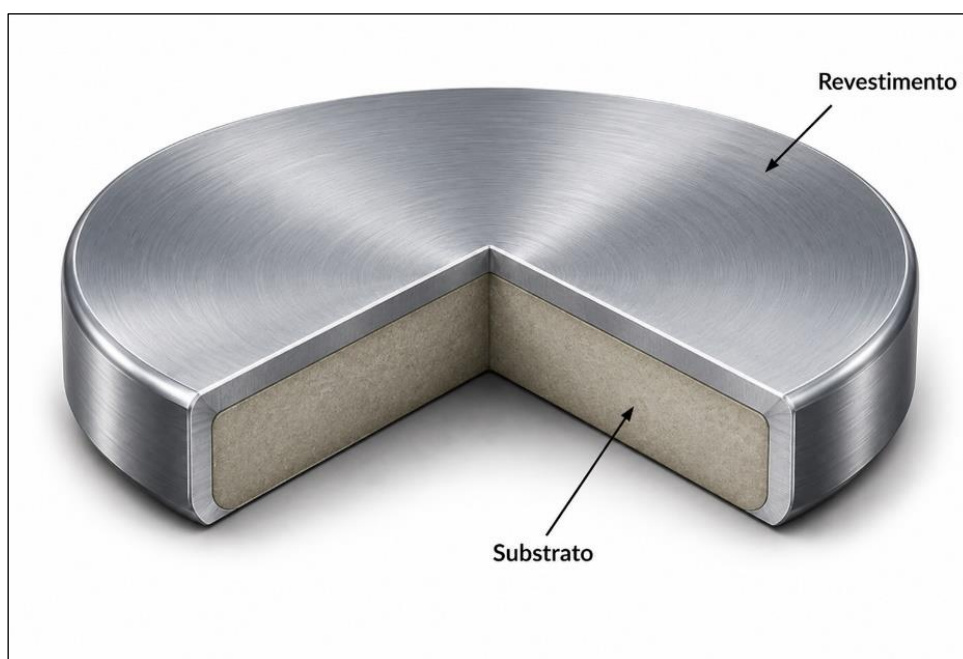
A confiabilidade dos resultados analíticos é um requisito fundamental para o controle da qualidade e a tomada de decisões na indústria. Nesse contexto, a metrologia química busca assegurar que os resultados obtidos por métodos e equipamentos analíticos sejam confiáveis, comparáveis e rastreáveis a referências estabelecidas. Os materiais de referência desempenham papel fundamental nesse sistema, sendo utilizados na calibração de equipamentos, validação de métodos, controle da qualidade e avaliação do desempenho de processos de medição. Sua utilização adequada contribui para a comparabilidade dos resultados e para o estabelecimento da rastreabilidade metrológica das medições. [1–4]

Na rotina de laboratórios siderúrgicos, materiais de referência são empregados no controle de métodos destinados à determinação da composição química dos aços. Elementos como carbono e nitrogênio apresentam importância particular, uma vez que suas concentrações estão diretamente relacionadas às características metalúrgicas e propriedades do produto, tornando a confiabilidade de sua determinação relevante para o controle do processo e da qualidade do aço.

De forma geral, um padrão destinado ao controle analítico é constituído por uma matriz com composição e propriedades previamente caracterizadas, apresentada em forma física compatível com a aplicação pretendida. Dependendo da finalidade, o material pode ser utilizado diretamente como substrato ou receber um revestimento superficial para proteção, conforme demonstrado na Figura 01. [1–3]

A niquelagem química é um processo utilizado para formar uma camada de níquel sobre a superfície de um material metálico por meio de uma reação química, sem aplicação de corrente elétrica. Esse processo permite obter revestimentos com espessura relativamente uniforme e boa aderência ao substrato, gerando proteção à superfície e aumentando a estabilidade do material durante seu uso. [4–7]

Figura 01: Representação esquemática em corte de seção de um padrão com substrato e revestimento.



Fonte: Imagem gerada por IA com auxílio do DALL-E, OpenAI (2026).

Materiais de referência primários constituem uma classe específica de materiais para os quais valores de concentração são estabelecidos e garantidos, acompanhados de suas respectivas incertezas e informações de rastreabilidade. Na rotina laboratorial, os materiais de referência utilizados para controle analítico são frequentemente obtidos de fornecedores especializados, geralmente sediados no exterior. A essa dependência associam-se custos elevados e prazos de entrega prolongados, fatores que dificultam a manutenção de estoques e podem limitar sua disponibilidade para utilização rotineira.

No entanto, materiais de referência não certificados também podem ser empregados em atividades de controle e garantia da qualidade, desde que adequadamente caracterizados e utilizados de acordo com a finalidade pretendida. [1–3] Dessa forma, a produção interna de materiais destinados ao controle analítico pode representar uma alternativa para aplicações específicas, especialmente quando existe uma matriz adequada e os requisitos de homogeneidade, estabilidade e desempenho podem ser avaliados experimentalmente. [2,3]



Uma estratégia possível consiste no estabelecimento de um padrão secundário a partir de um material previamente caracterizado, relacionando seu valor de referência ao de um padrão primário por meio de medições realizadas sob as mesmas condições analíticas. Nessa abordagem, o padrão primário é utilizado como referência para a avaliação do procedimento de medição e para a atribuição do valor ao material desenvolvido. Após sua caracterização e avaliação segundo critérios previamente estabelecidos, o padrão secundário pode ser utilizado nas análises de rotina, reduzindo a necessidade de consumo do material primário e mantendo sua relação com a referência utilizada durante sua caracterização. Essa abordagem pode ampliar a disponibilidade de material para controle analítico e reduzir custos. [1–4]

O presente trabalho apresenta o desenvolvimento e a avaliação de um padrão secundário destinado ao controle das determinações de carbono, enxofre e nitrogênio em concentrações ultrabaixas, realizadas no laboratório da ArcelorMittal Vega. Como matriz (substrato), foi selecionado um aço laminado produzido na própria unidade, cuja composição química e características físicas apresentavam potencial de utilização para essa finalidade. A partir desse substrato, foram desenvolvidas amostras com geometria compatível com os equipamentos analíticos empregados na rotina. As amostras foram posteriormente submetidas ao processo de niquelagem química para formação de uma camada superficial de níquel, com o objetivo de proteger o substrato e proporcionar maior estabilidade durante seu armazenamento e utilização. O material desenvolvido não tem como objetivo substituir o padrão primário como referência metrológica, mas atuar como material de controle para o acompanhamento da estabilidade e do desempenho das determinações analíticas de rotina.

O desenvolvimento foi conduzido de forma a avaliar tanto a adequação física do revestimento quanto o desempenho das amostras como padrão secundário. Foram investigadas a espessura e a distribuição da camada de níquel, bem como a resposta das amostras nos equipamentos analíticos, ancoradas ao padrão primário. Dessa forma, o trabalho busca avaliar a viabilidade técnica e econômica da produção interna de um padrão secundário para controle das medições realizadas no laboratório, considerando sua caracterização, desempenho analítico e potencial de utilização na rotina.

Material e Métodos

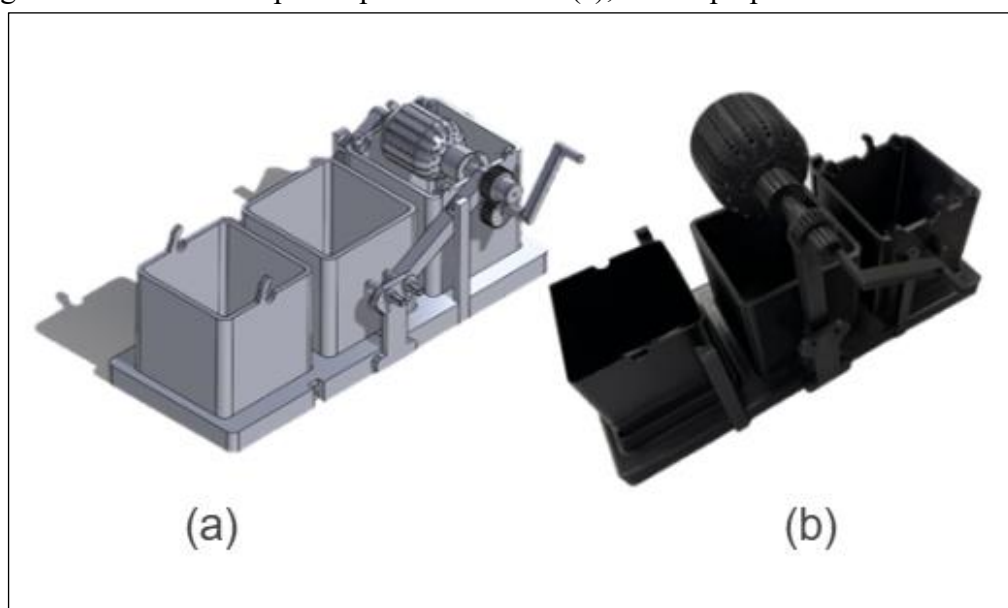
O desenvolvimento do padrão secundário foi dividido em três etapas principais, sendo estas: definição do substrato e geometria das amostras, desenvolvimento do aparato para as etapas de niquelagem química e estabelecimento das condições de preparação e processo de revestimento de níquel.

Foi selecionado como substrato do padrão um aço laminado do tipo BH 220, de concentração ultrabaixa dos elementos de interesse (em média 0,0030%), compatível com a faixa de concentração e espessura requeridas para a aplicação analítica. A geometria das peças

foi definida considerando as características do tipo de amostras analisadas rotineiramente e dos sistemas de introdução de amostra dos equipamentos de análise determinador de C/S e determinador de N, do fabricante LECO. O resultado foi a transformação da chapa de aço em lentilhas de aproximadamente 7 mm de diâmetro e 0,25 g de massa unitária, produzidas com a técnica de corte a laser. Para a análise, foram estabelecidas quatro unidades por determinação, correspondendo a aproximadamente 1 g de amostra.

Para o processo de revestimento, foi desenvolvido internamente um aparato constituído por tanques de reação e lavagem, e um tambor rotativo, dimensionado para operar com aproximadamente 1 L de solução e capacidade de niquelagem de até 65 g de amostras por batelada. O protótipo foi produzido por manufatura aditiva, utilizando filamento de acrilonitrila butadieno estireno (ABS), conforme apresentado na Figura 02.

Figura 02: Desenho do protótipo em AutoCad (a); Protótipo produzido em ABS (b).



Fonte: Elaborado pelos autores (2026).

A etapa de niquelagem química foi realizada utilizando o produto comercial ALPHA NIPLATE 3000, seguindo as condições recomendadas pelo fabricante. O banho foi operado a 88 °C, com faixa de controle entre 83 e 91 °C, pH de 4,8, mantido entre 4,5 e 5,0, e carga de aproximadamente 2,5 dm² L⁻¹. A composição do banho foi preparada conforme as concentrações especificadas pelo fabricante. O tempo de deposição foi estabelecido a partir da taxa de deposição indicada para o produto, visando a obtenção de uma camada de 2 a 5 µm.

Previamente à niquelagem, as amostras foram submetidas a decapagem para remoção de óxidos e impurezas superficiais. Após lavagem com água deionizada, as lentilhas foram transferidas para o tambor rotativo e submetidas ao banho durante aproximadamente 25 min, sob rotação constante. Ao final do processo, as amostras foram lavadas, secas e

acondicionadas em condições livres de umidade. O resultado alcançado pode ser observado na Figura 03.

Figura 03: Lentilhas de aço niqueladas.



Fonte: Acervo dos autores (2026).

Para avaliação da capacidade produtiva do processo, foi considerado o consumo de um kit de solução ALPHA NIPLATE 3000 que gerou a massa total de aproximadamente 1 kg de lentilhas niqueladas.

Resultados e Discussão

A validação do produto obtido foi realizada por meio da caracterização e avaliação da homogeneidade do revestimento de níquel, do desempenho analítico e da performance no equipamento, complementadas por métodos estatísticos.

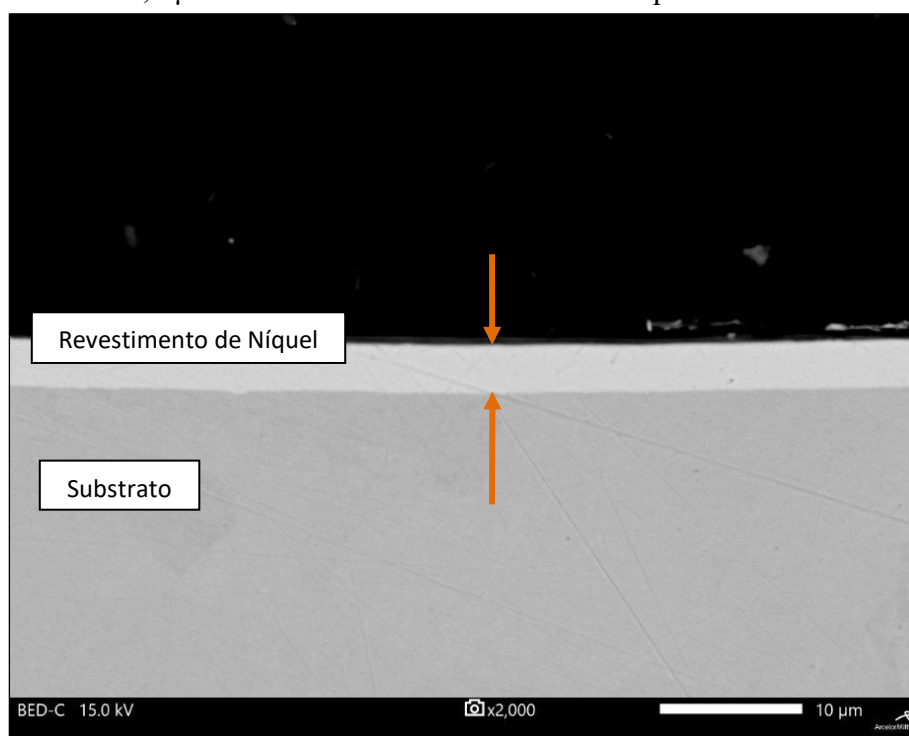
Caracterização do revestimento de níquel

A caracterização metalográfica foi realizada para verificar a obtenção da camada de níquel e avaliar sua espessura após a niquelagem química. A espessura nominal estabelecida foi de 2 a 5 μm , determinada a partir da taxa de deposição recomendada para o produto e das condições previamente definidas.

A análise da seção transversal das amostras, por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV), apresentou espessura média de 2,74 μm , com desvio-padrão de 0,35, considerando medições dos lotes 1, 3, 5 e 7. Cada um dos lotes foi analisado em duplicata, com 3 réplicas em cada. Os resultados indicam que a camada obtida se encontra dentro da faixa estabelecida previamente, com distribuição regular ao longo da superfície.

A Figura 04 apresenta uma imagem representativa da seção transversal de uma das lentilhas após a niquelagem química, permitindo observar a interface entre o substrato metálico e a camada depositada.

Figura 04: Imagem do perfil de espessura do padrão secundário produzido internamente, com 3,3 μm de camada de revestimento de níquel.



Fonte: Elaborado pelos autores (2026).

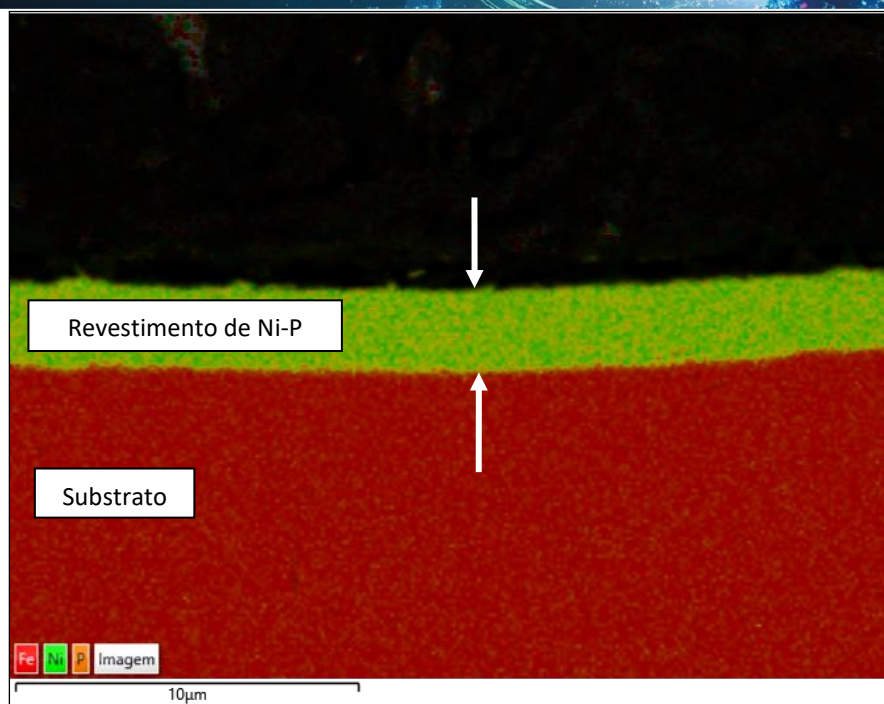
A obtenção de uma camada com espessura controlada é relevante para a aplicação proposta, uma vez que o revestimento deve proporcionar a incorporação dos elementos de interesse à superfície do substrato sem comprometer a geometria, características e massa necessárias à análise instrumental. [4-7]

Avaliação da homogeneidade superficial

A distribuição do níquel sobre a superfície das amostras foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura associada à espectroscopia de dispersão de energia (MEV-EDS). O mapeamento elementar foi empregado para verificar a distribuição do níquel na região analisada e identificar possíveis regiões com concentração ou cobertura diferenciada.

O mapa apresentado na Figura 05 demonstra a distribuição dos elementos na superfície da amostra, caracterizada pela presença do Ferro do substrato (vermelho); Fósforo (laranja) e Níquel (verde) do revestimento.

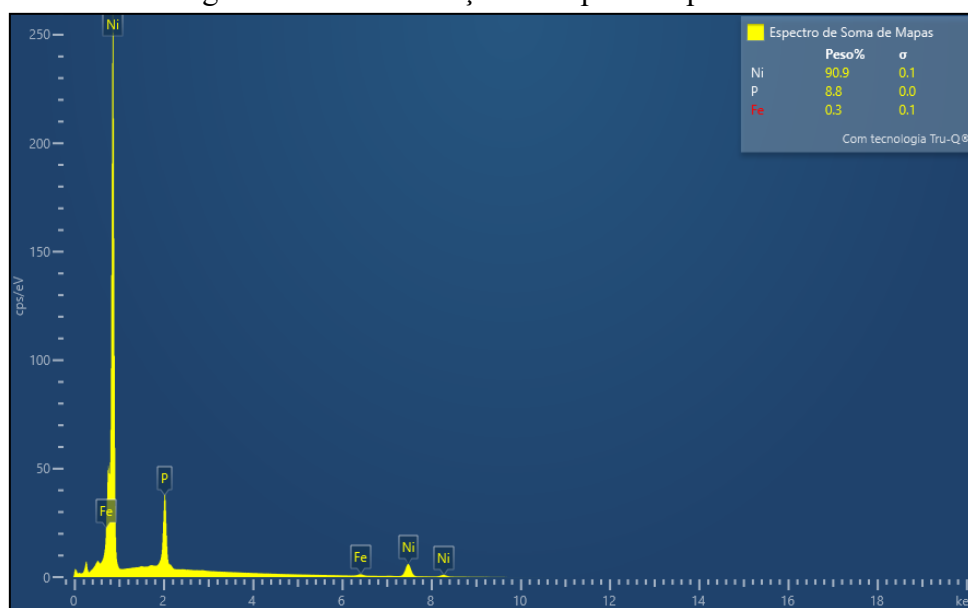
Figura 05: Mapeamento de distribuição de níquel por MEV-EDS.



Fonte: Elaborado pelos Autores (2026).

Observou-se distribuição uniforme ao longo da superfície e ausência de discontinuidades significativas. As concentrações dos elementos Níquel e Fósforo, principais constituintes do revestimento, foram quantificados via EDS e os resultados obtidos estão em concordância com a especificação do boletim técnico do produto (Figura 06).

Figura 06: Caracterização da superfície por EDS.



Fonte: Elaborado pelos Autores (2026).



Esse comportamento indica um processo de niquelagem bem-sucedido, sendo relevante para garantir que as diferentes regiões da amostra apresentem comportamento representativo durante a análise instrumental.

A avaliação conjunta da espessura da camada e de sua distribuição superficial permitiu verificar a adequação do processo de deposição em relação às características físicas requeridas para o padrão secundário desenvolvido.

Avaliação do desempenho analítico

Após a caracterização do revestimento, as lentilhas niqueladas foram submetidas aos ensaios nos respectivos equipamentos analíticos para avaliação de seu desempenho. Inicialmente, foram realizadas determinações utilizando o padrão primário como referência, sob as mesmas condições empregadas na análise das amostras desenvolvidas. Esses resultados foram utilizados como referência para avaliar a resposta analítica do sistema e estabelecer os critérios posteriormente aplicados ao padrão secundário.

Foram realizadas 5 análises de cada um dos 7 lotes produzidos, utilizando as lentilhas de aço niqueladas. Para cada lote, foram calculadas as médias das leituras e a variabilidade das determinações, expressa pelo desvio-padrão combinado por lote. Os resultados obtidos podem ser observados na Tabela 01.

Tabela 01: Resultados das determinações do padrão secundário.

	Carbono		Nitrogênio		Enxofre	
	Média das leituras (%)	SD combinado por lote	Média das leituras (%)	SD combinado por lote	Média das leituras (%)	SD combinado por lote
Lote 1	0,00157	0,00010	0,00158	0,00012	0,00804	0,00026
Lote 2	0,00151	0,000085	0,00184	0,000025	0,00780	0,00025
Lote 3	0,00145	0,00018	0,00154	0,00014	0,00779	0,00015
Lote 4	0,00144	0,00011	0,00161	0,000088	0,00776	0,00029
Lote 5	0,00129	0,00020	0,00158	0,000092	0,00773	0,00019
Lote 6	0,00129	0,00018	0,00152	0,00011	0,00798	0,00052
Lote 7	0,00109	0,00015	0,00158	0,000044	0,00778	0,00016

Fonte: Elaborado pelos Autores (2026).



Os resultados apresentados na Tabela 01 foram utilizados na caracterização da variabilidade do material, considerando as determinações realizadas nos diferentes lotes. A avaliação conjunta desses resultados permitiu verificar o comportamento dos lotes e selecionar aqueles considerados adequados para compor o material destinado à utilização rotineira.

O padrão primário certificado foi utilizado para calibração e verificação do desempenho analítico dos equipamentos antes da análise das lentilhas desenvolvidas. As determinações do padrão secundário foram realizadas sob as mesmas condições de medição, utilizando a curva analítica e os fatores de calibração estabelecidos com o padrão primário. Dessa forma, os valores atribuídos ao padrão secundário foram obtidos por comparação direta com resultados rastreáveis ao material de referência certificado empregado na calibração do sistema analítico.

A comparação dos resultados obtidos com os critérios previamente estabelecidos permitiu avaliar a capacidade do padrão secundário de apresentar resposta analítica compatível com aquela observada para a referência utilizada durante sua caracterização.

Validação estatística

Após a caracterização física do revestimento, foi realizada a avaliação estatística dos resultados obtidos nos ensaios analíticos, com o objetivo de estabelecer critérios quantitativos para a utilização das lentilhas produzidas como padrão secundário. A avaliação considerou os resultados obtidos nos 7 lotes de amostras, incluindo as respectivas replicatas, buscando caracterizar a variabilidade associada ao material e ao procedimento de medição.

Inicialmente, foi realizada uma análise de variância (ANOVA) entre os lotes, com o objetivo de verificar a existência de diferenças estatisticamente significativas entre as médias dos resultados obtidos. A partir dos resultados das replicatas realizadas em cada lote, foi determinado o desvio-padrão combinado, utilizado como estimativa da variabilidade das determinações.

Para a definição do valor atribuído ao padrão secundário (Tabela 02), foi utilizada a média global dos resultados considerados aptos após a avaliação estatística, para cada elemento de interesse. Os lotes foram posteriormente unificados para utilização como um único conjunto de material na rotina analítica.

Para estabelecer o critério de aceitação durante a utilização do padrão, foi considerada a condição mínima de duas determinações por verificação, procedimento adotado rotineiramente no laboratório para acompanhamento do desempenho analítico. Dessa forma, adotou-se $n=2$ na expressão abaixo para o cálculo dos limites de aceitação aplicados ao material de controle.



$$C (95\%) = t \times SD/\sqrt{n}$$

Em que SD corresponde ao desvio-padrão combinado obtido a partir dos resultados dos lotes, sendo utilizado como estimativa da variabilidade experimental observada durante a caracterização do material. O parâmetro n corresponde ao número mínimo de determinações adotado para a utilização rotineira do padrão, definido como duas determinações. O fator t adotado foi 2,021, conforme o critério estatístico utilizado na avaliação dos resultados, considerando o nível de confiança de 95%. Vale ressaltar que essa abordagem foi utilizada para definição dos critérios de aceitação do material durante sua utilização rotineira, não constituindo uma estimativa formal da incerteza de um material de referência certificado.

A caracterização foi realizada a partir das determinações obtidas nos diferentes lotes e suas respectivas replicatas, utilizadas para estimar a variabilidade do material. O valor de n=2 representa exclusivamente a condição mínima estabelecida para a utilização do padrão na verificação do desempenho do equipamento durante a rotina analítica.

Esses valores foram utilizados como critérios para avaliação do desempenho das lentilhas produzidas como padrão secundário. Para a determinação do valor alvo, foi utilizada a média global dos resultados considerados aptos, por elemento de interesse, enquanto o desvio-padrão combinado foi obtido a partir da variabilidade observada nas determinações dos lotes analisados (Tabela 02).

Tabela 02: Resultados das determinações do padrão secundário.

	Carbono	Nitrogênio	Enxofre
Alvo (%)	0,0014	0,0016	0,0078
Critério de aceitação	+/- 0,0002	+/- 0,0002	+/- 0,0004
Desvio padrão combinado	0,00016	0,000096	0,00032

Fonte: Elaborado pelos Autores (2026).

A utilização de dados provenientes de diferentes lotes na determinação da variabilidade permite que os critérios de aceitação não sejam definidos exclusivamente a partir de uma única batelada de produção. Dessa forma, a avaliação estatística considera as variabilidades observadas nas determinações realizadas nos diferentes lotes e suas respectivas replicatas, fornecendo uma referência mais representativa para o acompanhamento do desempenho do padrão durante sua utilização na rotina analítica.

Os resultados obtidos demonstraram atendimento aos critérios definidos para C, N e S, indicando que o padrão secundário apresentou desempenho compatível com a finalidade



proposta e pode ser utilizado como material de controle nas determinações analíticas de rotina.

Avaliação Econômica

Além da avaliação técnica e analítica, foi realizada uma estimativa do custo de produção do padrão secundário, considerando os recursos diretamente empregados no desenvolvimento do processo. Os cálculos foram realizados considerando os padrões associados à determinação de carbono, que é o elemento responsável pelo maior volume de análises e consequentemente, possui maior giro. Atualmente, a aquisição de padrões primários de carbono ultrabaixo representa um custo anual de aproximadamente R\$ 17.993,00, associado à obtenção de cerca de 650 g de material.

Para a produção interna, uma batelada de niquelagem química apresenta custo estimado de R\$ 57,05 e resulta em aproximadamente 65 g de lentilhas niqueladas. A estimativa considerou os custos do filamento de ABS utilizado na fabricação do tanque de reação e do tambor rotativo e da solução de níquel empregada no processo de revestimento. Os demais equipamentos, insumos e mão de obra envolvidos no desenvolvimento e na produção foram desconsiderados, uma vez que já estavam disponíveis na organização.

Considerando a produção de quantidade equivalente à atualmente adquirida, seriam necessárias aproximadamente dez bateladas, resultando em um custo estimado de R\$ 570,50 para a produção de 650 g de padrão secundário. Dessa forma, em relação ao custo anual de aquisição do padrão primário, a produção interna representa uma redução estimada de R\$ 17.422,50, equivalente a aproximadamente 96,8% do custo de aquisição.

Além da redução direta de custos, a produção interna apresenta potencial para reduzir a dependência de materiais adquiridos de fornecedores especializados, ampliar a disponibilidade do padrão para utilização na rotina laboratorial e proporcionar maior autonomia para reposição do material conforme a demanda. Esses fatores são particularmente relevantes considerando os custos e os prazos associados à aquisição de padrões primários.

Conclusões

O desenvolvimento realizado demonstrou a viabilidade técnica da produção interna de um padrão secundário para controle das determinações de carbono, nitrogênio e enxofre em concentrações ultrabaixas. A utilização de aço laminado como substrato, associada à niquelagem química, possibilitou a obtenção de amostras com geometria compatível com os equipamentos analíticos e revestimento superficial com características adequadas à aplicação proposta.

A caracterização metalográfica permitiu verificar a obtenção da camada de níquel na espessura estabelecida, enquanto a análise por MEV-EDS demonstrou a distribuição do



revestimento na superfície das amostras. A avaliação estatística dos resultados analíticos permitiu estabelecer valores de referência e critérios de aceitação para o padrão secundário, cuja caracterização foi realizada por comparação direta com um padrão primário utilizado na calibração dos equipamentos analíticos. Ressalta-se que o presente estudo não teve como objetivo a certificação metrológica do material nem a determinação formal de sua incerteza expandida, sendo a abordagem adotada destinada à caracterização do desempenho do material como padrão de controle interno.

Sob o aspecto econômico, a produção de aproximadamente 650 g de padrão secundário, quantidade equivalente à aquisição anual de padrão primário, apresenta custo estimado de R\$ 570,50, frente a R\$ 17.993,00 atualmente destinados à aquisição do material primário. Considerando os custos contemplados no estudo, esse resultado representa uma redução estimada de 96,8% no custo do material.

Dessa forma, o projeto apresenta potencial para reduzir a dependência de padrões primários comerciais, diminuir os custos associados ao controle analítico e ampliar a disponibilidade de material para utilização na rotina. A produção interna também pode contribuir para maior autonomia na reposição dos padrões, especialmente em situações de elevados custos e prazos de aquisição.

Agradecimentos

Nosso agradecimento à empresa pelo incentivo à inovação, à gestão pelo apoio e por não medir esforços na disponibilização de recursos, e a todos que contribuíram, direta ou indiretamente, para este projeto.

Referências

[1] ZSCHUNKE, A. (ed.). *Reference Materials in Analytical Chemistry: A Guide for Selection and Use*. Berlin: Springer, 2000.

[2] STOEPLER, M.; WOLF, W. R.; JENKS, P. J. (ed.). *Reference Materials for Chemical Analysis: Certification, Availability, and Proper Usage*. Weinheim: Wiley-VCH, 2001.

[3] ROPER, P. *Applications of Reference Materials in Analytical Chemistry*. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2001.

[4] HARI KRISHNAN, K.; JOHN, S.; SRINIVASAN, K. N.; et al. An overall aspect of electroless Ni-P depositions—A review article. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 37, n. 6, p. 1917–1926, 2006. DOI: 10.1007/s11661-006-0134-7.



[5] ZHANG, H.; ZOU, J.; LIN, N.; TANG, B. Review on electroless plating Ni-P coatings for improving surface performance of steel. *Surface Review and Letters*, v. 21, n. 4, 1430002, 2014. DOI: 10.1142/S0218625X14300020.

[6] SUDAGAR, J.; LIAN, J.; JI, G. Electroless nickel, alloy, composite and nano coatings – A critical review. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 571, p. 183–204, 2013. DOI: 10.1016/j.jallcom.2013.03.107.

[7] CZAGÁNY, M.; BAUMLI, P.; KAPTAY, G. The influence of the phosphorous content and heat treatment on the nano-micro-structure, thickness and micro-hardness of electroless Ni-P coatings on steel. *Applied Surface Science*, v. 423, p. 160–169, 2017. DOI: 10.1016/j.apsusc.2017.06.168.