

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

Síntese e caracterização do combustível nuclear avançado UO₂ - grafeno

RAFAELLA FONTOURA DE OLIVEIRA

**Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear - Materiais**

Orientador:
Prof. Dr. Humberto Gracher Riella

São Paulo
2025

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

Síntese e caracterização do combustível nuclear avançado UO₂ - grafeno

Versão Corrigida
Versão Original Disponível no IPEN

RAFAELLA FONTOURA DE OLIVEIRA

Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de Mestre
em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear -
Materiais

Orientador:
Prof. Dr. Humberto Gracher Riella

São Paulo
2025

Autorizo a reprodução e divulgação deste trabalho acadêmico, total ou parcialmente, sob os termos da licença **CC-BY-NC 4.0**, permitindo seu uso e compartilhamento, desde que os devidos créditos sejam atribuídos e as condições estabelecidas na licença sejam respeitadas.

Como citar:

OLIVEIRA, R. F. **Síntese e caracterização do combustível nuclear avançado UO₂ - grafeno.** 2025. 120 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo. Disponível em: <http://repositorio.ipen.br/>. Acesso em: (data de consulta no formato: dia mês_abrev. ano).

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de geração automática da Biblioteca IPEN,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Oliveira, Rafaella Fontoura de
Síntese e caracterização do combustível nuclear avançado UO₂ -
grafeno / Rafaella Fontoura de Oliveira. orientador Humberto
Gracher Riella. São Paulo, 2025.

120 p.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em
Tecnologia Nuclear (Materiais) -- Instituto de Pesquisas
Energéticas e Nucleares. Universidade de São Paulo.

1. Grafeno. 2. Combustível nuclear avançado. 3.
Condutividade térmica. 4. Sinterização de pastilhas de UO₂.
I. Humberto Gracher Riella, orient. II. Título.

FOLHA DE APROVAÇÃO

Autor: Rafaella Fontoura de Oliveira

Título: Síntese e caracterização do combustível nuclear avançado UO₂ - grafeno

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em
Tecnologia Nucelar da Universidade de São Paulo para
obtenção do título de Doutor (ou) Mestre em Ciências.

Data: 06 / 11 / 2025

Banca Examinadora

Prof. Dr.: Humberto Gracher Riella _____

Instituição: Universidade Federal de Santa Catarina _____ Julgamento: Aprovado _____

Prof. Dr.: Thomaz Augusto Guisard Restivo _____

Instituição: Universidade de Sorocaba _____ Julgamento: Aprovado _____

Prof. Dr.: Gaspar Darin Filho _____

Instituição: Universidade de São Paulo _____ Julgamento: Aprovado _____

AGRADECIMENTOS

Gostaria de expressar minha profunda gratidão a todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho. Esta dissertação é o resultado de um esforço coletivo e do apoio inestimável de diversas pessoas e instituições.

À minha mãe, Rosana Fontoura, pelo apoio incondicional que me permitiu realizar meus sonhos.

Ao meu companheiro, Fernando Ribeiro, pela confiança, paciência e cumplicidade nos momentos mais difíceis.

Aos meus filhos, Maria Eduarda e Luis Felipe, por todo o incentivo e compreensão em relação à ausência necessária durante esta jornada. O carinho e a paciência de vocês foram a minha principal fonte de motivação.

À Gerente do CECON, Professora Doutora Elita Urano, pela forma atenciosa com a qual fui recebida no IPEN e por todo o apoio nos momentos desafiadores enfrentados no decorrer da dissertação.

Ao meu orientador, Professor Doutor Humberto Riella, pela dedicação e atenção dispensadas ao andamento do meu trabalho.

À Marinha do Brasil, pelo investimento em minha carreira e pela confiança e oportunidade de desenvolver este curso de mestrado. Um agradecimento especial ao Centro Industrial Nuclear de ARAMAR (CINA) por ter aberto as portas do laboratório para que eu pudesse realizar as análises deste projeto.

Ao Capitão de Corveta (EN) Felipe Souza, por todo o apoio no desenvolvimento deste projeto, além do companheirismo e auxílio nos momentos mais difíceis.

Aos profissionais do Laboratório de Materiais Nucleares (LABMAT) do Centro Industrial Nuclear de ARAMAR (CINA), em especial à Sra. Selma Luzia Batachio, à Sra. Ieda Silva, ao Sr. Fernando Andrade, ao Sr. Rogério Alves e ao Sr. Guilherme Nielsen, que me auxiliaram na execução dos experimentos e nas análises, compartilhando conhecimento e tornando o ambiente de laboratório mais enriquecedor.

A todos, o meu sincero e profundo agradecimento.

RESUMO

OLIVEIRA, Rafaella F. *Síntese e caracterização do combustível nuclear avançado UO₂-Grafeno.* 2025. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas Nucleares – IPEN-CNEN/SP. São Paulo

O desenvolvimento de combustíveis nucleares avançados, que buscam aumentar a condutividade térmica das pastilhas de dióxido de urânio (UO₂), é um passo importante para aprimorar o desempenho e a segurança dos reatores nucleares. Nesse contexto, a presente pesquisa teve como objetivo investigar os efeitos do grafeno, um material de alta condutividade térmica, como aditivo nas pastilhas de UO₂. Para tal, foram produzidas e sinterizadas pastilhas com 2% e 6% de grafeno, e suas propriedades foram analisadas em comparação com pastilhas de UO₂ puro. A análise dilatométrica revelou que a adição de grafeno promoveu uma maior retração macroscópica e taxas de sinterização superiores. Além disso, a difusividade e a condutividade térmica das pastilhas com grafeno foram consistentemente mais altas que as da amostra pura, indicando uma melhora significativa na capacidade de transferência de calor. No entanto, a caracterização microestrutural apresentou resultados contraditórios. A análise de porosidade e tamanho de grão demonstrou que o grafeno alterou a microestrutura das pastilhas. A porosidade residual tornou-se mais irregular, com poros maiores e, em muitos casos, interconectados. Simultaneamente, o grafeno inibiu o crescimento de grão, resultando em uma redução progressiva do tamanho médio dos grãos com o aumento da sua concentração. Embora o grafeno contribua para a densificação macroscópica e otimize as propriedades térmicas, ele compromete a integridade microestrutural do material. A inibição do crescimento de grão e a formação de porosidade prejudicial podem ser atribuídas à ação de resíduos de carbono que atuam como agentes de "pinning" nos contornos de grão.

Palavras-chave: Grafeno, combustível nuclear avançado, condutividade térmica, sinterização de pastilhas de UO₂.

ABSTRACT

OLIVEIRA, Rafaella F. Synthesis and Characterization of the Advanced Nuclear Fuel UO₂-Graphene. 2025. Dissertation (Master in Nuclear Technology) – Instituto de Pesquisas Energéticas Nucleares - IPEN-CNEN/SP. São Paulo.

The development of advanced nuclear fuels aimed at enhancing the thermal conductivity of uranium dioxide (UO₂) pellets represents a significant step toward improving the performance and safety of nuclear reactors. In this context, the present research investigated the effects of graphene—a material known for its high thermal conductivity—as an additive to UO₂ pellets. Pellets containing 2% and 6% graphene were produced and sintered, and their properties were analyzed in comparison with pure UO₂ samples. Dilatometric analysis revealed that the addition of graphene promoted greater macroscopic shrinkage and higher sintering rates. Furthermore, the diffusivity and thermal conductivity of the graphene-containing pellets were consistently higher than those of the pure sample, indicating a substantial improvement in heat transfer capability. However, microstructural characterization yielded contrasting results. The analysis of porosity and grain size demonstrated that graphene modified the microstructure of the pellets. The residual porosity became more irregular, with larger and often interconnected pores. At the same time, graphene inhibited grain growth, leading to a progressive reduction in average grain size with increasing concentration. Although graphene contributes to macroscopic densification and improves thermal properties, it compromises the microstructural integrity of the material. The inhibition of grain growth and the formation of detrimental porosity may be attributed to the presence of carbon residues acting as pinning agents at grain boundaries.

Keywords: Graphene, advanced nuclear fuel, thermal conductivity, UO₂ pellet sintering.

FIGURAS

Figura 1 – Diagrama esquemático de uma usina nuclear, tipicamente um Reator a Água Pressurizada (PWR), ilustrando o processo de geração de eletricidade através de dois circuitos principais.....	18
Figura 2 - Formas alotrópicas do carbono, apresentando diversas formas cristalinas e amorfas nas quais os átomos de carbono podem se arranjar.	24
Figura 3 - Ciclo do Combustível Nuclear, ilustrando as diversas etapas que o urânio percorre, desde sua extração inicial até a geração de energia em uma usina nuclear.	27
Figura 4 - Diagrama de fases do sistema urânio-oxigênio (U-O), ilustrando as regiões de estabilidade de diferentes óxidos de urânio em função da temperatura e da razão estequiométrica O/U.	31
Figura 5 - Diagrama esquemático em corte longitudinal de uma vareta de combustível nuclear com indicação das principais partes.....	32
Figura 6 - Representação do esquema de prensagem de pastilha de combustível nuclear..	33
Figura 7 - Representação esquemática dos processos microestruturais de consolidação que ocorrem durante a sinterização.	35
Figura 8 - Representação esquemática das diferentes etapas do processo de sinterização de um material em pó, ilustrando a evolução da microestrutura com a redução da porosidade e o crescimento dos grãos.	36
Figura 9 - Difusividade térmica e condutividade térmica das pastilhas.	43
Figura 10 - Gráficos da influência do grafeno na condutividade térmica e na taxa das pastilhas.	45
Figura 11 - Fluxograma descritivo das etapas de processamento e análises de caracterização das pastilhas de UO ₂ -grafeno.....	46
Figura 12 - Fluxograma de obtenção do pó de dióxido de urânio a partir do hexafluoreto de urânio (UF ₆) via rota úmida.	47
Figura 13 - Representação esquemática de um dilatômetro.	58
Figura 14 - Esquematização das regiões da pastilha analisadas quanto à porosidade.....	61
Figura 15 - Difratograma de raios-X do pó de UO ₂ com a identificação dos planos cristalográficos presentes.....	66
Figura 16 - Zoom difratograma para identificação do U ₃ O ₈	67
Figura 17 - Curva termogravimétrica de uma amostra de pó de UO ₂ obtida com uma taxa de aquecimento de 10°C/min.....	69

Figura 18 - Curvas de sinterização das pastilhas obtidas no dilatômetro com um taxa de aquecimento de 5°C/min com uma vazão de H ₂ de 100mL/min.....	76
Figura 19 - Estrutura cristalográfica do UO ₂	76
Figura 20 - Curva da taxa de retração obtidas a partir da derivada primeira da curva de retração.....	78
Figura 21 - Gráfico comparativo das densidades geométrica e hidrostática das pastilhas sinterizadas.....	85
Figura 22 – Gráfico do tamanho médio de poros das pastilhas sinterizadas	87
Figura 23 - Micrografia obtida pela técnica de microscopia ótica das pastilhas sinterizadas. (a) Pastilha de UO ₂ , (b) Pastilha de UO ₂ com 2% de grafeno e (c) Pastilha de UO ₂ com 6% de grafeno	88
Figura 24 - Histogramas da distribuição dos poros	90
Figura 25 - Micrografia obtidas pela técnica de microscopia ótico das pastilhas sinterizadas atacadas termicamente para visualização dos grãos. (a) Pastilha de UO ₂ , (b) Pastilha de UO ₂ com 2% de grafeno e (c) Pastilha de UO ₂ com 6% de grafeno	92
Figura 26 - Gráfico de distribuição do tamanho médio de grão	96
Figura 27 - Gráfico da difusividade térmica	97
Figura 28 - Valores de calor específico para pastilha de UO ₂	100
Figura 29 - Valores de calor específico para pastilha de UO ₂ com 2% de grafeno.....	101
Figura 30 - Valores de calor específico para pastilha de UO ₂ com 6% de grafeno.....	101
Figura 31 - Gráfico da condutividade térmica das pastilhas.....	102

TABELAS

Tabela 1 - Parâmetros de controle de qualidade e especificações técnicas para o pó de UO ₂ .	49
Tabela 2 – Composição das misturas de pó utilizadas na preparação das pastilhas de UO ₂ -grafeno	55
Tabela 3 - Resultados da análise química do pó de UO ₂ e o limite de especificação definido pela INB	65
Tabela 4 - Resultados obtidos na análise de superfície específica e o limite de especificação da INB	68
Tabela 5 - Resultados de escoabilidade, densidade aparente e o limite de especificação da INB.....	69
Tabela 6 - - Resultado das medições obtidas na compactação, valores da densidade verde e a % da DT das pastilhas de UO ₂ sem adição de grafeno	72
Tabela 7 -Resultado das medições obtidas na compactação, valores da densidade verde e a % da DT das pastilhas de UO ₂ com 2% de grafeno.....	73
Tabela 8 - Resultado das medições obtidas na compactação, densidade verde e a % da DT das pastilhas de UO ₂ com 6% de grafeno	74
Tabela 9 - Resultados da densidade média	75
Tabela 10 - Resultados da densidade média pastilhas com diâmetro maior.....	75
Tabela 11 - Raios iônicos.....	77
Tabela 12 - Taxa de retração máxima obtida.....	78
Tabela 13 - Densidade geométrica das pastilhas de UO ₂ sinterizadas em um forno de atmosfera redutora	80
Tabela 14 - Densidade geométrica pastilhas de UO ₂ com 2% de grafeno sinterizadas em um forno de atmosfera redutora	81
Tabela 15 - Densidade geométrica pastilhas de UO ₂ com 6% de grafeno sinterizadas em um forno de atmosfera redutora	82
Tabela 16 – Porosidade aberta, Porosidade fechada e Densidade hidrostática das pastilhas sinterizadas de UO ₂	82
Tabela 17 – Porosidade aberta, Porosidade fechada e Densidade hidrostática das pastilhas sinterizadas de UO ₂ com 2% de grafeno	83

Tabela 18 – Porosidade aberta, Porosidade fechada e Densidade hidrostática das pastilhas sinterizadas de UO ₂ com 6% de grafeno.....	83
Tabela 19 - Valores médios das densidades obtidas pelo método geométrico e as densidades obtidas pelo método hidrostático	83
Tabela 20 - Densidade geométrica e densidade hidrostática das pastilhas sinterizadas de UO ₂ com 6% de grafeno após a correção da densidade teórica para a densidade teórica do UO ₂ puro	84
Tabela 21 - Valores médios das densidades obtidas pelo método geométrico e as densidades obtidas pelo método hidrostático após a correção da densidade teórica das pastilhas com 6% de grafeno	84
Tabela 22 - Valores médios da distribuição dos poros das pastilhas sinterizadas	86
Tabela 23 - Tamanho médio de grãos das pastilhas sinterizadas	94
Tabela 24 - Valores de calor específico para as pastilhas de UO ₂	99
Tabela 25 – Valores de calor específico para as pastilhas de UO ₂ com 2% de grafeno.....	99
Tabela 26 - Valores de calor específico para as pastilhas de UO ₂ com 6% de grafeno....	100
Tabela 27 - Teor de carbono das pastilhas antes e depois da sinterização	104

EQUAÇÕES

Equação 1 – Reação de formação do TCAU	29
Equação 2 – Reação de formação do UO ₂ a partir do TCAU.....	29
Equação 3 – Obtenção da massa de urânio elementar	50
Equação 4 – Equação B.E.T	51
A área de superfície total é então dada pela Equação 5:.....	52
Equação 6 – Área de superfície total	53
Equação 7 – Relação estequiométrica O/U por análise termogravimétrica	53
Equação 8 – Relação estequiomátrica O/U por polarografia	54
Equação 9 – Reação de Karl Fischer	54
Equação 10 – Variação relativa de comprimento das pastilhas	56
Equação 11 – Expansão térmica linear das pastilhas	57
Equação 12 – Densidade de um corpo pelo método hidrostático	59
Equação 13 – Porosidade aberta das pastilhas pelo método de Arquimedes	60
Equação 14 – Porosidade fechada das pastilhas pelo método de Arquimedes	60
Equação 15 – Porosidade total das pastilhas pelo método de Arquimedes	60
Equação 16 – Condutividade térmica	62
Equação 17 – Calor específico experimental.....	63

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

- Al₂O₃ – Óxido de Alumínio
ATFs – Combustíveis tolerantes a acidentes
BeO – Óxido de Berílio
B.E.T – Brunnaer, Emmett e Teller
C₃₆H₇₀O₄Zn – Estearato de Zinco
Cd -Cádmio
Ce – Césio
CFC – Cúbica de face centrada
CINA – Centro Industrial Nuclear de ARAMAR
Cr₂O₃ – Óxido de Crômio
DRX – Difração de raios-X
FCM – *Fully Ceramic Microencapsulated*
FGR – *Fission Gas Release*
He- Hélio
I – Iodo
ICSD – *Inorganic Crystal Structure Database*
INB – Indústria Nuclear Brasileira
Kr – Criptônio
LBLOCA – *Larger Break Loss of Coolant Accident*
LDVT – Transformador diferencial de tensão linear
LWR – Reator de água leve
MgO – Óxido de Magnésio
MnO – Óxido de Mangânes
Mo – Molibdênio
NbO – Óxido de Nióbio
NEA – Agência de Energia Nuclear
OCDE – Organização para a cooperação e desenvolvimento econômico
PCI – *Pellet-Clad Interaction*
PWR – Reator de água pressurizado
Pu – Plutônio
RGO – Óxido de Grafeno reduzido
SCC – *Stress Corrosion Cracking*

SiC – Carbeto de Silício

SMRs – Reatores modulares pequenos

TCAU – Tricarbonato de Amônio e Uranila

TiO₂ – Óxido de Titânio

U – Urânio

UF₆ – Hexafluoreto de Urânio

UO₂ – Dióxido de urânio

U₃O₈ – Trióxido de Urânio

Xe - Xenônio

Zr - Zircônio

ZrO₂ – Óxido de Zircônio

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	17
2	OBJETIVO.....	26
2.1	Objetivos Específicos	26
3	REVISÃO DA LITERATURA.....	27
3.1	Combustível Nuclear.....	27
3.2	Pó de dióxido de urânio (UO₂)	29
3.3	Pastilhas de combustível.....	33
3.4	Sinterização das pastilhas de combustível	34
3.5	Combustíveis tolerantes à acidentes.....	36
3.6	Pastilhas de UO₂ com diferentes aditivos.....	38
3.7	Grafeno como aditivo.....	41
4	MATERIAIS E MÉTODOS	46
4.1	Materiais utilizados.....	46
4.2	Caracterização do pó de UO₂.....	48
4.2.1	Análise química elementar do pó de UO ₂	49
4.2.2	Determinação do urânio total	50
4.2.3	Determinação do flúor	50
4.2.4	Difração de raios X do UO ₂	50
4.2.5	Área de superfície específica do UO ₂	51
4.2.6	Escoabilidade e Densidade aparente	52
4.2.7	Relação estequiométrica O/U do UO ₂	52
4.2.8	Teor de umidade do UO ₂ por Karl Fischer.....	54
4.3	Obtenção das misturas.....	54
4.4	Obtenção e caracterização das pastilhas verdes.....	55
4.4.1	Compactação das pastilhas.....	55

4.4.2	Determinação da densidade das “pastilhas a verde”	56
4.5	Sinterização.....	56
4.6	Caracterização das pastilhas sinterizadas	59
4.6.2	Microscopia óptica	60
4.6.2.1	Porosidade	61
4.6.2.2	Tamanho de grão	61
4.6.3	Condutividade térmica	62
4.6.4	Teor de Carbono.....	63
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	65
5.1	Resultados da Caracterização do pó UO₂.....	65
5.1.1	Caracterização química do UO ₂	65
5.1.2	Identificação das fases presentes.....	66
5.1.3	Área de superfície específica	68
5.1.4	Escoabilidade e Densidade aparente do UO ₂	68
5.1.5	Relação estequiométrica O/U.....	69
5.1.6	Teor de Umidade.....	70
5.2	Densidade verde	71
5.3	Cinética de Sinterização das pastilhas	75
5.4	Densidade das pastilhas sinterizada	79
5.5	Porosidade.....	86
5.6	Tamanho de grãos.....	91
5.7	Condutividade térmica	96
5.8	Teor de carbono	104
6	CONCLUSÃO	106
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	108

1 INTRODUÇÃO

A energia elétrica é uma necessidade primária no mundo moderno e seu papel é fundamental para o desenvolvimento da sociedade. Ela é um dos pilares do desenvolvimento industrial, impulsionando a produção em massa e a eficiência na fabricação. A eletricidade também é essencial para enfrentar desafios globais, como a urbanização e as mudanças climáticas, especialmente através do uso de energias renováveis que reduzem a dependência de combustíveis fósseis.

A Agência de Energia Nuclear – NEA, uma agência intergovernamental que opera no âmbito da Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico – OCDE, destaca o papel fundamental que a energia nuclear desempenha na transição energética rumo a um sistema de energia mais sustentável e de baixo carbono. A energia nuclear pode ajudar os países a atingir suas metas de neutralidade de carbono, especialmente no contexto de mudanças climáticas e necessidade de segurança energética.

A energia nuclear é considerada uma tecnologia de geração de energia de alta eficiência, que pode fornecer eletricidade de forma contínua, complementando energias renováveis intermitentes, como solar e eólica. Além disso, os avanços em tecnologias como os Reatores Modulares Pequenos (SMRs) e Reatores de Alta Temperatura estão ampliando as possibilidades de uso da energia nuclear não apenas na geração de eletricidade, mas também em aplicações de calor para processos industriais e descarbonização de setores difíceis de eletrificar. [1]

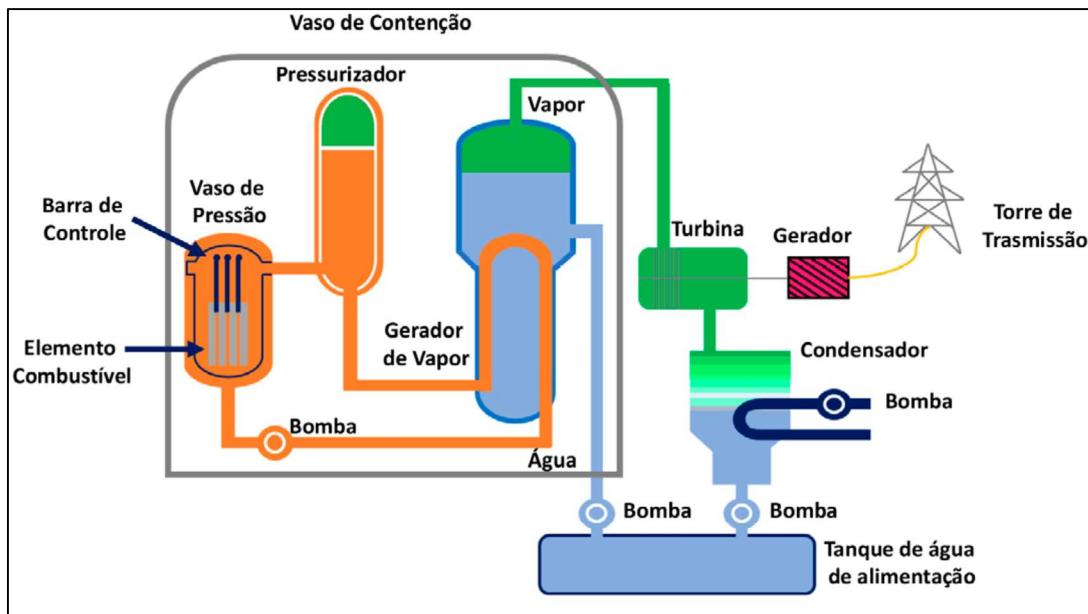
Desse modo, a energia nuclear é vista como uma peça-chave na estratégia mundial para reduzir emissões de gases de efeito estufa, melhorar a segurança de abastecimento energético e promover o crescimento econômico sustentável.

Como parte essencial do portfólio mundial de energia, o desenvolvimento de tecnologias avançadas de energia nuclear que apresentam segurança e eficiência aprimoradas são importantes para um mundo com economia sustentável onde veem-se ampliando o entendimento dos materiais nucleares convencionais para melhor prever e melhorar o desempenho da atual força nuclear, assim como buscando materiais nucleares inovadores para sistemas nucleares de última geração.

Uma usina nuclear nada mais é do que uma usina térmica que utiliza a reação de fissão nuclear para gerar energia térmica, posteriormente convertida em energia elétrica. O sistema típico de uma usina nuclear funciona com dois circuitos principais: o circuito primário, onde ocorre a reação de fissão no núcleo do reator, e o circuito secundário, responsável pela geração de vapor que move as turbinas. Além disso, há um sistema de água

de refrigeração para evitar o superaquecimento [2]. Na Figura 1, apresenta-se o esquema de uma usina nuclear equipado com reator de água pressurizada (*Pressurized Water Reactor - PWR*) destacando as suas principais partes.

Figura 1 – Diagrama esquemático de uma usina nuclear, tipicamente um Reator a Água Pressurizada (PWR), ilustrando o processo de geração de eletricidade através de dois circuitos principais.



Fonte: Adaptado [2]

Como pode-se ver na Figura 1, o circuito primário (circuito laranja) de uma usina nuclear é composto por um vaso de pressão, um pressurizador e uma bomba. O vaso de pressão atua como barreira de contenção e abriga a água de refrigeração do núcleo do reator junto com o combustível nuclear. A reação de fissão nuclear aquece essa água altamente radioativa, que circula em um sistema fechado pelo circuito primário em direção ao pressurizador. As mudanças na temperatura alteram a massa específica do fluido refrigerante, causando variações de pressão, que são controladas pelo pressurizador para manter a pressão adequada do sistema. O pressurizador da usina nuclear PWR é instalado na saída do reator e é composto por aquecedores elétricos e válvulas de injeção de água, funcionando com líquido e vapor de água. Ele controla automaticamente a pressão do circuito primário, reagindo a variações causadas por oscilações no sistema elétrico ou na turbina. Se a pressão cai, os aquecedores vaporizam a água para aumentar a pressão; se a pressão continuar caindo, o reator é desarmado. Se a pressão sobe, válvulas injetam água fria para condensar o vapor e diminuir a pressão. A água radioativa aquecida do circuito primário transfere calor para o circuito secundário, onde gera vapor para movimentar a turbina. A

água menos quente retorna ao reator, circulando por uma bomba que mantém a refrigeração do sistema.

O circuito secundário (círculo azul e verde) da usina é composto por um gerador de vapor, uma turbina, um condensador, bombas e um tanque de água de alimentação. A água aquecida no gerador de vapor se transforma em vapor, que aciona a turbina responsável pela geração de energia elétrica distribuída pelas linhas de transmissão. Após passar pela turbina, o vapor é condensado em um condensador que utiliza um sistema de água de refrigeração para resfriar a água, que então retorna ao tanque de água de alimentação para recirculação no circuito secundário. [2]

A descoberta de Ferry e seus colaboradores revelou que nêutrons podem ser capturados por núcleos pesados para formar novos isótopos radioativos, levando à descoberta de núcleos com maior massa e número de carga, especialmente no caso do urânio [3].

O fenômeno da fissão nuclear é um processo em que um núcleo atômico de um elemento pesado se divide em dois ou três fragmentos menores, liberando partículas como nêutrons, fôtons e outros além de uma grande quantidade de energia. A descoberta inicial da fissão remonta a 1938, com experimentos de Hahn e Strassman, seguida pela interpretação teórica de Meitner e Bohr & Wheeler.[4]

Uma reação de fissão nuclear é uma reação em cadeia que se multiplica espontaneamente e em alta velocidade liberando uma enorme quantidade de energia. Ela ocorre nos núcleos fissionáveis do combustível nuclear. Os nêutrons liberados durante a fissão permitem que a reação continue de maneira autossustentável, já que esses nêutrons podem causar novas fissões.

Os principais materiais encontrados na natureza que são utilizados como combustíveis nucleares são o urânio e o tório. Ademais, o plutônio, que é gerado a partir da irradiação do urânio, constitui um elemento significativo neste contexto. Entre os isótopos que possuem propriedades fissionáveis, como ^{233}U , ^{235}U , ^{239}Pu e ^{241}Pu , apenas o ^{235}U é encontrado na natureza, embora em concentrações inferiores a 1% em massa (0,71%). A maior parte do urânio encontrado na natureza é composta por ^{238}U , que, embora seja um material fissionável, não pode ser convertido em reações de fissão com nêutrons térmicos ou de baixa energia, requerendo nêutrons rápidos ou de alta energia para tal [5].

Por ser o único isótopo fissionável disponível na natureza, o ^{235}U é considerado o combustível nuclear de maior relevância. O tipo de combustível nuclear mais amplamente utilizado é o dióxido de urânio (UO_2) devido às suas propriedades favoráveis, como a elevada estabilidade química, mesmo sob condições extremas, como os presentes no núcleo

de um reator. Ademais, o UO₂ apresenta a vantagem de liberar uma quantidade reduzida de gases de fissão durante o processo de fissão, o que contribui para minimizar o risco de pressões excessivas e potenciais a acidentes. Por último, a longa experiência acumulada ao longo de décadas no uso do UO₂ em reatores nucleares fortalece a confiabilidade e a segurança em sua utilização.

O UO₂ é empregado como combustível nuclear na forma de pastilhas. Essas pastilhas de UO₂ são tipicamente dispostas em conjuntos de combustível dentro do reator nuclear, cuja configuração permite uma eficiência superior no processo de fissão nuclear. Além disso, a forma em pastilha facilita o manuseio e a montagem nos reatores, contribuindo assim para a segurança e o desempenho geral do sistema.

O desastre de Fukushima, que ocorreu em 2011, despertou um alerta global sobre a segurança do combustível nuclear. As principais causas do acidente foram uma combinação de fatores naturais e humanos. O evento foi desencadeado por um terremoto de grande magnitude (9,0 na escala Richter), que gerou intensas vibrações sísmicas, superando as previsões de projeto e comprometeram a integridade estrutural da usina. Em seguida, a ação do tsunami, com ondas que ultrapassaram as alturas previstas na avaliação de riscos, inundou as instalações e seus sistemas de suporte vitais. Essa inundação impactou severamente os sistemas de refrigeração, resultando na perda de funções cruciais de segurança. A ausência de energia elétrica e a falha nos sistemas de resfriamento provocaram o superaquecimento dos núcleos dos reatores, resultando em fusões parciais e danos estruturais significativos. Explosões de hidrogênio ocorreram, agravando ainda mais a situação.

O acidente evidenciou a necessidade de preparar as usinas para cenários além do planejamento inicial e de implementar um gerenciamento de crise robusto, que inclua treinamento adequado para os técnicos em condições severas. As regulamentações em vigor na época eram insuficientes para garantir revisões periódicas e atualizadas de riscos, assim como para exigir medidas apropriadas de prevenção e resposta. Além disso, problemas de comunicação, tomada de decisão e uma cultura de segurança deficiente impactaram negativamente a gestão da emergência. [6]

Um método para aumentar a eficiência da energia nuclear e mitigar as dificuldades relacionadas ao tratamento e descarte de combustível nuclear usado é desenvolver combustíveis com alta eficiência energética e longa vida útil. Assim, após o acidente, cientistas de várias partes do mundo começaram a buscar combustíveis mais seguros e resistentes. Um grupo de trabalho do Escritório de Energia Nuclear dos EUA lançou um programa focado no desenvolvimento de combustíveis nucleares avançados,

conhecidos como combustíveis tolerantes a acidentes (ATFs). O objetivo principal desse programa é melhorar a segurança dos reatores nucleares, criando combustíveis que possam resistir a condições extremas e evitar crises.

Um grupo de pesquisadores sul-coreanos se dedicou ao desenvolvimento de combustíveis tolerantes a acidentes (ATF), com foco na ampliação da segurança dos reatores de água leve. As inovações principais incluem a utilização de pastilhas de UO₂ de microcélulas, isto é, pastilhas de UO₂ revestidas por paredes de células finas, e pastilhas de alta densidade, os quais ambos otimizam a retenção de produtos de fissão altamente radioativos e corrosivos. Além disso, os pesquisadores investigaram o desenvolvimento de dois tipos de revestimento: ligas de zircônio (Zr) modificadas superficialmente e compósitos de carbeto de silício (SiC). Essas inovações visam reduzir a geração de hidrogênio e a liberação de radionuclídeos, contribuindo para a segurança dos reatores em emergências.[7]

O desempenho do combustível nuclear em um reator é um fator crítico para a segurança, eficiência e economia da operação. Diversas propriedades intrínsecas do material combustível influenciam diretamente como ele se comportará sob as intensas condições de irradiação, temperatura e estresse mecânica dentro do núcleo do reator.

Uma das propriedades termofísicas mais relevantes de um combustível nuclear é a condutividade térmica, responsável por regular a transferência de calor entre a pastilha de combustível e o revestimento, além de influenciar diretamente a distribuição de temperatura em seu interior. O UO₂, em particular, apresenta baixa condutividade térmica, com valor de aproximadamente 7,5 W/m·K à temperatura ambiente, reduzindo-se para cerca de 2,8 W/m·K a 1273 K (1000 °C). Essa significativa variação provoca um gradiente radial de temperatura que pode elevar a temperatura no interior da pastilha de UO₂ para valores entre 2000 °C e 4000 °C, enquanto a superfície externa atinge aproximadamente 600 °C. A temperatura no centro da pastilha pode ultrapassar 1700°C. Esse gradiente radial de temperatura provoca o surgimento de trincas e aumenta a taxa de liberação dos produtos de fissão para o espaço vazio entre o combustível e o revestimento, o qual é preenchido com gás hélio. Esse aumento na pressão interna da vareta compromete a segurança e as margens de operação do sistema. [8 – 10].

A liberação de gases de fissão, como xenônio e criptônio, durante a operação de reatores nucleares representa um dos principais fatores limitantes ao desempenho das pastilhas de UO₂. Entre as implicações críticas, destaca-se o aumento da pressão interna na vareta de combustível, ocasionado pelo acúmulo dos referidos gases no espaço livre. Tal pressurização, ao atingir níveis excessivos, pode induzir à deformação ou mesmo à ruptura

do invólucro metálico que contém as pastilhas comprometendo, assim, a integridade do combustível nuclear.

Outro aspecto relevante é a interação química e mecânica entre as pastilhas e o revestimento empregado, um fenômeno conhecido como *pellet-clad interaction* (PCI). O PCI é um conjunto de complexos processos termo-mecânicos e químico-mecânicos que ocorrem entre as pastilhas de combustível e seu revestimento durante o funcionamento de um reator nuclear. Vários fatores propiciam o contato e a interação entre a pastilha e o revestimento, incluindo a expansão térmica diferencial, na qual tanto as pastilhas de combustível quanto o revestimento metálico se expandem quando aquecidos, sendo que a pastilha de combustível apresenta uma taxa de expansão maior ou diferente em comparação ao revestimento metálico; o inchamento da pastilha, que ocorre devido ao acúmulo de produtos de fissão, como gases (xenônio e criptônio) e sólidos, resultantes da fissão nuclear, levando a um aumento no volume da pastilha; a relocalização da pastilha, que pode ocorrer devido a trincas ocasionadas por gradientes térmicos e tensões internas, fazendo com que fragmentos se rearranjam e se aproximem do revestimento; e a liberação de produtos de fissão voláteis e corrosivos, como iodo, césio e cádmio, que se acumulam na interface entre a pastilha e o revestimento. Quando a pastilha, em estado de expansão ou inchaço, estabelece um contato firme com o revestimento, pode gerar tensões mecânicas significativas sobre este. A presença dessas tensões, especialmente na condição de certos produtos de fissão corrosivos, como o iodo, pode resultar na Corrosão Sob Tensão (SCC - *Stress Corrosion Cracking*), que pode induzir a formação e propagação de trincas no revestimento. Em situações extremas, tais trincas podem atravessar a parede do revestimento, ocasionando uma falha na vareta de combustível. Essa falha compromete a primeira barreira de contenção dos produtos radioativos, permitindo sua liberação para o sistema de refrigeração primário do reator. [11-12]

Dessa forma, é essencial procurar combustíveis que sejam mais eficientes na retenção dos gases de fissão e que possuam maior plasticidade. Isso contribui para minimizar os efeitos adversos, ao mesmo tempo em que melhoraria o rendimento e a segurança operacional em situações de altas taxas de queima (*high burn-up*) [13].

Nesse contexto é importante levar em conta as propriedades mecânicas e estruturais das pastilhas de combustível. A densidade, tanto a teórica quanto a real, que considera a porosidade, impacta diretamente na quantidade de material fissil por unidade de volume e, consequentemente, na geração de energia. A densidade influencia a condutividade térmica e o comportamento de inchamento do combustível. A porosidade, em seu tipo, tamanho e distribuição, é outro fator importante; os poros presentes na pastilha podem

acomodar parte dos produtos de fissão gasosos, atenuando o inchamento e a liberação desses gases. No entanto, a presença de uma porosidade excessiva ou mal distribuída pode comprometer tanto a condutividade térmica quanto a resistência mecânica do material.

O tamanho de grão dos cristais que compõem o combustível nuclear, em especial o UO₂, exerce influência significativa sobre a difusão e a liberação dos gases de fissão, bem como sobre a resistência à fluência do material. A resistência à fluência refere-se à capacidade do material de deformar-se lentamente sob tensão constante em altas temperaturas, permitindo que a pastilha se adapte ao seu próprio inchamento e, consequentemente, reduza as tensões mecânicas na interface entre a pastilha e o revestimento.

A fluência pode ocorrer por diferentes mecanismos, sendo um dos mais relevantes o deslizamento dos contornos de grão, processo no qual os átomos se deslocam com maior facilidade ao longo desses contornos do que através do interior dos grãos. Os contornos de grão atuam, portanto, como caminhos preferenciais de difusão atômica. Em materiais caracterizados por grãos de maior tamanho, a área total de contornos de grão por unidade de volume é reduzida; dessa forma, há menos trajetórias de alta difusão, o que resulta em menor taxa de fluência e, consequentemente, maior resistência à fluência.

Uma alta resistência à fluência possibilita ao combustível acomodar o próprio inchamento — decorrente da expansão volumétrica sob condições de tensão e temperatura elevadas — de maneira controlada, minimizando as tensões na interface com o revestimento e prevenindo danos estruturais. Além disso, combustíveis com grãos maiores tendem a apresentar menor liberação de gases de fissão, contribuindo para melhor desempenho e estabilidade durante a operação do reator [14-15]

Durante a irradiação, o acúmulo de produtos de fissão resulta em um aumento de volume, conhecido como inchamento, que deve ser previsto e considerado no projeto para evitar tensões excessivas no revestimento. Em certas pastilhas de UO₂, especialmente aquelas com baixa densidade inicial e porosidade fina, pode ocorrer um fenômeno de densificação, onde uma contração (aumento de densidade) se verifica no início da irradiação. Esse fenômeno pode levar à formação de folgas axiais na pilha de pastilhas, gerando potenciais problemas relacionados à concentração de fluxo neutrônico e térmico. [15-18]

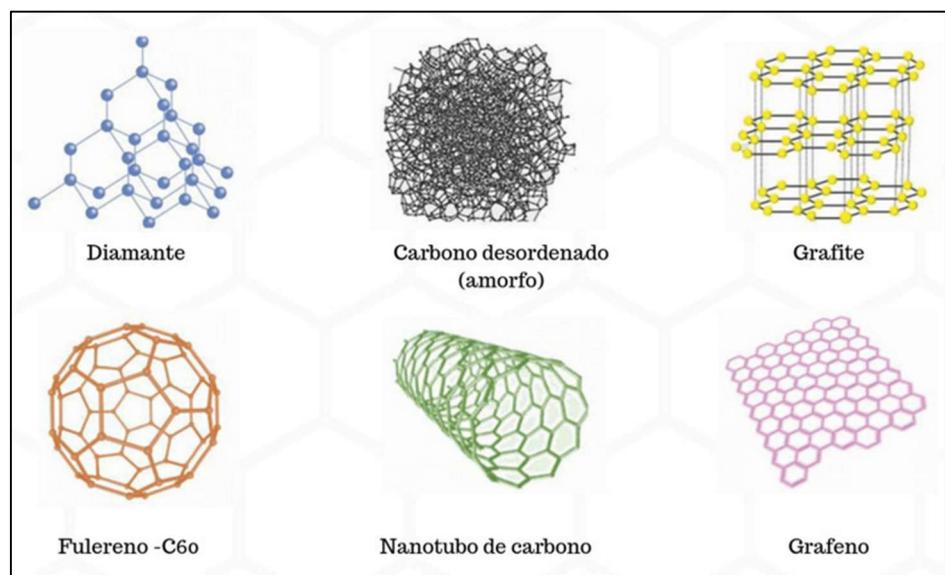
Uma estratégia empregada para otimizar o desempenho e a segurança dos combustíveis nucleares é a utilização de aditivos. Esses elementos são introduzidos em pequenas quantidades durante o processo de fabricação das pastilhas e podem promover diversas melhorias em seu desempenho. Dentre os benefícios, destaca-se o aumento do tamanho de grão. Pastilhas com grãos maiores apresentam uma menor área de contorno de

grão. Como os gases de fissão tendem a se acumular e a serem liberados através dos contornos de grão, um tamanho de grão maior aumenta a distância que esses gases necessitam percorrer para escapar. Essa característica resulta em uma melhora na retenção de gases de fissão, reduzindo a pressão interna e o risco de falha do revestimento, além de atenuar o inchamento das pastilhas.

Adicionalmente, os aditivos influenciam a microestrutura e a porosidade das pastilhas. A adição de aditivos afeta a cinética da sinterização, contribuindo para alcançar a densidade desejada e para o controle da distribuição e do tamanho dos poros na pastilha. Ao aprimorar a retenção de gases de fissão, a estabilidade dimensional e as propriedades termomecânicas, os aditivos possibilitam que o combustível opere por períodos mais prolongados no reator. Um maior burnup implica que uma quantidade maior de energia é extraída de uma mesma quantidade de combustível, melhorando assim a economia do ciclo de combustível e reduzindo a quantidade de resíduo nuclear gerado. [19-21]

O grafeno é um material que tem gerado significativo interesse científico e tecnológico em virtude de suas excepcionais propriedades físico-químicas, mecânicas, térmicas, elétricas e ópticas. Este material representa uma das formas alotrópicas do carbono, juntamente com o grafite e o diamante, embora possua uma estrutura singular, caracterizada por uma única camada de átomos de carbono, o que lhe confere características distintas e relevantes. A Figura 2 ilustra as diferentes formas alotrópicas do carbono.

Figura 2 - Formas alotrópicas do carbono, apresentando diversas formas cristalinas e amorfas nas quais os átomos de carbono podem se arranjar.



Fonte: https://canalciencia.ibict.br/ciencia-em-sintese/textos-de-divulgação/artigo/?item_id=26289. Acessado em 27MAI2025

Descoberto em 2004, o grafeno é caracterizado por uma camada bidimensional de átomos de carbono dispostos em uma rede hexagonal altamente ordenada, o que lhe confere notável estabilidade, além de apresentar altas condutividades elétrica e térmica. Com uma espessura equivalente a apenas um átomo, é amplamente reconhecido como o material mais fino já conhecido. A superfície do grafeno, quando em estado puro e cristalino, é quimicamente inerte e interage com outras moléculas por meio da adsorção física; no entanto, é suscetível a modificações por meio da introdução de defeitos ou grupos funcionais, o que pode aumentar sua reatividade. Devido à sua estrutura eletrônica, os elétrons presentes no grafeno comportam-se como partículas sem massa, deslocando-se a velocidades elevadas. Ademais, o material demonstra elevada condutividade térmica e uma área superficial extremamente ampla, fatores que o tornam promissor para uma variedade de aplicações. [22 - 24].

Na área nuclear, a aplicação do grafeno como aditivo visa incrementar a eficiência do ciclo de queima do reator, elevando a condutividade térmica do UO₂ e, consequentemente, aprimorando o desempenho geral do combustível.

2 OBJETIVO

O presente trabalho tem como objetivo a sinterização e caracterização do combustível nuclear avançado UO₂-grafeno, com o intuito de avaliar a densificação, a microestrutura e a condutividade térmica das pastilhas de UO₂ dopadas com grafeno nas proporções em massa de 2% e 6%.

2.1 Objetivos Específicos

Com base no objetivo geral, a presente dissertação busca alcançar os seguintes objetivos específicos:

- Avaliar a adição de grafeno na densificação das pastilhas de UO₂ dopadas com 2% e 6% de grafeno
- Avaliar a adição de grafeno na condutividade térmica das pastilhas de UO₂ sinterizadas
- Avaliar a adição de 2% e 6% de grafeno na evolução da microestrutura (poros e grãos) das pastilhas de UO₂ sinterizadas

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Combustível Nuclear

A obtenção do combustível nuclear se dá a partir de um conjunto de processos e operações utilizados para fabricar, irradiar, tratar e armazenar após a irradiação. Esses processos são denominados Ciclo do Combustível Nuclear. Esse sistema é bastante complexo que comprehende desde a mineração do urânio até o gerenciamento de rejeitos radioativos.

Na Figura 3, apresenta-se as etapas que formam o ciclo do combustível nuclear [25].

Figura 3 - Ciclo do Combustível Nuclear, ilustrando as diversas etapas que o urânio percorre, desde sua extração inicial até a geração de energia em uma usina nuclear.



Fonte: <https://www.inb.gov.br/Nossas-Atividades/Ciclo-do-combustivel-nuclear>. Acessado em: 28MAI2025

A primeira etapa do ciclo do combustível nuclear compreende a mineração e o beneficiamento do urânio. Nesta fase, ocorre a extração do minério de urânio do subsolo, o qual contém uma pequena porcentagem de urânio misturado a outros minerais e rochas. Após a extração, o minério de urânio é submetido a um processo de beneficiamento, ou concentração, visando a produção do *yellowcake*, um concentrado de óxido de urânio que será posteriormente utilizado como combustível em reatores nucleares.

Inicialmente, o minério bruto é processado em britadores, reduzindo seu tamanho em pedaços menores. Em seguida, esses fragmentos são transferidos para a

moagem, onde são triturados em moinhos até se tornarem um pó fino ou uma mistura de pó e água, conhecida como polpa. Este material é então combinado com uma solução lixiviente, geralmente composta por ácido sulfúrico. O urânio reage com o ácido, formando um sal de urânio solúvel.

Esse precipitado, conhecido como *yellowcake* úmido, é primeiramente seco para remover a água, seguido pela calcinação em fornos a altas temperaturas, que eliminam impurezas voláteis e convertem o precipitado em um óxido de urânio mais estável e concentrado, geralmente o trióxido de urânio (U_3O_8). O U_3O_8 constitui o produto do beneficiamento e é a forma comercial mais comum do *yellowcake*, contendo tipicamente entre 70% e 80% de urânio. [26]

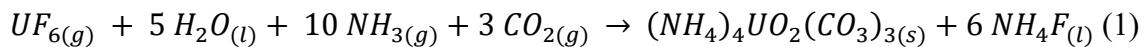
A segunda etapa do ciclo do combustível nuclear é a conversão, na qual o *yellowcake* obtido na etapa anterior é transformado em hexafluoreto de urânio (UF_6), a substância que será utilizada na separação isotópica. Nesta fase, o *yellowcake* é primeiramente dissolvido e purificado, a fim de eliminar impurezas. Após essa purificação, o material é dissolvido em ácido nítrico e submetido a uma série de reações químicas, resultando na formação de UF_6 .[27]

A terceira etapa do processo é o enriquecimento isotópico, uma fase complexa e de extrema importância, na qual, por meio de processos físicos, busca-se aumentar a concentração do isótopo fissil ^{235}U . É amplamente reconhecido que o urânio, na forma como é encontrado na natureza, consiste em uma mistura de diversos isótopos, sendo que o ^{238}U representa aproximadamente 99,3% do total, enquanto o ^{235}U corresponde a apenas 0,7%. Dentre esses isótopos, apenas o ^{235}U é considerado fissil. A maioria dos reatores nucleares comerciais requer uma concentração maior de ^{235}U para operar de forma eficiente e sustentar a reação em cadeia. A diferença nas massas atômicas dos isótopos ^{235}U e ^{238}U fundamenta a técnica de separação isotópica.

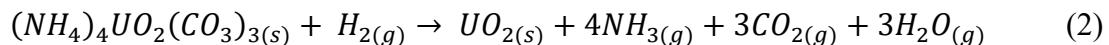
Diversos métodos de enriquecimento exploram as sutis diferenças de massa entre $^{235}\text{UF}_6$ e $^{238}\text{UF}_6$. Entre esses processos, destaca-se o método que utiliza ultracentrífugas, para o qual o Brasil possui tecnologia desenvolvida. Este processo aproveita a diferença de massa por meio da força centrífuga. Quando o UF_6 gasoso é introduzido em cilindros que giram a velocidades extremamente altas, os isótopos mais pesados (^{238}U) são deslocados em direção às paredes do cilindro, enquanto os isótopos mais leves (^{235}U) se concentram mais próximos do centro. O gás enriquecido é então retirado da região central da centrífuga, enquanto o gás empobrecido é coletado nas paredes. Várias centrífugas podem ser interligadas em "cascatas" para alcançar o nível de enriquecimento desejado.

A quarta etapa do ciclo do combustível é a reconversão, na qual o gás enriquecido UF_6 é convertido em pó de dióxido de urânio (UO_2). Esse procedimento envolve uma série de reações químicas e físicas. A abordagem mais comumente empregada é a rota úmida, que utiliza a precipitação de compostos intermediários, além de processos secos.

O UF_6 enriquecido, recebido em cilindros na forma sólida, é aquecido até se transformar em gás e, em seguida, misturado com água desmineralizada, dióxido de carbono (CO_2) e amônia (NH_3) em um tanque precipitador. Essa interação resulta na formação de um precipitado sólido conhecido como Tricarbonato de Amônio e Uranila (TCAU), conforme ilustrado na Equação 1 [28]:



As impurezas remanescentes são separadas por meio de processos físicos, como filtração e secagem. O material sólido resultante é, então, submetido à um processo de redução com gás hidrogênio (H_2), visando a eliminação do flúor e do oxigênio em excesso, além de transformar o TCAU em pó de UO_2 conforme a Equação 2 [28]:



Por fim, o pó de UO_2 resultante é estabilizado para garantir a homogeneidade e prevenir a oxidação antes da fabricação das pastilhas.

O pó de UO_2 obtido constitui a matéria-prima para a fabricação das pastilhas de combustível, que representam a quinta etapa do ciclo do combustível nuclear. Este pó é prensado em pequenas pastilhas cilíndricas, que, em seguida, são sinterizadas em fornos de alta temperatura para aumentar, com o objetivo de aumentar sua densidade e resistência mecânica. Posteriormente, essas pastilhas são empilhadas em varetas metálicas, geralmente de zircônio, a fim de formar os elementos combustíveis, que correspondem à sexta etapa do ciclo, os quais são, por sua vez, carregados nos reatores nucleares.

3.2 Pó de dióxido de urânio (UO_2)

Conforme mencionado anteriormente neste documento, a matéria-prima mais amplamente utilizada como combustível nuclear é o UO_2 , em virtude de suas propriedades químicas e físicas. A compreensão do comportamento químico e microestrutural do UO_2

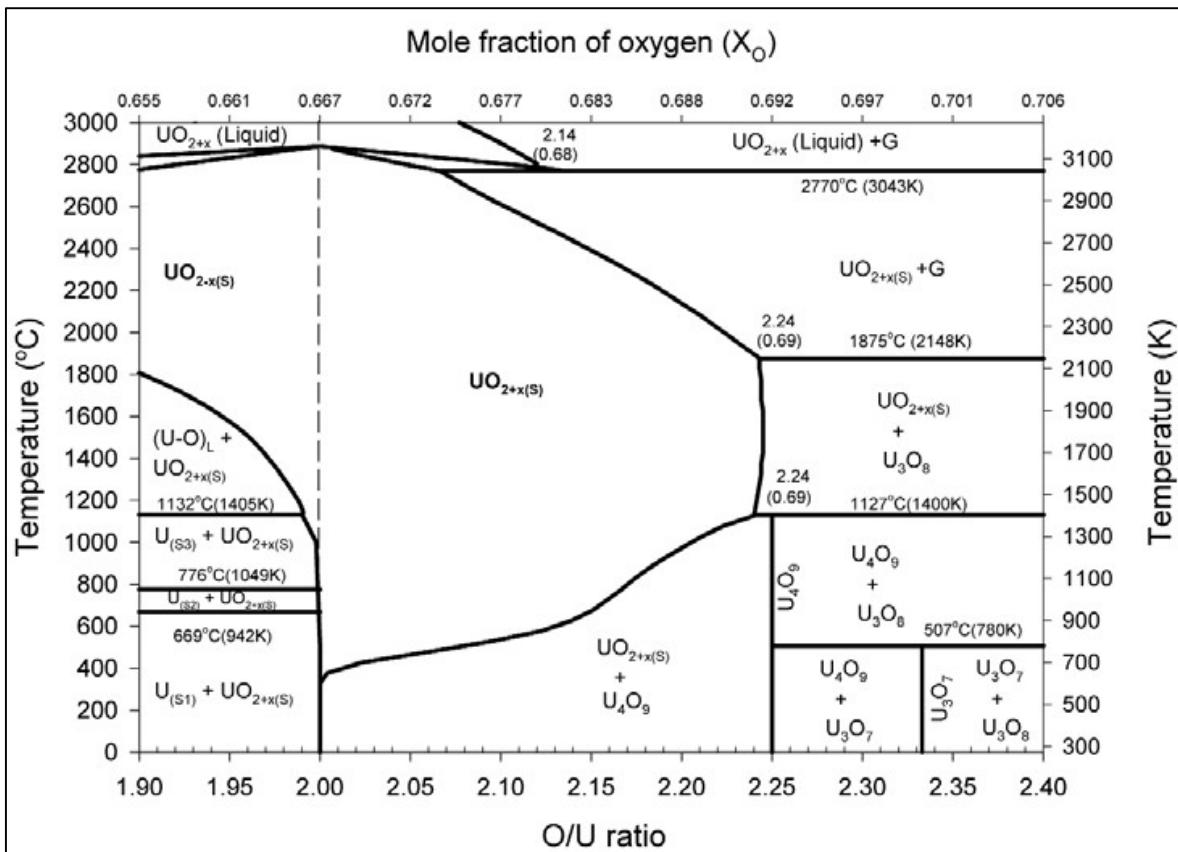
quando submetido à altas temperaturas é de extrema relevância para assegurar o desempenho seguro e eficiente no uso como combustível nucelar em um reator.

A oxidação do UO_2 para fases superiores, como U_3O_7 e U_3O_8 , pode resultar no inchaço do combustível, na diminuição da condutividade térmica e na degradação da integridade da pastilha, comprometendo assim a segurança e a eficiência do reator. Portanto, entender e controlar essas transições de fase é essencial tanto no processo de fabricação quanto na análise do comportamento do combustível durante sua operação e posterior armazenamento.

Os íons de urânio podem apresentar múltiplos estados de valências, tipicamente variando de +2 a +6 sendo os estados +4 e +6 os mais comuns em contextos tecnológicos. Essa versatilidade eletrônica possibilita a formação de uma série de óxidos com diferentes estequiometrias e estruturas cristalinas. Cada um desses óxidos possui propriedades físico-químicas distintas, como densidade, estabilidade térmica, condutividade térmica, e resistência à irradiação.

O urânio oxida-se na estrutura cristalina tipo fluorita especialmente para UO_2 estequiométrico onde a razão entre o oxigênio e o urânio (O/U) igual a 2. Quando a quantidade de oxigênio varia (UO_{2-x} , hipoestequiomérico ou UO_{2+x} , hiperestequiométrico), surgem defeitos, como vacâncias de urânio e oxigênio nos interstícios, que se ajustam para manter a neutralidade elétrica. Com desvios maiores da estequiometria, esses defeitos podem se organizar, formando fases como U_4O_9 , que apresentam estruturas em super rede devido ao arranjo ordenado desses defeitos. A Figura 4 apresenta os diagramas de fase que ilustram as regiões onde essas fases de óxidos de urânio não estequiométrico existem, bem como as condições de estabilidade em diferentes temperaturas.[29]

Figura 4 - Diagrama de fases do sistema urânio-oxigênio (U-O), ilustrando as regiões de estabilidade de diferentes óxidos de urânio em função da temperatura e da razão estequiométrica O/U.

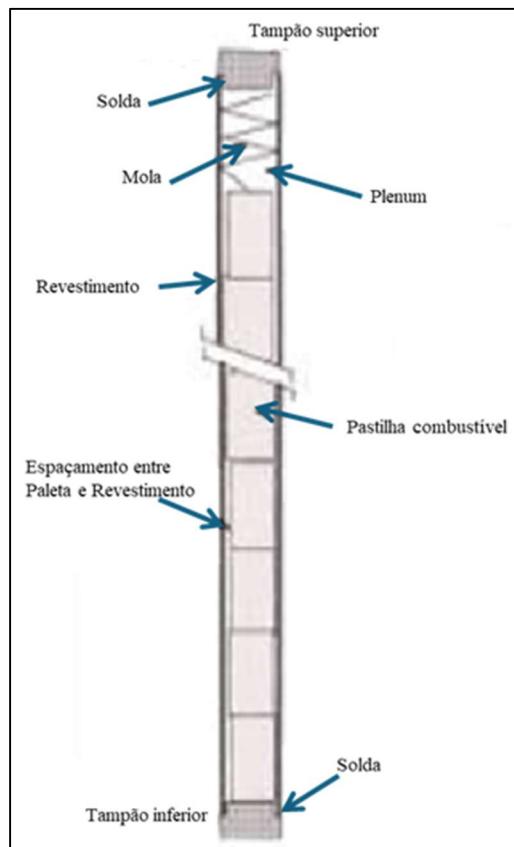


Fonte: Adaptado [105]

O diagrama de fases revela que, para o UO_2 estequiométrico, existe uma ampla faixa de temperatura na qual não ocorrem transições de fases. Em contrapartida, no caso do UO_2 hiperestequiométrico, essa faixa de temperatura é significativamente reduzida.

Um fenômeno de elevada importância que ocorre nas varetas de combustíveis durante a operação de um reator, impactando significativamente seu desempenho e segurança, é a liberação de gases de fissão (FGR – Fission Gas Release). Durante o processo de fissão nuclear nas pastilhas de UO_2 , os átomos de urânio se dividem em dois ou mais fragmentos menores. Uma parte considerável desses produtos de fissão consiste em gases inertes, sobretudo Xe e Kr. Esses gases permanecem retidos na microestrutura das pastilhas de UO_2 , tanto dentro dos grãos cristalinos quanto em seus contornos. Entretanto, à medida que a irradiação avança e a temperatura do combustível aumenta, parte desses gases começa a migrar, sendo liberada para o espaço vazio na parte superior da vareta (*plenum*) e para o pequeno espaço entre as pastilhas e o revestimento (*gap*). Na Figura 5, pode-se verificar os componentes de uma vareta de combustível.

Figura 5 - Diagrama esquemático em corte longitudinal de uma vareta de combustível nuclear com indicação das principais partes.



Fonte: Adaptado [30]

A formação de trincas nas pastilhas, resultante de gradientes térmicos e estresse mecânico, pode fornecer caminhos para a liberação desses gases aumentando assim a pressão interna da vareta e se essa pressão exceder a pressão externa do refrigerante do reator ou a capacidade de resistência do revestimento, pode levar ao abaulamento do revestimento e, em casos extremos, ocorre a sua ruptura. A ruptura do revestimento ocasiona a liberação de produtos de fissão radioativos para o refrigerante do reator. O *gap* é inicialmente preenchido com hélio, que apresenta alta condutividade térmica e facilita a transferência de calor, com a liberação de gases de fissão, como xenônio e criptônio, cuja condutividade térmica é muito inferior à do hélio, a composição do gás nesse espaço é alterada, resultando na degradação da condutividade térmica. Isso leva a um aumento da temperatura do combustível, o que pode acelerar a liberação adicional de gases de fissão, intensificar o inchaço e acelerar a degradação das propriedades do combustível.[30]

Embora a maior parte dos gases liberados se direcione ao *plenum*, parte dos gases de fissão pode se acumular em bolhas dentro da matriz do UO₂ e nos contornos de grãos, sem ser liberada. Essas bolhas podem resultar no inchaço da pastilha de combustível, fechando o espaço entre a pastilha e o revestimento e aumentando a interação entre eles.

Além disso durante a operação de um reator, a temperatura no centro da pastilha de UO₂ eleva-se significativamente mais do que a temperatura na periferia e no revestimento. O UO₂ tem um coeficiente de expansão térmica maior do que a do revestimento que normalmente é composto de Zircaloy. Isso faz com que a pastilha se expanda radialmente mais do que o revestimento pode acomodar, o aumento da pressão interna e o inchaço do combustível levam ao contato direto entre a pastilha e o revestimento. Esse contato, denominado PCI, pode gerar estresse mecânico no revestimento e, em certos casos, resultar em falhas. [31]

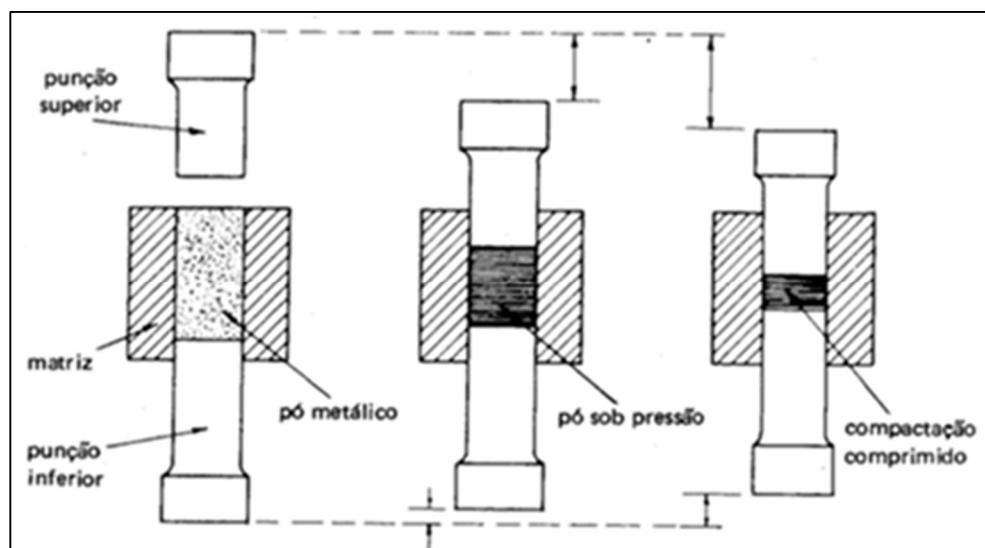
3.3 Pastilhas de combustível

A produção de pastilhas de UO₂ destinadas ao uso como combustível nuclear envolve dois processos principais. O primeiro consiste na fabricação das pastilhas em estado verde, enquanto o segundo refere-se ao processo de sinterização.

A produção das pastilhas a verde inicia-se com a compactação do pó de UO₂, o qual é inserido em cavidades de matrizes montadas em prensas de compressão. Durante a prensagem, o pó experimenta um aumento na densidade, transformando-se de uma forma solta em um corpo compacto. O enchimento da cavidade da matriz é realizado utilizando um volume específico de pó, que é compactado por uma punção que aplica uma força de compressão.

Na Figura 6, apresenta-se um esquema do processo de compactação

Figura 6 - Representação do esquema de prensagem de pastilha de combustível nuclear.



Fonte: Adaptado [32]

É possível notar que o processo de compactação é composto por três fases principais, numeradas de 1 a 3. Na primeira fase, ocorre o enchimento da cavidade da matriz com o pó. Em seguida, na segunda fase, realiza-se a compressão do pó, visando o aumento da densidade. Por fim, a terceira fase consiste na compressão final, que tem como objetivo assegurar a conformação adequada e a resistência do material compactado.[32]

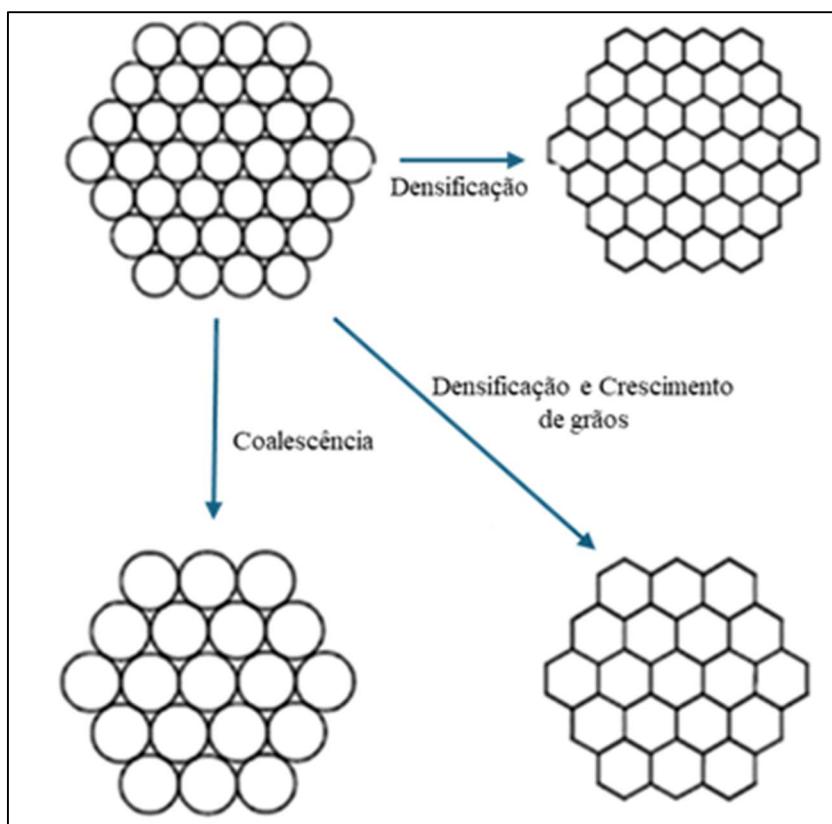
3.4 Sinterização das pastilhas de combustível

A sinterização é um processo pelo qual as pastilhas compactadas de UO₂ são submetidas a um tratamento térmico, promovendo a união de partículas de pó de UO₂ para formar uma estrutura sólida e coesa, sem que o material atinja seu ponto de fusão. Este fenômeno ocorre por meio de eventos de transporte de massa em escala atômica, induzidos pela redução da energia superficial do sistema. Durante esse processo, as partículas se aproximam, os poros diminuem, e os grãos crescem, resultando em uma pastilha densificada e com elevada integridade mecânica. [31]

A cinética do mecanismo de sinterização está fundamentada na premissa da redução da energia superficial livre, que pode ocorrer de duas maneiras. A primeira consiste no crescimento dos grãos, que promove a diminuição da área superficial total e das interfaces por meio do aumento do tamanho médio dos grãos ou partículas. A segunda forma é a densificação, que substitui as interfaces sólido-gás por interfaces sólido-sólido, as quais possuem uma energia inferior. [33]

Na Figura 7 estão apresentados de forma esquemática os fenômenos de densificação e crescimento de grãos que ocorre no processo de sinterização.

Figura 7 - Representação esquemática dos processos microestruturais de consolidação que ocorrem durante a sinterização.

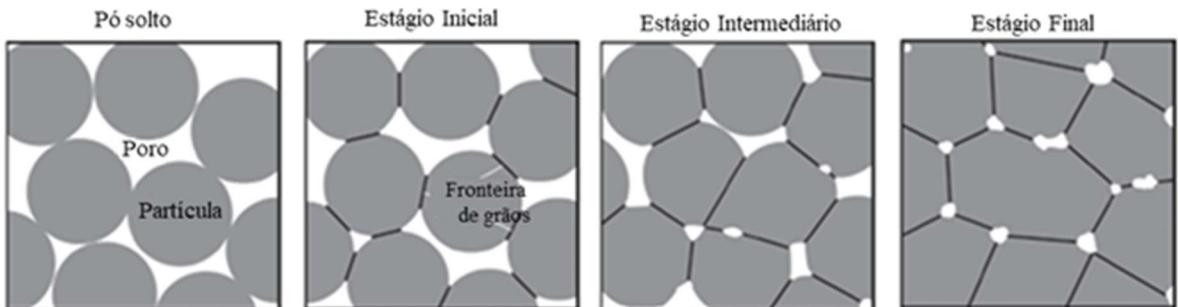


Fonte: Adaptado [33]

Durante o processo de sinterização, ocorrem alterações significativas tanto nas propriedades macroscópicas quanto na microestrutura do material.

Em nível microestrutural, as partículas do pó iniciam a formação de "pescoços" entre os contatos, promovendo a ligação entre si. Este crescimento dos pescoços ocorre principalmente por meio do transporte de massa, com ênfase na difusão ao longo das superfícies e das fronteiras de grão. O número de grãos diminui à medida que muitos grãos menores se fundem, resultando em um aumento do tamanho médio dos grãos. A morfologia dos grãos evolui de formas arredondadas para formas poligonais, refletindo um sistema energeticamente mais estável. A área total da superfície exposta diminui, uma vez que a energia superficial tende a se minimizar; a superfície do pó transforma-se em área de fronteira de grão. Os poros também apresentam diminuição em quantidade e tamanho, transitando de uma estrutura aberta, que permite a passagem de gases, para uma estrutura mais fechada, caracterizada por poros arredondados e distribuídos nas fronteiras de grão. A progressiva eliminação ou fechamento dos poros contribui para um aumento na densidade do material. A Figura 8 ilustra as etapas da evolução microestrutural da pastilha durante a sinterização. [34]

Figura 8 - Representação esquemática das diferentes etapas do processo de sinterização de um material em pó, ilustrando a evolução da microestrutura com a redução da porosidade e o crescimento dos grãos.



Fonte: Adaptado [34]

Em nível macroscópico, durante a sinterização, a pastilha sofre mudanças significativas em seu tamanho e formato. A sinterização tipicamente envolve uma redução dimensional da pastilha sinterizada em relação à pastilha a verde. Isso ocorre porque o fechamento dos poros e o rearranjo das partículas levam à densificação e consequentemente à diminuição do volume total. O encolhimento pode variar dependendo da temperatura, do tempo de sinterização, do tamanho das partículas, da porosidade inicial e da composição da pastilha. Embora a forma geral da pastilha se mantenha, podem ocorrer deformações ou distorções indesejadas causadas por gradientes de temperatura, tensão interna ou heterogeneidade na distribuição da densidade e porosidade.

Essas mudanças macroestruturais estão diretamente ligadas às transformações microestruturais (crescimento de grãos, fechamento e redistribuição dos poros, coalescência de partículas) que, embora ocorram em escala nanométrica, impactam diretamente as propriedades da pastilha. [34]

3.5 Combustíveis tolerantes à acidentes

Considerando um cenário de benefícios e economia, operações contínuas mais longas em um reator nuclear resultam em uma maior disponibilidade da usina. Nesse contexto, uma alternativa que tem sido recentemente explorada é o uso de combustíveis com densidade de urânio superior à do UO₂. Novos tipos de combustíveis, como o disilicato de urânio, U₃Si₂ e o nitreto de urânio (UN), têm sido estudados por cientistas em todo o mundo.

As principais vantagens do uso do U₃Si₂ em relação ao UO₂ como combustível nuclear são a melhor condutividade térmica e maior densidade de urânio. A condutividade

térmica do U_3Si_2 é consideravelmente superior à do UO_2 [35]. Essa maior condutividade térmica permite uma transferência mais eficiente do calor gerado pela fissão nuclear, resultando em temperaturas centrais mais baixas e menores gradientes térmicos. Isso, por sua vez, reduz a liberação de gases de fissão, diminui o inchaço da pastilha e possibilita uma maior densidade de potência ou um maior *burnup*.

Além disso, a maior densidade de urânio (massa de urânio por unidade de volume) do U_3Si_2 propicia uma queima mais eficiente do combustível, gerando economias de custo ao longo do ciclo do combustível [36]. No entanto, apesar dessas vantagens, o U_3Si_2 possui um ponto de fusão mais baixo, o que requer considerações atentas em cenários de acidentes severos. Embora a menor temperatura da pastilha ajude a reter os gases de fissão, o U_3Si_2 pode ser suscetível a um inchaço considerável em altas queimas devido à acumulação de gases. [37 - 42].

Outro combustível amplamente estudado, que também apresenta maior condutividade térmica e uma densidade de urânio superior, cerca de 30 a 40% a mais do que o encontrado no UO_2 , é o UN. Este combustível tende a ter uma baixa liberação de gases de fissão devido à sua condutividade térmica aprimorada, que contribui para a redução da temperatura do combustível. No entanto, em altos *burnups*, o UN pode sofrer um inchaço significativo em função da acumulação de gases de fissão.

Um dos principais desafios para o uso do UN como combustível nuclear, especialmente em reatores LWR (reatores de água leve), é que ele reage com a água em altas temperaturas, resultando na produção de hidrogênio. Além disso, a fabricação das pastilhas de combustível requer uma sinterização em alta temperatura (superior a 2000°C), o que pode levar à decomposição do UN em urânio metálico e nitrogênio, ou à oxidação em UO_2 em ambientes com baixo teor de nitrogênio. [43 – 46]

Considerando um contexto de combustíveis tolerantes a acidentes (ATF - *Accident Tolerant Fuel*), além do uso do U_3Si_2 e do UN, os combustíveis FCM (*Fully Ceramic Microencapsulated*) têm sido amplamente pesquisados para atender aos requisitos de segurança. Os FCM são uma classe de combustíveis nucleares compostos por partículas de combustível cerâmico encapsuladas em uma matriz cerâmica, projetadas para oferecer alto desempenho e segurança. Eles se destacam por serem altamente resistentes a altas temperaturas, apresentando um ponto de fusão superior a 2700°C. Isso torna o combustível intrinsecamente mais resistente ao superaquecimento e à fusão do núcleo. Além disso, os FCM possuem baixa reatividade com água/vapor e uma melhor transferência de calor. No entanto, apesar de suas vantagens em relação ao uso do UO_2 , o FCM enfrenta desafios, como

a complexidade e o custo elevado de produção das pastilhas, o que requer uma otimização do processo de fabricação. [47 – 50]

3.6 Pastilhas de UO₂ com diferentes aditivos

O desempenho das pastilhas de UO₂ é restrinido tanto pelo comportamento dos gases de fissão liberados durante a operação do combustível quanto pela baixa condutividade térmica do UO₂. O acúmulo desses gases no interior da vareta provoca um aumento da pressão interna, comprometendo a operação do combustível por períodos prolongados. Ademais, a baixa condutividade térmica cria um gradiente radial de temperatura, o que pode resultar na formação de trincas e rachaduras nas pastilhas, permitindo, assim, o escape de gases de fissão. Com o objetivo de mitigar a liberação excessiva de gases e aumentar a condutividade térmica, alternativas viáveis envolvem a adição de dopantes, que modificam a microestrutura das pastilhas e influenciam o crescimento dos grãos durante o processo de sinterização, promovendo uma melhor retenção dos gases, bem como a inclusão de aditivos altamente condutores, que elevam a condutividade geral das pastilhas.

Dentre os aditivos utilizados destacam-se o uso de óxido de berílio (BeO), carbeto de silício (SiC), molibdênio metálico (Mo), e óxidos.

A principal vantagem da adição de BeO ao UO₂ reside no aumento da condutividade térmica em altas temperaturas. Estudos indicam que a incorporação de 10% em volume de BeO ao UO₂ pode resultar em um aumento da condutividade térmica do combustível, com algumas fontes relatando aumentos de 10 a 20 vezes em compósitos UO₂-BeO. Esse aprimoramento contribui para a redução da temperatura máxima da pastilha, o que, por sua vez, diminui a liberação de gases de fissão e o inchaço. Um desempenho térmico superior pode permitir que o reator opere em níveis de potência mais elevados ou que o combustível alcance maiores taxas de queima.

No entanto, o uso do BeO como aditivo em combustíveis nucleares apresenta desafios significativos. O berílio e seus compostos, incluindo o BeO, são tóxicos para os seres humanos, especialmente quando inalados na forma de partículas finas. A inalação crônica pode levar à beriliose, uma grave e incurável doença pulmonar. Tal situação exige a implementação de procedimentos rigorosos de segurança e manuseio ao longo de toda a cadeia de fabricação da pastilha de combustível, o que encarece e torna mais complexa a operação.

Adicionalmente, a sinterização de compósitos UO₂-BeO pode ser um processo desafiador. O controle da homogeneidade da mistura, bem como a obtenção de uma

microestrutura com alta densidade e adequada distribuição das fases UO₂ e BeO, encontram-se entre as dificuldades enfrentadas. A formação de fases indesejadas ou a segregação dos componentes pode comprometer as propriedades do combustível. [51 – 55]

O carbeto de silício (SiC) é um material cerâmico com propriedades excepcionais, o que o torna um candidato altamente promissor para aplicações nucleares. Quando se menciona o "adição" de SiC em pastilhas de UO₂, refere-se, em geral, à formação de um compósito UO₂-SiC, no qual partículas de SiC são dispersas na matriz de UO₂. O SiC apresenta uma condutividade térmica significativamente superior à do UO₂. A dispersão dessas partículas de SiC no UO₂ pode aumentar a condutividade térmica global da pastilha de combustível, resultando em temperaturas centrais mais baixas e maior margem de segurança, de forma semelhante ao que se busca com a adição de BeO. Além disso, o SiC contribui para um aumento da resistência mecânica da pastilha de UO₂, tornando-a menos suscetível a trincas e fraturas durante o processo de fabricação e sob as tensões operacionais do reator, tais como a interação entre pastilha e revestimento (PCI).

Contudo, a fabricação de compósitos de UO₂-SiC apresenta consideráveis desafios. As temperaturas ideais de sinterização para UO₂ e SiC são distintas, e o SiC não se sinteriza adequadamente em atmosferas redutoras comuns utilizadas para UO₂, a menos que sejam adicionados aditivos de sinterização específicos. A obtenção de uma mistura homogênea e uma microestrutura densa e livre de defeitos é uma tarefa complexa. A densificação do SiC geralmente exige temperaturas elevadas ou técnicas especiais, como o *Spark Plasma Sintering* (SPS), que aumentam a complexidade do processo de produção em larga escala. [56 - 60]

Outro aditivo que está sendo investigado é o molibdênio metálico. A proposta principal consiste em explorar as propriedades do molibdênio para superar determinadas limitações do UO₂ puro. O molibdênio metálico apresenta uma condutividade térmica elevada e, ao dispersar partículas desse metal na matriz de UO₂, a condutividade térmica efetiva da pastilha pode ser significativamente incrementada. Estudos recentes demonstraram que a sinterização por SPS de compósitos de UO₂ com 10% em volume de Mo resultou em uma redução da densidade sinterizada em aproximadamente 2% e um aumento da condutividade térmica em 117%. Essa melhoria propicia temperaturas centrais mais baixas na pastilha e gradientes de temperatura reduzidos, contribuindo assim para uma menor liberação de gases de fissão.

No entanto, a fabricação de compósitos UO₂-Mo apresenta diversas complexidades. Em virtude do molibdênio ser um metal e o UO₂ uma cerâmica, suas características de sinterização são bastante distintas. Enquanto o UO₂ é tipicamente

sinterizado em atmosferas redutoras a altas temperaturas, o molibdênio metálico tende a oxidar nessas condições caso haja oxigênio residual. Portanto, o controle da atmosfera, de modo a evitar a oxidação do molibdênio e assegurar a densificação do UO₂, constitui um desafio significativo. Em condições oxidantes, como em um acidente que resulte em falha de revestimento e exposição ao vapor, o molibdênio metálico pode se oxidar, formando óxidos de molibdênio (MoO₂ e MoO₃). O MoO₃, por sua vez, é volátil em altas temperaturas e pode interagir com o UO₂ ou infiltrar-se no revestimento. Ademais, as interações em altas temperaturas entre UO₂ e molibdênio podem ocasionar a formação de fases indesejadas, como ligas de urânio-molibdênio ou óxidos mistos, as quais podem comprometer o desempenho do combustível. [58, 61 - 65]

Na busca por combustíveis nucleares avançados, a utilização de óxidos como aditivos nas pastilhas de UO₂ tem como objetivo otimizar as propriedades deste material, visando aprimorar o desempenho do combustível em reatores, tanto em condições normais de operação quanto em situações de acidente. Esses aditivos são frequentemente incorporados em pequenas quantidades, expressas em frações de peso ou volume, e podem influenciar de maneira significativa a microestrutura, as propriedades termofísicas, as propriedades mecânicas e o comportamento sob irradiação do UO₂.

Óxidos como óxido de cromo (Cr₂O₃), óxido de alumínio (Al₂O₃), óxido de titânio (TiO₂), óxido de nióbio (Nb₂O₅), óxido de manganês (MnO) e óxido de magnésio (MgO), mesmo em concentrações baixas (tipicamente na faixa de centenas a poucos milhares de ppm), atuam como "auxiliares de sinterização" ou "promotores de crescimento de grão". Esses compostos podem gerar uma fase líquida durante o processo de sinterização ou facilitar a difusão de átomos nos contornos de grão. Um maior tamanho de grão nas pastilhas de UO₂ reduz a liberação de gases de fissão. O aumento do tamanho dos grãos resulta em uma maior distância que esses gases devem percorrer para alcançar os contornos e serem liberados no plenum da vareta, propiciando assim uma maior retenção dos gases e uma menor pressão interna. Pesquisas indicam ainda que grãos maiores também podem aprimorar a resistência à fluência do UO₂ sob estresse. [66 – 68]

Alguns óxidos quando incorporados à rede cristalina do UO₂ influencia o balanço de oxigênio. Por exemplo, o cromo presente em Cr₂O₃ pode atuar como uma "esponja" de oxigênio, ajudando a manter a estequiometria do UO₂ próxima a UO_{2.00}, condição importante para evitar a formação de UO_{2+x}, que possui menor condutividade térmica e maior difusão de gases de fissão.

Óxidos como Al₂O₃, TiO₂ e ZrO₂, quando dispersos ou na forma de soluções sólidas, impactam a microestrutura da pastilha, influenciando sua tenacidade à fratura e

resistência. Pastilhas mais robustas são menos suscetíveis a trincas, o que é crucial para a integridade do combustível e para mitigar a interação entre a pastilha e o revestimento (PCI).

Além disso, óxidos de elementos terras raras, como o óxido de gadolínio (Gd_2O_3), atuam como absorvedores de nêutrons queimáveis, contribuindo para o controle da reatividade do reator. [69 - 71]

3.7 Grafeno como aditivo

Embora o grafite seja utilizado há muito tempo em reatores nucleares como moderador e material estrutural, a ideia de incorporar as formas nanoestruturadas de carbono, como o grafeno e os nanotubos de carbono (CNTs), diretamente no combustível UO_2 para melhorar suas propriedades térmicas e mecânicas, começou a ganhar força no início da década de 2010.

A pesquisa sobre compósitos de cerâmica-grafeno teve um crescimento significativo na última década [72 - 75], destacando-se o uso de métodos como o *Spark Plasma Sintering* (SPS) para a preparação desses materiais [76]. Como já mencionado nesse documento, o grafeno é amplamente conhecido por sua alta área de superfície específica, que pode chegar a $2630\ m^2/g$ [74], e por sua excelente condutividade térmica, estimada em $5000\ W/m \cdot K$ [77, 78]. Essas propriedades conferem ao grafeno um caráter atrativo para a melhoria das características termomecânicas dos combustíveis nucleares dopados.

Lee et. al. no ano de 2013 conduziu pesquisa sobre a viabilidade e o desempenho do combustível composto de UO_2 com adição de grafeno, bem como do revestimento de carbeto de silício (SiC), em um cenário severo de perda de refrigerante (LBLOCA - *Large Break Loss of Coolant Accident*). Para tal, utilizou o código MARS-KS para simulações térmohidráulicas e de resposta do combustível. Foram simulados diversos casos com diferentes combinações de fração volumétrica de grafeno no combustível e tipos de revestimento (incluindo SiC irradiado e não irradiado). Os resultados indicaram que a adição de grafeno aprimorou a condutividade térmica do combustível, resultando na redução da temperatura radial da barra e do pico de temperatura do revestimento durante o LBLOCA. Essa melhoria na condutividade térmica aumentou a margem de segurança, proporcionando maior tempo de resposta em emergências. [79]

Três anos mais tarde Ma et. al. pesquisou a metodologia mais eficiente para a síntese de nanocristais de UO_2 suportados em grafeno, utilizando um método químico denominada redução poliol, que envolve a aplicação de álcoois poliatônicos, como o etilenoglicol. Os resultados obtidos indicam que o trietilenoglicol (TEG) é a opção mais

adequada para a produção de nanocristais de UO₂ de dimensões muito pequenas que se associam ao grafeno. Esta combinação é de grande relevância para aplicações em combustível nuclear, uma vez que a ligação heteroespética entre os componentes facilita a transferência de calor. [80]

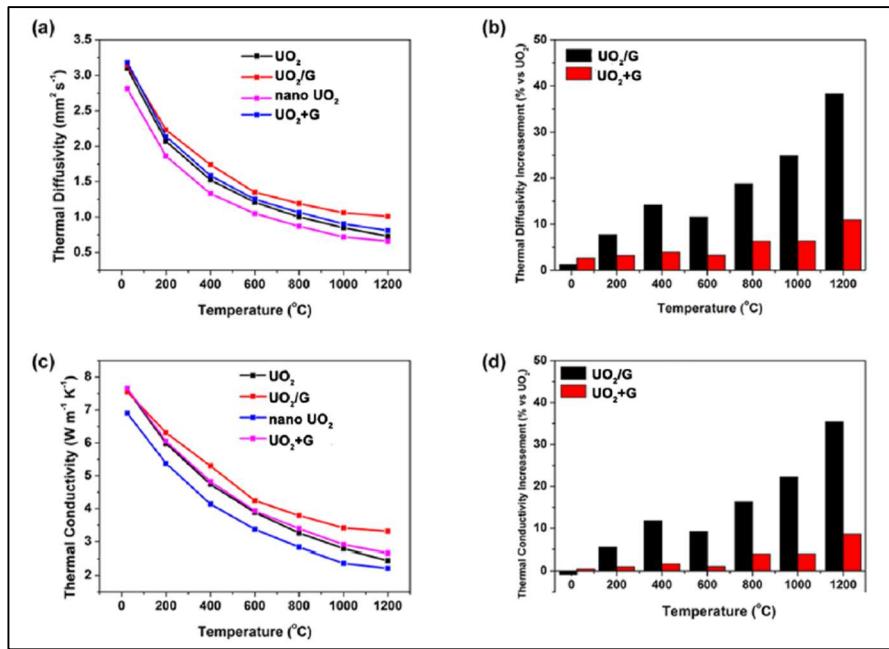
Em 2018, Yao et al. investigaram uma inovadora estratégia para o desenvolvimento de combustível nuclear avançado incorporando nanoplaquetas de grafeno na matriz do UO₂.

A geometria bidimensional das nanoplaquetas de grafeno facilitou a formação de uma estrutura lamelar singular durante o processo de consolidação do combustível por sinterização por plasma de faísca (SPS). Os resultados demonstraram que a condutividade térmica na direção radial das pastilhas sinterizadas, à temperatura ambiente, alcançou 12,7 w/m.K e 19,1 w/m.K para as composições com 1% e 5% em peso de grafeno, respectivamente. Esses valores representam incrementos de condutividade térmica de, no mínimo, 74% e 162% em comparação com pastilhas de UO₂ puro, evidenciando uma melhoria substancial na transferência de calor.

Adicionalmente, os estudos revelaram que as nanoplaquetas de grafeno incorporadas foram altamente eficazes em desviar e inibir a propagação de trincas nas pastilhas, o que resulta em uma melhoria da resistência do material à fratura aumentando 150% a tenacidade à fratura quando comparada com as pastilhas de UO₂ puras. [81]

Em 2021, Zhang et al. realizaram um estudo sobre a síntese de um novo compósito de UO₂ com óxido de grafeno reduzido (RGO) utilizando um método hidrotérmico de redução em uma única etapa. No decorrer da pesquisa, os autores compararam pastilhas obtidas com a adição do compósito sintetizado ao pó de UO₂ com pastilhas puras de UO₂, pastilhas contendo nanopartículas de UO₂ sintéticas e pastilhas elaboradas a partir da mistura física de UO₂ e grafeno comercial. Os resultados demonstraram que as pastilhas contendo nanopartículas de UO₂ apresentaram as menores difusividades e condutividades térmicas ao longo de toda a faixa de temperatura investigada, essa diminuição foi atribuída ao aumento da resistência térmica resultante dos numerosos contornos de grão gerados pelas menores partículas. Por outro lado, as pastilhas que continham grafeno mostraram valores superiores de condutividade e difusividade térmica em comparação às pastilhas de UO₂ puro. Entretanto, as pastilhas que incorporaram o compósito evidenciaram uma melhoria térmica mais significativa do que aquelas que continham grafeno comercial. A Figura 9 ilustra a comparação dos valores de difusividade e condutividade térmica obtidos pelos autores. [82]

Figura 9 - Difusividade térmica e condutividade térmica das pastilhas.



Fonte: Adaptado [82]

A uma temperatura de 1200 °C, os autores demonstraram que a difusividade térmica das pastilhas contendo o compósito é de aproximadamente 1,01 mm²/s, em contraste com 0,81 mm²/s para as pastilhas com grafeno comercial e 0,73 mm²/s para as pastilhas de UO₂ puro. Nesse mesmo ponto, a condutividade térmica das pastilhas com compósito atinge 3,32 W/m·K, enquanto as pastilhas com grafeno comercial alcançam 2,66 W/m·K. Os autores explicaram que essa discrepância se deve ao fato de que o método de síntese do compósito UO₂-RGO favorece uma distribuição homogênea das nanopartículas de UO₂ sobre as folhas de RGO, evitando tanto a agregação quanto a aglomeração das folhas. A conclusão é que tal distribuição possibilita a formação de uma rede tridimensional eficaz de grafeno na matriz de UO₂, o que melhora a condução térmica ao reduzir a resistência térmica na interface e facilita o transporte de calor. Em contrapartida, a simples mistura física do pó de UO₂ com grafeno comercial não estabelece essa rede térmica eficiente, resultando em um aumento modesto da condutividade térmica.

Por fim, os autores simularam a distribuição de temperatura nas pastilhas para investigar a influência da adição do compósito em comparação à adição do grafeno comercial, considerando uma condição de operação comum. Os resultados indicaram que a temperatura no centro das pastilhas atinge 950°C para as pastilhas com o compósito, em comparação com 1045°C para as pastilhas de UO₂ puro. Isso implica uma redução aproximada de 100°C na temperatura máxima no núcleo, atribuída à presença do compósito de grafeno, que potencializa a transferência de calor. Ademais, a diferença de temperatura

entre a superfície e o núcleo (ou seja, o gradiente de temperatura dentro das pastilhas) diminui em cerca de 14,7 % nas pastilhas que contêm o compósito, em comparação com as de UO₂ puro. [82]

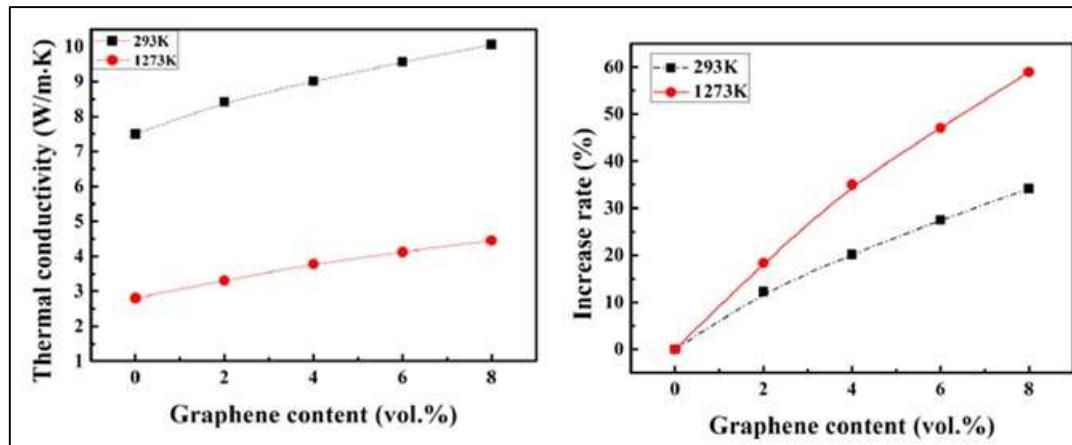
No ano subsequente, Wu e Yin realizaram um estudo sobre a fabricação de um combustível nuclear composto por UO₂ e grafeno, utilizando um método de síntese in situ. O principal objetivo da pesquisa foi a melhoria das propriedades térmicas do combustível.

Para a preparação do composto UO₂-grafeno, os autores empregaram diversas etapas químicas e físicas, assegurando uma combinação e uniformidade adequadas entre o UO₂ e o grafeno. A síntese in situ possibilitou a formação de um material composto, no qual o UO₂ foi depositado sobre as folhas de grafeno, resultando em uma boa homogeneidade e aderência. Este processo, por conseguinte, melhorou a uniformidade da mistura e as propriedades finais do combustível.

As pastilhas de combustível foram obtidas por meio da sinterização a plasma por faísca (SPS). Para a comparação dos resultados, os autores avaliaram a adição de 2%, 4%, 6% e 8% de grafeno, em relação às pastilhas de UO₂ puro. A mistura obtida pela síntese in situ alcançou uma alta uniformidade (acima de 96%), garantindo uma distribuição homogênea do grafeno. Em contraste, a mistura física exibiu maior aglomeração e porosidade, atribuídas à diferença de densidade entre UO₂ e grafeno. As pastilhas preparadas com o composto UO₂-grafeno apresentaram grãos de 10 a 30 µm e baixa porosidade nas fronteiras de grão, com ligações mais robustas e melhor densidade.

Em relação à condutividade térmica, os autores constataram que a presença do grafeno resultou em uma melhora nas propriedades térmicas das pastilhas. A Figura 10 ilustra os gráficos que demonstram a influência do grafeno na difusividade e condutividade térmica.

Figura 10 - Gráficos da influência do grafeno na condutividade térmica e na taxa das pastilhas.



Fonte: Adaptado [83]

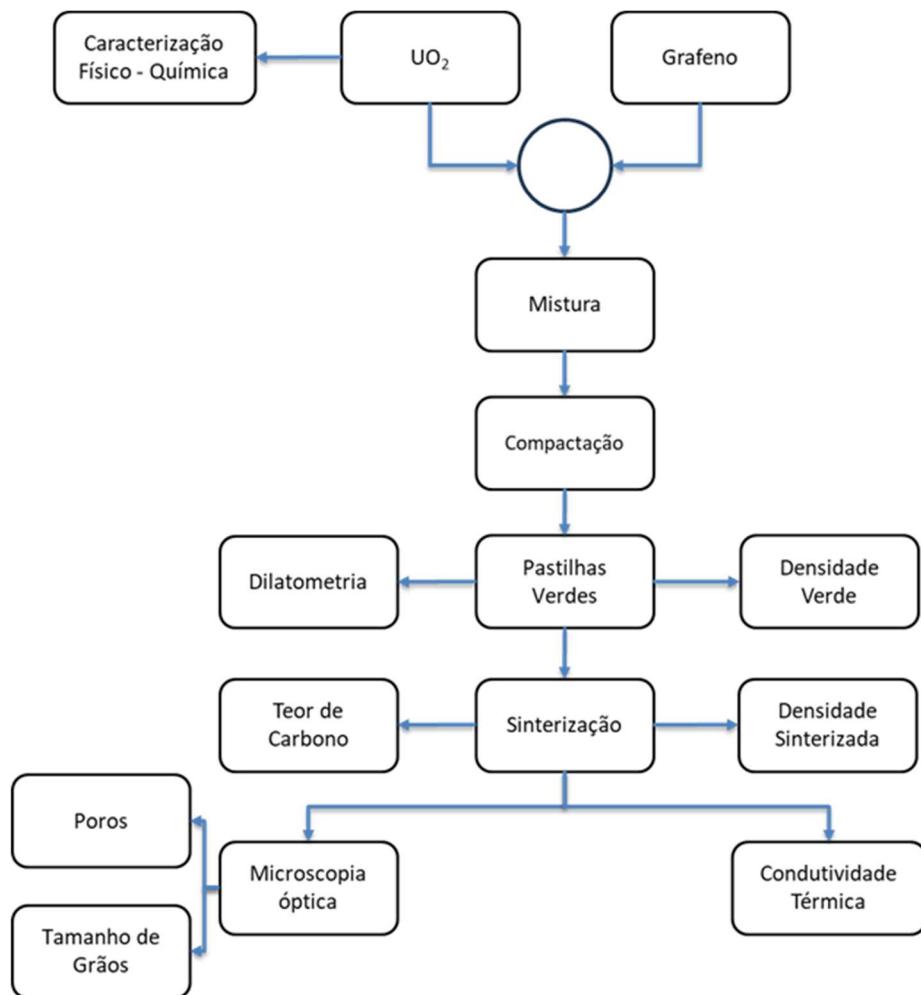
À medida que o teor de grafeno nas pastilhas aumenta, a condutividade térmica também se eleva, tanto à temperatura ambiente (293 K) quanto a altas temperaturas (1273 K). Essa melhoria é mais significativa a 1273 K, devido à redução mais acentuada da condutividade do UO₂ nessa temperatura. Dada a tendência do UO₂ de apresentar menor condutividade em altas temperaturas, o papel do grafeno torna-se ainda mais relevante para compensar essa limitação. A distribuição uniforme do grafeno obtida pela síntese proposta pelos autores contribuiu para a formação mais eficiente de redes de condução de calor, reforçando o impacto positivo no aumento da condutividade térmica das pastilhas.

Os dados obtidos pelos autores demonstram que, para diferentes teores de grafeno (2%, 4%, 6%, 8%), ocorrem aumentos percentuais na condutividade térmica; por exemplo, em 293 K, o incremento varia de 12,27% a 34,13%, e em 1273 K, de 18,36% a 58,93%, conforme o conteúdo de grafeno aumenta. [83]

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Para o planejamento deste trabalho de pesquisa, foi elaborado o fluxograma apresentado na Figura 11, o qual abrange desde a preparação das misturas a serem estudadas até as caracterizações que serão realizadas.

Figura 11 - Fluxograma descritivo das etapas de processamento e análises de caracterização das pastilhas de UO₂-grafeno



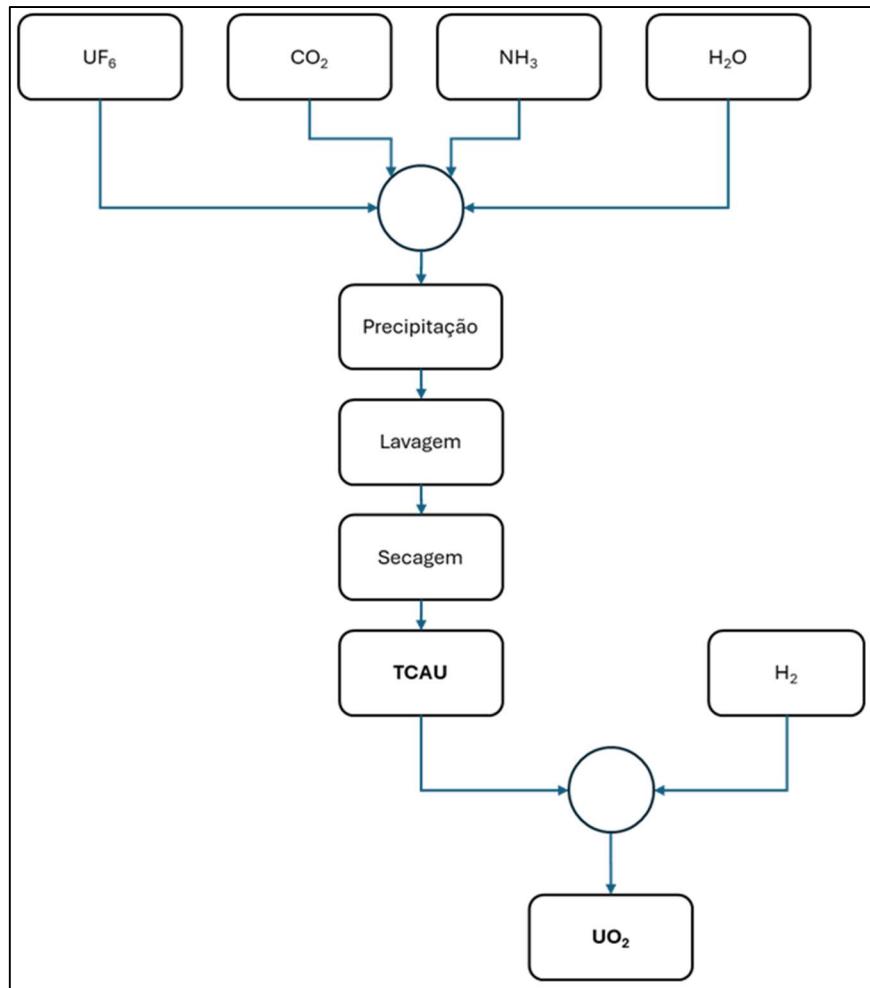
Fonte: Autoria própria

4.1 Materiais utilizados

O pó de UO₂ utilizado neste estudo foi fornecido pelo Laboratório de Materiais do Departamento de Materiais Nucleares do Centro Industrial Nuclear de ARAMAR (CINA). Este pó foi sintetizado por meio da redução direta do tricarbonato de amônio e uranila (TCAU), que, por sua vez, foi derivado de UF₆ empobrecido. O fluxograma

apresentado na Figura 12 ilustra as etapas do processo de obtenção do UO₂ a partir do TCAU, por meio da rota úmida. [84,85]

Figura 12 - Fluxograma de obtenção do pó de dióxido de urânio a partir do hexafluoreto de urânio (UF₆) via rota úmida.



Fonte: Autoria própria

Conforme demonstrado no fluxograma apresentado na Figura 12, o TCAU é obtido a partir do hexafluoreto de urânio (UF₆) segundo a reação 1 já apresentada anteriormente. [84].

Para obtenção do pó de UO₂, o TCAU é reduzido em um forno de leito fluidizado numa atmosfera redutora composta de hidrogênio e vapor de água superaquecido, conforme a reação 2 anteriormente especificada.

O forno de redução é constituído por duas zonas distintas. Na primeira zona, ocorre a redução a uma temperatura de aproximadamente 650°C, juntamente com a pirohidrólise. Na segunda zona, realiza-se o resfriamento do material, que já se encontra na forma de UO₂. Este produto é então passivado por um período de duas horas, uma vez que,

após a redução, geralmente apresenta instabilidade, necessitando de estabilização por meio de uma oxidação parcial. Isso é realizado através da injeção inicial de uma mistura de 5% de ar e 95% de nitrogênio. A proporção entre ar e nitrogênio é progressivamente alterada até que, na etapa final de passivação, somente ar seja injetado.

O grafeno utilizado foi adquirido comercialmente da empresa Sigma-Aldrich, sob a referência comercial 900407 e o lote MKCM5662.

Na preparação das misturas para a compactação, também foi adicionado estearato de zinco ($Zn(C_{17}H_{35}CO_2)_2$), que desempenha a função de lubrificação, reduzindo o atrito entre as partículas do pó e entre o pó e a parede da prensa. Essa adição evita, portanto, a ocorrência de defeitos, como trincas, nas pastilhas. O estearato de zinco funde a aproximadamente 122°C e é eliminado da pastilha durante a etapa de sinterização, que ocorre a cerca de 500°C.

4.2 Caracterização do pó de UO₂

Para assegurar a confiabilidade dos resultados obtidos no desenvolvimento das pastilhas de UO₂-grafeno, daqui em diante referidas como UG, é essencial realizar uma caracterização detalhada do pó de UO₂ utilizado. Para fins de comparação, foram considerados os valores de especificação dos produtos da Indústria Nuclear Brasileira (INB) como referência. A Tabela 1 apresenta os procedimentos de caracterização e os parâmetros de especificação adotados.

Tabela 1 - Parâmetros de controle de qualidade e especificações técnicas para o pó de UO₂.

Parâmetro	Unidade	Especificação	Procedimento
Razão O/U	Adimensional	2,08 – 2,30	Termogravimetria e polarografia [86]
Distribuição tamanho médio de partícula	µm	< 200	Difração a laser [87]
Escoabilidade	s/50g	≤ 10	Funil e tempo
Densidade Aparente	g/cm ³	2,0 – 2,6	Cilindro graduado, funil e balança [88]
Superfície específica	m ² /g	2,5 – 6,0	Método B.E.T [89].
Urânio	%p U	≥ 86,8	Gravimetria [86]
Umidade	%p	≤ 0,4	Potenciometria por reagente Karl Fischer [90]
Boro	µg B/g U	≤ 0,5	ICP – OES [91]
Cálcio	µg Ca/g U	≤ 25	ICP – OES [91]
Ferro	µg Fe/g U	≤ 100	ICP – OES [91]
Gadolínio	µg Gd/g U	≤ 1	ICP – OES [91]
Níquel	µg Ni/g U	≤ 50	ICP – OES [91]
Silício	µg Si/g U	≤ 100	ICP – OES [91]
Alumínio	µg Al/g U	≤ 250	ICP – MS [92]
Flúor	µg F/g U	≤ 100	Cromatografia Iônica [93]

Fonte: Adaptado de [21]

Os ensaios foram realizados no laboratório de materiais do CINA. A seguir, serão detalhados os procedimentos adotados na caracterização físico-química do pó de UO₂ e das pastilhas.

4.2.1 Análise química elementar do pó de UO₂

A análise química elementar é uma técnica empregada na caracterização de materiais, permitindo determinar a composição química ao identificar as proporções dos elementos que os constituem. Na análise química elementar do pó de UO₂, foram determinadas as quantidades dos elementos boro, cálcio, ferro, gadolínio, níquel, silício, alumínio, urânio e flúor através de análises por espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado e espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado.

4.2.2 Determinação do urânio total

A determinação do urânio total foi realizada por meio da técnica de gravimetria, um método analítico que se baseia na medição da massa de um composto puro, conhecido como analito, que é precipitado ou filtrado a partir de uma amostra em um processo químico específico.

Primeiro, a amostra contendo urânio é tratada quimicamente para remover impurezas. Em seguida, o urânio é dissolvido em um ácido forte, transformando-o em uma solução aquosa, geralmente na forma de íons uranila. Um reagente (agente precipitante) é então adicionado, reagindo seletivamente com o urânio e formando um precipitado sólido. As condições de temperatura, pH e agitação são cuidadosamente controladas para garantir a formação de um precipitado puro e de fácil filtração.

Após a mistura, procede-se à filtração para separar o precipitado (composto de urânio) da solução. O precipitado é lavado para remover impurezas solúveis e, em seguida, calcinado para convertê-lo em óxido de urânio (U_3O_8), que possui uma composição estequiométricamente definida e é altamente estável, facilitando a pesagem. A massa do composto seco e puro é medida com uma balança analítica de alta precisão. A massa do precipitado (U_3O_8) é então utilizada para calcular a massa do urânio elementar na amostra original por meio da Equação 3:

$$\text{Massa de } U = \text{Massa de } U_3O_8 \times \frac{3 \times \text{massa atômica de urânio}}{\text{massa molar de } U_3O_8} \quad (3)$$

4.2.3 Determinação do flúor

A quantificação do flúor foi realizada por meio da determinação do íon fluoreto, utilizando a técnica de cromatografia iônica em um equipamento da marca Dionex.

4.2.4 Difração de raios X do UO_2

A difração de raios X (DRX) representa uma técnica analítica amplamente utilizada para a investigação da estrutura cristalina e da composição de materiais. Essa

metodologia se fundamenta na incidência de radiação sobre a amostra, seguida pela detecção dos fótons difratados.

Para a determinação das fases presentes, foi utilizado um difratômetro de raios X na configuração de Bragg-Bretano, equipado com um tubo de radiação de Cu-K α colimado e monocromado, cujo comprimento de onda é de 1,54 Å. As análises foram realizadas com uma tensão de 40,0 kV e uma corrente de 40,0 mA. A intensidade dispersa foi medida em um intervalo de ângulo 2 θ que varia de 20° a 100°, utilizando um passo de 0,008° e um tempo de varredura de 40,005 segundos.

A identificação das fases cristalinas presentes na amostra foi realizada com base nos dados da ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*). Esta base de dados disponibiliza informações valiosas sobre estruturas cristalinas conhecidas, possibilitando uma comparação eficaz com os padrões obtidos. A análise dos parâmetros de rede foi conduzida utilizando o método de Rietveld, por meio do software *HighScore Plus*. O método de Rietveld adota uma abordagem de mínimos quadrados para ajustar os perfis teóricos dos picos de difração, com o intuito de refinar esses perfis até que coincidam de maneira satisfatória com os dados experimentais obtidos.

4.2.5 Área de superfície específica do UO₂

A área de superfície específica do UO₂ foi obtida por meio do método de adsorção gasosa B.E.T. (Brunnauer, Emmett e Teller), que se fundamenta na adsorção de gases para a mensuração da área superficial de uma amostra. Neste processo, as moléculas de gás se ligam fisicamente aos átomos da superfície do material, formando uma camada adsorvida.

Ao expor a amostra a um determinado gás, a quantidade de gás adsorvida possibilita a determinação da área superficial da amostra. A área de superfície de um pó é calculada pela determinação do peso W_g do vapor adsorvido (adsorbato) em função da pressão de vapor P à temperatura constante. Os cientistas Brunnauer, Emmett e Teller modelaram o equilíbrio entre o vapor e o adsorbato, resultando na equação BET, que fornece uma relação que permite calcular a área de superfície específica a partir da isoterma de adsorção. A forma linear dessa equação é expressa na Equação 4 [94]:

$$\frac{P}{W_g(P_0-P)} = \frac{1}{W_m C} + \frac{(C-1)}{W_m C} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (4)$$

Onde:

W_g é o peso do adsorbato;

W_m é o peso de uma monocamada de vapor adsorvido;

C é a constante de BET e

P/P_0 é a pressão relativa.

A área de superfície total é então dada pela Equação 5:

$$A_{BET} = \frac{N_A \cdot W_m \cdot A_{gás}}{M} \quad (5)$$

Neste caso:

N_A é a constante de Avogadro;

$A_{gás}$ é a área da seção transversal de uma molécula do gás de adsorção e

M é o peso molecular do gás de adsorção.

4.2.6 Escoabilidade e Densidade aparente

A escoabilidade de um material é avaliada com base no tempo necessário para que 50 g da amostra escorra completamente por um funil metálico. O pó que é coletado ao final do processo é armazenado em um recipiente de volume previamente definido. A densidade aparente é então determinada pela razão entre a massa do pó coletado e o volume do recipiente utilizado.

4.2.7 Relação estequiométrica O/U do UO₂

A relação oxigênio-urânio (O/U) é um parâmetro fundamental na fabricação de combustível nuclear, sendo essencial tanto para a pureza do material quanto para suas propriedades físicas e químicas. Idealmente, busca-se uma relação estequiométrica O/U igual a 2, a fim de maximizar a condutividade térmica e aumentar a estabilidade do combustível sob irradiação, reduzindo assim a taxa de deformação.

A determinação da relação estequiométrica O/U foi obtida por meio da análise termogravimétrica (TG), que avalia a variação da massa da amostra enquanto ela é aquecida em uma atmosfera conhecida. Esta análise foi conduzida utilizando o analisador térmico NETZSCH - STA 409/C7, até a temperatura de 900°C, a uma taxa de aquecimento de 10°C/min sob um fluxo de ar sintético. Além disso, a relação O/U também foi obtida através técnica de polarografia.

Na análise termogravimétrica, a presença de uma atmosfera oxidante resulta na oxidação do UO₂ a U₃O₈. A reação de oxidação do UO₂ é complexa e ocorre em duas etapas, conforme descrito na reação simplificada representada pela Equação 6 [95]:



A oxidação inicial do UO₂ provoca uma distorção na sua estrutura cúbica, resultando na formação dos compostos intermediários U₃O₇ e U₄O₉. Como a diferenciação cristalográfica desses compostos não é viável, utiliza-se a notação U₃O₇/U₄O₉ para representar a oxidação intermediária do UO₂. A cinética de formação do U₃O₈ segue um comportamento sigmoidal, com uma taxa de oxidação inicial lenta, seguida de um aumento gradual até atingir um ponto máximo, após o qual a taxa de oxidação começa a decrescer [95].

Dessa forma, a relação estequiométrica O/U pode ser calculada pela Equação 7 [95]:

$$\frac{O}{U} = \frac{8}{3} - \frac{M_{U_3O_8}}{3M_O} \cdot \frac{(u+v)/100}{1+v/100} \quad (7)$$

Onde:

M_l é a massa molecular do composto,

u representa a perda de massa percentual referente à remoção de umidade e

v é o ganho de massa na análise termogravimétrica

A técnica de polarografia envolve reações de redução e oxidação, nas quais ocorre a transferência de elétrons entre o eletrodo da célula eletrolítica e as espécies presentes na solução da amostra. Dessa maneira, pode-se dizer que a polarografia é uma técnica eletroanalítica que mede a corrente elétrica em função do potencial aplicado a um eletrodo gotejante de mercúrio, em uma solução do pó de UO₂ em meio não oxidante. Inicialmente, é determinado o teor de urânio hexavalente (U⁶⁺). Na sequência, a amostra é submetida à

oxidação total do urânio, permitindo a determinação do urânio total. O teor de urânio tetravalente(U^{4+}) é obtido pela diferença entre o urânio total e o urânio hexavalente.

A razão O/U é, então, determinada pela equação 8 [95]:

$$\frac{O}{U} = U^{6+}(\%) + \frac{2 \times U^{4+}(\%)}{U_{total}} \quad (8)$$

Neste caso:

U^{4+} refere-se ao urânio tetravalente;

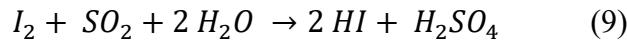
U^{6+} refere-se ao urânio hexavalente e

U_{total} corresponde à quantidade total de urânio.

4.2.8 Teor de umidade do UO_2 por Karl Fischer

O teor de umidade foi determinado por meio da técnica de Karl Fischer, a qual consiste em uma titulação direta da amostra diluída. Este método permite a quantificação da quantidade de água presente em uma amostra por meio de uma reação química controlada.

A reação de Karl Fischer baseia-se na oxidação do dióxido de enxofre por iodo na presença de água, conforme representado pela equação 9 [90]:



Durante a titulação, o iodo (I_2) reage com a água, formando íons iodeto (I^-) e íons hidrônio (H_3O^+). A titulação é realizada em um equipamento específico para a técnica de Karl Fischer, que possui eletrodos capazes de detectar a presença dos íons formados durante a reação. Os dados obtidos durante o procedimento são processados por um software, que determina a quantidade de água presente na amostra com base nas variações elétricas observadas ao longo da titulação.

4.3 Obtenção das misturas

As misturas foram preparadas com as porcentagens de grafeno de 2% e 6%. O UO_2 , que constitui a base da mistura, foi pesado em uma balança analítica de precisão da marca Mettler Toledo, com uma exatidão de 0,001 g. Para a pesagem do grafeno e do estearato de zinco, utilizou-se uma balança analítica de alta precisão da marca Shimadzu,

com uma precisão de 0,0001 g. Este nível de precisão é fundamental quando se utiliza quantidades muito pequenas de material, que podem gerar um impacto significativo nas propriedades da mistura.

O estearato de zinco ($C_{36}H_{70}O_4Zn$) foi incorporado na proporção de 0,3% com o objetivo de facilitar a compactação do material. Este composto atua como um agente deslizante, melhorando o fluxo do pó durante o processo de compactação e resultando em uma densidade mais elevada, além de proporcionar maior integridade à pastilha formada.

A homogeneização do pó de UO_2 com grafeno e estearato de zinco foi realizada em um homogeneizador Turbula da marca Wab durante um período de 30 minutos. A busca por uma homogeneização adequada é necessária para assegurar que o grafeno esteja uniformemente distribuído no pó de urânio, favorecendo uma interação otimizada entre os materiais. Após a homogeneização, não foram observados aglomerados ou qualquer tipo de segregação na mistura.

As misturas utilizadas neste trabalho estão apresentadas na Tabela 2:

Tabela 2 – Composição das misturas de pó utilizadas na preparação das pastilhas de UO_2 -grafeno

Mistura	UO_2	Grafeno	Esterato de Zinco
UG0	99,70%	-	0,3%
UG2	97,70%	2%	0,3%
UG6	93,70%	6%	0,3%

Fonte: Autoria própria

4.4 Obtenção e caracterização das pastilhas verdes

4.4.1 Compactação das pastilhas

A compactação é um processo que consiste na aplicação de pressão para o adensamento das partículas da amostra, resultando em um corpo coeso com geometria congruente à da matriz de compactação. A densidade final do corpo compacto é inferior à máxima fração de empacotamento das partículas, uma vez que as forças de atrito nos contatos entre as partículas dificultam o deslizamento entre elas [96].

As misturas previamente preparadas foram compactadas na prensa industrial da marca FAREX, modelo PHR4C-06. Antes do início do processo de compactação, a prensa é devidamente lubrificada, o que assegura uma operação suave e previne o atrito excessivo entre as partes móveis, reduzindo o desgaste do equipamento.

A matriz é instalada sobre a punção, e em seguida, a mistura é introduzida na abertura superior da matriz. Com a punção superior devidamente posicionada, inicia-se a aplicação de pressão sobre a mistura até que o processo de compactação esteja completo. A pressão utilizada variou de 2,52 tf/cm² a 4,5 tf/cm², garantindo que o corpo cilíndrico, comumente chamado de "pastilhas a verde", alcance a densidade geométrica desejada, que varia entre 5,2 g/cm³ e 5,7 g/cm³. Para a determinação da condutividade térmica das pastilhas, utilizaram-se pastilhas de diâmetro maior, resultando na pressão exercida de 2,36tf/cm².

Após a compactação, as "pastilhas a verde" são cuidadosamente retiradas da matriz. Para garantir a qualidade das pastilhas, foram avaliados defeitos superficiais, como lascas e trincas. As pastilhas que apresentaram qualquer tipo de defeito foram descartadas.

As dimensões das pastilhas são então verificadas utilizando micrômetros, um para a altura e outro para o diâmetro. As massas são determinadas utilizando uma balança analítica da marca MARTE.

4.4.2 Determinação da densidade das "pastilhas a verde"

A densidade das "pastilhas a verde" foi determinada por meio do método geométrico, que estabelece uma relação entre a massa e o volume. O volume foi calculado com base nas dimensões medidas, ou seja, diâmetro e altura.

4.5 Sinterização

As "pastilhas a verde" foram sinterizadas utilizando um forno da marca Degussa, sob uma atmosfera redutora de hidrogênio. O aquecimento ocorreu de maneira controlada, começando a partir de 25°C até alcançar o patamar de 1700°C com uma taxa de 10°C/min. Ao atingir essa temperatura, as pastilhas foram mantidas por 3 horas. A atmosfera redutora é essencial para evitar a oxidação das pastilhas e assegurar a preservação das propriedades desejadas durante o processo de sinterização.

Para avaliar a eficácia da sinterização e a estabilidade das propriedades do material, foram sinterizadas duas pastilhas de cada composição, utilizando a técnica de dilatometria. A dilatometria é um método que mede variações de comprimento em materiais durante o aquecimento ou resfriamento, associadas à expansão térmica, transições de fase e defeitos cristalinos. [97] A variação volumétrica da pastilha é analisada por meio da monitorização da mudança de comprimento em uma direção específica. A variação relativa

do comprimento em uma direção (x, y ou z) é expressa pela relação apresentada na equação 10 [98]:

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \frac{L_T - L_0}{L_T} \quad (10)$$

Onde:

L_0 é o comprimento da amostra inicial da amostra na temperatura padrão, geralmente 25°C, e

L_T é o comprimento da amostra a uma temperatura T.

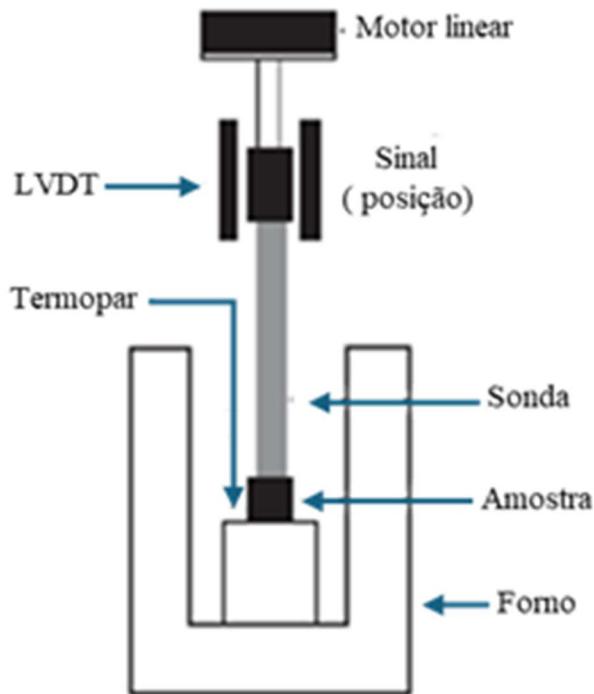
A expansão térmica linear é expressa pelo coeficiente de expansão térmica linear, representado pelo símbolo α , e é determinado pela inclinação de $\frac{\Delta L}{L_0}$ em função da temperatura sob pressão constante P, conforme a equação 11 [97]:

$$\alpha = \frac{1}{L_0} \left(\frac{\Delta L}{\Delta T} \right)_P \quad (11)$$

Neste caso, ΔT refere-se à variação de temperatura

O equipamento utilizado para a análise dilatométrica é denominado dilatômetro e consiste em um forno que promove o aquecimento controlado, um termopar para medir e controlar a temperatura, uma haste para facilitar a conexão da amostra aos sensores de medição, um transdutor LDVT (Transformador Diferencial de Tensão Linear) para converter o sinal elétrico em uma medição física, e um sistema de fluxo de gás para manter a atmosfera redutora durante o processo, minimizando o risco de oxidação e assegurando a integridade da amostra. A Figura 13 ilustra a disposição dos componentes de um dilatômetro, que é basicamente composto por uma cavidade cilíndrica cercada por uma série de indutores, onde um núcleo, ligado à haste do dilatômetro, possui livre movimentação. [98].

Figura 13 - Representação esquemática de um dilatômetro.



Fonte: Adaptado de [98]

Basicamente, a variação nas dimensões da amostra devido à expansão térmica provoca o deslocamento da haste, que está em contato com a amostra e aplica uma leve pressão sobre ela. Essa mudança na posição da haste é detectada pelo LVDT, que converte a alteração em uma diferença de potencial, permitindo a detecção de variações dimensionais da ordem de 0,1 µm. Para garantir que não haja interferências na análise, o conjunto do equipamento deve ser fabricado com materiais de alto ponto de fusão e baixo coeficiente térmico. Entre a amostra e a haste, é colocado um disco de alumina resinterizada para assegurar o alinhamento da amostra.[31]

Assim como durante a sinterização no forno, as análises foram realizadas em uma atmosfera redutora de hidrogênio (H_2), com uma vazão de 100 mL/min. O aquecimento ocorreu de forma controlada, começando a partir de 25 °C até atingir 1700 °C, com uma taxa de 5 °C/min. Ao chegar a 1700 °C, as pastilhas foram mantidas nessa temperatura por 3 horas. Após a fase de sinterização, o resfriamento das pastilhas foi feito até 300 °C com uma taxa de 20 °C/min. Quando a temperatura de 300 °C foi alcançada, o equipamento foi desligado. A partir desse momento, a temperatura das pastilhas diminuiu naturalmente até atingir a temperatura ambiente. Esse resfriamento gradual é fundamental para evitar fissuras ou deformações nas pastilhas, que poderiam ocorrer se o resfriamento fosse abrupto.

4.6 Caracterização das pastilhas sinterizadas

4.6.1 Densidade das pastilhas sinterizadas

A determinação da densidade geométrica das pastilhas após a sinterização foi determinada pela relação entre a massa e o volume. As dimensões altura e diâmetro foram medidos utilizando micrômetros com precisão de 3 casas decimais e a massa foi determinada numa balança analítica, que oferece alta precisão nas medições.

No método hidrostático, aplicando o princípio de Arquimedes, que afirma que “todo corpo, total ou parcialmente imerso em um fluido, sofre a ação de uma força de empuxo, vertical e para cima, de intensidade igual ao peso do volume de fluido deslocado pelo corpo”, a densidade é calculada pela equação 12:

$$D = \frac{M_s}{M_u - M_i} \times \rho_{H_2O} \quad (12)$$

Onde:

D é a densidade da pastilha a ser medida;

M_s é a massa da pastilha a seco;

M_u é a massa da pastilha úmida;

M_i é a massa da pastilha quando imersa no líquido, neste caso, água; e

ρ_{H_2O} é a densidade da água à temperatura do ensaio (22°C).

Para a medição das massas, utilizou-se uma balança analítica da marca Mettler Toledo Modelo AT261 Delta Rang, com precisão de 0,1mg. A pesagem a seco foi realizada após secagem das pastilhas a 393K por 1 h em estufa à vácuo marca Linderberg Blue-M, modelo V0914C. A pesagem imersa foi feita utilizando um dispositivo confeccionado com fio de aço inoxidável tipo AISI 304 com diâmetro de 0,3 mm, e a pesagem a úmido foi realizada após a pesagem imersa, tendo o excesso de água sido removido com um lenço de papel.

O método de Arquimedes viabilizou também cálculo da porosidade aberta e da porosidade fechada das pastilhas sinterizadas.

Para o cálculo da porosidade aberta, o procedimento fundamenta-se em três etapas principais de medição de massa da amostra. Inicialmente, determina-se a massa seca das pastilhas após o processo de secagem em estufa. Subsequentemente, obtém-se a massa

saturada. Este passo requer que a pastilha seja imersa no líquido sob vácuo por um período determinado, permitindo que o fluido preencha integralmente todos os poros abertos. Após a saturação, o excesso de líquido superficial é removido, e a pastilha é então pesada. Por fim, mensura-se a massa imersa, onde a pastilha saturada é novamente pesada, porém suspensa no líquido com o auxílio de um suporte de fina secção. A redução na massa medida é uma consequência direta do empuxo hidrostático exercido pelo fluido.

A porosidade aberta é, portanto, calculada por meio da seguinte equação 13:

$$P_{aberta} = \frac{m_{saturada} - m_{seca}}{m_{saturada} - m_{imersa}} \times 100\% \quad (13)$$

A porosidade fechada é determinada de forma indireta, sendo obtida pela subtração da porosidade aberta da porosidade total da pastilha segundo a equação 14:

$$P_{fechada} = P_{total} - P_{aberta} \quad (14)$$

A porosidade total da pastilha, de acordo com o método de Arquimedes, representa a fração do volume total da pastilha que é ocupada por espaços vazios (englobando poros abertos e fechados). Esta é calculada a partir da relação entre a densidade hidrostática da pastilha e a densidade teórica do material segundo a equação 15:

$$P_{total} = \left(1 - \frac{d_{hidro\ ática}}{d_{teórica}}\right) \times 100 \quad (15)$$

4.6.2 Microscopia óptica

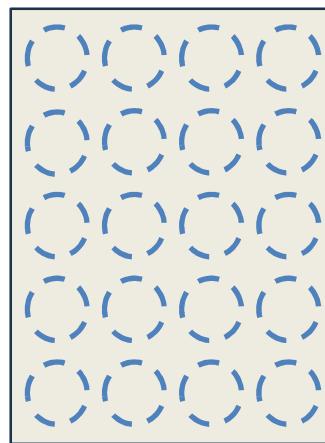
As análises de microscopia óptica foram utilizadas para verificação das distribuições e tamanhos médios de poros e grãos. As pastilhas sinterizadas foram seccionadas longitudinalmente utilizando disco de corte diamantado, gerando uma área de seção retangular para análise.

4.6.2.1 Porosidade

Após o corte longitudinal das pastilhas, elas foram embutidas em resina epóxi para posteriormente serem lixadas e polidas. O polimento foi realizado utilizando pasta de diamante policristalino de $3 \mu\text{m}$, seguido por um segundo polimento com pasta de $1 \mu\text{m}$.

As amostras polidas foram analisadas em um microscópio óptico da marca LEICA. Para garantir maior precisão na informação média final obtida, foram capturadas 20 imagens de diferentes regiões de cada pastilha na ampliação de 200x (objetiva de 20x). A Figura 14 mostra um esquema que ilustra a grade 4×5 dos locais aproximados onde as imagens foram adquiridas no corte longitudinal da pastilha sinterizada após o polimento.

Figura 14 - Esquematização das regiões da pastilha analisadas quanto à porosidade



Fonte: Autoria própria

A contagem dos tamanhos médios de poros foi realizada pelo programa LEICA LAS versão 4.9.

4.6.2.2 Tamanho de grão

Para revelar a microestrutura dos grãos, as pastilhas foram submetidas a um ataque térmico em um forno de passagem da marca EDG, modelo 1700. Nesse processo, as amostras foram inicialmente aquecidas a 1200°C em uma atmosfera de nitrogênio (N_2). Em seguida, a atmosfera foi alterada para dióxido de carbono (CO_2), e a temperatura foi elevada para 1370°C , onde as pastilhas sinterizadas permaneceram por 2h30min. Após o tratamento térmico, as pastilhas sinterizadas foram resfriadas até 1200°C na atmosfera de CO_2 e, em seguida, retornaram à atmosfera de N_2 até atingirem a temperatura ambiente.

As pastilhas que passaram pelo tratamento térmico foram analisadas no mesmo microscópio óptico, com aumento de 1000x (objetiva de 100x), e foram capturadas 5 imagens representativas e aleatórias de cada corte longitudinal das pastilhas. A contagem de grãos foi feita pelo método do intercepto conforme a ASTM E 112.

4.6.3 Condutividade térmica

A condutividade térmica é uma propriedade que descreve a taxa de transferência de calor por difusão em um material. Essa característica depende da estrutura física, da fase e da temperatura do material, sendo geralmente maior em sólidos que tem uma estrutura cristalina mais organizada. Nos sólidos, a transferência de calor ocorre principalmente por meio das vibrações das partículas (ondas vibracionais) e pelo movimento de elétrons livres [99].

Além disso, a condutividade térmica está relacionada à condução de calor, assim como à difusividade térmica. A condutividade mede a quantidade de calor que atravessa uma unidade de área de um material em um determinado intervalo de tempo, em resposta a um gradiente de temperatura. Em contraste, a difusividade térmica avalia a rapidez com que as variações de temperatura se propagam pelo material ao longo do tempo.[100]

A difusividade térmica foi determinada pelo método de laser flash. Essa técnica envolve a aplicação de um pulso de laser de alta intensidade na superfície de uma amostra plana, enquanto se monitora a resposta térmica do lado oposto da amostra por meio de um detector infravermelho (IR).

Durante a análise, o pulso de laser aquece uma camada superficial da amostra, provocando um aumento de temperatura que se propaga pelo material. A principal medição é o tempo necessário para que o aumento de temperatura atinja a superfície oposta, denominado tempo de pico térmico (t). Com esta informação, é possível calcular a difusividade térmica (α), que indica a velocidade com que o calor se difunde no material. [101]

A condutividade térmica está relacionada à difusividade térmica pela seguinte equação 16 [101]:

$$k = \alpha \times \rho \times C_p \quad (16)$$

Onde:

α é a difusividade térmica da pastilha sinterizada;

ρ é a densidade da pastilha sinterizada, medida pelo método de Arquimedes; e

C_p é o calor específico das pastilhas sinterizadas.

A difusividade térmica foi determinada a partir da média dos resultados obtidos para duas amostras, utilizando-se o equipamento NETZSCH LFA 427. As análises foram realizadas nas temperaturas de 25, 50, 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900, 1000 e 1100 °C, sob uma taxa de aquecimento de 10 °C/min.

Para cada temperatura, foram efetuadas três medições sucessivas, em atmosfera inerte de argônio, mantida com vazão de 150 mL/min, assegurando a reprodutibilidade e a precisão dos resultados obtidos.

A determinação do calor específico foi conduzida por meio do sistema de análise simultânea NETZSCH STA 409/C7, configurado para calorimetria exploratória diferencial (DSC). O calor específico foi obtido pelo método contínuo, sob atmosfera inerte de argônio e com taxa de aquecimento de 20 °C/min.

Como material de referência, utilizou-se safira com massa de 28,40 mg. Os sinais térmicos correspondentes à amostra e ao padrão foram corrigidos pelo sinal de fundo (linha de base), assegurando a confiabilidade dos resultados. As mesmas condições experimentais foram empregadas para a medição da amostra, do padrão e do sinal de fundo.

Dessa forma, o calor específico foi determinado a partir da Equação 17

$$C_p = \frac{m_p}{m_a} \times \frac{DSC_a - DSC_{lb}}{DSC_p - DSC_{lb}} \times C_{pr} \quad (17)$$

Onde:

C_p é o calor específico da amostra na temperatura T

C_{pr} é o calor específico tabelado do padrão de referência

DSC_a é o valor do sinal do DSC na temperatura T da curva obtida da amostra

DSC_{lb} é o valor do sinal do DSC na temperatura T da linha base

m_a é a massa da amostra

m_p é a massa do padrão

4.6.4 Teor de Carbono

O teor de carbono foi determinado por meio de análise elementar por combustão direta. Essa técnica analítica permite identificar a composição química elementar, incluindo as porcentagens de Carbono (C), Hidrogênio (H) e Nitrogênio (N) em uma amostra. O princípio básico da análise elementar por combustão envolve a queima da amostra,

resultando na formação de gases que se transformam em diferentes compostos, como CO₂, N₂, H₂O, O₂, N₂O e NOx. Esses compostos são então separados e analisados por diferentes detectores, dependendo do interesse de cada um.

Para determinar o teor de carbono, foi utilizado um equipamento da marca LECO. A amostra é pesada em uma balança de precisão e encapsulada em um recipiente inerte, como uma cápsula de estanho ou prata. Essa cápsula, contendo a amostra, é inserida em um forno de combustão a alta temperatura, em uma atmosfera de oxigênio puro, permitindo a combustão completa da amostra. Sob essas condições, todo o carbono presente na amostra é oxidado e convertido em dióxido de carbono (CO₂). Os gases resultantes da combustão são conduzidos para os sistemas de detecção através de reagentes de purificação. Detectores de infravermelho independentes são usados para a detecção dos gases. O software do equipamento recebe os sinais dos detectores e calcula a porcentagem de carbono em relação à massa inicial da amostra.

O teor de carbono da mistura de UO₂ e grafeno foi determinado antes da adição do estearato de zinco, e em seguida, foi medido o teor de carbono das pastilhas após a sinterização, com o objetivo de verificar se houve perda de carbono durante o processo.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Resultados da Caracterização do pó UO₂

A caracterização físico-química do pó de UO₂ é importante para assegurar a qualidade das pastilhas produzidas, visando garantir a segurança, o desempenho e a eficiência dos produtos.

5.1.1 Caracterização química do UO₂

A caracterização química do pó de UO₂ foi realizada de acordo com a metodologia descrita na seção 4.2.1 deste trabalho, e os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Resultados da análise química do pó de UO₂ e o limite de especificação definido pela INB

Parâmetro	Resultado Analítico ($\mu\text{g/g U}$)	Limite da especificação ($\mu\text{g/g U}$)
Alumínio	$12,37 \pm 0,33$	≤ 250
Boro	$< 0,23$	$\leq 0,5$
Gadolínio	$0,23 \pm 0,01$	$\leq 1,0$
Cálcio	$5,28 \pm 0,15$	≤ 25
Silício	$< 0,70$	≤ 100
Ferro	$26,70 \pm 0,71$	≤ 100
Níquel	$0,82 \pm 0,03$	≤ 50
Flúor	$60,18 \pm 1,13$	≤ 100
Urânio	$87,16 \pm 0,01 (\% \text{ U})$	$\geq 86,3 (\% \text{ U})$

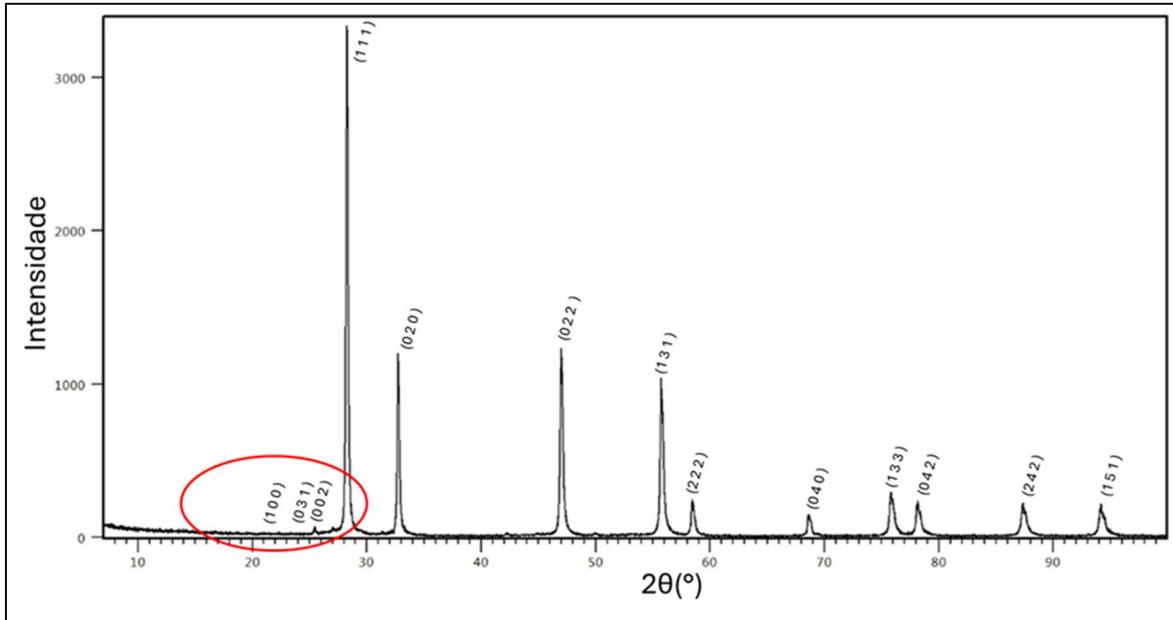
Fonte: Autoria própria

Ao analisar os resultados, observa-se que todos os parâmetros examinados para a caracterização química do pó de UO₂ estão dentro dos limites de especificação estabelecidos. Isso sugere que o pó de UO₂ cumpre os requisitos de pureza e composição química exigidos para sua aplicação.

5.1.2 Identificação das fases presentes

A Figura 15 apresenta o difratograma gerado a partir da análise do pó de UO₂, utilizando o método Rietveld.

Figura 15 - Difratograma de raios-X do pó de UO₂ com a identificação dos planos cristalográficos presentes



Fonte: Autoria própria

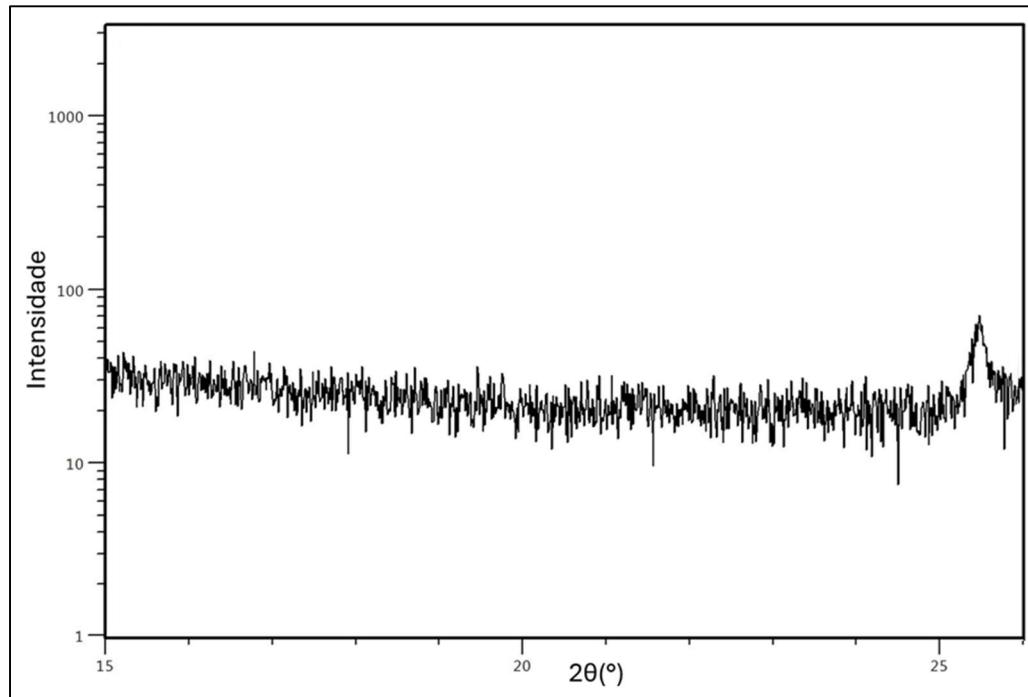
A análise do difratograma do pó de UO₂ identificou a presença da fase UO₂ e em concentração muito baixa, em torno de 0,6%, a presença da fase U₃O₈. A quantificação das fases por meio desse método revelou um percentual de apenas 0,6% de U₃O₈ na amostra (região circulada em vermelho). Além disso, a análise do difratograma não mostrou a presença de nenhum outro composto, o que é consistente com a caracterização química, já que os níveis de impurezas detectados nesta última estavam abaixo do limite de detecção da técnica de difração de raios-X.

Os planos cristalográficos foram determinados com base na ficha cristalográficas obtidas no ICSD. Os picos coincidiram com as expectativas, indicando um sistema cúbico tipo fluorita (parâmetro de rede $a = 5,450103 \text{ \AA}$) para a fase de UO₂ e um sistema ortorrômbico (parâmetro de rede $a = 6,874585 \text{ \AA}$, $b = 11,99719 \text{ \AA}$ e $c = 4,334706 \text{ \AA}$) para a fase U₃O₈.

Além disso, o formato dos picos do difratograma fornece informações sobre a qualidade da estrutura cristalina na amostra. A deformação em algum pico sugere a existência de microtensões, que podem causar não uniformidade no espaçamento dos planos cristalinos, variando dentro do cristal [102].

A Figura 16 mostra o pico ângulo 2θ de aproximadamente 26° da fase U_3O_8 em destaque.

Figura 16 - Zoom difratograma para identificação do U_3O_8



Fonte: Autoria própria

Conforme apresentado na figura 19, os picos de difração correspondentes aos planos cristalográficos da fase U_3O_8 são bastante pequenos, sendo o pico do plano (1 0 0) praticamente imperceptível e podendo ser confundido com o ruído de fundo. Além disso, observa-se a sobreposição dos planos (0 3 1) e (0 0 2). Essa sobreposição pode ser atribuída à baixa presença da fase U_3O_8 , que apresenta baixa cristalinidade e cristais muito pequenos. Outra hipótese é que a presença de deformações não uniformes ou tensões residuais na rede cristalina do material possa causar o alargamento dos picos de difração. Essas microdeformações resultam em variações nos espaçamentos interplanares (d-espacamentos), traduzindo-se em picos mais amplos [102]. Quando os picos já estão próximos, esse alargamento adicional pode ocasionar a sobreposição. Tal tensão na estrutura cristalina pode ser atribuída à formação do U_3O_8 na matriz do UO_2 , dado que as estruturas cristalinas de ambas as fases são distintas, resultando em diferentes volumes e densidades. A presença da fase U_3O_8 , mesmo em quantidades reduzidas, contribui para a hiperestequiometria, como será demonstrado na análise da relação estequiométrica O/U.

5.1.3 Área de superfície específica

Na Tabela 4, apresentam-se os resultados da análise de superfície específica realizada pelo método BET para o pó de UO₂

Tabela 4 - Resultados obtidos na análise de superfície específica e o limite de especificação da INB

Amostra UO₂	Resultado Analítico (m²/g)	Limite da especificação (m²/g)
1 ^a medição	6,71	2,5 – 6,0
2 ^a medição	6,71	

Fonte: Autoria própria

Observa-se que, no que tange à área de superfície específica, o pó de UO₂ apresentou resultados que superaram os limites estabelecidos nas especificações dos produtos da INB. A área de superfície possui diversas implicações para o processamento e para as propriedades finais do material. Uma área de superfície maior implica em um maior número de locais disponíveis para reações químicas, tornando o pó de UO₂ mais reativo e mais suscetível à oxidação, incluindo a formação de hiperesterioquímica.

Um pó com uma área de superfície maior proporciona uma força motriz mais intensa, isto é, uma redução da energia superficial, o que pode resultar em uma taxa de retração aumentada, acelerando e intensificando o processo de sinterização, e, consequentemente, levando a um maior encolhimento total da pastilha. Além disso, uma maior área de superfície impacta também a densificação, podendo ocasionar um crescimento de grão desordenado e o aprisionamento de poros. [103]

Em resumo, embora uma alta área de superfície específica possa indicar uma maior taxa de retração, a ampliação desse parâmetro, conforme evidenciado pelos resultados, pode ser um indicativo de que o pó é mais reativo.

5.1.4 Escoabilidade e Densidade aparente do UO₂

Na Tabela 5, são apresentados os valores médios obtidos na determinação da escoabilidade e da densidade aparente do pó de UO₂.

Tabela 5 - Resultados de escoabilidade, densidade aparente e o limite de especificação da INB

Parâmetro	UO ₂	Limite de Especificação
Escoabilidade (s/50g)	6,73 ± 0,82	≤ 10
Densidade aparente (g/cm ³)	2,13 ± 0,00	2,0 – 2,6

Fonte: Autoria própria

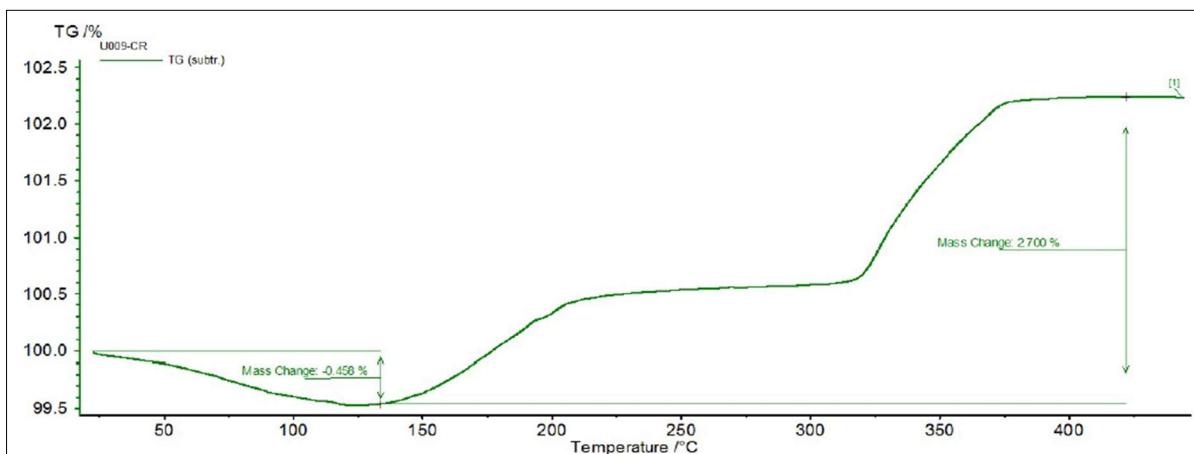
Os resultados obtidos estão dentro dos limites de especificação estabelecidos pela INB. Em relação à escoabilidade, pode-se afirmar que o pó de UO₂ possui uma boa escoabilidade, o que garante um preenchimento uniforme na matriz da prensa de compactação, facilitando o processo e minimizando variações na densidade das "pastilhas a verde". Isso diminui a probabilidade de defeitos nas pastilhas. Quanto à densidade aparente, que se refere à massa do pó por unidade de volume em seu estado solto ou levemente compactado, incluindo os espaços vazios entre as partículas, sugere-se que o pó de UO₂ apresentará um comportamento previsível durante a compactação, permitindo que a densidade da "pastilha a verde" seja alcançada de forma consistente.

5.1.5 Relação estequiométrica O/U

A análise da relação estequiométrica por polarografia revelou uma razão O/U de 2,204, com desvio padrão de 0,047 para o pó de UO₂.

Na Figura 17, é apresentada uma das curvas termogravimétricas obtidas nos ensaios realizados no equipamento NETZSCH – STA 409/C7, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min até atingir 900°C em uma atmosfera de ar sintético.

Figura 17 - Curva termogravimétrica de uma amostra de pó de UO₂ obtida com uma taxa de aquecimento de 10°C/min



Fonte: Autoria própria

Conforme indicado na seção 4.2.5, a reação de oxidação do UO₂ a U₃O₈ é complexa e ocorre em duas etapas. Na curva termogravimétrica, observa-se inicialmente um declínio resultante de uma perda de massa de 0,458%, referente à umidade fisicamente adsorvida no pó de UO₂. Com o aumento da temperatura, pode-se inferir que o UO₂ está sendo oxidado a U₃O₈, seguindo uma cinética de reação sigmoidal, evidenciada por uma curva em formato de "S". Essa reação apresenta três fases distintas, que são facilmente identificáveis na curva termogravimétrica.

A primeira fase, chamada de período de indução, é caracterizada por uma baixa taxa de reação, refletindo um crescimento lento. Essa fase corresponde à porção inicial da curva, que ocorre entre 140 °C e 320 °C, onde se registra um aumento de massa de 1,1% ao longo de 18 minutos, considerando uma taxa de aquecimento de 10 °C/min.

A segunda fase, típica de reações sigmoidais, é a fase de crescimento, na qual a taxa de reação aumenta rapidamente, resultando em um notável incremento na concentração de U₃O₈. Essa etapa se estende de 320 °C a 400 °C e apresenta um aumento de massa de 1,6% em apenas 8 minutos.

Por fim, a terceira fase é a fase de saturação. À medida que a reação se aproxima de sua conclusão, a taxa de reação diminui, levando à estabilização da curva. Nessa fase, a concentração do produto desacelera até se tornar constante, indicando o término da reação. Na Figura 20, essa terceira fase ocorre entre 400 °C e 900 °C. O ganho total de massa durante a análise termogravimétrica foi de 2,7%. Com base nesses dados, incluindo a perda de umidade e o ganho de massa total, é possível calcular o valor da razão O/U utilizando a equação 10 demonstrada na seção 4.2.5.

Como mencionado anteriormente, a relação estequiométrica foi determinada por meio de análise termogravimétrica, utilizando a equação 12, resultando em uma razão O/U de 2,205 com desvio padrão de 0,007. Ambos os métodos analíticos (polarografia e TGA) apresentaram resultados para a razão O/U que se enquadram nos limites de especificação da INB, que são de 2,08 a 2,30. Além disso, os resultados obtidos pelos dois métodos são extremamente próximos e consistentes entre si, o que reforça a precisão e a confiabilidade das análises realizadas.

5.1.6 Teor de Umidade

O teor de umidade determinado pelo método de Karl Fischer foi de 0,34%, com desvio padrão de 0,01%. Esse valor está dentro do limite de especificação estabelecido pela INB, que é inferior a 0,40%.

5.2 Densidade verde

A densidade teórica (DT) das pastilhas de combustível nuclear refere-se à densidade máxima que o material pode alcançar se estiver completamente denso, sem poros ou defeitos em sua estrutura cristalina. Essa densidade é fundamentada na composição do material e pode ser calculada com base nas propriedades de seus componentes. As pastilhas de combustível produzidas pelo método de conformação por prensagem devem atingir aproximadamente 51,5% da DT, que é o valor utilizado como referência na indústria.

Para as pastilhas com grafeno, a densidade teórica é calculada utilizando a regra das misturas, isto é, a densidade teórica é obtida pela média ponderada das densidades dos constituintes, considerando suas proporções em volume. Assim, para as pastilhas compactadas que serão utilizadas neste trabalho, a densidade teórica é de $10,96 \text{ g/cm}^3$ para as amostras de UO_2 [8].

Nas Tabela 6 a Tabela 8, são apresentados os valores calculados para a densidade verde das pastilhas. A identificação das pastilhas será feita com base em sua composição e nas ferramentas utilizadas no processo de compactação, sendo que a identificação "D" se referirá às pastilhas com um maior diâmetro, pastilhas essas que serão utilizadas para a análise de difusividade para determinação da condutividade térmica.

Tabela 6 - - Resultado das medições obtidas na compactação, valores da densidade verde e a % da DT das pastilhas de UO₂ sem adição de grafeno

Pastilha	Diâmetro (mm)	Altura (mm)	Massa (g)	Densidade (g/cm ³)	%DT
UG0_1	9,827	11,901	4,804	5,38	49,09%
UG0_2	9,771	11,770	4,803	5,50	50,18%
UG0_3	9,791	11,674	4,808	5,53	50,46%
UG0_4	9,744	11,524	4,809	5,66	51,64%
UG0_5	9,769	11,484	4,809	5,65	51,55%
UG0_6	9,753	11,453	4,803	5,67	51,73%
UG0_7	9,744	11,466	4,791	5,66	51,64%
UG0_8	9,750	11,444	4,805	5,68	51,82%
UG0_9	9,745	11,499	4,812	5,67	51,73%
UG0_10	9,757	11,483	4,803	5,65	51,55%
UG0_11	9,763	11,523	4,804	5,63	51,37%
UG0_12	9,764	11,487	4,806	5,65	51,55%
UG0_13	9,755	11,508	4,808	5,65	51,55%
UG0_14	9,759	10,570	4,428	5,67	51,73%
UG0_15	9,753	11,002	4,610	5,67	51,73%
UG0_16	9,856	11,276	4,783	5,62	51,28%
UG0_17	9,825	11,315	4,807	5,66	51,64%
UG0_18	9,844	11,323	4,810	5,64	51,46%
UG0_19	9,826	11,273	4,798	5,67	51,73%
UG0_20	9,838	11,324	4,818	5,66	51,64%
UG0_1D	16,266	3,398	3,486	4,94	45,07%
UG0_2D	16,318	3,368	3,487	4,95	45,16%
UG0_3D	16,257	3,395	3,476	4,93	44,98%
UG0_4D	16,268	3,366	3,485	4,98	45,44%
UG0_5D	16,259	3,327	3,483	5,04	45,99%

Fonte: Autoria própria

Tabela 7 -Resultado das medições obtidas na compactação, valores da densidade verde e a % da DT das pastilhas de UO₂ com 2% de grafeno

Pastilha	Diâmetro (mm)	Altura (mm)	Massa (g)	Densidade (g/cm ³)	%DT
UG2_1	9,775	11,452	4,798	5,64	52,47%
UG2_2	9,754	11,730	4,803	5,54	51,53%
UG2_3	9,748	11,747	4,810	5,54	51,53%
UG2_4	9,753	11,764	4,810	5,53	51,44%
UG2_5	9,757	11,765	4,805	5,52	51,35%
UG2_6	9,755	11,746	4,809	5,53	51,44%
UG2_7	9,749	11,716	4,807	5,55	51,63%
UG2_8	9,754	11,760	4,809	5,53	51,44%
UG2_9	9,758	11,784	4,813	5,52	51,35%
UG2_10	9,754	11,720	4,799	5,54	51,53%
UG2_11	9,756	11,720	4,808	5,54	51,53%
UG2_12	9,747	11,720	4,807	5,55	51,63%
UG2_13	9,777	11,689	4,804	5,53	51,44%
UG2_14	9,764	11,758	4,803	5,51	51,26%
UG2_15	9,761	11,745	4,805	5,52	51,35%
UG2_16	9,801	11,765	4,792	5,45	50,70%
UG2_17	9,794	11,734	4,801	5,49	51,07%
UG2_18	9,799	11,572	4,810	5,57	51,81%
UG2_19	9,777	11,578	4,798	5,58	51,91%
UG2_20	9,785	11,591	4,804	5,57	51,81%
UG2_1D	16,308	3,365	3,489	4,96	46,14%
UG2_2D	16,403	3,348	3,485	4,93	45,86%
UG2_3D	16,375	3,394	3,477	4,86	45,21%
UG2_4D	16,404	3,366	3,478	4,89	45,49%
UG2_5D	16,429	3,382	3,475	4,85	45,12%

Fonte: Autoria própria

Tabela 8 - Resultado das medições obtidas na compactação, densidade verde e a % da DT das pastilhas de UO₂ com 6% de grafeno

Pastilha	Diâmetro (mm)	Altura (mm)	Massa (g)	Densidade (g/cm ³)	%DT
UG6_1	9,770	11,838	4,801	5,47	52,95%
UG6_2	9,769	12,082	4,807	5,36	51,89%
UG6_3	9,758	12,078	4,810	5,38	52,08%
UG6_4	9,757	12,066	4,802	5,38	52,08%
UG6_5	9,754	12,062	4,808	5,39	52,18%
UG6_6	9,770	12,038	4,805	5,38	52,08%
UG6_7	9,818	11,974	4,807	5,36	51,89%
UG6_8	9,845	11,900	4,808	5,36	51,89%
UG6_9	9,831	11,933	4,805	5,36	51,89%
UG6_10	9,834	11,986	4,809	5,34	51,69%
UG6_11	9,831	11,921	4,802	5,36	51,89%
UG6_12	9,827	11,948	4,800	5,35	51,79%
UG6_13	9,821	11,918	4,801	5,37	51,98%
UG6_14	9,868	11,835	4,790	5,35	51,79%
UG6_15	9,848	11,918	4,809	5,35	51,79%
UG6_16	9,794	12,132	4,806	5,31	51,40%
UG6_17	9,801	12,196	4,809	5,28	51,11%
UG6_18	9,800	12,077	4,811	5,33	51,60%
UG6_19	9,782	12,194	4,803	5,29	51,21%
UG6_20	9,801	12,193	4,793	5,26	50,92%
UG6_1D	16,398	3,370	3,464	4,87	47,14%
UG6_2D	16,400	3,380	3,485	4,88	47,24%
UG6_3D	16,382	3,337	3,487	4,96	48,02%
UG6_4D	16,450	3,358	3,489	4,89	47,34%
UG6_5D	16,443	3,362	3,479	4,87	47,14%

Fonte: Autoria própria

O controle da pressão durante a compactação possibilitou a obtenção de pastilhas com uma pequena variação de densidade entre si, refletida pelo desvio padrão do percentual da densidade teórica (DT): 0,68% para as amostras de UO₂, 0,35% para as amostras de UO₂ com 2% de grafeno e 0,43% para as amostras de UO₂ com 6% de grafeno, conforme mostra a Tabela 9.

Tabela 9 - Resultados da densidade média

Pastilha	Densidade média (g/cm³)	DT% médio
UG0	5,63 ± 0,07	51,35% ± 0,68%
UG2	5,54 ± 0,04	51,51% ± 0,35%
UG6	5,35 ± 0,04	51,81% ± 0,43%

Fonte: Autoria própria

Para as pastilhas de maior diâmetro, os desvios padrão foram de 0,40% para as amostras de UO₂, 0,43% para as amostras de UO₂ com 2% de grafeno e 0,37% para as amostras de UO₂ com 6% de grafeno conforme mostra a Tabela 10.

Tabela 10 - Resultados da densidade média pastilhas com diâmetro maior

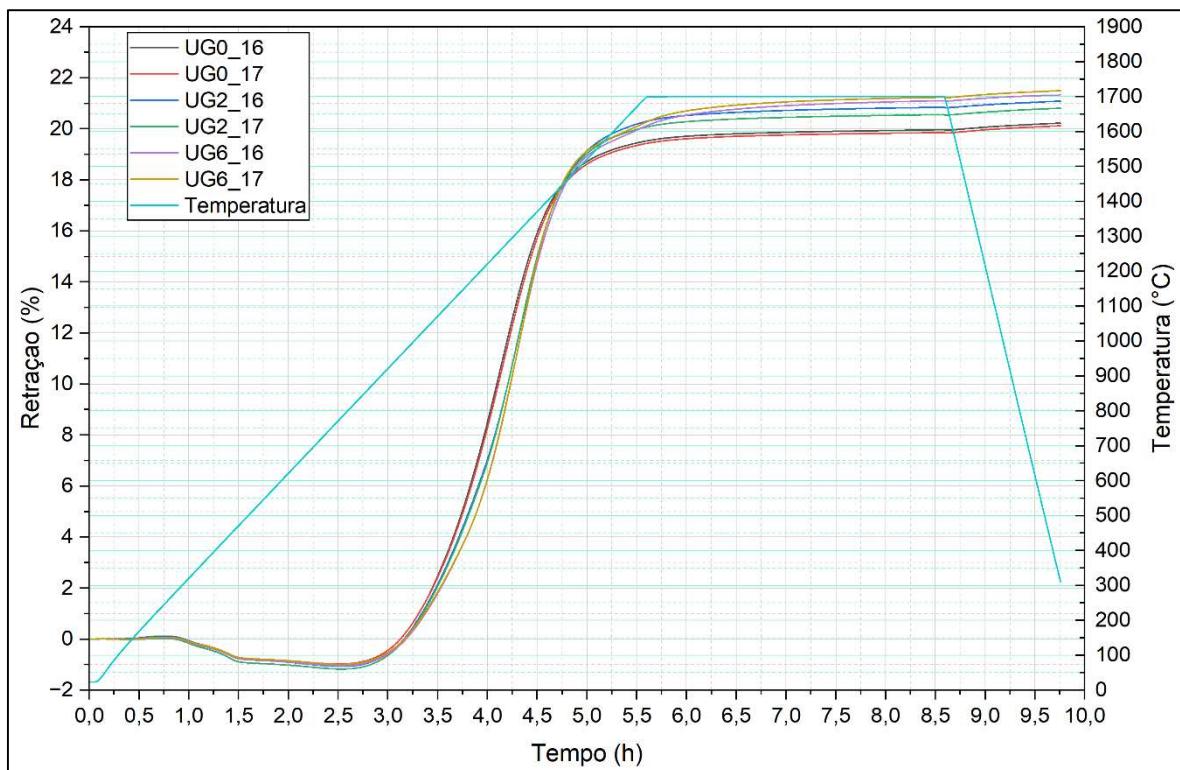
Pastilha	Densidade média (g/cm³)	DT% médio
UG0	4,97 ± 0,04	45,33% ± 0,40%
UG2	4,90 ± 0,05	45,56% ± 0,43%
UG6	4,89 ± 0,04	47,38% ± 0,37%

Fonte: Autoria própria

5.3 Cinética de Sinterização das pastilhas

Com a sinterização efetuada de forma individual no dilatômetro, conforme as condições descritas anteriormente, é possível acompanhar a curva de retração de cada pastilha, que demonstra a variação de seu comprimento ao longo do tempo. A taxa de retração é obtida pela primeira derivada da retração em relação ao tempo. Os resultados obtidos da análise dilatométrica estão apresentados na Figura 18.

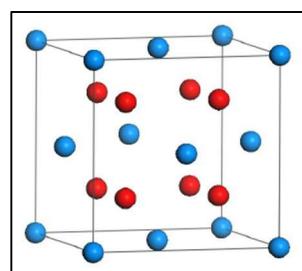
Figura 18 - Curvas de sinterização das pastilhas obtidas no dilatômetro com um taxa de aquecimento de 5°C/min com uma vazão de H₂ de 100mL/min



Fonte: Autoria própria

Ao analisar a curva, percebe-se que, inicialmente, ocorre uma expansão quando a temperatura alcança 300°C. Esse fenômeno está relacionado ao fato de a razão estequiométrica O/U ser diferente de 2. Quando essa razão excede 2, a concentração de oxigênio na célula unitária aumenta. Como mencionado anteriormente, a estrutura cristalina do UO₂ é do tipo fluorita (cúbica de face centrada - CFC), na qual os íons de urânio (U⁴⁺) ocupam os sítios da rede CFC, enquanto os íons de oxigênio (O²⁻) ocupam todos os oito sítios tetraédricos por célula unitária. Isso é ilustrado na Figura 19, onde as esferas azuis representam os átomos de urânio e as esferas vermelhas representam os átomos de oxigênio.

Figura 19 - Estrutura cristalográfica do UO₂



Fonte : Adaptado [104]

Quando a razão O/U é superior a 2 (como no caso do UO₂ utilizado neste trabalho onde a razão obtida foi de 2,2), a estrutura cúbica de fluorita do UO₂ pode acomodar esses oxigênios adicionais. Os íons de oxigênio extras não substituem os íons de urânio ou oxigênio já presentes; ao contrário, eles se alojam em sítios intersticiais na estrutura. Normalmente, esses sítios estão vazios quando a razão é igual a 2. A inclusão dos oxigênios intersticiais requer um rearranjo local dos íons de oxigênio adjacentes. Para manter a neutralidade de carga na estrutura, parte do urânio oxida de U⁴⁺ para um estado de oxidação mais elevado, como U⁵⁺ ou U⁶⁺. Esses íons de urânio com valência mais alta têm um raio iônico menor, podendo causar distorções locais na rede, conforme mostrado na Tabela 11, que apresenta os tamanhos dos raios iônicos. [104].

Tabela 11 - Raios iônicos

Cátions	U ⁴⁺	U ⁵⁺	U ⁶⁺
Raio iônico (Å)	1.001	0.88	0.81

Fonte: Autoria própria

A atração eletrostática mais intensa entre os íons de urânio de valência mais alta e os íons de oxigênio gera uma força que "puxa" a estrutura para dentro, resultando em uma célula unitária ligeiramente menor em comparação com o UO₂ estequiométrico. Como a dilatometria é realizada em uma atmosfera redutora, ao longo do tempo, a quantidade de oxigênio diminui, permitindo que a razão O/U atinja a condição ideal, ou seja, igual a 2. Essa remoção do oxigênio intersticial, acompanhada da subsequente redução dos íons de urânio para o estado de oxidação U⁴⁺ — que apresenta um raio iônico superior — provoca o aumento do parâmetro de rede da célula unitária. Tal fenômeno, somado à expansão térmica linear a que a pastilha é submetida, resulta na expansão inicial observada [104]. Após a expansão, quando a temperatura alcança aproximadamente 950 °C, ocorre a retração das pastilhas, que continua até cerca de 1700 °C, mantendo-se nesse nível por 40 minutos. Ao final do período de análise, observa-se uma tendência de estabilização da retração, que se mantém até o término do resfriamento, conforme indicado na Tabela 12.

Tabela 12 - Taxa de retração máxima obtida

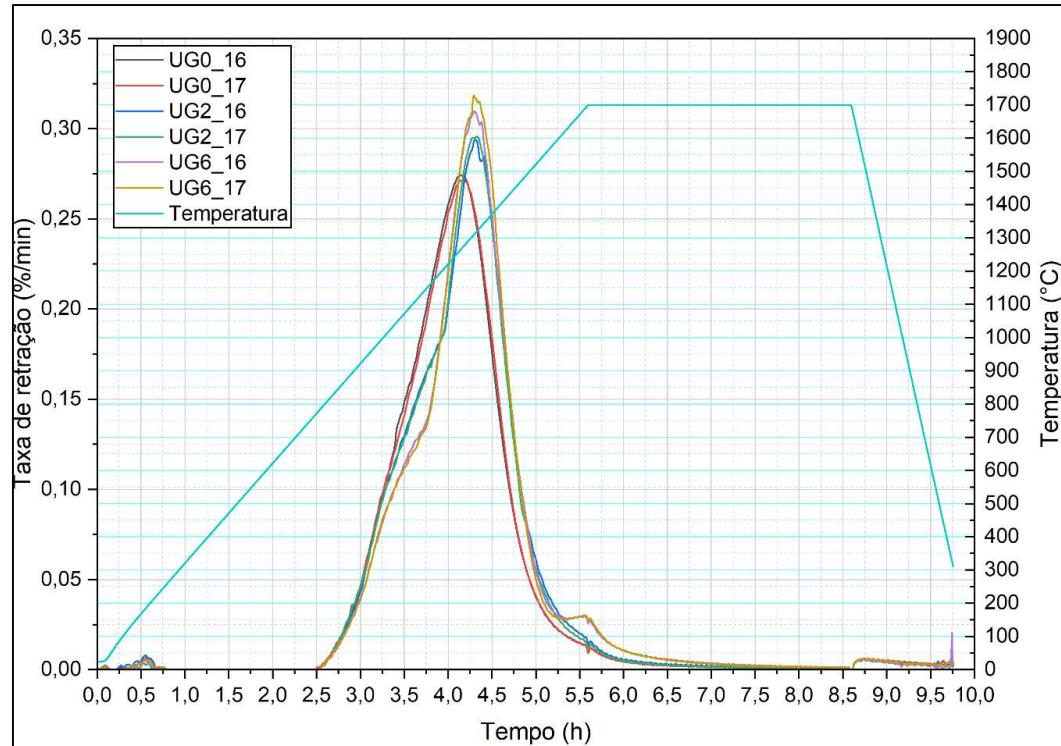
Pastilha	Retração
UG0_16	20,225 %
UG0_17	20,123%
UG2_16	21,086 %
UG2_17	20,814 %
UG6_16	21,336 %
UG6_17	21,498 %

Fonte: Autoria própria

Observa-se que a retração total das pastilhas aumenta com o aumento da concentração de grafeno na composição da mistura. Isso sugere que a elevação na concentração de grafeno tende a reduzir a formação de aglomerados, diminuindo a quantidade de poros e, dessa forma, aumentando a retração e promovendo uma maior densificação.

As curvas da taxa de retração, mostradas na Figura 20, correspondem à primeira derivada das curvas de sinterização.

Figura 20 - Curva da taxa de retração obtidas a partir da derivada primeira da curva de retração



Fonte: Autoria própria

A partir do gráfico da taxa de retração, pode-se concluir que a adição de grafeno retarda a sinterização, como evidenciado pelo deslocamento da curva para temperaturas mais altas em comparação com o UO₂ puro. Diferente de outros dopantes, como gadolíneo [31], érbio [104], alumina[19] e crômio [19] , o grafeno não gerou dois picos bem definidos, apresentando um comportamento similar ao dopante nióbia [19] que resulta em um único pico na taxa de retração máxima. Isso provavelmente se deve à incorporação do carbono na estrutura cristalina do UO₂, que diminui o parâmetro de rede “a”. Além disso, o grafeno promoveu uma maior densificação das pastilhas, apresentando taxas de retração superiores em relação às pastilhas de UO₂ puras. Com relatos de outros estudos na literatura com sistemas de dopantes que apresentam o comportamento similar, sugere que o grafeno se solubiliza na matriz do UO₂ no ponto de maior retração, indicando um aumento da difusão do urânio.

Ao analisar a curva após o pico principal, observa-se que todas as curvas de taxa de retração caem para níveis muito baixos durante o patamar de sinterização. No entanto, as curvas das pastilhas com 6% grafeno mantêm uma retração ativa por um período mais prolongado em altas temperaturas, demonstrando uma taxa de retração residual mais significativa. Uma taxa de retração positiva (ainda que baixa) durante essa fase indica que a densificação continua a ocorrer, ainda que de forma lenta. Isso sugere que o grafeno influencia a cinética do crescimento de grãos e o fechamento final dos poros, prolongando a fase de densificação secundária.

5.4 Densidade das pastilhas sinterizada

A densidade das pastilhas sinterizadas foram calculadas pelos métodos geométrico e hidrostático. Os resultados estão apresentados nas Tabelas 13 a 15 para o método geométrico e nas Tabela 16 a 18 para o método hidrostático, acompanhados da porcentagem da densidade teórica.

Tabela 13 - Densidade geométrica das pastilhas de UO₂ sinterizadas em um forno de atmosfera redutora

Pastilha	Diâmetro (mm)	Altura (mm)	Massa (g)	Densidade (g/cm ³)	%DT
UG0_1	7,864	9,380	4,723	10,48	95,62%
UG0_2	7,896	9,304	4,721	10,48	95,62%
UG0_3	7,909	9,262	4,726	10,50	95,80%
UG0_4	7,936	9,177	4,723	10,52	95,99%
UG0_5	7,932	9,172	4,722	10,53	96,08%
UG0_6	7,942	9,159	4,716	10,51	95,89%
UG0_7	7,938	9,136	4,648	10,40	94,89%
UG0_8	7,946	9,131	4,714	10,53	96,08%
UG0_9	4,943	9,166	4,725	10,52	95,99%
UG0_10	7,931	9,146	4,701	10,52	95,99%
UG0_11	7,943	9,172	4,718	10,50	95,80%
UG0_12	7,925	9,151	4,718	10,57	96,44%
UG0_13	7,922	9,168	4,710	10,54	96,17%
UG0_14	7,944	8,424	4,348	10,54	96,17%
UG0_15	7,927	8,770	4,528	10,58	96,53%
UG0_1D	12,698	2,628	3,415	10,26	93,61%
UG0_2D	12,827	2,627	3,419	10,07	91,88%
UG0_5D	12,843	2,593	3,417	10,17	92,79%

Fonte: Autoria própria

Tabela 14 - Densidade geométrica pastilhas de UO₂ com 2% de grafeno sinterizadas em um forno de atmosfera redutora

Pastilha	Diâmetro (mm)	Altura (mm)	Massa (g)	Densidade (g/cm ³)	%DT
UG2_1	7,904	9,482	4,704	10,22	95,07%
UG2_2	7,896	9,542	4,711	10,26	95,44%
UG2_3	7,885	9,540	4,715	10,23	95,16%
UG2_4	7,872	9,531	4,706	10,26	95,44%
UG2_5	7,895	9,524	4,714	10,22	95,07%
UG2_6	7,910	9,519	4,709	10,18	94,70%
UG2_7	7,895	9,451	4,713	10,30	95,81%
UG2_8	7,927	9,412	4,711	10,25	95,35%
UG2_9	7,901	9,413	4,709	10,32	96,00%
UG2_10	7,880	9,465	4,713	10,32	96,00%
UG2_11	7,906	9,416	4,708	10,30	95,81%
UG2_12	7,893	9,421	4,706	10,32	96,00%
UG2_13	7,909	9,430	4,700	10,26	95,44%
UG2_14	7,931	9,344	4,662	10,21	94,98%
UG2_15	7,921	9,430	4,714	10,25	95,35%
UG2_3D	12,801	2,623	3,406	10,09	93,86%
UG2_4D	12,791	2,654	3,407	9,99	92,93%
UG2_5D	12,775	2,642	3,412	10,08	93,77%

Tabela 15 - Densidade geométrica pastilhas de UO₂ com 6% de grafeno sinterizadas em um forno de atmosfera redutora

Pastilha	Diâmetro (mm)	Altura (mm)	Massa (g)	Densidade (g/cm ³)	%DT
UG6_1	7,938	9,157	4,710	10,51	101,74%
UG6_2	7,898	9,316	4,716	10,45	101,16%
UG6_3	7,898	9,330	4,722	10,44	101,06%
UG6_4	7,887	9,326	4,692	10,41	100,77%
UG6_5	7,874	9,326	4,715	10,50	101,65%
UG6_6	7,885	9,315	4,721	10,49	101,55%
UG6_7	7,889	9,324	4,721	10,47	101,36%
UG6_8	7,904	9,292	4,695	10,41	100,77%
UG6_9	7,871	9,338	4,721	10,51	101,74%
UG6_10	7,902	9,290	4,707	10,45	101,16%
UG6_11	7,893	9,317	4,717	10,46	101,26%
UG6_12	7,912	9,293	4,692	10,38	100,48%
UG6_13	7,9100	9,346	4,709	10,37	100,39%
UG6_14	7,885	9,308	4,715	10,49	101,55%
UG6_15	7,876	9,315	4,715	10,51	101,74%
UG6_1D	12,81	2,651	3,412	9,99	96,71%
UG6_2D	12,823	2,65	3,396	9,92	96,03%
UG6_5D	12,795	2,615	3,385	10,07	97,48%

Fonte: Autoria própria

Tabela 16 – Porosidade aberta, Porosidade fechada e Densidade hidrostática das pastilhas sinterizadas de UO₂

Pastilha	Poros abertos (%)	Poros Fechados (%)	Poros Total (%)	Densidade (g/cm ³)	%DT
UG0_1	Sem poros	4,5328	4,53	10,46	95,47
UG0_4	0,0224	3,6960	3,72	10,55	96,28
UG0_9	Sem poros	4,0269	4,03	10,52	95,97
UG0_12	0,0224	3,9497	3,97	10,52	96,03
UG0_13	Sem poros	3,9936	3,99	10,52	96,01

Fonte: Autoria própria

Tabela 17 – Porosidade aberta, Porosidade fechada e Densidade hidrostática das pastilhas sinterizadas de UO₂ com 2% de grafeno

Pastilha	Poros abertos (%)	Poros Fechados (%)	Poros Total (%)	Densidade (g/cm ³)	%DT
UG2_3	0,4602	5,5476	6,01	10,30	95,83
UG2_9	0,1754	5,8418	6,02	10,30	95,82
UG2_10	0,1977	5,5749	5,77	10,33	96,07
UG2_11	0,3508	5,6397	5,99	10,30	95,85
UG2_16	0,2186	6,0630	6,28	10,27	95,55

Fonte: Autoria própria

Tabela 18 – Porosidade aberta, Porosidade fechada e Densidade hidrostática das pastilhas sinterizadas de UO₂ com 6% de grafeno

Pastilha	Poros abertos (%)	Poros Fechados (%)	Poros Total (%)	Densidade (g/cm ³)	%DT
UG6_8	Sem poros	4,7637	4,76	10,44	101,04
UG6_13	0,0671	4,2806	4,35	10,48	101,49
UG6_14	0,0222	4,7335	4,76	10,44	101,05
UG6_15	0,0444	4,7111	4,76	10,44	101,05

Fonte: Autoria própria

Na Tabela 19 apresenta os valores médios das densidades obtidas

Tabela 19 - Valores médios das densidades obtidas pelo método geométrico e as densidades obtidas pelo método hidrostático

Pastilha	Densidade geométrica média (g/cm ³)	DT geométrico médio (%)	Densidade hidrostática média (g/cm ³)	DT hidrostática (%)
UG0	10,51	95,94%	10,515	95,95%
UG2	10,26	95,44%	10,301	95,82%
UG6	10,46	101,23%	10,450	101,16%

Fonte: Autoria própria

Analizando os resultados, observa-se que as porcentagens da densidade teórica para as pastilhas com 6% de grafeno excedem 100%, o que é fisicamente inviável. Tal fato indica

que a densidade teórica empregada no cálculo não representa adequadamente o estado final do material. Esse resultado sugere fortemente que a maior parte do grafeno foi eliminado durante o processo de sinterização, possivelmente em função da reação com o excesso de oxigênio do UO₂ na atmosfera redutora do forno, levando à formação de CO e CO₂.

O cálculo da densidade teórica para uma pastilha contendo grafeno deve basear-se na densidade de uma mistura de UO₂ e grafeno. Contudo, se o grafeno for completamente removido, o produto resultante corresponde essencialmente a uma pastilha de UO₂ puro. Portanto, o cálculo de %DT para a pastilha sinterizada deve utilizar a densidade teórica do UO₂ puro (aproximadamente 10,96 g/cm³ [8]). Assim, na Tabela 20 encontra-se o cálculo da %DT das pastilhas de UO₂ com 6% grafeno pelo método geométrico e pelo método hidrostático enquanto na Tabela 21 encontra-se o cálculo dos valores médios das densidades.

Tabela 20 - Densidade geométrica e densidade hidrostática das pastilhas sinterizadas de UO₂ com 6% de grafeno após a correção da densidade teórica para a densidade teórica do UO₂ puro

Pastilha	Densidade Geométrica (g/cm ³)	%DT	Densidade Hidrostática (g/cm ³)	%DT
UG6_8	10,41	94,98%	10,44	95,24%
UG6_13	10,37	94,62%	10,48	95,65%
UG6_14	10,49	95,71%	10,44	95,24%
UG6_15	10,51	95,89%	10,44	95,24%

Fonte: Autoria própria

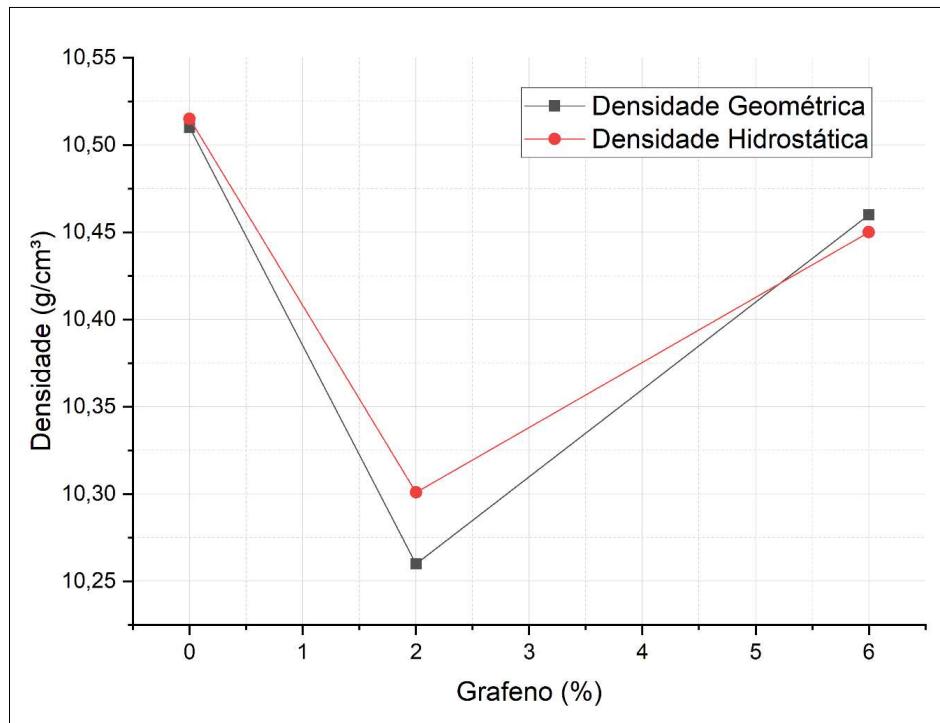
Tabela 21 - Valores médios das densidades obtidas pelo método geométrico e as densidades obtidas pelo método hidrostático após a correção da densidade teórica das pastilhas com 6% de grafeno

Pastilha	Densidade geométrica média (g/cm ³)	DT geométrico médio (%)	Densidade hidrostática média (g/cm ³)	DT hidrostática (%)
UG0	10,51	95,94%	10,515	95,95%
UG2	10,26	95,44%	10,301	95,82%
UG6	10,46	95,41%	10,450	95,34%

Fonte: Autoria própria

A Figura 21 apresenta o gráfico das densidades das pastilhas sinterizadas com as diferentes porcentagens de grafeno para melhor análise.

Figura 21 - Gráfico comparativo das densidades geométrica e hidrostática das pastilhas sinterizadas



Fonte: Autoria própria

Analizando os dados obtidos, todas as pastilhas, com e sem grafeno, alcançaram uma alta porcentagem da densidade teórica (DT%), com valores consistentemente acima de 95%. Isso indica que o processo de sinterização foi eficaz para todos os tipos de amostra, resultando em pastilhas bem densificadas.

Para as pastilhas de UO_2 puro (UG0), os valores de densidade geométrica e hidrostática são praticamente idênticos ($10,51 \text{ g}/\text{cm}^3$ vs $10,515 \text{ g}/\text{cm}^3$). Essa pequena diferença sugere que a porosidade remanescente é predominantemente fechada conforme mostra os dados da tabela 16. Nas pastilhas UG6 (com 6% de grafeno), a densidade geométrica ($10,46 \text{ g}/\text{cm}^3$) e hidrostática ($10,450 \text{ g}/\text{cm}^3$) também são muito próximas, sugerindo que a maior parte da porosidade é fechada e o adensamento foi eficiente. Nas pastilhas UG2 (com 2% de grafeno), a diferença entre as duas densidades ($10,26 \text{ g}/\text{cm}^3$ vs $10,301 \text{ g}/\text{cm}^3$) é um pouco maior, devido a uma maior fração de poros abertos em comparação com as outras amostras. (evidenciado pelos dados da tabela 17)

A densidade final das pastilhas diminuiu com a adição de grafeno, em comparação com a pastilha pura. A pastilha com 2% de grafeno teve as menores densidades, e a pastilha com 6% de grafeno, embora tenha se aproximado da amostra pura, ainda ficou ligeiramente abaixo dela conforme demonstrado na figura 21.

A alta retração macroscópica observada na análise dilatométrica para as pastilhas com grafeno não se traduziu em uma densidade final superior. Pelo contrário, os dados indicam que a densificação total foi levemente reduzida. Isso reforça a interpretação de que o grafeno, embora tenha promovido uma mudança de volume significativa, não levou a uma eliminação de poros tão eficaz quanto no UO₂ puro, resultando em uma densidade final comparativamente menor.

5.5 Porosidade

Os valores médios da distribuição dos poros das pastilhas sinterizadas estão apresentados na Tabela 22.

Tabela 22 - Valores médios da distribuição dos poros das pastilhas sinterizadas

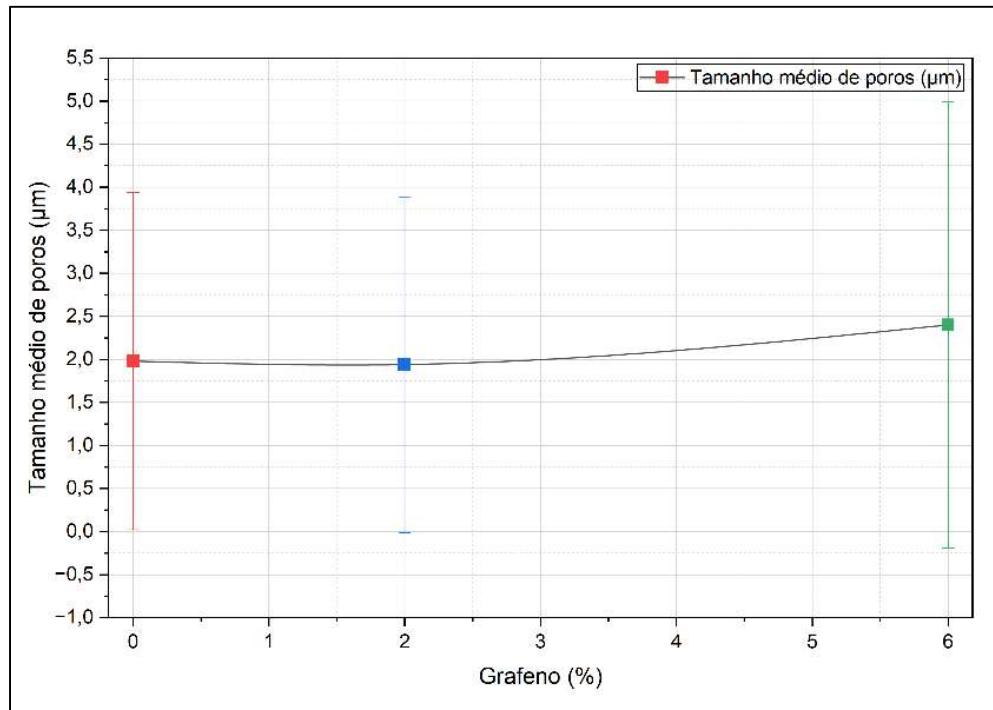
Amostra	Tamanho médio (μm)	Desvio padrão (μm)	Tamanho máximo (μm)
UG0	1,98	1,96	42,85
UG2	1,94	1,95	59,15
UG6	2,40	2,59	57,82

Fonte: Autoria própria

Segundo a especificação da INB, a maioria dos poros deve ter tamanho médio $\leq 100 \mu\text{m}$. Entretanto, são permitidos poros $> 100 \mu\text{m}$ em no máximo 10% mas não são aceitáveis poros com tamanho médio $> 500 \mu\text{m}$, nem poros cuja maior dimensão seja $> 1000 \mu\text{m}$ [19].

A Figura 22 apresenta os dados Tabela 22 na forma gráfica de maneira que consiga ter uma melhor avaliação dos dados juntamente com o desvio padrão de porosidade obtido.

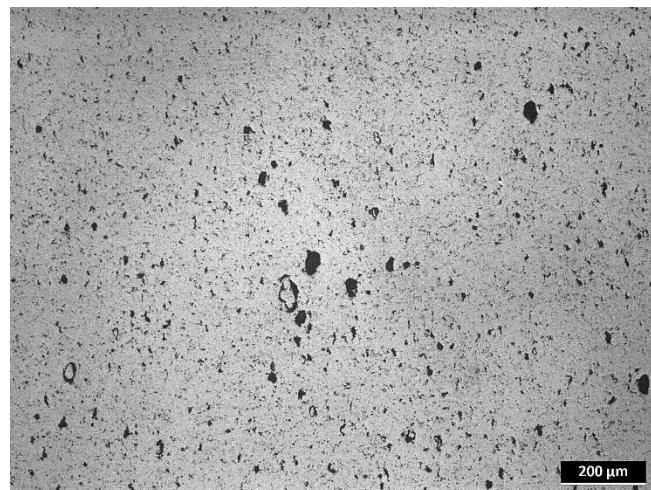
Figura 22 – Gráfico do tamanho médio de poros das pastilhas sinterizadas



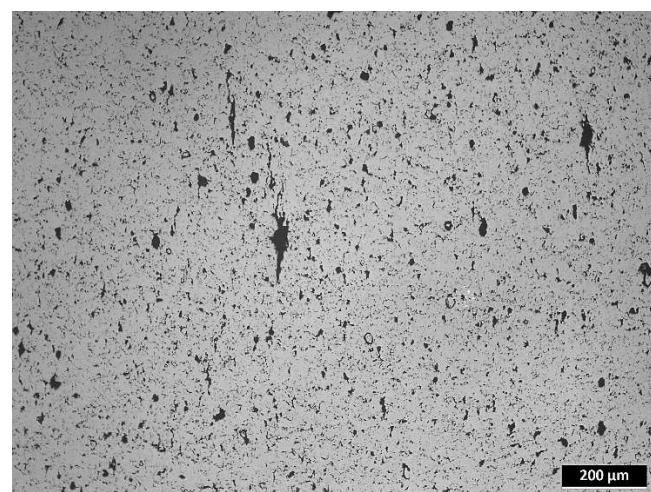
Fonte: Autoria própria

Ao analisar os resultados, observa-se que a adição de 2% de grafeno não altera significativamente o tamanho médio dos poros. No entanto, com 6% de grafeno, há um aumento no tamanho médio dos poros. O aumento do desvio padrão para essa concentração indica uma maior heterogeneidade na distribuição dos tamanhos de poros, ou seja, além de um tamanho médio maior, há uma maior variação, com a presença de poros muito pequenos e muito grandes. De acordo com as especificações de tamanho de poros da INB, todas as amostras (UO_2 puro, UO_2 com 2% de grafeno e UO_2 com 6% de grafeno) atendem às normas para tamanho médio e máximo de poros. Nenhuma amostra ultrapassa os limites de 100 μm (para o tamanho médio da maioria), 500 μm ou 1000 μm . Na Figura 23, estão apresentadas as micrografias das pastilhas sinterizadas, que ilustram o aspecto geral da porosidade.

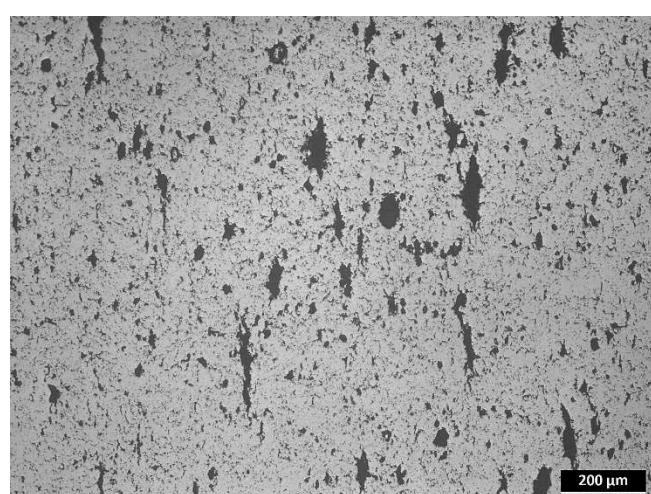
Figura 23 - Micrografia obtida pela técnica de microscopia ótica das pastilhas sinterizadas. (a) Pastilha de UO₂, (b) Pastilha de UO₂ com 2% de grafeno e (c) Pastilha de UO₂ com 6% de grafeno



(a) Pastilhas UO₂



(b) Pastilhas UO₂ com 2% de grafeno



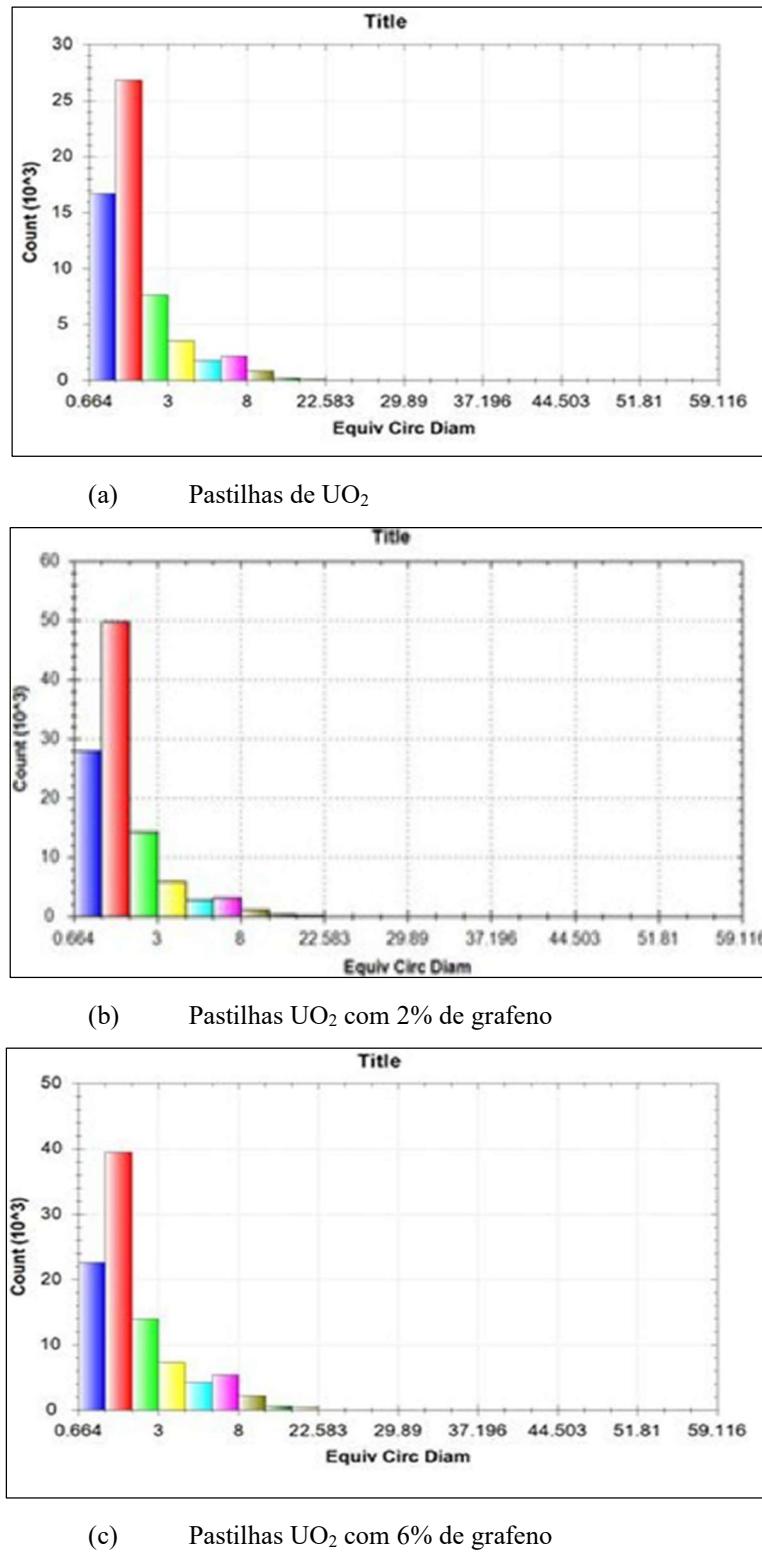
(c) Pastilhas UO₂ com 6% grafeno

Fonte: Autoria própria

Ao analisar as imagens de microscopia óptica, observa-se que nas pastilhas de UO₂ puro, os poros são predominantemente na faixa de 1 a 2 µm e bem distribuídos, apresentando formas arredondadas ou elípticas, além de serem isolados e não formarem caminhos interconectados. Para as pastilhas com 2% de grafeno, nota-se uma maior variedade nos tamanhos dos poros, muitos continuam inferiores a 2 µm , mas também há uma quantidade maior de poros de tamanho intermediário e alguns na faixa de 20 µm a 40 µm, em comparação com a amostra pura. As formas dos poros apresentam-se mais irregulares e angulosas, distantes da perfeição esférica. Isso sugere uma deterioração da microestrutura em relação à pastilha pura. O aumento no número e no tamanho médio dos poros (ainda que dentro dos limites máximos da INB) e a irregularidade em suas formas indicam que o grafeno está interferindo na densificação e no fechamento dos poros. A sinterização não ocorreu de forma tão eficiente quanto na ausência de grafeno, resultando em uma maior porosidade total. Nas pastilhas com 6% de grafeno, observa-se um aumento significativo na quantidade de poros em comparação às outras duas, com uma rede de vazios muito mais densa. Os poros, em média, são maiores e há uma prevalência de formas altamente irregulares, alongadas, lineares e até interconectadas. Percebem-se também canais e trincas incipientes formadas pelos poros, além de muitos grandes poros visíveis. Isso sugere que a microestrutura é a mais comprometida entre as três. O aumento da porosidade total, bem como dos tamanhos médios e máximos dos poros, e a predominância de formas irregulares e interconectadas, indicam que o processo de sinterização foi severamente afetado pela alta concentração de grafeno.

Na Figura 24, apresenta-se o histograma de distribuição de tamanho de poros.

Figura 24 - Histogramas da distribuição dos poros



Ao analisar os histogramas, observa-se que, nas pastilhas de UO₂, a grande maioria dos poros é composta por poros muito pequenos, enquanto o número de poros grandes (acima de 22,583 μm) é quase insignificante. Para as pastilhas com 2% de grafeno, não houve uma alteração significativa na distribuição de frequência dos tamanhos de poros, em termos da quantidade de poros de cada tamanho presente. No entanto, essa aparente

contradição (distribuição similar, mas com tamanho máximo maior) pode ser explicada pelo fato de que a análise de "contagem de poros" foca na frequência de cada tamanho. Embora os poros muito grandes sejam poucos em número e impactem o "tamanho máximo", eles não alteram a forma geral do histograma, que é dominado por milhões de poros pequenos. Contudo, esses poucos poros maiores são os que mais impactam o desempenho.

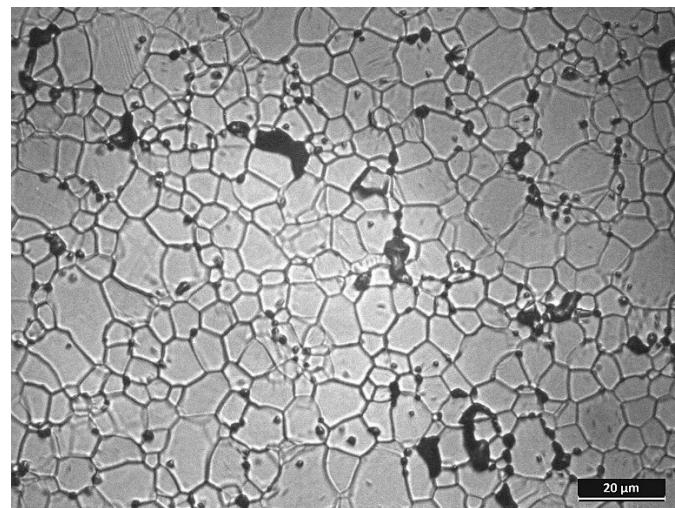
Ao comparar com as imagens anteriores, observa-se que a contagem total de poros para as pastilhas com 6% de grafeno é menor. Essa redução na contagem total pode indicar que pequenos poros coalesceram, formando poros maiores. Assim, temos "menos poros, mas maiores", resultando em um aumento do volume total de vazios. O aumento da concentração de grafeno para 6% parece ter levado a um processo de sinterização que não apenas gerou poros maiores, mas também pode ter suprimido a formação de pequenos poros ou os transformado em alguns poucos poros maiores.

É evidente que a adição de grafeno, embora tenha promovido um aumento na retração macroscópica, especialmente na concentração de 6%, compromete de maneira significativa a microestrutura das pastilhas de UO₂ sinterizadas. Isso se manifesta em um aumento considerável tanto na quantidade quanto no tamanho dos poros, além da formação de poros com morfologias irregulares e interconectadas.

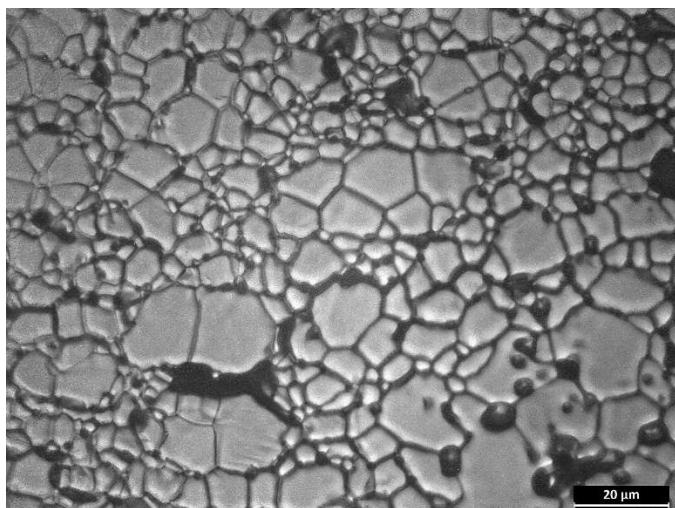
5.6 Tamanho de grãos

Na Figura 25, apresenta-se as micrografias das pastilhas sinterizadas atacadas termicamente para revelação dos grãos.

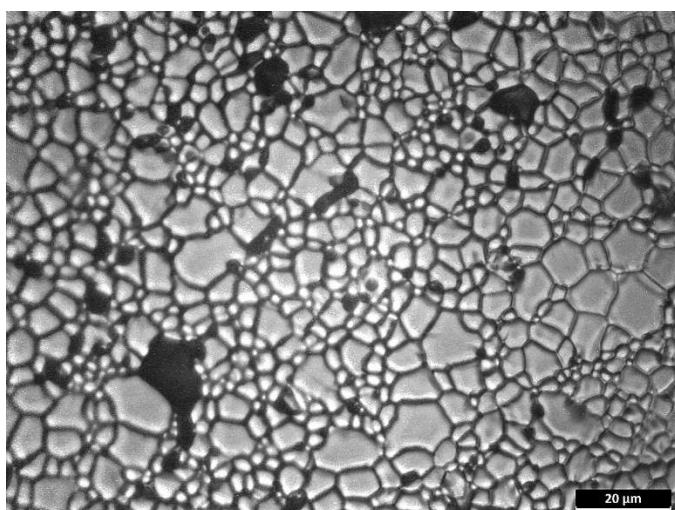
Figura 25 - Micrografia obtidas pela técnica de microscopia ótico das pastilhas sinterizadas atacadas termicamente para visualização dos grãos. (a) Pastilha de UO_2 , (b) Pastilha de UO_2 com 2% de grafeno e (c) Pastilha de UO_2 com 6% de grafeno



(a) Pastilhas UO_2



(b) Pastilhas UO_2 com 2% de grafeno



(c) Pastilhas UO_2 com 6% de grafeno

Fonte: Autoria própria

A análise visual das micrografias revela que, nas pastilhas de UO₂ puro, a microestrutura é caracterizada por grãos bem desenvolvidos e de tamanho considerável, resultado de um crescimento eficaz durante a sinterização. Essa característica é desejável, pois contribui para a retenção de gases de fissão e a estabilidade dimensional do combustível nuclear.

Nas micrografias das pastilhas de UO₂ com 2% de grafeno\, os contornos dos grãos são mais evidentes, mas a morfologia é diferente. Os grãos apresentam um tamanho visivelmente menor quando comparados à amostra de UO₂ puro, com uma maior proporção de grãos pequenos. Embora ainda mantenham a forma poligonal, a distribuição de tamanho é mais restrita aos grãos menores, com uma menor ocorrência de grãos grandes. A porosidade se torna mais evidente, com poros grandes e irregulares localizados principalmente nos contornos dos grãos. Além disso, observa-se uma série de pequenos pontos pretos, que provavelmente são microporos ou resíduos de grafeno dispersos, incluindo nas bordas dos grãos. A adição de 2% de grafeno parece inibir o crescimento dos grãos, sugerindo que o grafeno atua como um inibidor da migração dos contornos de grão. A presença de poros (incluindo alguns grandes e irregulares) nos contornos pode ser um mecanismo para essa inibição, e a abundância de microporos pode indicar a formação de gases ou que os poros menores não se consolidaram adequadamente.

Quanto às pastilhas com 6% de grafeno, a microestrutura dos grãos é ainda mais afetada. Os grãos são ainda menores e mais numerosos do que na amostra com 2% de grafeno, além de serem significativamente menores em comparação com o UO₂ puro. O crescimento dos grãos foi severamente suprimido, resultando em uma rede de contornos de grão mais densa. A porosidade é a mais pronunciada, com muitos poros irregulares e interconectados, distribuídos ao longo dos contornos dos grãos e até mesmo dentro deles. A abundância de poros grandes sugere que a adição de 6% de grafeno compromete ainda mais o crescimento dos grãos. A matriz aparenta estar "fragmentada" devido à alta densidade de contornos de grão e à porosidade excessiva e interconectada. A combinação de grãos muito pequenos e alta densidade de poros (muitos deles irregulares e grandes) é altamente prejudicial às propriedades termomecânicas e de contenção de gases de fissão do combustível nuclear. A Tabela 23 apresenta a influência do aumento da porcentagem de grafeno nas pastilhas sinterizadas.

Tabela 23 - Tamanho médio de grãos das pastilhas sinterizadas

Amostra	Tamanho médio (μm)	Desvio padrão (μm)
UG0	6,40	0,58
UG2	5,42	0,89
UG6	3,62	0,46

Fonte: Autoria própria

Ao analisar os dados da Tabela 23, verifica-se que as pastilhas de UO_2 puro atingem um tamanho de grão maior após a sinterização, o que é geralmente desejável para pastilhas de combustível nuclear, pois favorece a retenção de gases de fissão. Nas pastilhas de UO_2 com 2% de grafeno, há uma redução notável no tamanho médio dos grãos, que é cerca de 15% menor em relação ao UO_2 puro, confirmando visualmente a inibição do crescimento de grão.

Para as pastilhas com 6% de grafeno, a redução no tamanho médio dos grãos é ainda mais acentuada, cerca de 43% menor em comparação ao UO_2 puro, representando o menor tamanho médio de grão entre as amostras analisadas. A análise do desvio padrão revela que, para o UO_2 puro, a distribuição dos tamanhos de grãos é relativamente consistente. Em contrapartida, nas pastilhas de UO_2 com 2% de grafeno, o aumento no desvio padrão, de 0,58 para 0,89, indica uma maior heterogeneidade na distribuição dos tamanhos de grão, sugerindo que, além de serem menores em média, os grãos variam mais em tamanho.

Nas pastilhas de UO_2 com 6% de grafeno, o desvio padrão é menor do que nas amostras de UO_2 puro e com 2% de grafeno, o que indica que, apesar do crescimento de grão ter sido severamente inibido, a distribuição dos grãos que se formaram é mais estreita em torno do novo (e menor) tamanho médio. A maioria dos grãos se manteve pequena, com pouca variação para tamanhos significativamente maiores.

A Tabela 23, que mostra o tamanho médio dos grãos, fornece uma quantificação precisa da inibição do crescimento de grão induzida pelo grafeno, validando as observações das micrografias. Os dados demonstram claramente que a adição de grafeno, especialmente em concentrações mais altas, inibe fortemente o crescimento dos grãos de UO_2 durante a sinterização. Assim, enquanto o UO_2 puro apresenta os maiores tamanhos de grão, o UO_2 com 6% de grafeno resulta nos grãos menores.

Embora a análise da dilatometria indique que a adição de grafeno favorece uma melhor densificação, as micrografias obtidas apresentam uma aparente contradição. Tradicionalmente, uma maior densificação em cerâmicas está frequentemente ligada a um

maior crescimento de grão. No entanto, nesse caso, observa-se o oposto. Isso sugere que o grafeno pode estar promovendo os estágios iniciais de densificação, como o rearranjo de partículas ou a difusão superficial, que resultam em uma maior contração volumétrica, enquanto inibe o crescimento de grão, que é um processo mais avançado.

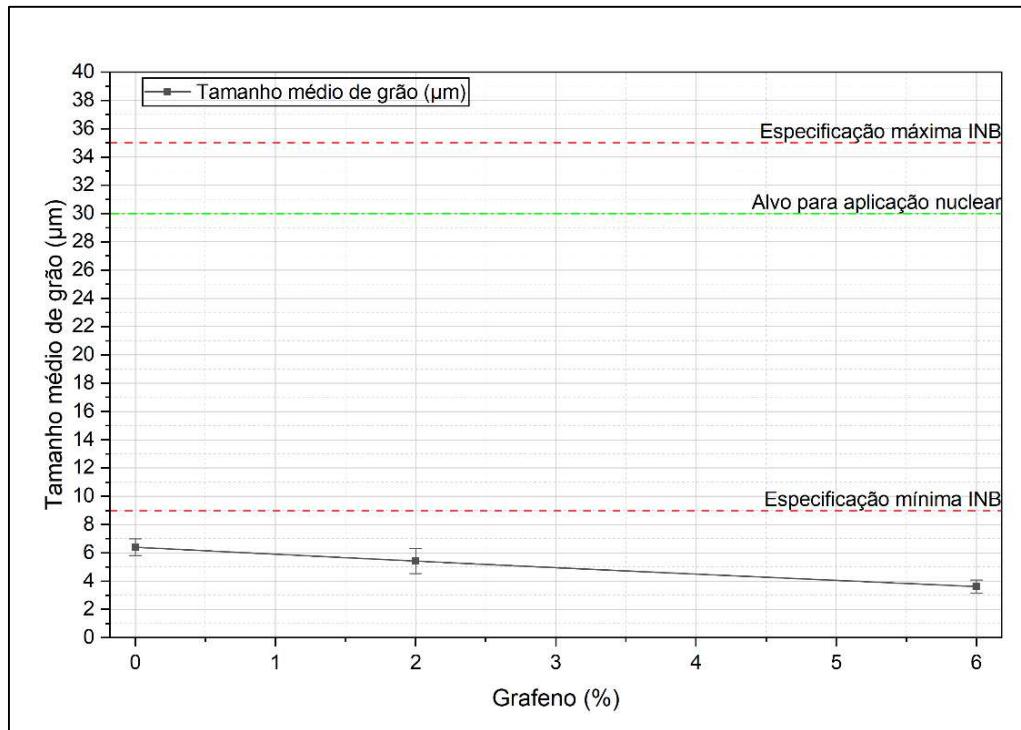
Essa inibição do crescimento de grão pode estar diretamente relacionada à maior porosidade observadas anteriormente. O grafeno parece se alojar nos contornos de grão do UO₂, funcionando como barreiras que impedem o movimento desses contornos, suprimindo assim o crescimento e dificultando o fechamento efetivo dos poros, uma vez que o transporte de massa necessário para isso também é comprometido. A maior e mais irregular porosidade residual (como evidenciado nas imagens) não apenas impede o crescimento de grãos, mas, por sua vez, pode complicar a eliminação dos poros, criando um ciclo vicioso.

Como mencionado em [16], grãos menores são geralmente indesejáveis em pastilhas de combustível nuclear, pois podem resultar em uma menor retenção de gases de fissão e em um aumento do inchaço. Grãos menores aumentam a área total dos contornos, gerando caminhos mais curtos para a migração de produtos gasosos de fissão (como Xe e Kr) em direção aos contornos de grão e, posteriormente, para os espaços vazios da vareta combustível. Isso provoca um aumento da pressão interna e contribui para o inchaço do revestimento.

Além disso, conforme afirmado em [15, 17], uma microestrutura composta por grãos finos e alta porosidade pode ser menos estável em condições extremas de temperatura e irradiação no reator, facilitando uma oxidação mais rápida do combustível. Isso ocorre devido à maior densidade de contornos de grão, que atua como vias facilitadoras para a difusão de oxigênio. A oxidação do UO₂, por sua vez, leva à redução da condutividade térmica e ao aumento da difusão de gases de fissão.

A Figura 26 mostra os dados da Tabela 22 bem como os limites de especificação de produtos da INB para tamanho médio de grãos e o tamanho médio de grão alvo para aplicação nuclear [19]

Figura 26 - Gráfico de distribuição do tamanho médio de grão



Fonte: Autoria própria

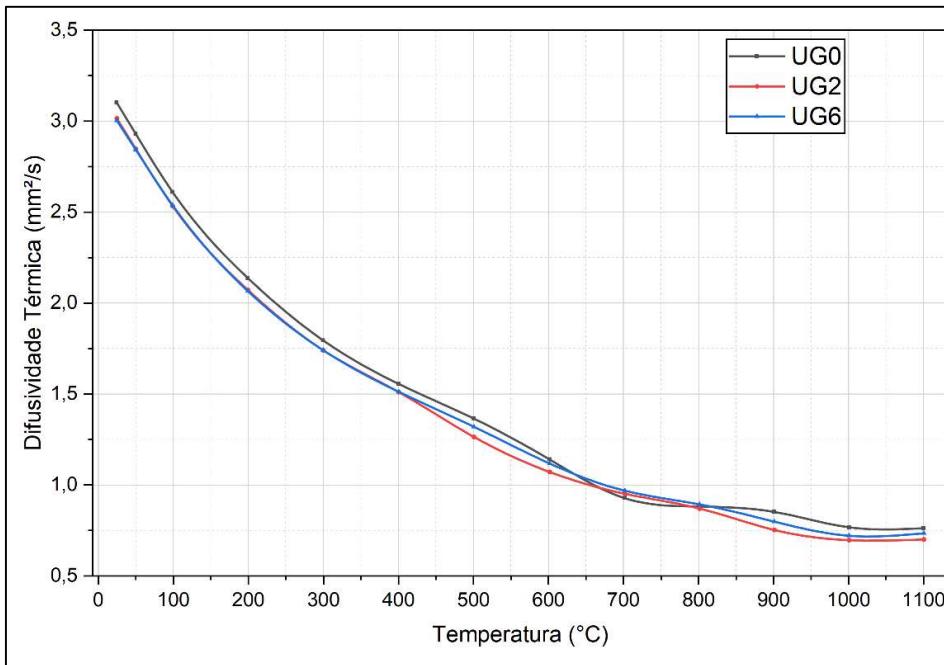
Como mencionado anteriormente, o gráfico revela uma tendência clara de redução do tamanho médio dos grãos com o aumento da concentração de grafeno. O tamanho médio de grão diminui de 6,40 μm para o UO_2 puro, passando para 5,42 μm com 2% de grafeno, e chegando a 3,62 μm com 6% de grafeno. Essa é uma representação direta da inibição do crescimento de grão pelo grafeno, conforme já discutido.

Além disso, o gráfico indica que nenhuma das amostras, nem mesmo o UO_2 puro, que possui o maior tamanho de grão, atingiu o tamanho médio mínimo exigido pela INB, que é de 9 μm . A adição de grafeno não apenas falhou em alcançar esse limite, mas agravou a situação, resultando em uma diminuição ainda maior do tamanho médio de grão. Isso implica que o problema de não conformidade com a especificação mínima de tamanho de grão é intensificado pela presença do grafeno. Todas as amostras estão significativamente abaixo do "alvo" de 30 μm , evidenciando que o processo de sinterização não está gerando a microestrutura de grão grosso necessária para aplicações nucleares.

5.7 Condutividade térmica

Na Figura 27, apresenta-se o gráfico de difusividade térmica das pastilhas sinterizadas.

Figura 27 - Gráfico da difusividade térmica



Fonte: Autoria própria

Conforme mencionado anteriormente, a difusividade térmica representa a capacidade de um material em conduzir calor sob condições de regime transiente. Ao analisar o gráfico apresentado na Figura 27, observa-se que, para todas as amostras (UG0, UG2 e UG6), a difusividade térmica diminui progressivamente com o aumento da temperatura. Esse comportamento é característico de materiais cerâmicos, como o dióxido de urânio (UO_2), nos quais a difusão de calor se torna menos eficiente em temperaturas elevadas devido à intensificação dos mecanismos de dispersão dos fônons.

Em temperaturas mais baixas, até aproximadamente 600 °C, verifica-se que a difusividade térmica apresenta valores consistentemente inferiores nas amostras contendo grafeno. A redução observada varia de aproximadamente 2,77% a 7,40% para a amostra com 2% de grafeno, e de 1,93% a 3,37% para a amostra com 6% de grafeno.

Na faixa intermediária de temperatura, entre 700 °C e 900 °C, ocorre um leve incremento na difusividade térmica, com aumentos de aproximadamente 2,70% e 4,53% para as amostras com 2% e 6% de grafeno, respectivamente. Em temperaturas mais elevadas, contudo, a difusividade volta a decrescer, atingindo reduções máximas de cerca de 11,62% para as amostras com 2% de grafeno e 6,22% para aquelas com 6% de grafeno.

De forma geral, a adição de grafeno resulta em uma diminuição da difusividade térmica na maior parte do intervalo de temperaturas analisado, com exceção de uma faixa intermediária na qual se observa um comportamento oposto, indicando um ganho moderado de condutividade. A amostra contendo 6% de grafeno apresentou o maior aumento

percentual, de aproximadamente +4,53%, em relação à amostra pura, sugerindo que o grafeno atua na formação de rotas mais eficientes para a transferência de calor no interior da pastilha.

Sabe-se que a condução de calor em pastilhas de UO₂ puro é predominantemente mediada pelas vibrações da rede cristalina, conhecidas como fônonos. Cada limite de grão e cada poro funcionam como barreiras de elevada resistência térmica, nas quais os fônonos sofrem dispersão, reduzindo a eficiência do transporte de calor.

A introdução do grafeno favorece a formação de uma rede condutora interconectada dentro da matriz de UO₂. Devido à sua estrutura cristalina altamente ordenada, os fônonos propagam-se ao longo das folhas de grafeno com mínima dispersão, fazendo com que o material atue como uma ponte condutora entre as regiões da matriz. [99, 101, 106].

De maneira geral, a adição de materiais altamente condutores, como o grafeno, tende a aumentar a difusividade térmica de matrizes cerâmicas, uma vez que o grafeno apresenta condutividade térmica intrínseca da ordem de 3000 a 5000 W·m⁻¹·K⁻¹, superior à da maioria dos compostos cerâmicos [107,108]. No entanto, resultados experimentais indicam que tal melhoria depende fortemente da dispersão, estabilidade térmica e interação interfacial entre o grafeno e a matriz hospedeira [109, 110]. Assim, a redução da difusividade térmica observada com o aumento da temperatura e com a adição de grafeno pode ser atribuída a diferentes fatores microestruturais.

Entre esses fatores, destacam-se a formação de poros interconectados e a presença de interfaces imperfeitas entre o UO₂ e as folhas de grafeno, que atuam como barreiras adicionais à propagação dos fônonos. Além disso, em temperaturas acima de aproximadamente 700 °C, o grafeno pode sofrer oxidação parcial ou degradação estrutural, reduzindo sua condutividade e, consequentemente, o efeito de reforço térmico. O carbono residual proveniente do processo de síntese pode ainda agir como agente de “pinning” nos contornos de grão, limitando o crescimento granular e aumentando a dispersão fônica [109].

Portanto, embora o grafeno possua potencial para melhorar a difusividade térmica em certas faixas de temperatura, o comportamento observado neste estudo sugere que a eficiência desse aditivo é fortemente dependente da integridade estrutural, da homogeneidade de dispersão e da estabilidade química do material composto.

As Tabelas 24 a 26 apresentam os valores obtidos para o cálculo do calor específico das pastilhas de UO₂ puro, de UO₂ contendo 2% em massa de grafeno e de UO₂ contendo 6% em massa de grafeno. As Figuras 28 a 30 ilustram, de forma gráfica, os resultados correspondentes, respectivamente.

Tabela 24 - Valores de calor específico para as pastilhas de UO₂

Temperatura (°C)	C_p (J/g°C)
30	0,34671
50	0,35031
100	0,35901
200	0,37559
300	0,39183
400	0,40868
500	0,42708
600	0,44796
700	0,47226
800	0,50092
900	0,53488
1000	0,57508
1100	0,62245

Fonte: Autoria própria

Tabela 25 – Valores de calor específico para as pastilhas de UO₂ com 2% de grafeno

Temperatura (°C)	C_p (J/g°C)
30	0,371099
50	0,372624
100	0,376577
200	0,385398
300	0,396077
400	0,409377
500	0,426063
600	0,446898
700	0,472647
800	0,504072
900	0,541937
1000	0,587007
1100	0,640045

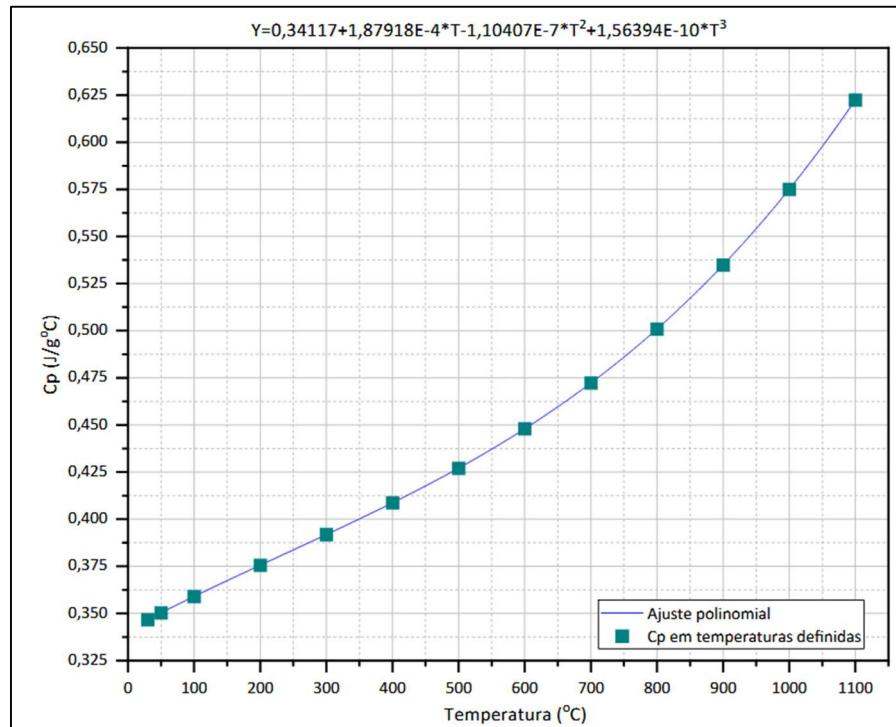
Fonte: Autoria própria

Tabela 26 - Valores de calor específico para as pastilhas de UO₂ com 6% de grafeno

Temperatura (°C)	C _p (J/g°C)
30	0,391034
50	0,391399
100	0,392456
200	0,395362
300	0,399769
400	0,406452
500	0,416587
600	0,431957
700	0,455266
800	0,490613
900	0,544217
1000	0,625509
1100	0,748787

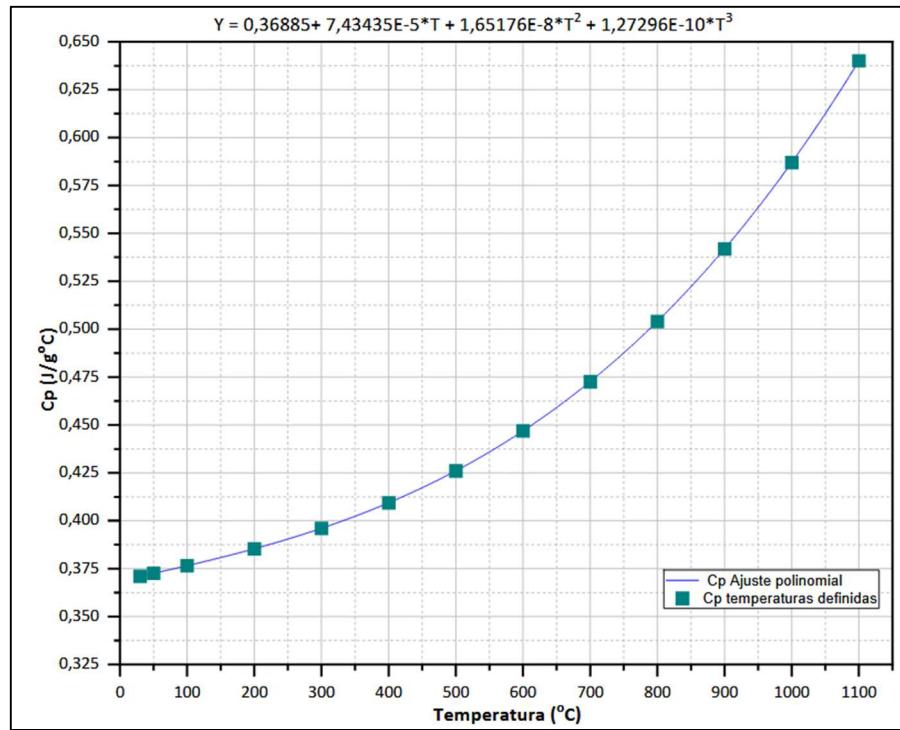
Fonte: Autoria própria

Figura 28 - Valores de calor específico para pastilha de UO₂



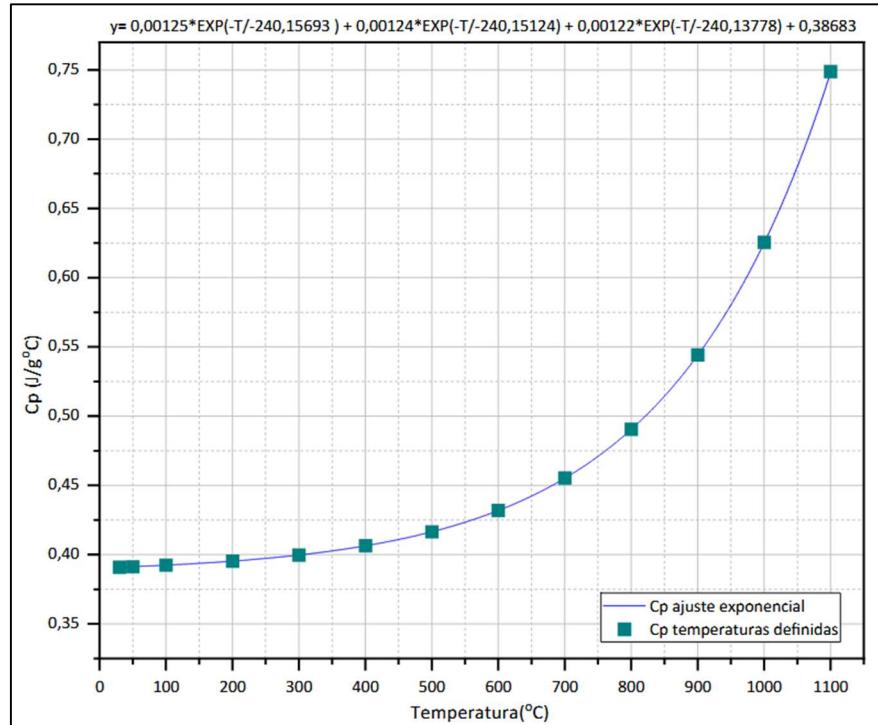
Fonte: Autoria própria

Figura 29 - Valores de calor específico para pastilha de UO₂ com 2% de grafeno



Fonte: Autoria própria

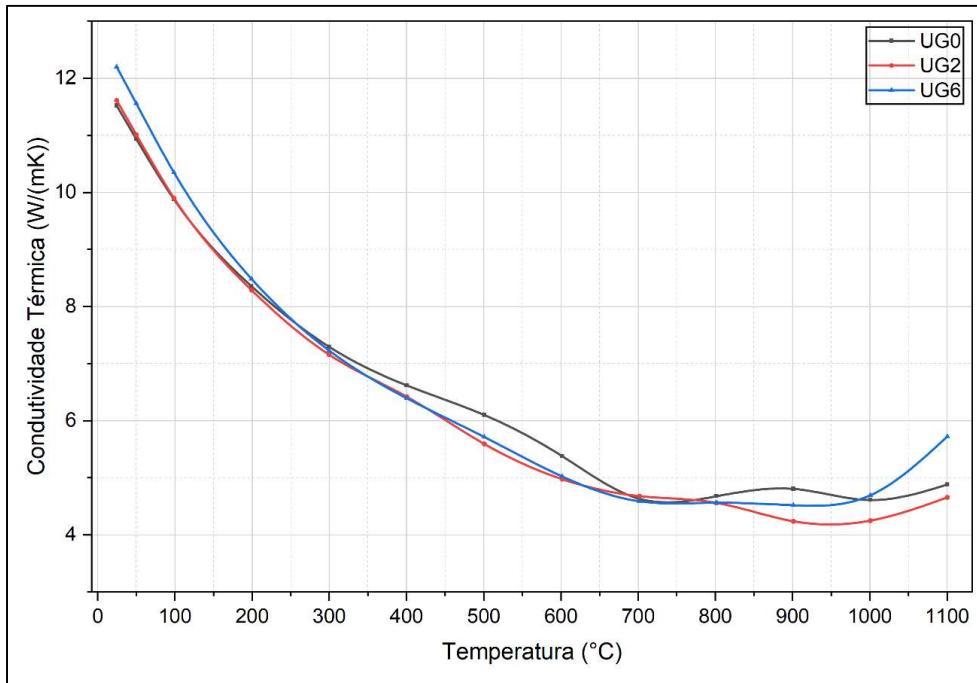
Figura 30 - Valores de calor específico para pastilha de UO₂ com 6% de grafeno



Fonte: Autoria própria

Na Figura 31, está apresentado o gráfico da condutividade térmica das pastilhas sinterizadas.

Figura 31 - Gráfico da condutividade térmica das pastilhas



Fonte: Autoria própria

A condutividade térmica é uma propriedade física essencial que quantifica a capacidade de um material em transferir calor por unidade de área em função do gradiente de temperatura. A análise do comportamento da condutividade térmica das pastilhas sinterizadas (Figura 31) demonstra que, de forma análoga à difusividade térmica, todas as amostras (UG0, UG2 e UG6) exibem uma tendência de redução da condutividade com o aumento da temperatura. Esse comportamento é característico de materiais cerâmicos como o UO₂ e está relacionado ao aumento dos mecanismos de espalhamento fônico em temperaturas elevadas, os quais reduzem a eficiência do transporte térmico. Tal limitação é particularmente relevante no contexto de combustíveis nucleares, nos quais a alta densidade de defeitos, poros e contornos de grão já atua como barreira à propagação dos fôns, restringindo o desempenho térmico do material em operação.

A adição de 2% de grafeno (UG2) resultou em uma melhoria sutil, porém consistente, na condutividade térmica em baixas temperaturas (até aproximadamente 200 °C), atingindo um aumento máximo de 0,82% a 24,6 °C. Em faixas de temperatura intermediárias e elevadas (acima de cerca de 200 °C), entretanto, a condutividade torna-se predominantemente inferior à do UO₂ puro, exceto no ponto de 701,9 °C, onde se observa um ganho de 0,97%. A maior redução foi registrada em 901,0 °C, com uma queda de 11,82% em relação à amostra sem aditivo.

Por outro lado, a amostra contendo 6% de grafeno (UG6) apresentou um comportamento distinto, com melhorias significativas da condutividade térmica tanto em baixas quanto em altas temperaturas. Em temperaturas abaixo de 200 °C, observou-se um aumento consistente, atingindo 5,92% a 24,6 °C. Já em temperaturas superiores a 1000 °C, a melhoria torna-se ainda mais pronunciada, alcançando um aumento máximo de 17,19% a 1100,4 °C. Esses resultados sugerem que a presença de uma maior fração de grafeno promove a formação de uma rede térmica mais eficiente, capaz de atuar como ponte condutora de calor entre as regiões da matriz cerâmica.

Do ponto de vista microestrutural, o comportamento observado pode ser explicado pela interação entre os fônonos da matriz de UO₂ e as folhas de grafeno. Em materiais cerâmicos puros, a condução de calor é predominantemente governada pelas vibrações da rede cristalina (fônonos). Cada contorno de grão, defeito ou poro atua como uma barreira de alta resistência térmica, dispersando os fônonos e reduzindo a condutividade global [99, 101, 106, 109]. A introdução do grafeno, devido à sua elevada condutividade térmica intrínseca ($3000\text{--}5000 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) e à sua estrutura cristalina bidimensional altamente ordenada, cria canais de transferência de calor de baixa resistência dentro da matriz, reduzindo parcialmente os efeitos de dispersão [107, 108].

Entretanto, o impacto do grafeno na condutividade térmica depende criticamente de fatores como a distribuição e dispersão das folhas na matriz, a aderência interfacial entre o grafeno e o UO₂, e a estabilidade térmica do aditivo. Em temperaturas elevadas, especialmente acima de 900 °C, podem ocorrer processos de oxidação ou degradação estrutural do grafeno, reduzindo sua eficiência como condutor. Além disso, o carbono residual proveniente da decomposição do grafeno pode atuar como agente de “pinning”, dificultando o crescimento dos grãos e aumentando a dispersão fônica [107, 110].

Dessa forma, os resultados obtidos evidenciam que a adição de 6% de grafeno ao UO₂ é capaz de melhorar o desempenho térmico do combustível, especialmente em temperaturas elevadas, nas quais o transporte de calor é mais crítico para a operação segura de reatores nucleares. Já a adição de 2% apresenta efeitos limitados, o que sugere que a formação de uma rede condutora contínua requer uma concentração mínima de grafeno para garantir a conectividade térmica entre as partículas da matriz. Em síntese, o comportamento térmico observado reforça o potencial do grafeno como aditivo para combustíveis nucleares avançados.

5.8 Teor de carbono

Os valores médios do teor de carbono das pastilhas antes e depois da sinterização estão apresentados na Tabela 27.

Tabela 27 - Teor de carbono das pastilhas antes e depois da sinterização

Amostra	%C	%C
	(antes da sinterização)	(após a sinterização)
UG0	0,6 ± 0,1	0,07 ± 0,01
UG2	2,7 ± 0,1	0,57 ± 0,07
UG6	6,7 ± 0,1	0,44 ± 0,06

Fonte: Autoria própria

A análise dos dados evidencia que o processo de sinterização, realizado em atmosfera redutora, é altamente eficaz na remoção do carbono presente nas pastilhas para todas as amostras. O teor de carbono é drasticamente reduzido em todas as pastilhas, uma vez que o carbono proveniente do grafeno e do estearato de zinco é eliminado durante o aquecimento.

As pastilhas sem grafeno (UG0) apresentaram redução do teor de carbono de 0,6% para um valor extremamente baixos de 0,07% após a sinterização. Tal resultado indica que as impurezas de carbono residuais foram praticamente eliminadas.

Para as pastilhas com 2% de grafeno (UG2), o teor inicial de carbono de 2,7% foi reduzido para 0,57% após a sinterização. Embora essa redução seja significativa, o valor final permanece consideravelmente superior ao da amostra pura, sugerindo que uma fração do carbono não foi removida. As pastilhas com o maior conteúdo inicial de carbono (UG6) também apresentaram redução drástica permanecendo um valor residual de 0,44% de carbono.

Em linhas gerais, os resultados indicam que, embora o processo de sinterização seja eficaz na eliminação de grande parte do carbono, a remoção completa não ocorre, ocorrendo retenção residual de carbono nas pastilhas. Essa retenção tende a ser mais pronunciada nas amostras com maior teor de grafeno.

A presença desse carbono residual pode atuar como inibidor do crescimento de grão, alojando-se nos contornos de grão e dificultando sua mobilidade. Tal hipótese explicaria por que as amostras com grafeno apresentaram grãos menores do que o UO₂ puro. Além disso, o carbono residual nos contornos de grão pode ter comprometido o estágio final de eliminação de poros, resultando na porosidade mais irregular, maior e interconectada

observada nas análises de microestrutura, ainda que a densificação macroscópica tenha sido superior.

6 CONCLUSÃO

A análise dos gráficos de difusividade e condutividade térmica evidenciou que a adição de grafeno atende à hipótese inicial desta pesquisa, a saber que o grafeno pode aumentar a condutividade térmica das pastilhas de UO₂, contribuindo, por consequência, para uma maior eficiência térmica do combustível quando empregado em reatores nucleares. Em todas as amostras, as pastilhas contendo grafeno apresentaram condutividade e difusividade térmica superiores às da pastilha de UO₂ puro, sugerindo uma maior capacidade de transferência de calor, resultado desejável tanto para a segurança quanto para o desempenho do combustível nuclear.

A análise dilatométrica revelou que o grafeno promoveu retração macroscópica mais acentuada e taxas de sinterização superiores em comparação com o UO₂ puro. Contudo, a avaliação da densidade final mostrou que essa retração não se traduziu em maior densidade final, e a análise de porosidade indicou, especificamente para a pastilha com 2% de grafeno, uma fração maior de poros abertos.

Os dados sobre o teor de carbono sugerem uma possível explicação para as contradições observadas nas demais análises. A avaliação pós-sinterização indicou que o processo de sinterização foi extremamente eficaz na remoção da maior parte do carbono presente em todas as pastilhas; contudo, houve a presença de um carbono residual, ainda que em quantidades muito pequenas, nas pastilhas com grafeno (0,57% nas amostras com 2% de grafeno e 0,44% nas com 6% de grafeno). Esse carbono residual, provavelmente localizado nos contornos de grão, atuou como agente de “pinning”, inibindo o movimento desses contornos e, consequentemente, o crescimento de grão.

A inibição do movimento dos contornos de grão pelo carbono residual explica, em parte, os resultados desfavoráveis observados nas análises microestruturais. O grafeno impediu o crescimento de grão, levando a uma redução progressiva do tamanho médio dos grãos com o aumento da sua concentração; todos os grãos das amostras com grafeno ficaram abaixo do mínimo de 9 µm exigido pela INB. Além disso, o aprisionamento de poros decorrente da imobilização dos contornos de grão resultou na formação de uma porosidade irregular, de maior dimensão e, em muitos casos, interconectada, nas pastilhas contendo grafeno.

Em síntese, a análise integrada sugere que, embora o grafeno tenha aumentado a capacidade de transferência de calor do UO₂, esse ganho ocorreu às custas de uma microestrutura final significativamente comprometida. As pastilhas com grafeno apresentaram uma combinação indesejável de grãos menores e porosidade prejudicial, o que pode impactar negativamente a retenção de gases de fissão, a estabilidade dimensional e as

propriedades mecânicas do material. Assim, sob as condições testadas neste projeto, a adição de grafeno não se configura como estratégia viável para o aprimoramento do combustível nuclear, uma vez que os efeitos adversos sobre a integridade da microestrutura superam os benefícios térmicos.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ORGANISATION FOR ECONOMIC CO-OPERATION AND DEVELOPMENT. **2022 NEA Annual Report.** Paris: OECD, 2023. Disponível em: https://www.oecd-nea.org/jcms/pl_7653/2022-nea-annual-report.
2. FERNANDES, D. R. et al., Energia Nuclear: Importância, Conceitos Químicos e Estrutura das Usinas Nucleares. <https://dx.doi.org/10.21577/1984-6835.20210035>
3. WHEELER, John A. Nuclear Fission: A Historical Perspective. In: WEITENBECK, J. R. (ed.). **Nuclear Fission and Heavy-Ion-Induced Reactions.** New York: Springer, 1980. p. 1-28. Disponível em: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.56.426>
4. VANDENBOSCH, R. A Review of the Current Theories of Nuclear Fission. **Annual Review of Nuclear Science**, 1977, 27, 1-33. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.pnnp.2022.103963>.
5. TERREMOTO, L. A. A. Apostila da Disciplina de Fundamentos de Tecnologia Nuclear-Reatores (TNR 5764). 2004
6. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. **The Fukushima Daiichi Accident:** Report by the Director General. Vienna: IAEA, 2015. 222 p. (STI/PUB/1710).
7. KIM, H. G., YANG, J.H., KIM, W.J., KOO, Y.H. Development Status of Accident Tolerant Fuels for Light Water Reactors in Korea. **Nuclear Engineering and Technology**, 2016, 48, 1-15. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.net.2015.11.011>
8. FINK, J. K. Thermal properties of UO₂ from 300 to 5000 K. **Journal of Nuclear Materials**, 2000, 279, 1-18. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(99\)00273-1](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(99)00273-1)
9. BRANDT, R. and NEUER, G., Thermal Conductivity and Thermal Radiation Properties of UO₂. **Journal of Non-Equilibrium Thermodynamics**, 1976, 1, 3-24. Disponível em: <https://doi.org/10.1515/jnet.1976.1.1.3>
10. HARDING, J. H.; MARTIN, D. G. A recommendation for the thermal conductivity of UO₂. **Journal of Nuclear Materials**, 1986, 166, 223-226. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(89\)90218-3](https://doi.org/10.1016/0022-3115(89)90218-3)

11. MASSARA, C. Understanding and Modeling Pellet-Cladding Interaction (PCI) in Nuclear Fuel Rods. **Nuclear Engineering and Technology**, 2013, 45, 1-14. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(90\)90282-R](https://doi.org/10.1016/0022-3115(90)90282-R)
12. KIM, H. G.; BANG, I. C. The Effect of Fuel Pellet Cracking on PCI and FGR in Nuclear Fuel Rod. **Nuclear Engineering and Technology**, 2013, 45, 555-564. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.09799-X>.
13. UNE, K., NOGITA, K., KASHIBE, S., IMAMURA, M. Microstructural change and its influence on fission gas release in high burnup UO₂ fuel. **Journal of Nuclear Materials**, 1992, 188, 65-72. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(92\)90455-T](https://doi.org/10.1016/0022-3115(92)90455-T)
14. KANG, K. W., YANG, J.H., KIM, K.S., KIM, J.H., SONG, K.W. Effect of grain size on creep property of UO₂ pellets. Autumn meeting of the Korean Nuclear Society, 2001, KNS.
15. SADEGHNOEDOOST, A.; ZOLFAGHARI, A.; SHIRANI, A. S. Investigation of burnup and temperature effects on the grain size of UO₂ fuel along fission gas behavior. **Nuclear Engineering and Design**, 2025, 435, 113937. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.nucengdes.2025.113937>
16. LIU, Min; KANG, Qinjun; XU, Hongwu. Grain-scale study of the grain boundary effect on UO₂ fuel oxidation and fission gas release under reactor conditions. **Chemical Engineering Science**, 2021, 229, 116026. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2020.116026>
17. TURNBULL, J. A. The effect of grain size on the swelling and gas release properties of UO₂ during irradiation. **Journal of Nuclear Materials**, 1974, 50, 62-68. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(74\)90061-0](https://doi.org/10.1016/0022-3115(74)90061-0)
18. SANTOS, Lucas Henrique Costa dos. **Estudo das propriedades termofísicas do UO₂ para aplicação como combustível nuclear**. 2017. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2017. Disponível em: <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/85/85131/tde-11072017-105216/publico/LUCASHENRIQUECOSTADOSSANTOS.pdf>.
19. COSTA, Diogo Ribeiro. **Avaliação microestrutural de pastilhas de UO₂ puro e dopado com Cr₂O₃ e Nb₂O₅**. 2017. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2017. Disponível em:

<http://repositorio.ipen.br/bitstream/123456789/27170/1/DiogoRibeiroCosta-min.pdf>

20. ASSIS, Gino de. **Obtenção de pastilhas de UO₂ com geometria anular.** 2015. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2015. Disponível em: https://repositorio.ipen.br/bitstream/123456789/10185/1/Tese_Gino_de_Assis.pdf.
21. JÚNIOR, Antenor da Silva; DA SILVA, Ana Tereza. Avaliação e desenvolvimento de métodos de controle da qualidade do pó de UO₂ utilizando escoabilidade, densidade e caracterização de partículas por análise de imagem. **Anais do Congresso Nacional de Excelência em Gestão**, 2013, 19, 1-13. Disponível em:
22. GUPTA, A. N., JUNG, H.S., LEE, J.C., LEE, W.K., KIM, T.W. Graphene-Enhanced UO₂ Fuels. **Scientific Reports**, 2023, 13, 1-11.
23. SEGUNDO, J.E.D.V., VILAR, E.R. Grafeno: Uma revisão sobre propriedades, mecanismos de produção e potenciais aplicações em sistemas energéticos. **Revista eletrônica de materiais e processos**. 2016, 11, 54-57
24. GEIM, A. K. and NOVOSELOV, K.S. The rise of graphene. **Nature Materials**. 2007, 6, 183 – 191
25. INB, Indústrias Nucleares do Brasil S.A. Site oficial da empresa. Disponível em: <http://www.inb.gov.br/pt-br/Nossas-Atividades/Ciclo-do-combustivel-nuclear>. Acesso em: 27/05/2025
26. ALMEIDA NETO, Jonathas Ferreira de. **Análise exergética do ciclo do combustível nuclear – etapa da mineração até a obtenção do concentrado de urânio (“Yellow Cake”)**. 2000. Dissertação (Mestrado em Ciências e Técnicas Nucleares.) – Universidade Federal de Minas Gerais, Minas Gerais. Disponível em:
27. CRUZ, Felipe da. **A Utilização de Elementos Dopantes na Sinterização do Dióxido de Urânio (UO₂) para Aplicação como Combustível Nuclear**. 2020. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2020. Disponível em: http://repositorio.ipen.br/bitstream/123456789/30018/1/Dissertacao_Felipe_da_Cruz.pdf
28. SILVA, Paulo Henrique Pereira. **Estudo de viabilidade de dopantes cerâmicos para pastilhas de dióxido de urânio para reatores de água leve**. 2020. Tese

- (Doutorado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2020. Disponível em:
https://repositorio.ipen.br/bitstream/123456789/30353/1/paulo_henrique_pereira_si_lva.pdf.
29. OLANDER, D.R. Fundamental aspects of nuclear reactor fuel elements. California Univ. Berkeley (USA). Dept. of Nuclear Engineering, 1976
30. GUO, J., LAI, H., ZHOU, W., WEI, J. Fission Gas Behaviors and Relevant Phenomena in Different Nuclear Fuels: A Review of Models and Experiments. **Frontiers in Energy Research**, 2022, 10, 76686. Disponível em:
<https://doi.org/10.3389/fenrg.2022.766865>
31. SILVA, Selma Luiza. **Cinética de Sinterização do Combustível Nuclear UO₂.7%Gd₂O₃: Cálculo da Curva Mestre de Sinterização.** 2010. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) - Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Campus Experimental de Sorocaba, Sorocaba, 2010.
32. CHIAVERINI, V. Tecnologia Mecânica – Processos de produção e tratamento, Volume II, 2^a Edição. Mc Graw Hill – 1986, pag 142.
33. MITCHELL, B. S., **An introduction to materials engineering and science**. John Wiley & Sons, Inc., New Jersey. P. 189-191, 713-717
34. GERMAM, R. M. Fundamentals of Sintering. Engineered Materials Handbook: Ceramics and Glasses. ASM International, 4, 1991, pag. 260-269
35. WHITE, J. T., NELSON, A.T., DUNWOODY, J.T., BYLER, D.D., SAFARIK, D.J., McCLELLAN, K.J. Thermalphysical Properties of U₃Si₂ to 1773K. **Journal of Nuclear Materials**, 2015, 464, 275-280. Disponível em:
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.04.031>
36. HARP, J.M., LESSING, P.A., HOGGAN, R.E. Uranium silicide pellet fabrication by powder metallurgy for accident tolerant fuel evaluation and irradiation. **Journal of Nuclear Materials**, 2015, 466, 728-738. Disponível em:
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.06.027>
37. GONG,B. YAO, T., LEI, P., CAI, L., METZGER, K.E., LAHODA, E.J., BOYLAN, F.A., MOHAMAD, A., HARP, J., NELSON, A.T., LIAN, J. U₃Si₂ and UO₂ composites densified by spark plasma sintering for accident-tolerant fuels. **Journal of Nuclear Materials**, 2020, 534, 152147. Disponível em:
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2020.152147>
38. KEISER JR, D.D., WACHS, D.M., ROBINSON, A.B., WILLIAMS, W.J., LILLO, M., WOOLSTENHULME, N.E., MOORE, G.A., JUE, J.F., HOFMAN, G.L. The

- use of U₃Si₂/Al dispersion fuel for high power research reactors. **Journal of Nuclear Materials**, 2020, 528, 151820. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2019.151820>
39. CHEN, S., YUAN, C., GUO, D. Radial Distributions of Power and Isotopic Concentrations in Candidate Accident Tolerant Fuel U₃Si₂ and UO₂/U₃Si₂ Fuel Pins with FeCrAl Cladding. **Annals of Nuclear Energy**, 2019, 124, 460-471. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.anucene.2018.10.025>
40. BEELER, B., BASKES, M., ANDERSSON, D., COOPER, M.W.D., ZHANG, Y. Molecular dynamics investigation of grain boundaries and surfaces in U₃Si₂. **Journal of Nuclear Materials**, 2019, 514, 290-298. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2018.12.008>
41. ANTONIO, D. J., SHRESTHA, K., HARP, J.M., ADKINS, C.A., ZHANG, Y., CARMACK, J., GOFRYK, K. Thermal and transport properties of U₃Si₂. **Journal of Nuclear Materials**, 2018, 508, 154-158. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2018.05.036>
42. BARANI, T., PASTORE, G., PIZZOCRI, D., ANDERSSON, D.A., MATTEWS, C., ALFONSI, A., GAMBLE, K.A., UFFELEN, P.V., LUZZI, L., HALES, J.D. Multiscale modeling of fission gas behavior in U₃Si₂ under LWR conditions. **Journal of Nuclear Materials**, 2019, 522, 97-110. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2019.04.037>
43. YANG, J., LI, J., YAN, C., WANG, P., YANG, H., QIAN, X., YANG, K., XU, S., LIN, J. Microstructure, thermal properties and irradiation behaviors of uranium nitride (UN) nuclear fuel densified by Spark Plasma Sintering (SPS). **Journal of Nuclear Materials**, 2025, 608, 155709. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2025.155709>
44. AHMED, H., CHAUDRI, K.S., MIRZA, S.M., Comparative analyses of coated and composite UN fuel e Monte Carlo based full core LWR study. **Progress in Nuclear Energy**, 2016, 93, 260-263. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2016.08.014>
45. JAQUES, B. J., WATKINS, J., CROTEAU, J.R., ALANKO, G.A., TYBURSKA-PÜSCHEL, B., MEYER, M., XU, P., LAHODA, E.J., BUTT, D.P. Synthesis and sintering of UN-UO₂ fuel composites. **Journal of Nuclear Materials**, 2015, 466, 745–754. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.06.029>

46. JAQUES, B. J., WATKINS, J., CROTEAU, J.R., ALANKO, G.A., TYBURSKA-PÜSCHEL, B., MEYER, M., XU, P., LAHODA, E.J., BUTT, D.P. Synthesis and sintering of UN-UO₂ fuel composites. **Journal of Nuclear Materials**, 2015, 466, 745-754. Disponível em:
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.06.029>
47. POWERS, J.J., WORRALL, A., TERRANI, K.A., GEHIN, J.C., SNEAD, L.L. Fully ceramic microencapsulated fuels: characteristics and potential LWR applications. **PHYSOR 2014 – The Role of Reactor Physics Toward a Sustainable Future**. 2014. Disponível em:
<https://www.osti.gov/servlets/purl/1159469>
48. TERRANI, K. A., KIGGANS, J.O., KATO, Y., SHIMODA, K., MONTGOMERY, F.C., ARMSTRONG, B.L., PARISH, C.M., HINOKI, T., HUNN, J.D., SNEAD, L.L. Fabrication and characterization of fully ceramic microencapsulated fuels. **Journal of Nuclear Materials**. 2012, 426, 268-276. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2012.03.049>
49. ANG, C., SNEAD, L., KATO, Y. A logical approach for zero-rupture Fully Ceramic Microencapsulated (FCM) fuels via pressure-assisted sintering Route. **Journal of Nuclear Materials**. 2020, 531, 151987. Disponível em:
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2020.151987>
50. GOMES, D. S. Analyzing Fully Ceramic Microencapsulated as Accident Tolerant Fuel. In: **Engenharias: soluções inovadoras para os desafios do século XXI**. São Paulo, SP, Brasil, 2024. Cap. 6, p. 83-97
51. ZHOU, W. LIU, R., REVANKAR, S. T. Fabrication methods and thermal hydraulics analysis of enhanced thermal conductivity UO₂-BeO fuel in light water reactors. **Annals of Nuclear Energy**. 2015, 81, 240-248. Disponível em:
<https://doi.org/10.1016/j.anucene.2015.02.044>
52. LI, B., YANG, Z., JIA, J., ZHONG, Y., LIU, X., ZHANG, P., GAO, R., LIU, T., LI, R., HUANG, H., SUN, M., MAZHAO, D. High temperature thermal physical performance of BeO/UO₂ composites prepared by spark plasma sintering (SPS). **Scripta Materialia**. 2018, 142, 70-73. Disponível em:
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2017.08.031>
53. GAO, R. YANG, Z., LI, B., YAN, B., CHENG, L., WANG, Y., ZHONG, Y., HUANG, Q., WANG, Z., CHU, M., BAI, B., ZHU, X., ZHANG, P., LI, R., LIU, T. Fabrication of UO₂-BeO composite pellets with superior thermal conductivity based

- on multi-parameter theoretical analyses. **Journal of Nuclear Materials**, 2020, 542, 152533. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2020.152533>
54. ALHARBI, F. RAGNAUTH, H., BUCKLEY, J., TURNER, J., ABRAM, T. The effect of pre-sintering UO₂ granules on the microstructure and the thermal conductivity of UO₂-Mo composites fabricated by spark plasma sintering (SPS). **Journal of Nuclear Materials**, 2025, 603, 155396. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2024.155396>
55. LI, K. QUIAN, L., LI, X., MA, Y., ZHOU, W. BeO Utilization in Reactors for the Improvement of Extreme Reactor Environments - A Review. **Frontiers in Energy Research**, 2021, 9, 669832. Disponível em: <https://doi.org/10.3389/fenrg.2021.669832>
56. LI, B., YANG, Z., JIA, J., ZHANG, P., GAO, R., LIU, T., LI, R., HUANG, H., SUN, M., MAZHAO, D. High temperature thermal physical performance of SiC/UO₂ composites up to 1600 °C. **Ceramics International**. 2018, 44, 10069-10077. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.02.208>
57. YEO, S., BANEY, R., SUBHASH, G., TULENKO, J. The influence of SiC particle size and volume fraction on the thermal conductivity of spark plasma sintered UO₂-SiC composites. **Journal of Nuclear Materials**. 2013, 422, 245-252. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.09.003>
58. BUCKLEY, J. **The Manufacture and Characterisation of Composite Nuclear Fuel for Improved in -Reactor Performance**. 2017. Thesis (Doctor of Philosophy in the Faculty of Science and Engineering) – University of Manchester, School of Mechanical Aerospace and Civil Engineering.
59. YEO, S. BANEY, R., SUBHASH, G., TULENKO, J. The influence of SiC particle size and volume fraction on the thermal conductivity of spark plasma sintered UO₂-SiC composites. **Journal of Nuclear Materials**, 2013, 442, 245-252. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.09.003>
60. BANEY, R. H. and TULENKO, J. **Developing a High Thermal Conductivity Fuel with Silicon Carbide Additives**. Gainesville, FL: University of Florida; U.S. Department of Energy, 2013.
61. FINKELDEI, S. C., KIGGANS, J.O., HUNT, R.D., NELSON, A.T., TERRANI, K.A. Fabrication of UO₂-Mo composite fuel with enhanced thermal conductivity from sol-gel. **Journal of Nuclear Materials**. 2019, 520, 56-64. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2019.04.011>

62. CHENG, L., YAN, B., ZHU, X., GAO, R., ZENG, R., YANG, Z., LI, B., WANG, Y., ZHONG, Y., CHU, M., BAI, B., SONG, H., ZHANG, P. Interfacial microstructure and thermal resistance of UO₂/Mo composites fabricated by spark plasma sintering. **Ceramics International**. 2020, 46, 23797-23801. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.06.155>
63. GORTON, J. P., McDUFFE, J.L., SNARR, P.L., PETRIE, C.M., NELSON, A.T. Heat transfer optimization of uo₂-mo fuel using genetic algorithms. **Nuclear Engineering ans Design**. 2024, 418, 112861. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.nucengdes.2023.112861>
64. KIM, D.-J., RHEE, Y.W., KIM, J.H., KIM, K.S., YANG, J.H., KOO, Y.H. Fabrication of UO₂ fuel pellet containing Mo metallic channel. In: WRFPM 2014, 2014, Sendai, Japan. **Proceedings of WRFPM 2014**. Sendai, Japan, 2014. Paper No. 100092.
65. PRASAD, A. TUMMALAPALLI, M.K., MALAKKAL, L., JERZY, J., LIU, C. Master (Spark Plasma) Sintering Curve of UO₂ and UO₂-10 Vol. % Mo Fuel Material. **Nuclear Engineering and Radiation Science**. 2025, 11, 3. Disponível em: <https://doi.org/10.1115/1.4068390>
66. ARBORELIUS, J., BACKMAN, K., HALLSTADIUS, L., LIMBÄCK, M., NILSSON, J., REBENSDORFF, B. Advanced Doped UO₂ Pellets in Light Water Reactors Applications. **Journal of Nuclear Science and Technology**, 2006, 43, 967–976. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/18811248.2006.9711184>
67. PAVELKOVÁ, T., ČUBA,V., VISSER-TÝNOVÁ, E., EKBERG, C., PERSSON, I., Preparation of UO₂, ThO₂ and (Th,U)O₂ pellets from photochemically-prepared nano-powders, **Journal of Nuclear Materials**. 2016, 469, 57–61.
68. MASSIH, A. R.; JERNKVIST, L. O. Effects of additives on UO₂ fuel behavior: expanded edition. Estocolmo: Swedish Radiation Safety Authority (SSM), 2021. 123
69. CHENIOUR, A. SWEET, R.T., NELSON, A.T., WILSON, B.A., SHIELDS, A.E. Sensitivity of fuel performance to microstructural evolutions driven by dilute additives. **Nuclear Engineering and Design**, 2023, 410, 112383. Disponivel em: <https://doi.org/10.1016/j.nucengdes.2023.112383>
70. MILENA-PÉREZ, A. BONALES, L.J., RODRÍGUEZ-VILLAGRA, N., COBOS, J., GALÀN, H. Raman spectroscopy study of the influence of additives (Cr-, Cr/Al-, and Gd) on UO₂ dissolution behavior. **MRS Advances**, 2025.

71. SILVA, C. M. JOHNSON, J.R., KIM., T.W. An evaluation of tri-valent oxide (Cr_2O_3) as a grain enlarging dopant for UO_2 nuclear fuels fabricated under reducing environment. **Journal of Nuclear Materials.** 2021, 553, 153053.
72. JAKUBCZAK, M., JASTRZEBSKA, A.M. A review on development of ceramic-graphene based nanohybrid composite systems in biological applications, **Frontiers Chemistry.** 2021, 9, 685014. <https://doi.org/10.3389/fchem.2021.685014>.
73. HUANG, Y., WAN, C. Controllable fabrication and multifunctional applications of graphene/ceramic composites, **Journal of Advanced Ceramics.** 2020, 9, 271–291, <https://doi.org/10.1007/s40145-020-0376-7>
74. RAMIREZ, C., BELMONTE, M., MIRANZO, P., OSENDI, M. I. Applications of ceramic/ graphene composites and hybrids. **Materials** 2021, 14, 2071. <https://doi.org/10.3390/ma14082071>
75. CHEN, F. YAN, K., SUN, J., HONG, J., ZHU, Y., HUANG, Z. From the research state of the thermal properties of graphene reinforced ceramics to the future of computer simulation. **Ceramics International.** 2020, 46, 18428–18445. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.04.265>
76. BOLOTIN, K. I., SIKES, K. J., HONE, J., STORMER, H. L., KIM, P. Temperature-dependent transport in suspended graphene. **Physical Review Letters.** 2008, 101, 096802. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.101.096802>
77. YOON, D., SON, Y.-W., CHEONG, H. Negative thermal expansion coefficient of graphene measured by Raman spectroscopy, **Nano Letters.** 2011, 11, 3227–3231, <https://doi.org/10.1021/nl201488g>
78. C. Lee, X. Wei, J.W. Kysar, J. Hone, Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene, *Science* 321 (2008) 385–388, <https://doi.org/10.1126/science.1157996>.
79. LEE, S. W., KIM, H.T., BANG, I.C. Performance evaluation od UO_2 /graphene composite fuel and SiC cladding during LBLOCA using MARS-KS. **Nuclear Engineering and Design.** 2013, 257, 139-145. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.nucengdes.2013.01.012>
80. MA, H., WANG, H., BURNS, P.C., McNAMARA, B.K., BUCK, E.C., NA, C. Synthesis and preservation of graphene-supported uranium dioxide nanocrystals. **Journal of Nuclear Materials.** 2016, 475, 113-122. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2016.03.027>
81. YAO, T. XIN, G., SCOTT, S.M., GONG, B., LIAN, J. Thermally-Conductive and Mechanically-Robust Graphene Nanoplatelet Reinforced UO_2 Composite Nuclear

- Fuels. **Scientific Reports.** 2018, 8, 2987. Disponível em:
<https://doi.org/10.1038/s41598-018-21034-4>
82. Zhang, D., LI, Y., GAO, R., LI, B., YANG, Z., YAN, B., LIU, X., WANG, Z., HUANG, Q., TANG, H., REN, Y., LI, R., GAI, T., LAI, X. Hydrothermal synthesis of uranium dioxide and graphene composite and its application as na additive for uranium dioxide based accident tolerant fuel. **Ceramics International.** 2021, 47,11249-11256. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.12.250>
83. Wu,X., Tin, B., Mechanism and properties of UO₂–Graphene composite fuel prepared by in situ synthesis. **Crystals** 2022, 12, 230. <https://doi.org/10.3390/crust12020230>
84. SANTOS, Lauro Roberto dos. **Unidade Piloto de Obtenção do Tricarbonato de Amônio e Urânio.** 1989. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 1989.
85. SERAFIM, Antônio Costa. **Estudo da Densificação do Combustível Urânia – 7% Gadolinio (Gd₂O₃) Nanoestruturado.** 2016. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2016.
86. ASTM C696-72. Standard methods for chemical, mass spectrometric, and spectrochemical analysys of nuclear-grade uranium dioxide powders and pellets.
87. MALVERN, instruments. Mastersize 2000. N°: MAN0384-1.0.2007
88. ISO 9161:2004. Uranium dioxide poder – Determination of apparent density and tap density. 2004.
89. DIN 66131. Determination of specific surface area os solids by gas adsorption using the method of Brunauer, Emmett and Teller (BET).1993.
90. BRUTTEL,P. SCHLINK, R. Water determination by Karl Fischer titration. Metrohm Ltd., CH- 9101 Herisau, Switzerland 8.026.5003-2003-09
91. BOSS, C.B. FREDEEN, K.J., Concepts, Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry. PerkinElmer Life and Analytical Sciences, 3rd edition, 2004.
92. NAGESWARAN, Gomathi, et. al. Chapter 8 - Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS). Spectroscopic Methods for Nanomaterials Characterization.2017, 163-194. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-46140-5.00008-X>
93. HARRIS, D.C. Quantitative Chemical Analysis, 10th edition. Published by W. H. Freeman & Company, New York.

94. GERMAN, RANDALL M., Fundamentals of Sintering. Engineered Materials Handbook: Ceramics and Glasses. ASM International, 4, 1991, p. 260-269
95. MOURA, S. C., **Determinação da Razão Estequiométrica em Amostras de UO₂**. 1999. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas Nucleares - IPEN-CNEN/SP, São Paulo
96. MITCHELL, B. S., **An introduction to materials engineering and science**. John Wiley & Sons, Inc., New Jersey. P. 189-191, 713-717
97. HUNKEL, M., SURM, H. and STEINBACHER, M. Dilatometry. Leibniz-Institute for Materials Engineering - IWT, Bremen, Germany. Cap.3. 2018
98. MENCZEL, J. D., Thermal analysis of polymers, fundamentals and applications. John Wiley & Sons Inc., NY, 2008, p. 319-329
99. INCROPERA, Frank P. et al. **Fundamentos de transferência de calor e de massa**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008
100. SALAZAR, Agustín. On thermal diffusivity. **European Journal of Physics**, 2003, 24, 351-358.
101. CHAPMAN, L. A.; FRY, A. T.; ROBERTS, S. J. **Thermal Diffusivity and Thermal Conductivity Measurements on Oxide Scales**. Teddington: National Physical Laboratory, 2005. 26 p. (NPL Report DEPC-MPE 018). ISSN 1744-0262
102. CULLITY, B.D., STOCK, S.R. Elements of X-Ray Diffraction 3rd ed. 2014. Pearson, Edinburgh Gate, Harlow, Essex, England.
103. GÓMEZ, F., Dependence of the specific surface área of the nuclear with the matrix oxidation. In: NUCLEAR FUEL CYCLE FOR A SUSTAINABLE FUTURE. 2008, Atalante, França. Disponível em: <https://inis.iaea.org/records/k2z3y-fgv75>
104. FREITAS, Artur Cesar de. **Estudo do Processo de Densificação de Combustíveis Urânio-Érbio para Reatores do Tipo Água Leve**. 2017. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2017.
105. WELLAND, Michael Joshua. **Simulation of melting uranium dioxide nuclear fuel**. 2009. Degree of Doctor of Philosophy in Nuclear Engineering - Royal Military College of Canada.
106. BALADIN, A.A., GHOSH, S., BAO, W., CALIZO, I., TEWELDEBRHAN, D., LIU, F. Superior thermal conductivity of single-layer graphene. **Nano letters**. 2008, 8, 902-907

107. POP, E.; VARSHNEY, V.; ROY, A. K. Thermal properties of graphene: Fundamentals and applications. **MRS Bulletin**, 2012, 37, 1273–1281.
108. BALANDIN, A.A. Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials. **Nature Materials**, 2011, 10, 569–581
109. CAHILL, D.G., FOR, W.K., GOODSON, K.E., MAHAN, G.D., MAJUMDAR, A., MARIS, H.J., MERLIN, R., PHILLPOT, S.R. Nanoscale thermal transport. **Journal of Applied Physics**, 2014, 93, 793–818.
110. ZHANG, X., MAQSOOD, W., WANG, D., WANG, Z., LI, H. Thermal transport in graphene-based composites: A review. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, 2020, 139, 106123.

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 - Cidade Universitária - CEP: 05508-000
Fone: (11) 2810-5000
São Paulo - SP - Brasil
<https://www.gov.br/ipen>

O IPEN é uma Autarquia vinculada à Secretaria de Desenvolvimento, associada
à Universidade de São Paulo e gerida técnica e administrativamente pela
Comissão Nacional de Energia Nuclear, órgão do
Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação.