



ESTUDO DE UM SISTEMA DE ARMAZENAMENTO DE HIDROGÉNIO PARA VEÍCULOS

TIAGO DANIEL TAVARES DOS SANTOS

novembro de 2018

ESTUDO DE UM SISTEMA DE ARMAZENAMENTO DE HIDROGÉNIO PARA VEÍCULOS

Tiago Daniel Tavares dos Santos

2018

Instituto Superior de Engenharia do Porto

MEM



ESTUDO DE UM SISTEMA DE ARMAZENAMENTO DE HIDROGÉNIO PARA VEÍCULOS

Tiago Daniel Tavares dos Santos
1130775

Dissertação apresentada ao Instituto Superior de Engenharia do Porto para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Mecânica, realizada sob a orientação do Professor Doutor Leonardo Ribeiro e Coorientação do Eng. Joaquim Monteiro.

2018

Instituto Superior de Engenharia do Porto
MEM



POLITÉCNICO
DO PORTO

isep

JÚRI

Presidente

Doutoramento, Francisco José Gomes da Silva
Professor Adjunto, ISEP

Orientador

Doutoramento, Leonardo José da Silva Ribeiro
Professor Adjunto, ISEP

Co-orientador

Mestrado, Joaquim Fernandes Monteiro
Técnico Superior, ISEP

Arguente

Doutoramento, Carlos Pinho
Professor Associado, FEUP

AGRADECIMENTOS

Aos orientadores, Eng^o Leonardo Ribeiro e Joaquim Monteiro pela disponibilidade e apoio durante todo o processo de criação deste trabalho.

PALAVRAS CHAVE

Armazenamento de hidrogénio, empacotamento de esferas, macro esferas, permeação de hidrogénio

RESUMO

Este trabalho aborda o estudo de um sistema de armazenamento de hidrogénio para veículos, cujo principal objetivo é apurar a viabilidade do conceito de macro esferas, patenteado por Stenmark. Como tal, é criado um método de cálculo que permita avaliar este sistema nos seguintes parâmetros: diâmetro de esfera, energia por unidade de massa, energia por unidade de volume, custo dos materiais, fator de empacotamento e segurança.

A revisão bibliográfica apresenta: o panorama político no que toca a sustentabilidade no transporte; considerações gerais sobre o hidrogénio, incluindo segurança e permeação; utilização de hidrogénio como combustível; métodos de armazenamento de hidrogénio, incluindo o conceito de macro esferas; empacotamento de esferas.

Após a obtenção dos resultados é possível afirmar que esferas constituídas por invólucros de fibra de carbono possuem as melhores características, de entre todos os materiais estudados. Um sistema com esferas constituídas por fibra de carbono, quando comparado com sistemas de estado de arte, possui as seguintes características: valores de energia por unidade de massa de 4,79 a 7,22 kWh·kg⁻¹ (151% a 278% superiores); massa total do sistema de 12,54 a 18,37 kg (77% a 87% inferior); energia por unidade de volume de 0,60 a 0,87 kWh·L⁻¹ (36% a 56% inferior) e massa de hidrogénio armazenada de 3,21 a 2,22 kg (36% a 56% inferior); custo do sistema de 690 a 1210 € (47% a 58% inferior) e autonomia do veículo de 292 a 422 Km (23% a 47% inferior).

KEYWORDS

Hydrogen storage, sphere packing, macro spheres, hydrogen permeation

ABSTRACT

This work studies the viability of the macro sphere concept, patented by Stenmark, as a hydrogen storage system for vehicles. To that end, a method of calculation is created, allowing the appraisal of this system in the following parameters: sphere diameter, gravimetric and volumetric energy density, material cost, packing factor and safety.

The bibliographical review presents: political landscape and sustainability in the transport sector; general characteristics of hydrogen, including safety and permeation; hydrogen as a fuel source; hydrogen storage methods; packing factor.

After obtaining the results, it can be stated that spheres made of carbon fiber have the best characteristics of all the studied materials. A system with spheres made of carbon fiber compares with the state-of-the-art systems as follows: 151% to 278% higher values of gravimetric energy density (4,79 to 7,22 kWh·kg⁻¹); 77% to 87% lower system mass (12,54 to 18,37 kg); 36% to 56% lower volumetric energy density and stored hydrogen mass (0,60 to 0,87 kWh·L⁻¹; 3,21 to 2,22 kg, respectively) ; 47% to 58% lower system cost (690 to 1210 €) and 23% to 47% lower range (292 to 422 km).

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

Lista de Abreviaturas

CO	Monóxido de Carbono
CO ₂	Dióxido de Carbono
CH ₄	Metano
C ₈ H ₁₈	Iso-octano
DoE	Departamento de Energia dos Estados Unidos da América
GED	Energia por unidade de massa
GNL	Gás Natural Liquefeito
H ₂	Hidrogénio
H ₂ ICE	Motor de combustão interna que usa hidrogénio como combustível
LH ₂	Hidrogénio líquido
MgH ₂	Hidreto de magnésio
MTOE	Milhões de toneladas de petróleo equivalente
NaBH ₄	Boro-hidreto de sódio
NaBO ₂	Metaborato de sódio
PTN	Pressão e temperatura normais
NO _x	Óxido nitroso
PEMFC	Célula de combustível de membrana de troca de protões
UE	União Europeia
VED	Energia por unidade de volume

Lista de Símbolos Latinos

a	Aresta do cubo [m]
A_{disp}	Área do dispositivo que controla o enchimento da esfera [m ²]
$A_{int\ esf}$	Área interior da esfera [m ²]
C_f	Concentração de gás (H ₂) dissolvido no local de alimentação [mol·Pa·m ⁻³]
C_p	Concentração de gás (H ₂) dissolvido no local de permeação [mol·Pa·m ⁻³]
$C_{\%}$	Razão, em percentagem, do caudal de fugas de H ₂ a partir do reservatório, Q_g , e da soma do caudal de ar de infiltrações de ar, Q_a
$C.S.$	Coefficiente de segurança
D	Difusibilidade do gás (H ₂) [m ² ·s ⁻¹]
dC	Variação infinitesimal da concentração de gás (H ₂) ao longo do material do reservatório, onde existe permeação [mol·m ⁻³]
dx	Variação infinitesimal da distância ao longo do reservatório, onde existe permeação [m]
E_{esf}	Energia contida em cada esfera [kWh]
E_{sist}	Energia contida no sistema de armazenamento completo [kWh]

f_a	Fator de envelhecimento
f_t	Fator de correção da temperatura de teste
GED_{esf}	Energia por unidade de massa de cada esfera [kWh·kg ⁻¹]
GED_{sist}	Energia por unidade de massa do sistema de armazenamento completo [kWh·kg ⁻¹]
J	Fluxo molar de difusão de gás (H ₂) através das paredes do reservatório [mol·m ⁻² ·s ⁻¹]
k	Condutibilidade térmica [W·m ⁻¹ ·K ⁻¹]
M_{H_2}	Massa molar do hidrogénio [kg·kmol ⁻¹]
m_{esf}	Massa do material que constitui uma esfera [kg]
m_{H_2}	Massa de hidrogénio contida em cada esfera [kg]
\dot{m}_{H_2}	Caudal mássico de H ₂ de permeação [kg·s ⁻¹]
$m_{H_2\text{ sist}}$	Massa de hidrogénio contida em todo o sistema de armazenamento [kg]
m_{res}	Massa do material que constitui o reservatório que armazena as esferas [kg]
m_{sist}	Massa total do sistema de armazenamento [kg]
\dot{N}_{H_2}	Caudal molar de H ₂ de permeação [mol·s ⁻¹]
$\dot{N}_{H_2\text{ disp}}$	Caudal molar de H ₂ que passa por permeação através do dispositivo [mol·s ⁻¹]
$\dot{N}_{H_2\text{ esf}}$	Caudal molar de H ₂ que passa por permeação através da esfera [mol·s ⁻¹]
N_{esf}^o	Número de esferas no reservatório
P	Pressão relativa [Pa]
$P.F.$	Fator de empacotamento
PCI_{H_2}	Poder calorífico inferior do hidrogénio [MJ·kg ⁻¹]
P_{PTN}	Pressão sob as condições PTN [Pa]
P_o	Permeação ao H ₂ de um material [mol·m ⁻¹ ·s ⁻¹]
$P_{o\text{ disp}}$	Permeação ao H ₂ do material que constitui o dispositivo que controla o caudal de H ₂ [mol·m ⁻¹ ·s ⁻¹ ·Pa ^{-0,5}]
$P'_{o\text{ disp}}$	Permeação ao H ₂ do material que constitui o dispositivo que controla o caudal de H ₂ , corrigida [mol·m ⁻¹ ·s ⁻¹]
$P_{o\text{ forro}}$	Permeação ao H ₂ do material que constitui o forro da esfera [mol·m ⁻¹ ·s ⁻¹ ·Pa ⁻¹]
$P'_{o\text{ forro}}$	Permeação ao H ₂ do material que constitui o forro da esfera, corrigida [mol·m ⁻¹ ·s ⁻¹]
$P_{o\text{ inv}}$	Permeação ao H ₂ do material que constitui o invólucro da esfera [mol·m ⁻¹ ·s ⁻¹ ·Pa ⁻¹]
$P'_{o\text{ inv}}$	Permeação ao H ₂ do material que constitui o invólucro da esfera, corrigida [mol·m ⁻¹ ·s ⁻¹]
P_{res}	Pressão no interior do reservatório que armazena as esferas [Pa]
p_f	Pressão de gás (H ₂) no local de alimentação [Pa]

p_p	Pressão de gás (H_2) no local de permeação [Pa]
Q_a	Caudal volúmico de infiltração de ar [$m^3 \cdot min^{-1}$]
Q_g	Caudal volúmico de fuga de gás [$m^3 \cdot min^{-1}$]
Qp_x	Caudal máximo de permeação de hidrogénio permitido [$mL \cdot h^{-1} \cdot L^{-1}$]
q_{perm}	Fluxo molar de permeação [$mol \cdot s^{-1}$]
q_r	Potência calorífica [W]
R_{H_2}	Constante do hidrogénio [$J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$]
$R_{t,cond}$	Resistência térmica de condução [$m^2 \cdot K \cdot W^{-1}$]
r	Raio [m]
$r_{e\ forro}$	Raio exterior do forro [m]
$r_{e\ inv}$	Raio exterior do invólucro [m]
$r_{ext\ esf}$	Raio exterior da esfera [m]
$r_{i\ forro}$	Raio interior do forro [m]
$r_{i\ inv}$	Raio interior do invólucro [m]
$r_{int\ esf}$	Raio interior da esfera [m]
r_{res}	Raio do reservatório que armazena as esferas [m]
S	Solubilidade do gás (H_2) [$mol \cdot m^{-3}$]
V_{cubo}	Volume do cubo [m^3]
V_{disp}	Volume do dispositivo que controla o enchimento da esfera [m^3]
V_{esf}	Volume da esfera [m^3]
$V_{ext\ esf}$	Volume exterior da esfera [m^3]
$V_{ext\ res}$	Volume exterior do reservatório que armazena as esferas [m^3]
V_{forro}	Volume do forro [m^3]
\dot{V}_{H_2}	Caudal volúmico de H_2 de permeação [$m^3 \cdot s^{-1}$]
$V_{int\ esf}$	Volume interior da esfera [m^3]
$V_{int\ res}$	Volume interno do reservatório que armazena as esferas [m^3]
V_{inv}	Volume do invólucro [m^3]
$\dot{V}_{PTN_{H_2}}$	Caudal volúmico de H_2 de permeação sob as condições PTN [$cm^3 \cdot h^{-1}$]
$\dot{V}_{PTN_{H_2}\ disp}$	Caudal volúmico de H_2 de permeação sobre o dispositivo sob as condições PTN [$cm^3 \cdot h^{-1}$]
$\dot{V}_{PTN_{H_2}\ esf}$	Caudal volúmico de H_2 de permeação sobre a esfera sob as condições PTN [$cm^3 \cdot h^{-1}$]
$\dot{V}_{PTN_{H_2}\ total}$	Caudal volúmico de H_2 de permeação total sob as condições PTN [$cm^3 \cdot h^{-1} \cdot L^{-1}$]
VED_{esf}	Energia por unidade de volume de cada esfera [$kWh \cdot L^{-1}$]
VED_{sist}	Energia por unidade de volume do sistema de armazenamento completo [$kWh \cdot L^{-1}$]
T_{H_2}	Temperatura do hidrogénio [K]
T_{PTN}	Temperatura sob as condições PTN [K]
$T_{s,ext\ esf}$	Temperatura na face interior da parede da esfera [K]

$T_{s,int\ esf}$	Temperatura na face exterior da parede da esfera [K]
t	Espessura [m]
t_{corr}	Espessura total da esfera [m]
t_{disp}	Espessura do dispositivo que controla o enchimento da esfera [m]
t_{forro}	Espessura do forro [m]
t_{inv}	Espessura do invólucro [m]
t_{res}	Espessura do reservatório que armazena as esferas [m]
x_i	Fração molar de H ₂ dentro da esfera
x_e	Fração molar de H ₂ fora da esfera
$Z_{700\ bar}$	Coefficiente de compressibilidade para a pressão de 700 bar

Lista de Símbolos Gregos

ρ_{forro}	Massa volúmica do material que constitui o forro [kg·m ⁻³]
ρ_{H_2}	Massa volúmica do hidrogénio [kg·m ⁻³]
ρ_{inv}	Massa volúmica do material que constitui o invólucro [kg·m ⁻³]
ρ_{res}	Massa volúmica do material que constitui o reservatório que armazena as esferas [kg·m ⁻³]
σ	Tensão de cedência [Pa]
σ_{inv}	Tensão de cedência do material que constitui o involucro [Pa]
σ_{res}	Tensão de cedência do material que constitui o reservatório que armazena as esferas [Pa]
φ	Riqueza da mistura ar-combustível

GLOSSÁRIO DE TERMOS

<i>Bunkers</i> marítimos	Combustíveis e óleos lubrificantes armazenados num navio utilizados apenas para o funcionamento e manutenção do mesmo.
Categoria M1	Veículos concebidos e construídos para o transporte de passageiros com oito lugares sentados no máximo, além do lugar do condutor.
Categoria M2	Veículos concebidos e construídos para o transporte de passageiros, com mais de oito lugares sentados além do lugar do condutor e uma massa máxima não superior a 5 t.
Categoria M3	Veículos concebidos e construídos para o transporte de passageiros, com mais de oito lugares sentados além do condutor e uma massa máxima superior a 5 t.
Categoria N1	Veículos concebidos e construídos para o transporte de mercadorias com massa máxima não superior a 3,5 t.
Categoria N2	Veículos concebidos e construídos para o transporte de mercadorias com massa máxima superior a 3,5 t, mas não superior a 12 t.
Categoria N3	Veículos concebidos e construídos para o transporte de mercadorias com massa máxima superior a 12 t.
Dependência energética	A dependência energética mostra até que ponto uma economia depende de importações de forma a satisfazer as suas necessidades energéticas. Este indicador é calculado como importações líquidas divididas pela soma do consumo interno bruto de energia mais “ <i>bunkers</i> ” marítimos.
Eficiência de armazenamento	Razão, em percentagem, da massa de hidrogénio contida no reservatório sobre a massa do reservatório.
Reservatórios tipo 1	Reservatório metálico sem soldadura.
Reservatórios tipo 2	Reservatório bobinado sobre a parte cilíndrica com um invólucro metálico com soldadura.
Reservatórios tipo 3	Reservatório bobinado por inteiro com um involucro metálico sem soldadura.
Reservatórios tipo 4	Reservatório bobinado por inteiro com um involucro não metálico.

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1 – MACRO ESFERA DE ARMAZENAMENTO DE HIDROGÉNIO.	1
FIGURA 2 – DEPENDÊNCIA ENERGÉTICA DA UNIÃO EUROPEIA E PORTUGAL.	6
FIGURA 3 - DISTRIBUIÇÃO PERCENTUAL DO CONSUMO DE ENERGIA FINAL POR SETOR (A); CONSUMO DE ENERGIA FINAL PROVENIENTE DE PRODUTOS PETROLÍFEROS POR SETOR, EM MILHÕES DE TONELADAS DE PETRÓLEO EQUIVALENTE (B).	6
FIGURA 4 – COMPARAÇÃO ENTRE GED (A) E VED (B) PARA H ₂ LÍQUIDO, H ₂ 700 BAR, GÁS NATURAL LÍQUIDO (L.N.G), GASOLINA E DIESEL.	8
FIGURA 5 – COMPARAÇÃO DIRETA DE IGNIÇÕES EM HIDROGÉNIO (ESQUERDA), E GASOLINA (DIREITA).	10
FIGURA 6 – DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DE PERMEAÇÃO UNIDIRECIONAL.	11
FIGURA 7 – SISTEMA DE ARMAZENAMENTO DE UM TOYOTA MIRAI (ESQUERDA), VISTA EM CORTE DE UM DOS RESERVATÓRIOS DE UM TOYOTA MIRAI (DIREITA).	21
FIGURA 8 – TANQUE DE ARMAZENAMENTO DE LH ₂ DE UM BMW HYDROGEN 7.	23
FIGURA 9 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE DIFERENTES TIPOS DE NANO FIBRAS DE CARBONO.	27
FIGURA 10 - CONFIGURAÇÃO DE ARMAZENAMENTO DAS MACRO ESFERAS DE HIDROGÉNIO.	29
FIGURA 11 – DIAGRAMA DE BLOCO DO FUNCIONAMENTO DO DISPOSITIVO DE CONTROLO DE HIDROGÉNIO.	30
FIGURA 12 –ESQUEMA CÚBICO SIMPLES.	32
FIGURA 13 - ESQUEMA CÚBICO DE FACES CENTRADAS.	33
FIGURA 14 – GED DE ESFERAS CONSTITUÍDAS DE DIVERSOS MATERIAIS, EM FUNÇÃO DO DIÂMETRO INTERIOR DA ESFERA.	57
FIGURA 15 – VED DE ESFERAS CONSTITUÍDAS DE DIVERSOS MATERIAIS, EM FUNÇÃO DO DIÂMETRO INTERIOR DA ESFERA.	58
FIGURA 16 – CAUDAIS DE PERMEAÇÃO DE ESFERAS CONSTITUÍDAS DE DIVERSOS MATERIAIS, EM FUNÇÃO DO DIÂMETRO INTERIOR DA ESFERA.	59
FIGURA 17 – PREÇO DE ESFERAS CONSTITUÍDAS DE DIVERSOS MATERIAIS ESTUDO, EM FUNÇÃO DO DIÂMETRO INTERIOR DE ESFERA.	60
FIGURA 18 – PREÇO DAS ESFERAS CONSTITUÍDAS PELOS MATERIAIS QUE APRESENTAM PREÇOS MAIS COMPETITIVOS, EM FUNÇÃO DO DIÂMETRO INTERIOR DE ESFERA.	61
FIGURA 19 – PREÇO DE ARMAZENAMENTO DE HIDROGÉNIO DE ESFERAS CONSTITUÍDAS DE DIVERSOS MATERIAIS ESTUDO, EM FUNÇÃO DO DIÂMETRO INTERIOR DE ESFERA.	62
FIGURA 20 – PREÇO DE ARMAZENAMENTO DE HIDROGÉNIO DAS ESFERAS CONSTITUÍDAS PELOS MATERIAIS QUE APRESENTAM PREÇOS MAIS COMPETITIVOS, EM FUNÇÃO DO DIÂMETRO INTERIOR DE ESFERA.	63
FIGURA 21 – COMPARAÇÃO ENTRE ESFERAS DE FIBRA DE CARBONO COM DISPOSITIVOS DE AÇO (SS316) E SILÍCIO (SIC), NO QUE TOCA A GED (A) E MASSA DE CADA ESFERA (B).	64
FIGURA 22 - COMPARAÇÃO ENTRE ESFERAS DE FIBRA DE CARBONO COM DISPOSITIVOS DE AÇO (SS316) E SILÍCIO (SIC), NO QUE TOCA A CAUDAIS DE PERMEAÇÃO.	65

FIGURA 23 – PERCENTAGENS MÁSSICAS DOS CONSTITUINTES DE UMA ESFERA DE FIBRA DE CARBONO, MEDIANTE O DISPOSITIVO UTILIZADO.	66
FIGURA 24 - COMPARAÇÃO ENTRE O SISTEMA EM ESTUDO E SISTEMAS DE ARMAZENAMENTO DE TOYOTA MIRAI E HYUNDAI NEXO, NO QUE TOCA A GED (A) E MASSA TOTAL DO SISTEMA (B).	69
FIGURA 25 - COMPARAÇÃO ENTRE O SISTEMA EM ESTUDO E SISTEMAS DE ARMAZENAMENTO DE TOYOTA MIRAI E HYUNDAI NEXO, NO QUE TOCA A VED (A) E MASSA DE HIDROGÉNIO ARMAZENADA (B).	70

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 1 – PROPRIEDADES RELEVANTES À SEGURANÇA PARA O HIDROGÉNIO, METANO E PROPANO.	8
TABELA 2 – PROPRIEDADES DO HIDROGÉNIO, METANO, GASOLINA E GASÓLEO A 300 K E 1 ATM.	16
TABELA 3 – PROPRIEDADES DAS MISTURAS HIDROGÉNIO-AR, METANO-AR E ISO-OCTANO-AR, A 300 K E 1 ATM.	17
TABELA 4 - COMPARAÇÃO ENTRE DOIS CILINDROS PARA ARMAZENAMENTO DE HIDROGÉNIO.	20
TABELA 5 - PROPRIEDADES DO SISTEMA DE ARMAZENAMENTO DE UM TOYOTA MIRAI, E HYUNDAI NEXO.	20
TABELA 6 – DETALHES DE UM TANQUE DE LH ₂ UTILIZADO PELO BMW 750 HL.	22
TABELA 7 – DETALHES DE UM SISTEMA DE ARMAZENAMENTO DE HIDROGÉNIO DE HIDRETOS METÁLICOS.	25
TABELA 8 – COMPARAÇÃO ENTRE MÉTODOS DE ARMAZENAMENTO DE HIDROGÉNIO.	28
TABELA 9 - FATORES DE EMPACOTAMENTO DE ESFERAS UNIFORMES SEGUNDO DIVERSOS AUTORES.	37
TABELA 10 – CARATERÍSTICAS DOS MATERIAIS ALVOS DE ESTUDO PARA O INVÓLUCRO DA ESFERA.	42
TABELA 11 – CARATERÍSTICAS DO DISPOSITIVO QUE CONTROLA O CAUDAL DE HIDROGÉNIO EM CADA ESFERA.	43
TABELA 12 – PREÇOS POR QUILOGRAMA DE TODOS OS MATERIAIS CONSIDERADOS NO MÉTODO DE CÁLCULO.	44
TABELA 13 – PROBABILIDADES DE FALHA ANUAIS ACEITÁVEIS DE ACORDO COM A INDÚSTRIAS DE AVIAÇÃO E MARÍTIMA.	46
TABELA 14 – ESTIMATIVA SOBRE CONSEQUÊNCIAS DE ACIDENTES E PROBABILIDADES PARA DIFERENTES QUANTIDADES DE H ₂ .	47
TABELA 15 – CLASSES DE SEGURANÇA EM FUNÇÃO DA PROBABILIDADE ANUAL DE FALHA.	47
TABELA 16 – COEFICIENTES DE SEGURANÇA PARA RUTURA FRÁGIL, EM FUNÇÃO DA CLASSE DE SEGURANÇA E COV DO MATERIAL.	48
TABELA 17 – VALORES DE PERMEAÇÃO, EM MOL·M ⁻¹ ·S ⁻¹ , DO ALUMÍNIO, FIBRA DE CARBONO, FIBRA DE VIDRO E POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE.	59
TABELA 18 – CARATERÍSTICAS DE UMA ESFERA DE 70 MM DE DIÂMETRO CONSTITUÍDA POR FIBRA DE CARBONO, MEDIANTE O DISPOSITIVO UTILIZADO.	65
TABELA 19 – CARATERÍSTICAS DO SISTEMA DE ARMAZENAMENTO (RESERVATÓRIO + ESFERAS), MEDIANTE DIFERENTES FATORES DE EMPACOTAMENTO CONSIDERADOS, COEFICIENTE DE SEGURANÇA 1,41.	67
TABELA 20 - CARATERÍSTICAS DO SISTEMA DE ARMAZENAMENTO (RESERVATÓRIO + ESFERAS), MEDIANTE DIFERENTES FATORES DE EMPACOTAMENTO CONSIDERADOS, COEFICIENTE DE SEGURANÇA 2.	68

ÍNDICE

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	Objetivos	1
1.1.1	Objetivo Geral	1
1.1.2	Objetivos específicos	1
1.2	Estrutura do Trabalho	2
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1	Sustentabilidade no transporte	5
2.2	Hidrogénio	7
2.2.1	Considerações sobre segurança	8
2.2.2	Permeação	11
2.3	Utilização de hidrogénio como combustível	14
2.4	Métodos de armazenamento	19
2.4.1	Estado gasoso	19
2.4.2	Estado líquido	22
2.4.3	Hidretos metálicos reversíveis	24
2.4.4	Boro-hidreto de sódio	26
2.4.5	Nano fibras de carbono	27
2.4.6	Comparação entre métodos de armazenamento de hidrogénio	28
2.4.7	Macro esferas de hidrogénio	29
2.5	Empacotamento de esferas	32
2.5.1	Armazenamento aleatório de esferas	35
3	DESENVOLVIMENTO	41
3.1	Considerações gerais	41
3.2	Descrição do método de cálculo	45
3.2.1	Esfera	45
3.2.2	Permeação na esfera	50
3.2.3	Reservatório exterior	52
4	RESULTADOS	57
4.1	Seleção do material do invólucro da esfera	57

4.2	Análise detalhada de uma esfera de fibra de carbono	64
4.3	Análise do sistema de armazenamento	67
4.4	Comparação com o estado de arte	69
5	CONCLUSÕES E PROPOSTAS DE TRABALHOS FUTUROS	73
5.1	CONCLUSÕES	73
5.2	PROPOSTA DE TRABALHOS FUTUROS	74
6	BIBLIOGRAFIA E OUTRAS FONTES DE INFORMAÇÃO	79
6.1	Bibliografia	79

INTRODUÇÃO

1.1 Objetivos

- 1.1.1 Objetivo Geral
- 1.1.2 Objetivos específicos

1.2 Estrutura do Trabalho

1 INTRODUÇÃO

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo Geral

Este trabalho pretende avaliar a viabilidade de um novo sistema de armazenamento patenteado por Stenmark (2010): as macro esferas. Este sistema é constituído por diversas macro esferas, que armazenam hidrogénio a 700 bar, pressão relativa, por sua vez estas esferas estão inseridas num reservatório exterior, este compartimento encontra-se a uma pressão ligeiramente superior à pressão atmosférica. As macro esferas são constituídas por: um invólucro, cuja função é apenas estrutural; forro, que tem como objetivo criar uma barreira eficaz à permeação do hidrogénio; dispositivo que permite o enchimento de hidrogénio, controlado através da variação da pressão do reservatório exterior. A constituição de uma macro esfera é apresentada na Figura 1.

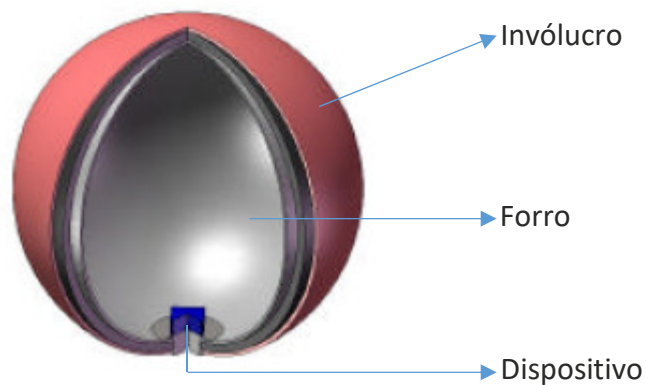


Figura 1 – Macro esfera de armazenamento de hidrogénio.
(Stenmark, 2010)

É realizado um estudo com o objetivo de avaliar a viabilidade do conceito das macro esferas no que toca ao armazenamento de hidrogénio a uma pressão de 700 bar. Este estudo procura obter resultados no que toca a cinco parâmetros: diâmetro de esfera, energia por unidade de massa (GED) e energia por unidade de volume (VED), custo dos materiais, fator de empacotamento e segurança.

1.1.2 Objetivos específicos

Para atingir o objetivo geral os seguintes objetivos específicos devem ser considerados:

- Realização de uma abordagem no sentido de tornar clara a motivação da utilização de hidrogénio como um combustível alternativo em veículos, no âmbito da redução da emissão de gases de efeito de estufa e melhoramento da eficiência e independência energética na EU.

- Identificar as características que tornam o hidrogénio um bom candidato como combustível alternativo. Considerações sobre a segurança do armazenamento de hidrogénio, com foco na permeação.
- Levantamento bibliográfico de forma a apresentar o estado de arte no que toca à utilização de hidrogénio como combustível em motores de combustão interna e células de combustível, bem como o armazenamento de hidrogénio em veículos.
- Introdução ao conceito de macro esferas e levantamento bibliográfico de fatores de empacotamento de esferas de diâmetros iguais.
- Criação de um método de cálculo que permita avaliar o desempenho de uma esfera, cujo material que a constitui é objetivo de estudo, e do sistema reservatório + esferas. Este método permite obter valores de GED, VED, caudais de permeação sobre a esfera e custo dos materiais.
- Análise de resultados do método de cálculo criado e comparação com o estado de arte, de forma a dar resposta aos cinco parâmetros a que este trabalho se propõe estudar.

1.2 Estrutura do Trabalho

Este trabalho está dividido em 5 partes distintas.

A secção 1 apresenta a Introdução, que é composta pelos seguintes temas: Objetivos, Metodologia e Estrutura do Trabalho.

A secção 2 apresenta a Revisão Bibliográfica, que é composta pelos seguintes temas: Sustentabilidade no transporte; Hidrogénio; Utilização de hidrogénio como combustível; Métodos de armazenamento e Empacotamento de esferas.

A secção 3 apresenta o Desenvolvimento, que é composta pelos seguintes temas: Considerações gerais e Descrição do método de cálculo. Nesta secção é apresentado o método de cálculo que permite caracterizar o sistema mediante os parâmetros propostos.

A secção 4 apresenta os Resultados, onde são discutidos os resultados do método de cálculo apresentado na secção 3, incluindo a seleção do material ideal para o invólucro da esfera, análise de uma esfera de fibra de carbono e sistema de armazenamento, e comparação do sistema em estudo com o estado de arte.

A secção 5 apresenta as Conclusões e Propostas de trabalhos futuros.

A secção 6 apresenta a Bibliografia.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Sustentabilidade no transporte

2.2 Hidrogénio

2.2.1 Considerações sobre segurança

2.2.2 Permeação

2.3 Utilização de hidrogénio como combustível

2.4 Métodos de armazenamento

2.4.1 Estado gasoso

2.4.2 Estado líquido

2.4.3 Hidretos metálicos reversíveis

2.4.4 Boro-hidreto de sódio

2.4.5 Nano fibras de carbono

2.4.6 Comparação entre métodos de armazenamento de hidrogénio

2.4.7 Macro esferas de hidrogénio

2.5 Empacotamento de esferas

2.5.1 Armazenamento aleatório de esferas

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Sustentabilidade no transporte

A mobilidade com baixo nível de emissões é uma componente essencial da transição para uma economia hipocarbónica. Os transportes representam quase um quarto das emissões de gases com efeito de estufa na Europa e são a principal causa da poluição atmosférica nas cidades, sendo que 70% dessas emissões correspondem ao setor rodoviário. Como tal, a Europa pretende que o setor dos transportes evolua com base em três princípios: eficiência superior do sistema de transportes, energias alternativas com baixo nível de emissões para os transportes, e veículos com baixo nível de emissões e com taxas nulas de emissões. O transporte na União Europeia (UE) continua a depender do petróleo para a satisfação de cerca de 94% das suas necessidades energéticas, o que significa que este setor está fortemente dependente das importações (Comissão Europeia, 2011, 2016).

Mediante este cenário a UE estabeleceu diversos objetivos a cumprir pelos seus estados membros. Entre os quais se destacam as 3 metas a cumprir até 2020: 20% de redução das emissões de gases com efeito de estufa relativamente aos níveis de 1990; 20% da energia obtida a partir de fontes renováveis; 20% de melhoria da eficiência energética. Estes objetivos contribuem para o alcance de uma economia hipocarbónica e uma menor dependência das importações para toda a EU (Comissão Europeia, 2016). Neste contexto, o quadro político prevê uma atualização destas metas para o ano de 2030, sendo estas: 40% de redução das emissões de gases com efeito de estufa; 27% da energia da UE, pelo menos, obtida partir de fontes renováveis; 27-30% de aumento da eficiência energética; 15% de interligação elétrica (ou seja, 15% da eletricidade produzida na UE pode ser transferida para outros países da UE) (Comissão Europeia, 2014).

De acordo com estes objetivos, a estratégia europeia de mobilidade hipocarbónica deixa claro que a implantação de veículos com emissões baixas ou nulas terá de aumentar substancialmente no futuro, a fim de satisfazer os compromissos de redução de emissões da UE. Como tal, a proposta de alteração à diretiva de veículos não poluentes propõe objetivos mínimos em matéria de contratação de veículos de transporte rodoviário. Segundo esta diretiva, Portugal tem como objetivo, até 2025, uma taxa de penetração de 27%, para veículos ligeiros (M1, M2, N1) com emissões inferiores a 25 (M1, M2) ou 40 (N1) g·km⁻¹ de CO₂. Também está estabelecida uma taxa de penetração mínima para camiões (N2, N3), e autocarros (M3) sendo esta, 8% e 40%, respetivamente (Comissão Europeia, 2016, 2017a, 2017b).

É, portanto, claro que existem prioridades políticas no sentido da alteração do paradigma no que toca à mobilidade na Europa. Como tal, o hidrogénio pode ser parte da solução do problema que a UE se comprometeu resolver.

Outro dos cenários em que o hidrogénio pode contribuir positivamente é a dependência energética. Tal como mostra a Figura 2, uma grande percentagem da energia primária utilizada na UE é importada, sendo esse valor ainda maior no que toca a Portugal.

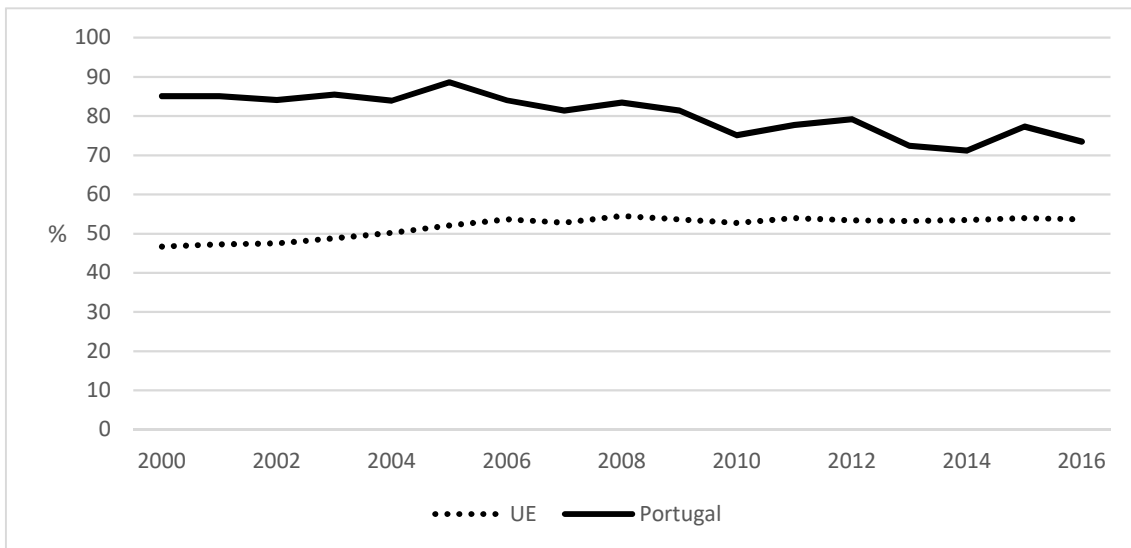
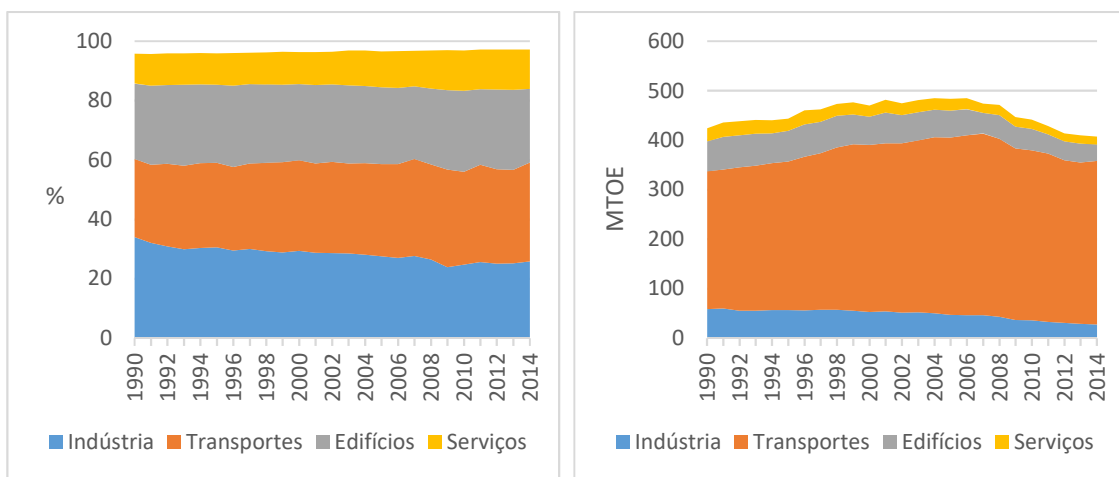


Figura 2 – Dependência energética da União Europeia e Portugal.
(Eurostat, 2016)

De acordo com a Figura 3 (a), o setor dos transportes representa uma fatia significativa no que toca ao consumo de energia final. Além disso, como mostra a Figura 3 (b), a maior parte da energia final proveniente de produtos petrolíferos é consumida por este setor. Tendo isto em conta, bem como os objetivos impostos pela UE no que toca a eficiência energética, é evidente que a utilização de hidrogénio como combustível em veículos pode contribuir para a evolução positiva deste cenário.



(a)

(b)

Figura 3 - Distribuição percentual do consumo de energia final por setor (a); Consumo de energia final proveniente de produtos petrolíferos por setor, em milhões de toneladas de petróleo equivalente (b).
(European Environment Agency, 2017)

2.2 Hidrogénio

O deutério é o primeiro elemento na tabela periódica, com o símbolo químico H. É constituído por um próton e um neutrão, possuindo uma massa atómica de 1,00794. Sob condições PTN, este elemento apresenta-se em forma do gás diatómico hidrogénio, H₂, que não apresenta cheiro, odor e toxicidade (Ruiz, Vega, Arxer, Jiménez, & Rausa, 2015).

O hidrogénio tem uma das maiores energias específicas de qualquer elemento, ou seja, por unidade de massa possui uma grande quantidade de energia, que é uma das características que torna este combustível desejável como alternativa. Mas, a sua massa volúmica é bastante baixa, o que leva a que este tenha uma VED muito reduzida. No que toca ao armazenamento, isto implica que, para o mesmo volume, um combustível convencional armazena uma quantidade de massa, e por consequência, de energia, muito superior. Isto significa que, para que um veículo a hidrogénio possua autonomias comparáveis às de um veículo com combustíveis convencionais, o seu armazenamento deve ser realizado a altas pressões, tal como apresentado na seção Métodos de armazenamento. Alternativamente, o armazenamento de hidrogénio no estado líquido, é também uma possibilidade. Mas, outro dos problemas deste gás é a dificuldade que este apresenta para ser liquefeito, tendo de ser arrefecido para temperaturas por volta de 22K, e, mesmo, assim a sua massa volúmica continua a ser muito baixa (Larminie & Dicks, 2003).

Na Figura 4 é apresentada uma comparação da GED (a) e VED (b) de diversos combustíveis. É possível identificar a grande vantagem do H₂, a GED, pois o seu grande poder calorífico e baixo peso molecular permite que seja possível extrair a maior quantidade de energia por massa, relativamente aos restantes combustíveis. Mas, a sua baixa massa volúmica significa que é necessário um volume superior para armazenar uma quantidade significativa de H₂. Isto significa que o peso do sistema de armazenamento será bastante superior, quando comparado com gasolina e gasóleo. A massa de hidrogénio armazenada nestes sistemas é, então, inferior a sistemas de armazenamento de gasolina e gasóleo (Ruiz et al., 2015).

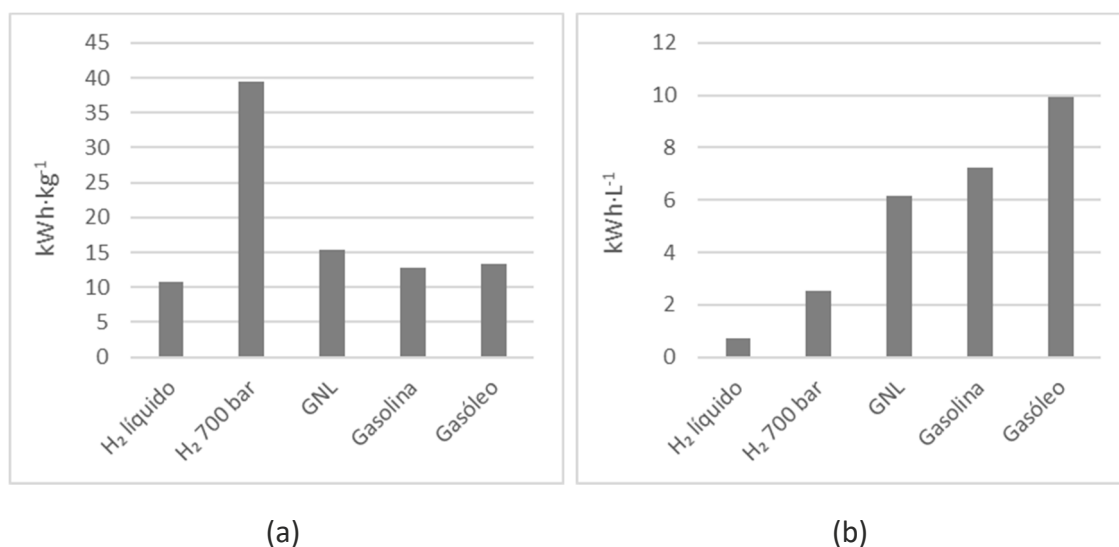


Figura 4 – Comparação entre GED (a) e VED (b) para H₂ líquido, H₂ 700 bar, gás natural líquido (L.N.G), gasolina e diesel.

(Ross, 2006) adaptado

2.2.1 Considerações sobre segurança

O hidrogénio possui um conjunto de características que motivam uma utilização especialmente cuidadosa. Possui o menor peso molecular, massa volúmica e viscosidade de qualquer gás, tendo a maior condutibilidade térmica e velocidade do som de entre todos os gases (Spiegel, 2007). Daqui resulta o facto de o hidrogénio vazar de um orifício a uma velocidade 3,3 vezes superior ao ar, e 2,8 em relação ao metano. Associando isto à sua elevada volatilidade e inflamabilidade, é fácil inferir, erradamente, que este é um gás extremamente perigoso (Larminie & Dicks, 2003).

Tabela 1 – Propriedades relevantes à segurança para o Hidrogénio, Metano e Propano.
(Larminie & Dicks, 2003) adaptado

Propriedade	Hidrogénio	Metano	Propano
Massa volúmica, PTN (kg·m ⁻³)	0,084	0,656	2,01
Limite ignição no ar, PTN (% volume)	4,0 a 77	4,4 a 16,5	1,7 a 10,9
Temperatura ignição (°C)	560	540	487
Energia min. Ignição no ar (MJ)	0,02	0,3	0,26
Limites de detonação no ar, (% volume)	18 a 59	6,3 a 14	1,1 a 1,3
Estequiometria no ar (kg _{ar} /kg _{comb})	34,46	17,23	15,67

De facto, o hidrogénio não é mais perigoso, à pressão e temperatura atmosféricas, que gases usados frequentemente, tal como o metano e propano, ilustrado na Tabela 1. Quando comparado com o metano e butano, a energia mínima de ignição, em primeira análise, aparenta ser um problema, mas, todos esses valores são tão baixos que qualquer fonte energética consegue inflamar estes combustíveis. Aliás, o propano possui uma massa volúmica superior ao ar, o que torna mais fácil a sua acumulação junto ao solo, isto aliado ao limite de ignição inferior, torna a sua autoignição um risco sério. No que toca ao hidrogénio, a sua baixa massa volúmica e viscosidade asseguram uma dispersão que ocorre a uma velocidade superior entre todos os gases, o que contribui para mitigar o seu perigo de autoignição. Apesar disto, deve ser monitorizada com muito cuidado a acumulação de hidrogénio em espaços confinados (Larminie & Dicks, 2003; Spiegel, 2007). É, inclusivamente, estabelecido pela regulamentação europeia um valor que limita a acumulação de hidrogénio em espaços fechados, tal como garagens (Comissão Europeia, 2010). Esta análise apresenta uma comparação entre aspetos que afetam a perigosidade destes gases a temperaturas e pressões atmosféricas, a qual aparenta ser semelhante entre estes gases. Mas, a baixa massa volúmica do hidrogénio significa que este gás é armazenado a pressões muito superiores ao metano e butano. Tais pressões implicam riscos mais acrescidos. Outro fator a ter em conta é que a queima do hidrogénio forma uma chama incolor, algo que o distingue dos demais gases (Larminie & Dicks, 2003; Spiegel, 2007).

A Figura 5 mostra os resultados da simulação de uma ignição resultante de uma fuga de combustível de um reservatório, utilizando hidrogénio (esquerda) ou gasolina (direita). A fuga no reservatório de hidrogénio é causada pelo cenário de falha mais severo, a libertação de todo o hidrogénio através da válvula limitadora de pressão, em menos de 100 segundos. A parte superior da Figura 5 mostra a propagação inicial da chama, já na parte inferior a ignição tem uma duração de 1 minuto. Após a extinção das chamas, o veículo a gasolina ficou completamente destruído, enquanto o veículo a hidrogénio não sofreu qualquer dano, excetuando o reservatório (Swain, 2001). Como tal, um veículo a hidrogénio é, potencialmente, mais seguro que um veículo a gasolina, em caso de incêndio, em espaços abertos. Em caso de incêndio em espaços confinados, como uma garagem, as consequências seriam mais severas (Ruiz et al., 2015).



Figura 5 – Comparação direta de ignições em hidrogénio (esquerda), e gasolina (direita).
(Swain, 2001)

2.2.2 Permeação

Permeação é o processo geral que consiste no movimento de um fluido através de uma membrana sólida, causado por uma diferença de pressão. A pressão no reservatório (p_f), é, portanto, bastante superior à pressão fora do mesmo (p_p). Este processo consiste na libertação lenta de gás, hidrogénio, neste caso, através de um reservatório. A permeação é constituída por três processos. Em primeiro lugar, o gás que se localiza na zona de maior pressão (reservatório) é dissolvido no material sólido (adsorção). De seguida o gás dissolvido difunde-se pelo material, devido ao gradiente de concentração. Por fim, as partículas difundidas para a superfície do reservatório exposto à menor pressão são libertadas, pelo processo desorção. A descrição breve dos processos que constituem a permeação é apresentada na Figura 6 (Schultheiß, 2007).

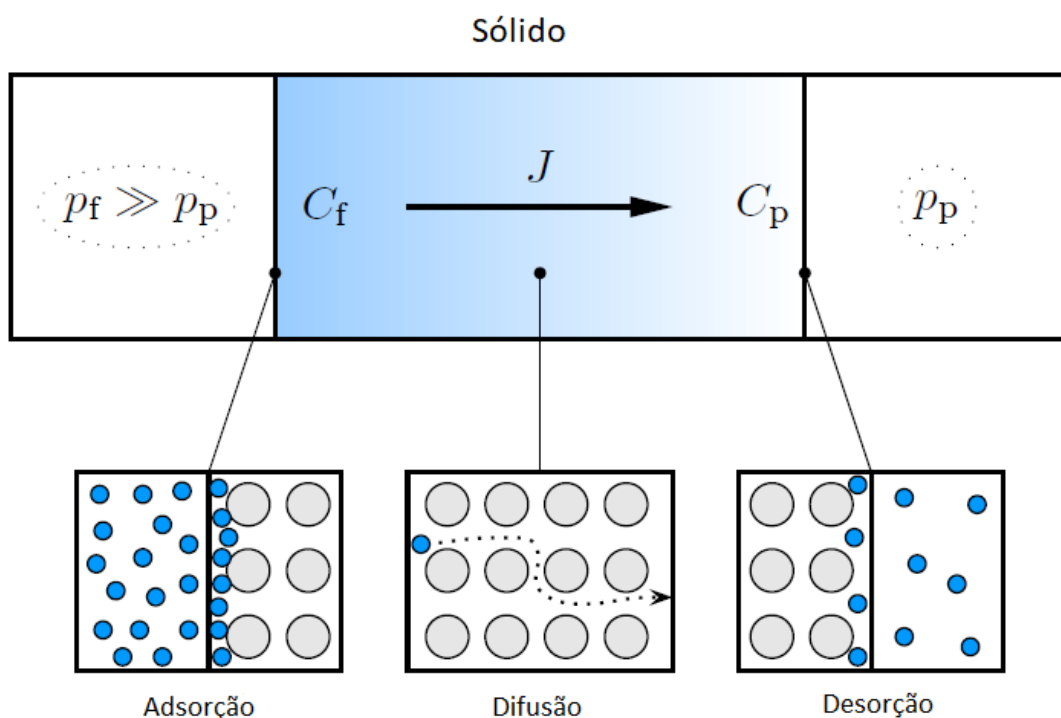


Figura 6 – Diagrama esquemático de permeação unidirecional.
(Schultheiß, 2007) adaptado

Adsorção é o termo utilizado para descrever interações em superfícies entre moléculas em estados distintos. Quando moléculas gasosas (H_2) atingem a superfície de um sólido (reservatório) podem ser absorvidas pelo material, se as forças coesivas (forças van-der-Waals) assim o permitirem. Este processo é expresso através da Lei de Henry, equação (2-1) (Schultheiß, 2007).

$$C_f = S \cdot p_f \quad (2-1)$$

em que C_f é a concentração de gás dissolvido no local de alimentação, S a solubilidade do gás e p_f a pressão do gás no local de alimentação. Sendo o gás, neste caso, o hidrogénio (Schultheiß, 2007).

Desorção é o processo oposto à adsorção. Este processo é também regido pela Lei de Henry, sendo que C_p é a concentração do gás dissolvido no local onde se dá a permeação, e, p_p é a pressão do gás no local onde se dá a permeação, equação (2-2) (Schultheiß, 2007).

$$C_p = S \cdot p_p \quad (2-2)$$

Difusão é o movimento de moléculas num sólido, causado por gradientes de concentração. Existe, então, transferência de massa (H_2) de zonas de altas concentrações para zonas com menores concentrações. Este processo é expresso através da primeira Lei de Fick, equação (2-3) (Schultheiß, 2007).

$$J = -D \frac{dC}{dx} \quad (2-3)$$

em que J é o fluxo molar por difusão de gás no material, expresso em $\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$. D é a difusibilidade, expressa em $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$. dC é a variação infinitesimal da concentração ao longo da distância de permeação dx (Schultheiß, 2007).

A permeação aumenta com a pressão, envelhecimento e temperatura do reservatório. Segundo o regulamento estabelecido pela Comissão Europeia relativo à homologação de veículos movidos a hidrogénio (Comissão Europeia, 2010), em reservatórios com invólucros metálicos, Tipo 1, 2 e 3, a taxa de permeação é desprezada. Apenas os reservatórios tipo 4, não-metálicos, estão sujeitos a ensaios de permeabilidade. Isto porque materiais poliméricos apresentam permeabilidades bastante superiores para o hidrogénio, quando comparados com metais. Estes possuem baixas permeabilidades, são, portanto, boas barreiras para a permeação do hidrogénio, (Adams, Bengaouer, Cariteau, Molkov, & Venetsanos, 2011).

De acordo com o mesmo regulamento, o valor máximo permitido de permeação, em regime estacionário, de um depósito de hidrogénio em veículos é de $6 \text{ cm}^3\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{L}^{-1}$, (em condições PTN, por litro de volume interno de reservatório) (Comissão Europeia, 2010). O método de obtenção deste valor é descrito por Adams et al. (2011). Este método assume que o hidrogénio que escapa do reservatório através da permeação se dispersa de uma forma homogénea. O limite inferior de inflamabilidade deste gás é 4%, portanto a sua concentração nunca deve exceder este valor. O valor máximo de permeação é calculado de forma a impedir esta situação. Os casos críticos considerados são espaços confinados onde os veículos possam estar parados durante um período alargado, ou seja, garagens domésticas. É considerado um volume de garagem correspondente ao menor tamanho de garagem vendido no Reino Unido, (Adams et al., 2011). O caudal de renovação da garagem considerado é o valor mínimo credível para este cenário, sendo que o menor valor medido em condições reais é de 0,03 renovações por hora, (Waterland, Powars, & Sticks, 2005).

A temperatura máxima de exposição é um fator que afeta o comportamento de permeação do hidrogénio, (Mitslitsky, Weisberg, & Myers, 2000). Durante a utilização

normal do sistema esta temperatura pode tomar como valor 85°C, o que corresponde a um enchimento rápido do sistema, sendo que esta temperatura é reduzida para valores abaixo de 50°C após poucos minutos, (Adams et al., 2011; Moretto et al., 2012). Uma temperatura de exposição prolongada de 85°C é extremamente improvável, sendo o valor 55°C utilizado como um valor credível e conservador. Tendo em conta que a temperatura a que o teste será realizado é inferior a 55°C, é necessário utilizar um fator de correção, para obter o caudal de permeação máximo equivalente a 55°C, em condições seguras (Adams et al., 2011).

Com o decorrer do tempo de vida de um reservatório, a sua capacidade de oferecer uma barreira eficaz à permeação do hidrogénio diminui, ou seja, o valor da permeação dos materiais que o constituem vai aumentando. Os efeitos deste fenómeno não são ainda compreendidos de forma adequada, como tal um fator de envelhecimento do reservatório de 2 é utilizado (Adams et al., 2011).

Posto isto as equações (2-4) e (2-5), demonstram como é calculado o caudal máximo de permeação de hidrogénio permitido.

$$C_{\%} = \frac{100 \cdot Q_g}{Q_a + Q_g} \quad (2-4)$$

em que $C_{\%}$ é, em percentagem, a razão do caudal de fugas de H₂ a partir do reservatório, Q_g , e da soma do caudal de ar de infiltrações de ar, Q_a , e do referido caudal de fugas de H₂.

$$Qp_x = \frac{Q_a \cdot C_{\%}}{100 - C_{\%}} \cdot \frac{60 \cdot 10^6}{V_{int\ res} \cdot f_a \cdot f_t} \quad (2-5)$$

em que Qp_x é o caudal máximo permitido de permeação de hidrogénio, $V_{int\ res}$ é o volume interno do reservatório em questão, f_a é o fator de envelhecimento do reservatório (2) e f_t é um fator de correção da temperatura de teste de 15°C (3,5) (Adams et al., 2011).

Posto isto, o armazenamento de hidrogénio demonstra ser um dos maiores problemas no que toca à sua utilização como fonte de energia para automóveis com motores de combustão interna.

2.3 Utilização de hidrogénio como combustível

O hidrogénio pode ser utilizado por veículos como fonte energética em duas formas distintas: sendo queimado em motores de combustão interna, ou sendo convertido em eletricidade através de células de combustível.

Os motores de combustão interna podem ser adaptados para queimarem diretamente hidrogénio como combustível (H_2 ICE). As características específicas do hidrogénio demonstram ser uma oportunidade e um desafio no que toca a operar um motor de combustão interna de forma eficiente e com emissões reduzidas (Gurz, Baltacioglu, Hames, & Kaya, 2017).

Sun & Liu (2011) modificaram um motor de combustão de 4 cilindros, injeção indireta, com ciclo Otto, para trabalhar com hidrogénio. Os resultados demonstram que é possível aumentar o rendimento térmico entre 7 a 9%, tendo em conta as mesmas cargas de trabalho. Foram também obtidas baixas emissões, especialmente hidrocarbonetos não queimados e monóxido de carbono (CO), que são quase eliminados. Os compostos de óxido azoto (NO_x) revelaram sofrer grande influência da riqueza da mistura, podendo ser reduzidos se a mistura for pobre ou se a riqueza for superior a 1. Todas as emissões cumprem a norma Euro VI. A única desvantagem em comparação com o motor a gasolina são os valores de binário inferiores, cerca de 20 a 25% (Sun & Liu, 2011).

Os benefícios de uma conversão para hidrogénio são mais evidentes quando realizada num motor de injeção direta, tal como realizado por Gomes Antunes, Mikalsen, & Roskilly (2009). A alteração foi efetuada sobre um motor de ciclo Diesel monocilíndrico, que inclui um novo sistema de injeção de combustível, algo que revela ser o maior desafio deste procedimento. Devido à alta temperatura de autoignição do hidrogénio, foi necessário realizar a admissão de ar a 120 °C. Os efeitos desta alteração incluem um aumento de 14% na potência de pico no motor bem como reduções de emissões de óxidos de azoto e a quase eliminação de hidrocarbonetos e compostos de carbono (Gomes Antunes et al., 2009).

A utilização de hidrogénio em motores de combustão interna não requer uma conversão completa do mesmo, podendo este combustível ser utilizado como mistura. Este procedimento foi realizado por Arat, Baltacioglu, Ozcanli, & Aydin (2015). Foi utilizado um motor de ciclo Diesel de 4 cilindros, o qual foi submetido a vários testes com diversas misturas de combustíveis, com o objetivo de catalogar os benefícios da adição de HHO (Oxihidrogénio) e HHO+CNG (Gás Natural Comprimido) ao gasóleo. Foram obtidos incrementos de 2,7% (HHO) e 4,75% (HHO+CNG) para valores de binário, enquanto a potência subiu de 3,18% e 6,85%. Foram também obtidos benefícios no que toca a emissões de CO_2 (dióxido de carbono), NO_x e CO, com reduções de 9,03% a 9,65% para CO_2 , e de 11,76% e 28,4% para NO_x . Reduções de emissões de CO apenas foram registadas para a mistura contendo apenas HHO, sendo esse valor 15%. Já para a mistura HHO+CNG foram registados aumentos de 16% nestas emissões. A mistura HHO+gasóleo permite uma redução nos consumos de 18%, o que resulta numa redução das emissões

de NO_x . Por fim a mistura que contém HHO+CNG atingiu consumos 27% inferiores (Baltacioglu, Arat, Ozcanli, & Aydin, 2015).

Os benefícios da utilização do hidrogénio (HHO) como aditivo para melhorar o desempenho de um motor de ciclo Diesel são também referidos por Bari & Esmaeil (2010). Percentagens de HHO até 6% revelaram ter efeitos positivos em diversos parâmetros, tal como evidenciado por Arat et al. (2015).

O melhor desempenho de um motor quando queima hidrogénio é atribuído, em parte, ao maior poder calorífico inferior e à maior velocidade de chama do hidrogénio. A velocidade de chama deste elemento é nove vezes superior à do gasóleo, Tabela 2, logo a queima deste combustível com hidrogénio resulta numa combustão mais rápida e completa, (Arat et al., 2015). Existe então uma maior pressão na câmara de combustão, o que implica um maior rendimento térmico (Al-Baghdadi, 2004).

O hidrogénio possui uma maior gama de limites de inflamabilidade (4-75%) e energia mínima de ignição menor, quando comparado com outros combustíveis, Tabela 2. Pode então ser queimado em misturas com gamas de riqueza muito diversas (Roy, Tomita, Kawahara, Harada, & Sakane, 2010). Isto significa que o hidrogénio pode ser queimado em misturas com grandes excessos de ar, Tabela 3, o que implica uma combustão mais completa e consumos inferiores, (Fayaz, et al., 2012; Arat et al., 2015). Além do mais, a temperatura de combustão de misturas com excesso de ar é inferior, o que implica a redução das emissões de NO_x , o único poluente emitido em quantidades significativas (Gomes Antunes et al., 2009; Roy et al., 2010; Sun & Liu, 2011).

Tabela 2 – Propriedades do hidrogénio, metano, gasolina e gasóleo a 300 K e 1 atm. (Saravanan, Nagarajan, Dhanasekaran, & Kalaiselvan, 2007; Fayaz, et al., 2012) adaptado

Propriedade	Hidrogénio	Metano	Gasolina (C ₈ H ₁₈)	Gasóleo (C ₁₃ H ₂₈)
Peso molecular (g·mol ⁻¹)	2,016	16,043	114,236	184,361
Massa volúmica (kg·m ⁻³)	0,08	0,65	692	840
Energia mínima ignição (MJ)	0,02	0,28	0,24	-
Limite inflamabilidade no ar (% volume)	4-75	4,4-16,5	1,4-7,6	0,7-5
Poder calorífico inferior (MJ·kg ⁻¹)	119	50	44,3	42,7
Velocidade chama (m·s ⁻¹)	1,85	0,38	0,37-0,43	0,3
Temperatura autoignição no ar (K)	858	723	550	527
Relação ar-combustível estequiométrica (kg _{ar} /kg _{comb})	34,2	17,1	15	14,7

A energia mínima de ignição do hidrogénio é mais baixa quando comparada com outros combustíveis. Isto permite que um motor que funcione com hidrogénio pode fazer a ignição de misturas mais pobres, com maiores quantidades de ar (Bari & Esmaeil, 2010; Baltacioglu et al., 2015). Mas esta característica do hidrogénio também leva a que seja mais fácil a sua combustão indesejada na câmara de combustão. Segundo Fayaz et al. (2012), a pré-ignição é um fenómeno que consiste na combustão durante o curso do pistão correspondente à compressão. Este fenómeno leva a uma antecipação da ignição do combustível, algo que é prejudicial para o desempenho do motor e pode mesmo danificá-lo (Li & Karim, 2004). A frequência deste acontecimento é dependente da relação ar-combustível da mistura a ser queimada, e é mais frequente com relações próximas da estequiométrica. Portanto, a potência de pico de um motor H₂ICE é delimitada pelo limite de pré-ignição. Este limite é específico para cada motor. Li & Karim (2004) determina-o como 60% da relação ar-combustível estequiométrica, para um motor de 2 litros, com 4 cilindros, ciclo Otto.

Outro fenómeno relacionado com a queima indesejada do hidrogénio é o retorno de chama. O que o diferencia da pré-ignição é o facto de este acontecer durante a admissão de ar para a camara de combustão. Isto significa que esta queima não controlada pode também acontecer no coletor de admissão, resultando num aumento de pressão, o que pode danificar o sistema de admissão. Tal como na pré-ignição,

misturas com rácios próximos do estequiométrico aumentam a probabilidade do acontecimento. Este fenómeno é característico de motores injeção indireta, já que o hidrogénio é injetado antes da válvula de admissão abrir, sendo misturado com ar antes de este entrar na câmara de combustão. Como tal, em motores de injeção direta este fenómeno não existe, já que a injeção de hidrogénio é feita na câmara de combustão, depois da válvula de admissão fechar (Fayaz et al., 2012).

Tabela 3 – Propriedades das misturas hidrogénio-ar, metano-ar e iso-octano-ar, a 300 K e 1 atm. (Fayaz et al., 2012) adaptado

Propriedade	H ₂ -ar $\varphi=1$	H ₂ -ar $\varphi=0,25$	CH ₄ -ar $\varphi=1$	C ₈ H ₁₈ -ar $\varphi=1$
Fração volúmica combustível (% volume)	29,5	9,5	9,5	1,65
Massa volúmica da mistura (kg·m ⁻³)	0,85	1,068	1,123	1,1229
Temperatura de autoignição (K)	858	>858	813	690
Temperatura adiabática de chama (K)	2390	1061	2226	2276
Rácio ar-combustível (kg _{ar} /kg _{comb})	34,2	136,6	17,1	15,1
Velocidade laminar de chama, a 360K (cm·s ⁻¹)	290	12	48	45
GED (kJ·kg ⁻¹)	3758	959	3028	3013
VED (kJ·m ⁻³)	3189	1024	3041	3704

O hidrogénio pode ser também utilizado como combustível para acionar um motor elétrico e para isso é necessária uma célula de combustível para criar energia elétrica.

Em termos gerais, as células de combustível de membrana de troca de protões (PEMFC) são dispositivos que convertem a energia química contida no hidrogénio em energia elétrica, sendo o único subproduto água. Durante a sua operação não emitem qualquer tipo de poluente e produzem apenas calor e água como subproduto, se o combustível usado for proveniente de uma fonte renovável sem emissões. São, então, uma boa alternativa no que toca ao cumprimento dos objetivos da estratégia de mobilidade hipocarbónica. As células de combustíveis possuem diversas vantagens quando comparadas com o motor de combustão interna, de entre as quais distinguem-se as seguintes:

- Operam a temperaturas e pressões baixas, cerca de 80°C.
- O seu rendimento energético é de cerca de 60%, enquanto que nos motores de combustão interna este valor vai até 25%.

- Não estão sujeitas a desgastes causados por peças móveis, não provocam ruído ou vibrações (Ruiz et al., 2015).

Um dos melhores exemplos da aplicação do hidrogénio como combustível para células de combustível é o Toyota Mirai. Este veículo possui um conjunto de 370 células de combustível com uma potência de 114 kW, 37 litros de volume e uma massa de 57 kg. A eletricidade produzida aciona um motor elétrico com 113 kW de potência, com uma autonomia estimada de 550 km (Toyota, 2014). O maior problema deste tipo de células de combustível (PEMFC) são as membranas de troca de protões que têm um ciclo de vida curta, tendo que ser substituídas em cerca de 50000 km (Ruiz et al., 2015).

Nesta secção foi demonstrado que o hidrogénio é um combustível alternativo viável para a utilização em motores de combustão interna, bem como células de combustível. São apresentados diversos exemplos de vários autores que demonstram os benefícios e inconveniências da utilização deste combustível. A drástica redução das emissões de motores de combustão interna que operam com hidrogénio, demonstram que esta tecnologia pode contribuir para o alcance dos objetivos impostos pela UE, secção 2.1.

2.4 Métodos de armazenamento

Nesta secção são abordados diversos tipos de armazenamento de hidrogénio utilizados em veículos, tal como o armazenamento sobre forma de gás comprimido ou em estado líquido. Estes são, aliás, os únicos métodos de armazenamento que, até agora, foram utilizados em veículos comercializados. São também referidos métodos de armazenamento que se encontram em desenvolvimento, e, ainda não parecem ser viáveis, tal como os hidretos metálicos e as nano fibras de carbono.

2.4.1 Estado gasoso

O armazenamento de hidrogénio como um gás comprimido é o método mais direto e usado para distribuição deste combustível. A baixa massa volúmica deste gás torna este método problemático no que toca a aplicações móveis, obrigando à utilização de grandes pressões para armazenar quantidades que são reduzidas, tendo em conta o volume do reservatório. Isto leva a que seja necessária uma grande massa de sistema de armazenamento para acumular uma quantidade reduzida de hidrogénio, algo que não é um problema para aplicações estáticas, mas revela ser um problema crucial desta aplicação em veículos.

A capacidade que o hidrogénio tem em infiltrar-se com grande facilidade, em relação a outros gases, em diversos materiais, designada por permeação, motiva uma seleção cuidada dos materiais a usar. Além deste fenómeno, a difusibilidade do hidrogénio dá origem a fragilização por hidrogénio, que consiste na difusão de hidrogénio no metal, que pode levar à formação de bolhas internas de CH_4 no metal, afetando as suas propriedades mecânicas, e, pode mesmo originar fissuras.

Fruto das altas pressões utilizadas, uma fuga no reservatório gera forças extremas, o que pode levar a que este seja projetado por efeito do princípio de conservação do movimento. Além do mais, a fratura do reservatório pode conduzir à autoignição da mistura ar-hidrogénio junto do reservatório. Para evitar isto são usadas válvulas de alívio de pressão ou discos de rutura, que permitem libertar o gás de forma segura no caso de sobrepressão. Estes sistemas de armazenamento possuem também dispositivos de congelamento da chama que previnem a ignição do hidrogénio. Existem também dispositivos de segurança que desligam as baterias e o abastecimento de combustível em caso de colisão. Todos estes dispositivos levam a que o risco de incêndio e explosão seja o mesmo de um sistema a gasolina (Larminie & Dicks, 2003; Spiegel, 2007).

A quantidade de trabalho necessária para comprimir o hidrogénio num reservatório impõe um défice energético sob a energia contida no hidrogénio, sendo que esse valor aumenta com a pressão a que se deseja armazenar este combustível (Spiegel, 2007).

Tabela 4 - Comparação entre dois cilindros para armazenamento de hidrogénio.
(Larminie & Dicks, 2003) adaptado

Propriedade	2,2 L aço; [200 bar]	202 L compósito; [300 bar]
Massa tanque vazio (kg)	3,0	100,0
Massa hidrogénio armazenado (kg)	0,036	3,100
Eficiência armazenamento (% massa H ₂)	1,2	3,1
GED (kWh·kg ⁻¹)	0,47	1,20
VED (kWh·L ⁻¹)	0,016	0,014

Dois sistemas de armazenamento são apresentados na Tabela 4, de acordo com Larminie & Dicks (2003). O primeiro é um cilindro em liga de aço usado em laboratório. O segundo tipo de armazenamento é utilizado num autocarro, e é construído em alumínio com um revestimento de resina epóxico e fibra de aramida; este sistema consiste numa série de 13 depósitos que são montados no tejadilho do autocarro. Apesar de o sistema com o maior volume aparentar ser o mais eficiente, se for considerada a estrutura de reforço necessária, bem com o peso de todos os tanques, a sua eficiência de armazenamento desce para 1,6% (Larminie & Dicks, 2003), demonstrando a dificuldade de adaptar um veículo a um reservatório que não é conformável ao espaço disponível (Anup, 2008).

Na Tabela 5 são apresentadas as características do sistema de armazenamento de um Toyota Mirai, composto por dois reservatórios com um volume total de 122,4 litros, a uma pressão de 700 bar. Os tanques possuem uma massa combinado de 87,5 kg e armazenam aproximadamente 5 kg de hidrogénio. Têm, portanto, uma eficiência de armazenamento de 5,7% (em peso) (Toyota, 2014). Na mesma tabela são também apresentadas as características de um sistema de armazenamento de um Hyundai Nexu, constituído por 3 tanques, com um volume total de 156,6 litros, a uma pressão de 700 bar.

Tabela 5 - Propriedades do sistema de armazenamento de um Toyota Mirai, e Hyundai Nexu.
(Toyota, 2014; Hyundai, 2018) adaptado

Propriedade	Mirai	Nexo
Massa tanque vazio (kg)	87,50	111,13
Volume total reservatórios (L)	122,4	156,6
Massa hidrogénio armazenado (kg)	5,0	6,3
Eficiência armazenamento (% massa H ₂)	5,7	5,6
GED (kWh·kg ⁻¹)	1,91	1,89
VED (kWh·L ⁻¹)	1,36	1,34

Cada tanque de um Toyota Mirai é composto por 3 camadas, tal como mostra a Figura 7. Um forro interior em polímero, uma camada de fibra de carbono, que oferece resistência estrutural, e um revestimento exterior em fibra de vidro para proteção superficial. Este sistema possui um tempo de abastecimento de aproximadamente 3 minutos (Toyota, 2014).



Figura 7 – Sistema de armazenamento de um Toyota Mirai (esquerda), vista em corte de um dos reservatórios de um Toyota Mirai (direita).
(FuelCellsWorks, 2014)

Segundo o regulamento relativo à homologação de veículos a motor movidos a hidrogénio (Comissão Europeia, 2010) , os reservatórios para armazenamento gasoso são classificados em quatro tipos:

- Tipo 1 - Reservatório metálico sem soldadura
- Tipo 2 - Reservatório bobinado sobre a parte cilíndrica com um invólucro metálico com soldadura
- Tipo 3 -Reservatório bobinado por inteiro com um involucro metálico sem soldadura
- Tipo 4 – Reservatório bobinado por inteiro com um involucro não metálico

Os reservatórios utilizados em sistemas de estado de arte, como é o caso do Toyota Mirai e Hyundai Nexa, são do tipo 4.

2.4.2 Estado líquido

O armazenamento de hidrogénio em estado líquido (LH₂), a uma temperatura de aproximadamente 22 K, é o método mais usado para armazenar grandes quantidades de hidrogénio. Este método permite acumular uma maior quantidade de combustível do que um tanque de gás comprimido. A massa volúmica do hidrogénio líquido é 0,070 kg·L⁻¹, e, enquanto que para um armazenamento em fase gasosa a 69 MPa (690 bar) esta é 0,030 kg·L⁻¹. A uma temperatura de 20 K e 0,1 MPa de pressão de vapor é possível alcançar uma eficiência de armazenamento de 5,3% (Spiegel, 2007). Apesar desta vantagem, o armazenamento criogénico de hidrogénio tem diversos problemas. Entre eles está a evaporação de hidrogénio, que acontece à medida que o calor se infiltra lentamente no reservatório. Isto provoca a gaseificação de parte do LH₂, e, se este gás (H₂) não for libertado pode criar fugas no reservatório. A baixa temperatura usada significa que as queimaduras causadas pelo frio são um perigo a ter em conta durante o abastecimento, como tal, é necessário assegurar um bom isolamento de toda a tubagem em contacto com o fluido. Apesar disto, o LH₂, é, em geral, mais seguro do que formas de armazenamento a altas pressões (Larminie & Dicks, 2003).

Outro dos problemas deste método de armazenamento é o dispêndio de energia necessário para levar o hidrogénio a estas temperaturas tão baixas, e realizar o processo de liquefação. Como referem Larminie & Dicks (2003), este processo implica grandes perdas de energia. Estas perdas podem ser de 25% da entalpia específica do hidrogénio, para caudais de liquefação superiores a 1000 kg·h⁻¹, e, para caudais próximos de 100 kg·h⁻¹, este valor sobe para 45%. Já Spiegel (2007) menciona que a energia perdida no processo de liquefação equivale a um valor entre 33 e 40% da energia contida no hidrogénio. É possível concluir, então que este processo é algo ineficiente no que toca ao armazenamento e transporte de energia.

Tabela 6 – Detalhes de um tanque de LH₂ utilizado pelo BMW 750 hl.
(Larminie & Dicks, 2003) adaptado

Propriedade	200 L compósito, [5 bar]
Massa tanque vazio (kg)	51,5
Massa hidrogénio armazenado (kg)	8,5
Eficiência armazenamento (% massa H ₂)	14,2
GED (kWh·kg ⁻¹)	5,57
VED (kWh·L ⁻¹)	0,0425

Na Tabela 6 é possível ver alguns detalhes sobre um tanque cilíndrico desenvolvido pela BMW, com paredes de folha de alumínio interlaçada com fibra de vidro, com uma espessura de 3 cm. Este tanque é capaz de armazenar 120 litros de LH₂, a uma massa volúmica de 71 kg·m⁻³, o que equivale a uma massa de 8,5 kg (Larminie & Dicks, 2003).

De 2005 a 2007 a BMW produziu de forma limitada o BMW Hydrogen 7, tendo como base o BMW 760Li, com um motor V12 de 6 litros. O depósito deste veículo armazena 8 kg de hidrogénio no estado líquido e possui um volume de 170 litros, o que permite uma autonomia de 200 quilómetros, e está apresentado na Figura 8. Este tanque foi sujeito a uma série de teste, incluindo exposição a chamas e danos mecânicos extremos, e foi concluído que o seu nível de segurança é semelhante a um tanque convencional de gasolina (Wallner et al., 2008).



Figura 8 – Tanque de armazenamento de LH₂ de um BMW Hydrogen 7. (Schultheiß, 2007) adaptado

2.4.3 Hidretos metálicos reversíveis

Existem metais e ligas metálicas de elementos químicos, titânio, ferro, manganês, níquel, crómio, magnésio, entre outros, que reagem com o hidrogénio, formando um hidreto metálico. Isto permite o armazenamento sólido de hidrogénio fisicamente ou quimicamente combinado com outro material (Sakintuna, Lamari-Darkrim, & Hirscher, 2007). Apesar de este ser um método químico, não são usados reagentes ou catalisadores no desencadear da reação ($M + H_2 \leftrightarrow MH_2$) (Larminie & Dicks, 2003).

O abastecimento de hidrogénio para a liga metálica, que se encontra dentro de um recipiente, é feito a uma pressão ligeiramente superior à atmosférica. A reação é desencadeada e o hidreto metálico é formado; sendo esta uma reação exotérmica pode ser necessário um sistema de arrefecimento da massa da liga metálica. Quando esta reação termina a pressão aumenta e o recipiente é vedado. Quando é necessário fornecer hidrogénio a reação oposta é desencadeada; sendo a mesma endotérmica é necessário fornecer energia, o que é feito através da temperatura ambiente. Se for necessário aumentar a velocidade da reação o aquecimento através de um permutador de calor é uma solução possível (Larminie & Dicks, 2003; Spiegel, 2007).

Apesar de o sistema suportar centenas de cargas e descargas, se for usada uma pressão demasiadamente elevada a reação procede muito rapidamente, o que resulta no aumento da temperatura e dano no material. Este sistema também requer pureza de hidrogénio elevada, tendo em conta que as impurezas contidas neste gás podem danificar o metal. Estes sistemas podem funcionar com pressões máximas até 30 bar, (Larminie & Dicks, 2003), ou 50 bar (Spiegel, 2007).

Uma das maiores vantagens deste sistema é a sua segurança; a ausência de pressões elevadas significa que, em caso de rutura, o hidrogénio não é descarregado violentamente. Em caso de fuga a temperatura do recipiente desce, o que impede a libertação do gás. Estes benefícios aparentam ser bastante úteis no que toca à aplicação deste sistema em automóveis, já que praticamente elimina os perigos associados a outras formas de armazenamento de hidrogénio. Mas testes levados a cabo revelaram que as variações de temperatura durante a carga e descarga se tornaram um problema. Para um sistema de 5 kg, foi necessário um tempo de abastecimento de 1 hora. A energia específica contida no hidrogénio é também baixa, quando comparada com outros métodos de armazenamento (Larminie & Dicks, 2003).

Tabela 7 – Detalhes de um sistema de armazenamento de hidrogénio de hidretos metálicos. (Larminie & Dicks, 2003) adaptado

Propriedade	0,06 L
Massa tanque vazio (kg)	0,26
Massa hidrogénio armazenado (kg)	0,0017
Eficiência armazenamento (% massa H ₂)	0,65
GED (kWh·kg ⁻¹)	0,26
VED (kWh·L ⁻¹)	0,028

O magnésio é o metal que se apresenta como melhor candidato para esta aplicação, a sua eficiência de armazenamento (MgH₂ - hidreto de magnésio) é 7,6% (Larminie & Dicks, 2003). Possui também um baixo custo e peso; apesar disto, este material ainda apresenta limitações que inviabilizam a sua aplicação, (Sakituna, Lamari-Darkrim, & Hirscher, 2007). A temperatura de desidratação é demasiado elevada, cerca de 560 K a 1 atm, para garantir uma taxa de difusão de hidrogénio aceitável (Weidenthaler & Felderhoff, 2011). Qu et al., (2009) demonstram que filmes com espessuras inferiores a 60 nm, numa gama de temperaturas de 298-338 K, possuem melhores absorções de hidrogénio a temperaturas ambientes. Inclusivamente, foi mostrado que um filme de 20 nm de espessura é capaz de absorver 5,5% (em massa) de H₂ a 298 K e 7000 Pa.

Apesar de este método de armazenamento apresentar um bom potencial, já que permite mitigar os perigos associados ao armazenamento do hidrogénio, ainda não se encontra num estado de maturação que permita a sua aplicação em veículos. A elevada temperatura a que estes sistemas operam e a degradação da capacidade de absorção com o número de ciclos apresentam-se como problemas a resolver.

2.4.4 Boro-hidreto de sódio

O boro-hidreto de sódio (NaBH_4) é um potencial material que permite o armazenamento de hidrogénio. Tal como os hidretos metálicos existe uma reação de hidrólise na presença de água, libertando hidrogénio metaborato de sódio, NaBO_2 ($\text{NaBH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaBO}_2 + 4\text{H}_2$) (Muir & Yao, 2011). É possível a formação de uma solução aquosa altamente estável de NaBH_4 dissolvendo este componente numa solução básica (Ley et al., 2014). A reação de hidrólise pode ser iniciada misturando a solução com um catalisador, o que torna a libertação de hidrogénio fácil de controlar (Kojima, 2005).

De acordo com a estequiometria da reação de hidrólise, 1 g de NaBH_4 permite produzir 2,37 litros de hidrogénio sob as condições PTN (Kojima, 2005). O que significa que este sistema de armazenamento apresenta potencialmente uma eficiência de armazenamento máxima de 10,8% (Altmann, Schmidt, Wurster, Zerta, & Zittel, 2004; Ley et al., 2014).

O facto de este sistema armazenar hidrogénio sob a forma aquosa (NaBH_4) traz diversas vantagens. Ao contrário de um sistema de hidretos metálicos, a libertação de hidrogénio pode ser realizada sob condições ambiente (Amendola et al., 2000). Este sistema é também mais seguro e controlável que um sistema de hidretos metálicos, já que a solução aquosa age como barreira térmica, absorvendo o calor libertado pela reação. A libertação de hidrogénio pode ser regulada controlando a quantidade de catalisador que entra em contacto com a solução (Kojima, 2005; Muir & Yao, 2011).

Apesar disto, a eficiência de armazenamento real deste tipo de sistema será, invariavelmente, inferior ao limite máximo de 10,8%, devido à quantidade de água em excesso que é necessária para dissolver o NaBH_4 e o subproduto NaBO_2 . É também necessário um reservatório adicional onde é feita a reação de hidrólise. Existem também problemas de solubilidade do subproduto NaBO_2 , o que previne que a concentração de NaBH_4 atinja valores suficientemente altos para que a eficiência de armazenamento alcance valores aceitáveis. Diversas pesquisas têm sido realizadas de forma a obter novos materiais catalisadores e sistemas de reação capazes de aumentar o desempenho deste sistema de armazenamento (Muir & Yao, 2011). Por fim, o custo do produto NaBH_4 é ainda bastante elevado, o que contribui para a inviabilização deste tipo de sistema, no presente (Ley et al., 2014).

2.4.5 Nano fibras de carbono

Nano fibras de carbono conseguem armazenar pequenas quantidades de hidrogénio a temperatura e pressão ambiente. Possuem dimensões na ordem dos nanómetros, a sua estrutura é observável apenas com recurso a um microscópio eletrónico por varrimento. Existem três tipos de estruturas em desenvolvimento: nano fibras gráficas, nanotubos de carbono de uma parede e nanotubos de carbono com múltiplas paredes, Figura 9. As nano fibras gráficas são estruturas moleculares sintetizadas em nano escala (1 nm), quebrando quimicamente hidrocarbonetos ou monóxido de carbono sobre um catalisador apropriado, possuem um comprimento entre 50 e 1000 nm e largura diâmetro até 100 nm. Os nanotubos com uma parede possuem diâmetros típicos até 2 nm, já os nanotubos de várias paredes possuem diâmetros entre os 5 e 50 nm. A grande vantagem desta dimensão é a grande área de superfície e porosidade, o que permite uma boa absorção de hidrogénio (Larminie & Dicks, 2003).

Esta é uma tecnologia ainda num estado prematuro de desenvolvimento, sendo que não existe consenso no que toca à capacidade que este sistema apresenta em armazenar hidrogénio. Existem estudos de diversos autores que reportam capacidades de armazenamento gravimétricas entre os 67,55% e 0,1%, sendo que não existe uma convergência aparente para qualquer valor. Como tal, esta tecnologia não aparenta ser no imediato uma boa alternativa para o armazenamento de hidrogénio, apesar de apresentar um bom potencial para o ser no futuro (Spiegel, 2007).

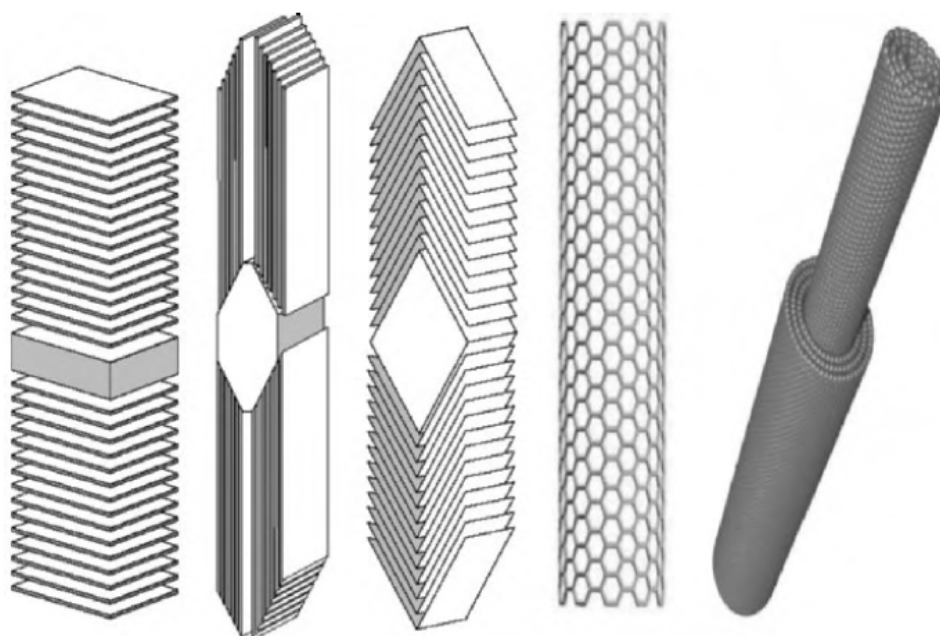


Figura 9 – Representação esquemática de diferentes tipos de nano fibras de carbono.
(Larminie & Dicks, 2003)

2.4.6 Comparação entre métodos de armazenamento de hidrogénio

A Tabela 8 mostra uma comparação entre os métodos de armazenamento apresentados anteriormente, no que toca à massa de hidrogénio armazenada, eficiência de armazenamento, GED e VED.

Tabela 8 – Comparação entre métodos de armazenamento de hidrogénio.

Sistema de armazenamento	Massa de hidrogénio armazenado (kg)	Eficiência de armazenamento (% massa H ₂)	GED (kWh·kg ⁻¹)	VED (kWh·L ⁻¹)
Hidrogénio comprimido	0,036 - 5,0	1,2 - 5,7	0,47 - 1,9	0,016 - 1,36
Hidrogénio líquido	5,0 - 8,5	14,2 - 17,86	5,57 - 6,67	0,0425 - 1,56
Hidretos metálicos	0,0017	0,65 - 1,0	0,26 - 0,5	0,028 - 1,8
Boro-hidreto de sódio	-	1,0 - 6,3	1,2	1,0
Nano fibras carbono	-	0,1 - 67,55	-	-

2.4.7 Macro esferas de hidrogénio

Uma das maiores desvantagens do armazenamento gasoso de hidrogénio a altas pressões é a segurança. Como forma de mitigar esta inconveniência, o conceito de macro esferas foi introduzido por Stenmark (2010). Este sistema consiste no armazenamento de hidrogénio a altas pressões, no caso em estudo 700 bar, em várias esferas de diâmetros idênticos. Estas esferas, por sua vez, são armazenadas num reservatório exterior a baixa pressão, Figura 10 (Stenmark, 2010).



Figura 10 - Configuração de armazenamento das macro esferas de hidrogénio.
(Stenmark, 2010)

O controlo do enchimento e esvaziamento das esferas é possível através de um dispositivo integrado, patenteado também por Stenmark (2010). Este dispositivo permite o enchimento das esferas, quando estas se encontram à pressão atmosférica, até à pressão de 700 bar. Atingindo-se este estado, o dispositivo sela a esfera quando esta está em contacto com a pressão atmosférica. O esvaziamento da mesma é controlado através da regulação da pressão do reservatório, sendo que uma pressão pré-estabelecida, permite a esfera verter o hidrogénio para o reservatório exterior (Stenmark, 2010).

Este dispositivo é totalmente autónomo e passivo, não sendo necessário qualquer impulso elétrico ou térmico para o acionar. Este sistema é fabricado utilizando a tecnologia “*Micro System Technology*” que permite criar estruturas com dimensões características entre 100 μm e 1 μm . Segundo Stenmark (2010), este sistema será constituído por cinco bolachas (“*wafers*”) de silício empilhadas, em que as 3 bolachas centrais são usadas para sistemas ativos, sendo que as bolachas adjacentes proporcionam proteção e interação mecânica com a superfície da esfera (Stenmark, 2010).

O diagrama de bloco da Figura 11, mostra o funcionamento geral deste sistema, existindo três ramos paralelos: entrada, saída e segurança.

O ramo de entrada é constituído por um sistema patenteado por Stenmark, cuja função é semelhante a uma válvula de retenção, permitindo a circulação de hidrogénio apenas num sentido. Este sistema possui, ao mesmo tempo, sensibilidade para detetar

pequenas variações de pressão a montante e capacidade de resistir a altas pressões a jusante.

O ramo de segurança fornece uma conexão direta entre a esfera e o reservatório exterior, em caso de uma sobrepessão, permitindo uma libertação segura de hidrogénio.

O funcionamento do ramo de saída pode ser sintetizado através de um regulador de pressão em série com uma válvula de retenção normalmente fechada. O regulador de pressão é normalmente aberto e fecha quando a pressão a jusante do mesmo excede um valor pré-determinado, quando esta pressão é menor que o valor mencionado, o regulador abre gradualmente, permitindo o controlo do caudal de hidrogénio (Stenmark, 2010).

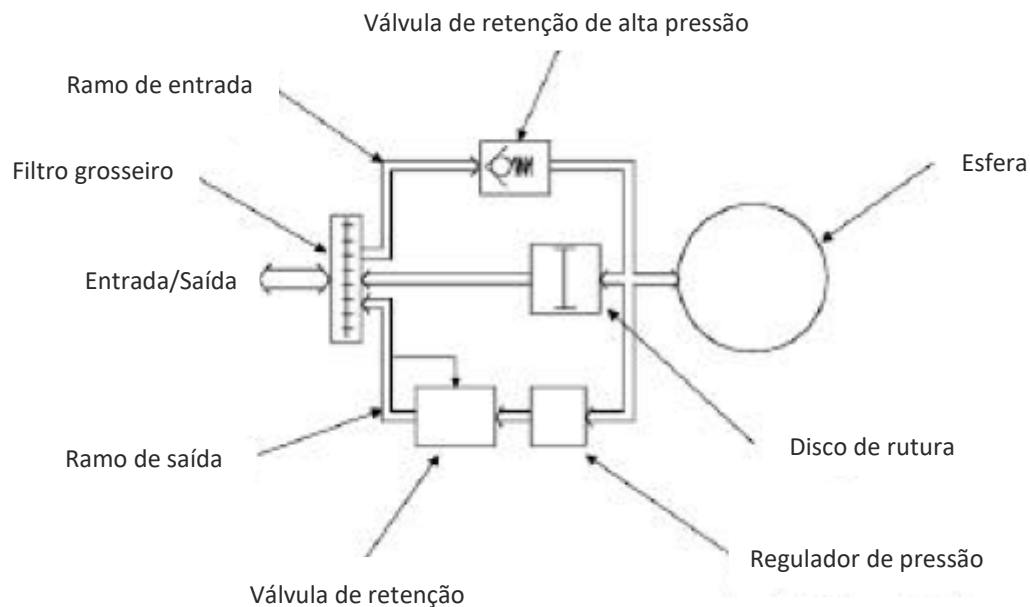


Figura 11 – Diagrama de bloco do funcionamento do dispositivo de controlo de hidrogénio. (Stenmark, 2010) adaptado

Uma das vantagens aparentes das macro esferas é a baixa pressão do reservatório exterior, logo em caso de fuga ou rutura não existe o risco de explosão, e, como a pressão do reservatório baixa imediatamente, o dispositivo assegura que todas as esferas não libertem hidrogénio. Este sistema não possui ligações físicas entre as diversas esferas, logo, em caso de colisão e destruição do reservatório exterior, as esferas ficarão espalhadas e poderão ser recolhidas com segurança. Não existe então uma libertação abrupta de hidrogénio para a atmosfera (Stenmark, 2010).

Reservatórios esféricos possuem uma resistência à pressão duas vezes superiores quando comparado a reservatórios cilíndricos. O que significa que esferas conseguem aguentar a mesma pressão de um cilindro com metade da espessura de parede. Portanto, a energia específica deste sistema pode ser uma característica competitiva em relação a reservatórios convencionais (Stenmark, 2010).

A grande desvantagem deste tipo de armazenamento é a existência de uma grande percentagem de volume morto entre as esferas, o que significa que a VED é significativamente inferior à de um reservatório convencional (Stenmark, 2010).

2.5 Empacotamento de esferas

De forma a maximizar a GED e VED deste tipo de armazenamento é de extrema importância garantir que as esferas se acomodem no reservatório da maneira mais eficiente possível, minimizando o volume morto do reservatório. Quando esferas com diâmetros idênticos são armazenadas num reservatório estas podem adquirir disposições particulares, semelhantes a estruturas encontradas em cristais, (Aigueperse et al., 2012).

A forma mais básica de proceder a este empacotamento é fazer um empilhamento de esferas de maneira a que apenas cada uma delas esteja em contacto com outras 6 esferas. Este é chamado o esquema cúbico simples. Assim, cada oito esferas estão dispostas de forma a, quando forem unidos os seus centros, formar um cubo, como mostra a Figura 12 (a). Cada uma destas oito esferas tem um oitavo do seu volume inserido no cubo, Figura 12 (b).

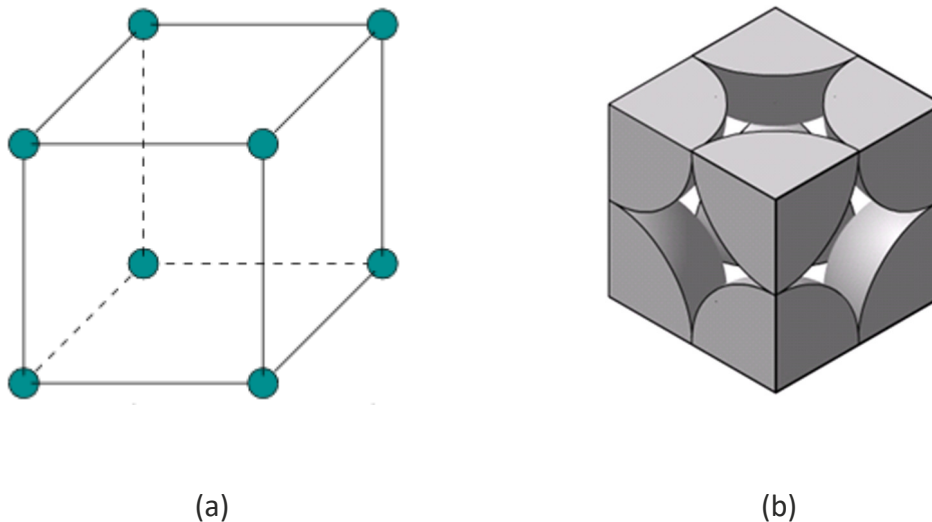


Figura 12 –Esquema cúbico simples.
(a) (Auroux, 2004), (b) (Oldridge, 2015)

O fator de empacotamento ($P.F.$) deste tipo de empilhamento é, aproximadamente, 0,52 tal como demonstrado nas equações (2-6), (2-7) e (2-8). Em que V_{esf} é o volume da esfera, V_{cubo} é o volume do cubo e D_{esf} é o diâmetro da esfera.

$$P.F. = \frac{V_{esf}}{V_{cubo}} \quad (2-6)$$

$$P.F. = \frac{4 \times \pi \times (0,5 \times D_{esf})^3}{3 \times D_{esf}^3} \quad (2-7)$$

$$P.F. = \frac{1}{6}\pi \cong 0,5236 \quad (2-8)$$

O fator de empacotamento de 0,52 é, portanto, o limite mínimo no que toca ao empacotamento de esferas com diâmetros idênticos.

É, também, importante identificar qual é o fator de empacotamento teoricamente máximo, que é possível obter nesta situação. A conjectura de Kepler prova que nenhum método de armazenamento de esferas em três dimensões possui um fator superior ao esquema cúbico de faces centradas ou ao sistema empacotamento hexagonal compacto (Hales & Ferguson, 2006). Este fator é $\pi/\sqrt{18} \approx 0,74$. Nestes esquemas cada esfera é tangente a outras 12, que é o número de coordenação, (Marchal, 2009). Para cada esfera diferente a estrutura de 12 esferas é a mesma. Existe, portanto, a repetição de um padrão cúbico de faces centradas ou um padrão de empacotamento hexagonal compacto, mediante o esquema analisado (Hales, 2006; Hales & Mclaughlin, 2010).

Este teorema matemático foi formulado por Johannes Kepler em 1611, e constitui um dos 23 problemas de Hilbert, publicados em 1900 por David Hilbert. Apenas em 1998 foi apresentado, por Thomas Hales, um documento que prova a veracidade desta conjectura. Com a ajuda de programas computacionais chamados de *proof assistant*, *Isabelle theorem prover* e *HOL Light*, foi finalmente aceite, em 2017 (Hales et al., 2017), a prova formal da conjectura de Kepler demonstrando sem qualquer dúvida que o maior fator de empacotamento, utilizando esferas de diâmetros idênticos, possível obter é, aproximadamente, 0,74, (Hales & Ferguson, 2006; Hales, 2006).

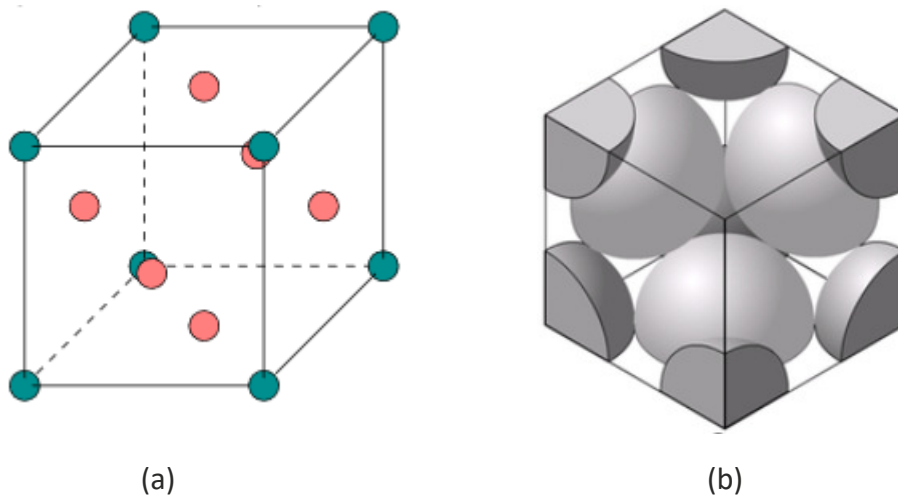


Figura 13 - Esquema cúbico de faces centradas.
(a) (Auroux, 2004), (a) (Oldridge, 2015)

Tomando como exemplo o esquema cúbico de faces centradas, Figura 13 (a), a forma de empilhamento formada consiste em 12 esferas que podem ser inscritas por um cubo virtual. Observando a Figura 13 (b) é possível inferir que a diagonal de cada lado do cubo corresponde a quatro vezes o valor do raio da esfera. Logo é possível determinar a aresta do cubo utilizando o teorema de Pitágoras, apresentado na equação (2-9), em que r_{esf} é o raio da esfera e a é a aresta do cubo.

$$(4r_{esf})^2 = a^2 + a^2 \quad (2-9)$$

A aresta do cubo é apresentada na equação (2-10).

$$a = 2\sqrt{2}r_{esf} \quad (2-10)$$

Como mostra a Figura 13 (b), o volume de esferas contido no cubo é equivalente a seis metades de uma esfera mais oito oitavos de esferas, equações (2-11) e (2-12).

$$V_{esfera} = \left(6 \times \frac{1}{2} + 8 \times \frac{1}{8}\right) \times \frac{4}{3} \times \pi \times r_{esf}^3 \quad (2-11)$$

$$V_{esfera} = \frac{16}{3} \times \pi \times r_{esf}^3 \quad (2-12)$$

Como tal o fator de empacotamento deste esquema pode ser deduzida como mostram as equações (2-13), (2-14) e (2-15).

$$P.F. = \frac{V_{esfera}}{V_{Cubo}} \quad (2-13)$$

$$P.F. = \frac{16 \times \pi \times r_{esf}^3}{3 \times (2\sqrt{2}r_{esf})^3} \quad (2-14)$$

$$P.F. = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} \cong 0,7405 \quad (2-15)$$

2.5.1 Armazenamento aleatório de esferas

Tendo em conta que as esferas serão despejadas para o reservatório de uma forma aleatória, não existe a possibilidade de garantir que se forme algum padrão no seu empacotamento. Para isso é necessário apresentar as noções de Empilhamento aleatório compacto e Empilhamento aleatório solto.

Empilhamento aleatório compacto é definido como o estado uniforme mais denso possível quando se armazenam aleatoriamente esferas. Este estado só é possível obter com o auxílio de vibração, para assegurar que as esferas possuem em média o maior número de coordenação possível (Silbert, 2010). Resultados experimentais apontados por diversos autores apontam uma convergência para um valor próximo de 0,64 de fator de empacotamento (Dong, Yang, Zou, & Yu, 2006).

Empilhamento aleatório solto é referido como sendo o estado de empacotamento aleatório de esferas mais lasso mecanicamente estável. Segundo estudos realizados por diversos autores, este valor é cerca de 0,60, com variações dependentes das condições de empacotamento, sob a ação da gravidade (Dong et al., 2006). Utilizando esferas de vidro mergulhadas num líquido com massas volúmicas que neutralizam a ação das forças gravíticas, Onoda & Liniger (1990) obtiveram um valor de 0,555, sendo este aceite como o valor mínimo Empilhamento aleatório solto.

Apesar de todos os estudos realizados por diversos autores, estes dois estados de empacotamento são ainda conceitos em desenvolvimento, tendo em conta que os avanços para o conhecimento são fruto de, em grande parte, trabalhos experimentais, estando sujeitos a problemas que advém das condições dos mesmos (Dong et al., 2006). Como tal são apresentados, na Tabela 9, resultados experimentais para fatores de empacotamentos de esferas, obtidos por diversos autores.

Segundo Scott & Kilgour (1969) é possível obter um fator de empacotamento de 0,608 usando esferas de aço, num reservatório cilíndrico, quando as esferas são despejadas aleatoriamente. Se for usado óleo de parafina como lubrificante, esse valor aumenta para 0,611. É possível aumentar ainda mais este valor fazendo vibrar o reservatório, com uma plataforma eletromagnética, sendo o mesmo 0,638 e 0,636, sem lubrificante e com lubrificante, respetivamente. É também realizado o mesmo procedimento num reservatório esférico, onde é possível obter uma eficiência de empacotamento de 0,591, sendo esta aumentada para 0,634 fazendo o uso de vibrações (Scott G. , 1960).

Pouliquen, Nicolas, & Weidman, (1997) obtiveram uma relação entre a velocidade de enchimento de esferas e o fator de empacotamento, sendo que esta aumenta com a diminuição desta velocidade. O valor máximo do fator de empacotamento, 0,67, foi obtido para velocidades inferiores a $2 \text{ esferas} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$. O limite inferior, no que toca à variação de velocidades de enchimento, é 0,62, obtido para $160 \text{ esferas} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Utilizando um recipiente cúbico e esferas de aço de 3,175 mm de diâmetro, Donev (2004) obteve um fator de empacotamento de 0,625. Para o mesmo recipiente

foi obtido 0,665 para elipsoides (doces *M&Ms* de tamanho regular) e 0,695 para elipsoides mais pequenas (*mini M&Ms*). Já para um recipiente esférico os valores de fator de empacotamento são 0,635 para esferas, e 0,685 para ambos os tamanhos de doces. Simulações computacionais demonstram que elipsoides com relações proporcionais entre largura e comprimento de 1,2 a 1,3 permitem obter fatores de empacotamento maiores, cerca de 0,73. Como referência as elipsoides (*M&Ms*) possuem uma relação proporcional entre largura e comprimento de 1,93.

Man et al. (2005) demonstraram experimentalmente que é possível obter um fator de empacotamento de 0,642 usando esferas de vidro de 1,1 cm, num reservatório esférico. As esferas foram despejadas aleatoriamente e o recipiente foi abanado à mão para poderem ser acomodadas mais esferas. Foi usado isopropanol como lubrificante. É também concluído que o uso de elipsoides pode aumentar o fator de empacotamento para 0,741 e 0,700, respetivamente. Todos estes valores são extrapolados para recipientes infinitos, sendo, portanto, valores máximos.

Tabela 9 - Fatores de empacotamento de esferas uniformes segundo diversos autores.

Fator de empacotamento	Recipiente	Vibração	Lubrificante	Material esferas	Referência
0,575	Cilindro	Não	Não	Nylon	(Scott & Kilgour, 1969)
0,582	Cilindro	Não	Não	Aço	(Scott G. , 1960)
0,594	Esfera	Não	Não	Aço	(Scott G. , 1960)
0,605	Cilindro	Não	Não	Plexiglass	(Scott & Kilgour, 1969)
0,608	Cilindro	Não	Não	Aço	(Scott & Kilgour, 1969)
0,611	Cilindro	Não	Óleo	Aço	(Scott & Kilgour, 1969)
0,617	Cilindro	Sim	Não	Aço	(Scott G. , 1960)
0,625	Cúbico	Sim	Não	Aço	(Donev, 2004)
0,629	Cilindro	Sim	Não	Nylon	(Scott & Kilgour, 1969)
0,634	Esfera	Sim	Não	Aço	(Scott G. , 1960)
0,635	Esfera	Sim	Não	Aço	(Donev, 2004)
0,636	Cilindro	Sim	Óleo	Aço	(Scott & Kilgour, 1969)
0,636	Cilindro	Sim	Não	Plexiglass	(Scott & Kilgour, 1969)
0,638	Cilindro	Sim	Não	Aço	(Scott & Kilgour, 1969)
0,642	Esfera	Sim	Isopropanol	Vidro	(Man et al., 2005)
0,670	Cúbico	Sim	Não	Aço	(Pouliquen et al., 1997)

DESENVOLVIMENTO

3.1 Considerações gerais

3.2 Descrição do método de cálculo

- 3.2.1 Esfera
- 3.2.2 Permeação na esfera
- 3.2.3 Reservatório exterior

3 DESENVOLVIMENTO

A seleção da esfera “ideal” será feita mediante um compromisso entre diâmetro, GED, VED, custo dos materiais, fator de empacotamento e segurança. Este capítulo tem como objetivo apresentar um método que permita obter resposta a estes cinco parâmetros. É de notar que este é um trabalho do qual depende um grande número de variáveis. E, sendo esta uma primeira averiguação da potencialidade deste tipo de armazenamento, vários parâmetros são desconhecidos, sendo, portanto, assumidos com o maior nível de critério possível.

3.1 Considerações gerais

A esfera é composta por um forro em Alumínio (Al 5050-H38), com uma espessura de 0,1 mm, cuja função principal é criar uma barreira contra a permeação do hidrogénio. A baixa massa volúmica, e principalmente os baixos valores de permeação, justifica a seleção do alumínio como material a usar para o forro. Este forro é apenas utilizado para esferas que são constituídas por materiais compósitos ou poliméricos. É considerado que este forro não é estrutural, logo, não é considerado para qualquer cálculo estrutural, sendo apenas utilizado em cálculos referentes à permeação do hidrogénio.

O material que constitui o invólucro da esfera é objeto de estudo, e, como tal, são apresentados os 10 materiais a analisar, bem como as razões que motivam a sua escolha:

- Fibra de carbono (CFEP) – elevada tensão de rutura, baixa massa volúmica;
- Liga de Alumínio (Al 5050-H38) – baixa permeação, baixa massa volúmica;
- Polietileno de alta densidade (HDPE) – características típicas de um polímero;
- Aço inoxidável (SS316, SS403) – ligas típicas de aço inoxidável;
- Liga de Níquel (Inconel 600, Inconel 718) – elevada tensão de cedência, sendo que Inconel 718 possui o dobro em relação ao Inconel 600, mas com maior permeação;
- Fibra de vidro reforçada (GFRP) – material compósito com propriedades mecânicas inferiores à CFEP, mas com menor massa volúmica e custo por quilograma;
- Liga de Titânio (Ti) – propriedades mecânicas superiores a ligas de aço, mas possui uma permeação superior;
- Liga de Tungsténio (W) – muito baixa permeação, apresenta boa tensão de cedência.

Os materiais apresentados como candidatos são selecionados em função do valor de permeação encontrado na literatura. Para as ligas Al 5050-H38, SS316, SS403,

Inconel 600 e Inconel 718, existem trabalhos que estudam a permeação em especificidade para as ligas mencionadas. Já para CFEP, HDPE, GFREP, Ti e W, as referências encontradas na literatura não mencionam ligas ou materiais em específico.

Tabela 10 – Características dos materiais alvos de estudo para o invólucro da esfera.

Material	P_o	ρ (kg·m ⁻³)	$\sigma_{ced} / \sigma_{rut}$ (MPa)	Referência P_o	
CFEP	$1,9 \cdot 10^{-16}$	mol·m ⁻¹ ·s ⁻¹ ·Pa ⁻¹	1790	4000	(Humpenoder, 1998)
Al 5050-H38	$4,34 \cdot 10^{-20}$	mol·m ⁻¹ ·s ⁻¹ ·Pa ^{-0,5}	2697	220	(Song, Du, Xu, & Long, 1997)
HDPE	$8,98 \cdot 10^{-16}$	mol·m ⁻¹ ·s ⁻¹ ·Pa ⁻¹	1275	27	(Humpenoder, 1998)
SS316	$1,13 \cdot 10^{-18}$	mol·m ⁻¹ ·s ⁻¹ ·Pa ^{-0,5}	7990	290	(Van Deventer & Maroni, 1980)
SS403	$1,44 \cdot 10^{-15}$	mol·m ⁻¹ ·s ⁻¹ ·Pa ^{-0,5}	7800	310	(Schefer, Hout, San Marchi, Chernicoff, & Englom, 2006)
Inconel 600	$3,72 \cdot 10^{-18}$	mol·m ⁻¹ ·s ⁻¹ ·Pa ^{-0,5}	8470	550	(Van Deventer & Maroni, 1980)
Inconel 718	$1,13 \cdot 10^{-17}$	mol·m ⁻¹ ·s ⁻¹ ·Pa ^{-0,5}	8190	1100	(Van Deventer & Maroni, 1980)
GFREP	$4,6 \cdot 10^{-17}$	mol·m ⁻¹ ·s ⁻¹ ·Pa ⁻¹	875	552	(Schultheiß, 2007)
Ti	$8,13 \cdot 10^{-14}$	mol·m ⁻¹ ·s ⁻¹ ·Pa ^{-0,5}	4630	1084	(Kirkaldy & Young, 1987)
W	$4,94 \cdot 10^{-32}$	mol·m ⁻¹ ·s ⁻¹ ·Pa ^{-0,5}	12750	1045	(Steward, 1983)

Todos os valores referentes à tensão de cedência ou ruptura e massa volúmica de todos os materiais apresentados na Tabela 10 têm como referência a base de dados “online” *MatWeb* (2018).

Na Tabela 11 estão expostas as características do dispositivo que controla o enchimento do hidrogénio, bem como algumas das características referentes aos

materiais que o podem constituir. Este dispositivo possui uma base quadrada com 0,5 mm de aresta e uma espessura de 2,5 mm; estas dimensões são constantes já que este componente não é considerado estrutural. O material que o constitui é também alvo de estudo, podendo ser o mesmo aço inoxidável (SS316) ou silício. Não foram encontrados, na literatura, estudos correspondentes à permeação sobre o silício, como tal serão usados valores referentes ao carboneto de silício (SiC). A permeação de hidrogénio através de uma membrana de carboneto de silício foi estudada por Suda, Yamauchi, Uchimarui, Fujiwara, & Haraya (2006) e Elyassi, Sahimi, & Tsotsis (2007), e, são apresentados valores numa diversa gama, sendo que o valor considerado para cálculos relativos à permeação utilizado é uma média de $1 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-0,5}$.

Tabela 11 – Características do dispositivo que controla o caudal de hidrogénio em cada esfera.

Caraterística	Valor	Referência
Dimensões L · C · A (mm)	0,5·0,5·2,5	
Área (mm ²)	0,25	
Volume (mm ³)	0,625	
ρ SiC (kg·m ⁻³)	3220	(Patnaik, 2002)
ρ SS316 (kg·m ⁻³)	7990	(Van Deventer & Maroni, 1980)
P_o SiC (mol·m ⁻¹ ·s ⁻¹ ·Pa ^{-0,5})	$1 \cdot 10^{-8}$	(Suda et al., 2006)
P_o SS316 (mol·m ⁻¹ ·s ⁻¹ ·Pa ^{-0,5})	$1,13 \cdot 10^{-18}$	(Van Deventer & Maroni, 1980)

De forma a realizar uma análise de custo para as esferas e sistema de armazenamento, a Tabela 12 apresenta os preços por quilograma de todos os materiais utilizados, com a respetiva referência. É considerado que o custo de fabrico do dispositivo de controlo é de 0,75€. Este valor só tem em conta o custo dos materiais, já que a tecnologia de fabrico utilizada não permite criar estimativas quanto ao seu custo.

Tabela 12 – Preços por quilograma de todos os materiais considerados no método de cálculo.

Material	Custo (€·kg ⁻¹)	Referência
CFEP	104,00	(Haufler Composites, 2015)
Al 5050-H38	2,59	(Shangai Bangting Technology Ltd., 2018)
HDPE	1,40	(Beijing Ou Yuan Sheng Fa Plastic Products Co., Ltd., 2018)
SS316	3,00	(Tianjin Yichengtong Steel Trade Co., Ltd., 2018)
SS403	2,57	(Triton Alloys Inc., 2018)
Inconel 600	60,49	(Tianjin Zhongyantiancheng Steel Trading Co., Ltd., 2018)
Inconel 718	43,20	(Shanghai Yikai Metal Products Co., Ltd., 2018)
GFRP	30,00	(Haufler Composites, 2018)
Ti	21,60	(Wuxi Taicheng Metal Material Product Co., Ltd., 2018)
W	51,85	(Zhuzhou Better Tungsten Carbide Co., Limited, 2018)
SiC	1,21	(Kingstone Industrial Group Limited, 2018)

3.2 Descrição do método de cálculo

Nesta seção é apresentado o método que permite obter os diversos resultados que avaliam a capacidade deste sistema de armazenamento de hidrogénio, com especial foco para os valores de GED e VED de cada esfera e do sistema como um todo, bem como o caudal mínimo de permeação para uma esfera.

3.2.1 Esfera

Esferas de diversos diâmetros são objeto de estudo, de forma a obter a dimensão que permite potenciar as características deste tipo de armazenamento. Como tal, os diâmetros interiores de esfera (forro em alumínio) estudados variam entre 10 e 70 mm, com incrementos de 5 mm, esta gama de valor é assumida. O volume interior da esfera é então calculado de acordo com a equação (3-1).

$$V_{int\ esf} = \frac{4}{3}\pi \cdot r_{int\ esf}^3 \quad (3-1)$$

em que $V_{int\ esf}$ é o volume interior da esfera e $r_{int\ esf}$ é o raio interior deste compartimento.

A espessura do invólucro é calculada segundo a análise de reservatórios de paredes finas. Nesta análise é assumido que as paredes deste tipo de reservatórios oferecem pouca ou nenhuma resistência à flexão. Logo, as forças internas exercidas numa determinada porção da parede do reservatório são tangentes à sua superfície. Sendo assim, a tensão tangencial num reservatório de paredes finas sobre pressão é calculada através da equação (3-2), em esferas, e equação (3-3), em cilindros. É, então, possível concluir que um reservatório em forma de esfera oferece o dobro da resistência à pressão em relação a um cilindro (Beer, Johnston, & Dewolf, 2006).

$$\sigma = \frac{P \cdot r}{2 \cdot t} \quad (3-2)$$

$$\sigma = \frac{P \cdot r}{t} \quad (3-3)$$

em que P é a pressão relativa a que o reservatório está submetido, neste caso, 700 bar, r é o raio do reservatório, sendo este cilíndrico ou esférico, t é a espessura da parede do reservatório. σ é a tensão tangencial criada pela pressão P , no reservatório. Estas equações apenas são validas para relações em que $\frac{t}{r} \ll 1$ (Beer et al., 2006).

Através das equações (3-4) e (3-5), é possível obter a espessura de parede necessária para aguentar a pressão de 700 bar em esferas, equação (3-4), e em cilindros, equação (3-5), em que σ_{inv} é a tensão de cedência do material que constitui o invólucro da esfera, t_{inv} é a espessura do invólucro da esfera e $C.S.$ é o coeficiente de segurança. Esta espessura é apenas estrutural e não tem como objetivo ser uma barreira no que toca ao cumprimento de valores mínimos de caudal de permeação.

$$t_{inv} = \frac{P \cdot r}{2 \cdot \sigma_{inv}} \cdot C.S. \quad (3-4)$$

$$t_{inv} = \frac{P \cdot r}{\sigma_{inv}} \cdot C.S. \quad (3-5)$$

Para reservatórios de fibra de carbono convencionais, as normas ISO, recomendam um coeficiente de segurança entre 2 e 3 (ISO 11119-3, 2002). O sistema de armazenamento em estudo consiste em diversos reservatórios de dimensões e quantidades de armazenamento reduzidas, como tal é estudada a possibilidade de reduzir este coeficiente, de forma a melhorar a GED e VED do mesmo (Echtermeyer & Lasn, 2013).

O relatório de Echtermeyer & Lasn (2013), apresenta novos fatores de segurança para reservatórios em materiais compósitos para transporte de hidrogénio, baseados na norma DNV Offshore Standard DNV-OS-C501. Este relatório pretende mostrar que é possível a utilização de fatores de segurança inferiores aos recomendados, mediante condições específicas.

O fator de segurança deve assegurar que o reservatório é seguro sob condições extremas, ou seja, que possua um risco de falha aceitavelmente baixo. É, portanto, necessário definir um risco de falha que seja socialmente aceitável. Este parâmetro varia de acordo com as aplicações em estudo, e é avaliado de acordo com o número de fatalidades que cada acidente pode causar. Não existe uma concordância na literatura que aponte valores aceitáveis para probabilidades de falha em reservatórios de armazenamento de hidrogénio. Logo, são utilizadas probabilidades anuais de falha de acordo com as indústrias da aviação e marítima, Tabela 13.

Tabela 13 – Probabilidades de falha anuais aceitáveis de acordo com a indústrias de aviação e marítima. (Echtermeyer & Lasn, 2013) adaptado

Número de fatalidades	Probabilidade de falha anual
<10	10^{-5} a 10^{-6}
<100	10^{-7} a 10^{-8}
<1000	10^{-9} , não aceitável

É recomendado que reservatórios sobre pressão para transporte rodoviário sejam concebidos com uma probabilidade anual de falha de 10^{-6} , se a pior consequência em caso de falha forem 10 fatalidades. O volume ou massa transportado é considerado como sendo a quantidade armazenada num reservatório apenas, no caso em estudo, uma esfera. É assumido que num cenário de acidente apenas uma das várias esferas rebenta e liberta hidrogénio. Outras esferas podem ser afetadas, mas sem causar a rutura das mesmas. Isto significa que a quantidade de hidrogénio que causa danos é

limitada à quantidade contida numa esfera. A Tabela 14 mostra estimativas sobre as consequências de acidentes e probabilidades anuais de falha aceitáveis associadas, mediante a quantidade de hidrogénio transportada (Echtermeyer & Lasn, 2013).

Tabela 14 – Estimativa sobre consequências de acidentes e probabilidades para diferentes quantidades de H₂. (Echtermeyer & Lasn, 2013) adaptado

Massa H ₂ (kg)	Raio explosão (m)	Escassamente populoso		Densamente populoso	
		Nº Fatalidades	Prob. Falha anual	Nº Fatalidades	Prob. Falha anual
100	10	6	$9,3 \cdot 10^{-6}$	16	$5,2 \cdot 10^{-7}$
350	35	21	$2,2 \cdot 10^{-7}$	192	$2,8 \cdot 10^{-10}$
500	50	30	$7,4 \cdot 10^{-8}$	393	$3,3 \cdot 10^{-11}$
700	70	42	$2,7 \cdot 10^{-8}$	770	$4,4 \cdot 10^{-12}$
1000	100	60	$9,3 \cdot 10^{-9}$	1571	$5,2 \cdot 10^{-13}$

De acordo com a Tabela 14, as probabilidades de falha anuais para grandes quantidades de hidrogénio em zonas densamente populosas são tão reduzidas que se podem tornar inalcançáveis. Como tal é recomendado que a quantidade máxima a transportar de hidrogénio não exceda os 1000 kg em zonas escassamente populosas e 350 kg em zonas densamente populosas (Echtermeyer & Lasn, 2013).

Baseadas nas consequências de falha e probabilidades de falha mencionadas existem classes de segurança, cuja função é associar um coeficiente de segurança adequado à aplicação a ser estudada, apresentadas na Tabela 15.

Tabela 15 – Classes de segurança em função da probabilidade anual de falha. (Echtermeyer & Lasn, 2013) adaptado

Tipo falha	Classe de Segurança				
	Baixa	Normal	Alta	Alta 2	Alta 3
Dúctil	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	-	-
Frágil	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}	10^{-8}

A Tabela 16 apresenta os coeficientes de segurança para tipo de rutura frágil, em função da classe de segurança e coeficiente de variação do material. Estes valores são validos se existirem garantias de que o reservatório nunca estará exposto a uma carga superior à utilizada no cálculo estrutural. É também assumido que a proteção contra o impacto não é suportada pelo reservatório. O coeficiente de variação (CoV) do material é um fator que tem em conta a variação das propriedades do material compósito, tal

como a variação dos ângulos e propriedades de cada fibra que o constitui (Echtermeyer & Lasn, 2013).

Tabela 16 – Coeficientes de segurança para rutura frágil, em função da classe de segurança e CoV do material. (Echtermeyer & Lasn, 2013) adaptado

Classe segurança	CoV<5%	CoV=10%	CoV=12,5%	CoV=15%
Baixa	1,11	1,28	1,41	1,60
Normal	1,15	1,40	1,62	1,96
Alta	1,18	1,53	1,86	2,46
Alta 2	1,22	1,67	2,16	3,21
Alta 3	1,25	1,83	2,53	4,46

Tendo em conta que a quantidade de hidrogénio transportada pelo sistema de armazenamento em estudo é inferior a 5 kg, e que cada esfera contém uma quantidade de hidrogénio extremamente reduzida, é possível adotar uma classe de segurança baixa, já que em caso de rutura de uma esfera, a probabilidade de existirem fatalidades ou mesmo ferimentos é muito baixa. Esta é uma das vantagens deste sistema, quando comparado com um reservatório de armazenamento convencional. Como tal, o coeficiente de variação do material assumido é um valor conservador, que se aproxima do valor médio de entre os apresentados na Tabela 16. O valor de 12,5% é, então, o coeficiente de variação considerado, sendo o coeficiente de segurança utilizado para cálculo estrutural da esfera 1,41 (classe de segurança baixa). Este valor é adotado para todos os materiais em estudo da esfera.

É, assim, obtida a espessura necessária do invólucro, incluindo um coeficiente de segurança, necessária para suportar a solicitação exercida pela pressão de 700 bar. O volume exterior da esfera, $V_{ext\ esf}$, pode então ser calculado pela equação (3-6).

$$V_{ext\ esf} = \frac{4}{3}\pi(r_{int\ esf} + t_{corr})^3 \quad (3-6)$$

em que t_{corr} é a espessura total da esfera, ou seja, a soma entre a espessura estrutural, t_{inv} e a espessura do forro (não estrutural), t_{forro} . A espessura do forro é assumida como sendo 0,1 mm.

Posto isto, é possível calcular o volume ocupado por cada um dos materiais que constituem a esfera. O volume de alumínio que compõe o forro da esfera, V_{forro} , é obtido através da equação (3-7).

$$V_{forro} = \frac{4}{3}\pi(r_{int\ esf} + t_{forro})^3 - \frac{4}{3}\pi(r_{int\ esf})^3 - V_{disp} \quad (3-7)$$

em que V_{disp} é o volume do dispositivo que permite o controlo do enchimento de hidrogénio, apresentado na Tabela 11.

O volume do material que constitui o invólucro da esfera, V_{inv} , é, calculado pela equação (3-8).

$$V_{inv} = V_{ext\ esf} - \frac{4}{3}\pi(r_{int\ esf} + t_{forro})^3 - V_{disp} \quad (3-8)$$

Sendo assim, é possível calcular a massa de cada esfera, bem como a massa de cada um dos seus constituintes: materiais do forro e invólucro, e massa de hidrogénio contida em cada esfera. A massa de uma esfera, m_{esf} , é obtida através da equação (3-9).

$$m_{esf} = V_{forro} \cdot \rho_{forro} + V_{inv} \cdot \rho_{inv} \quad (3-9)$$

em que ρ_{forro} é a massa volúmica do alumínio que constitui o forro, ρ_{inv} , é a massa volúmica do material que constitui o invólucro da esfera.

A massa de hidrogénio contida em cada esfera, m_{H_2} , é calculada através da lei dos gases perfeitos, equação (3-10), resolvida em ordem à massa, equação (3-11). Tendo em conta a elevada pressão e baixa temperatura utilizadas, é necessário usar o coeficiente de compressibilidade.

$$P \cdot V_{int\ esf} = z \cdot m_{H_2} \cdot R_{H_2} \cdot T_{H_2} \quad (3-10)$$

$$m_{H_2} = \frac{P \cdot V_{int\ esf}}{z_{700\ bar} \cdot R_{H_2} \cdot T_{H_2}} \quad (3-11)$$

em que R_{H_2} é a constante do hidrogénio, sendo o seu valor $4124 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ (Perry, Green, & Maloney, 1997), T_{H_2} é a temperatura a que se encontra o hidrogénio, assumida como $293,15 \text{ K}$. O coeficiente de compressibilidade para 700 bar , $z_{700\ bar}$, é $1,461025$, (Perry, Green, & Maloney, 1997).

Deste modo é possível calcular a energia contida em cada esfera, E_{esf} , bem como a sua GED, GED_{esf} , e VED, VED_{esf} , através das equações (3-12), (3-13) e (3-14). Em que PCI_{H_2} é o poder calorífico inferior do hidrogénio, cujo valor é $119,93 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$, (Perry et al., 1997).

$$E_{esf} = m_{H_2} \cdot PCI_{H_2} \quad (3-12)$$

$$GED_{esf} = \frac{E_{esf}}{m_{esf} + m_{H_2}} \quad (3-13)$$

$$VED_{esf} = \frac{E_{esf}}{V_{ext\ esf}} \quad (3-14)$$

3.2.2 Permeação na esfera

De forma a verificar se cada esfera está em conformidade com o regulamento é necessário que o seu caudal de permeação seja inferior a $6 \text{ cm}^3 \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ (Comissão Europeia, 2010). O caudal de permeação de cada esfera é calculado com base nos valores de permeação de hidrogénio dos diversos materiais utilizados para o invólucro e dispositivo, apresentados na Tabela 10 e Tabela 11, respetivamente. A permeação em cada esfera acontece em duas zonas distintas. Uma delas corresponde à área da esfera, sendo que a outra corresponde à área do dispositivo que controla o caudal de hidrogénio. Existem então dois caudais de permeação diferentes a calcular, sendo que o caudal a comparar com o regulamento será a soma dos mesmos.

Todos os valores apresentados da permeação do hidrogénio em diversos materiais são resultados práticos, em que é feito atravessar um caudal de hidrogénio através de uma placa plana do material a ser testado. Estes testes são feitos, por norma, a temperaturas elevadas, para outras temperaturas os valores de permeação são obtidos por extrapolação a partir dos valores obtidos experimentalmente. Os valores apresentados na Tabela 10 e Tabela 11, correspondem à temperatura ambiente. Alguns destes testes são até realizados utilizando outros gases como o hélio, sendo depois apresentado o valor de permeação de hidrogénio através de equações que transformam o valor experimental. Como tal, os valores de permeação utilizados podem conter margens de erro significativas em relação ao valor real do material em questão; sendo necessário um protótipo da esfera com o material desejado de forma a obter o valor de permeação mais correto.

Os valores de permeação obtidos através de trabalhos experimentais estão referidos a um comprimento, sendo este a espessura da placa plana onde o hidrogénio passa. Como tal, o caudal molar de permeação de hidrogénio no dispositivo, $\dot{N}_{H_2 \text{ disp}}$, é obtido através da equação (3-15), sendo que $P'_{o \text{ disp}}$ é o valor da permeação do material que constitui o dispositivo, expresso em $\text{mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, e t_{disp} é a espessura do dispositivo, apresentada na Tabela 11. Neste cálculo o dispositivo é assumido como uma placa sólida e plana.

$$\dot{N}_{H_2 \text{ disp}} = P'_{o \text{ disp}} \cdot t_{\text{disp}} \quad (3-15)$$

Para obter o caudal de hidrogénio que passa por permeação através de um contentor, é necessário ter em conta a sua forma. As equações (3-16) e (3-17), descrevem o processo de condução térmica numa esfera.

$$q_r = \frac{4\pi k (T_{s,int \text{ esf}} - T_{s,ext \text{ esf}})}{\left(\frac{1}{r_{int \text{ esf}}}\right) - \left(\frac{1}{r_{ext \text{ esf}}}\right)} \quad (3-16)$$

$$R_{t,cond} = \frac{1}{4\pi k} \left(\frac{1}{r_{int \text{ esf}}} - \frac{1}{r_{ext \text{ esf}}} \right) \quad (3-17)$$

As equações para cálculo da permeação através de uma esfera são semelhantes às equações (3-16) e (3-17). O que provoca o processo de permeação é a diferença de pressão, não a diferença de temperatura, e a característica do material é a sua permeação ao hidrogénio, e não a sua condutibilidade térmica, tal como exposto nas equações (3-18) e (3-19).

$$q_{perm} = \frac{4\pi P_o (P_{int\ esf} - P_{ext\ esf})}{\left(\frac{1}{r_{int\ esf}}\right) - \left(\frac{1}{r_{ext\ esf}}\right)} \quad (3-18)$$

$$R_{t,perm} = \frac{1}{4\pi P_o} \left(\frac{1}{r_{int\ esf}} - \frac{1}{r_{ext\ esf}} \right) \quad (3-19)$$

O caudal molar de permeação de hidrogénio através da esfera, $\dot{N}_{H_2\ esf}$, é calculado, então, através da equação (3-20).

$$\dot{N}_{H_2\ esf} = \frac{x_i - x_e}{\frac{1}{4\pi P'_{o\ forro}} \left(\frac{1}{r_{i\ forro}} - \frac{1}{r_{e\ forro}} \right) + \frac{1}{4\pi P'_{o\ inv}} \left(\frac{1}{r_{i\ inv}} - \frac{1}{r_{e\ inv}} \right)} \quad (3-20)$$

Sendo que $r_{i\ forro}$ é o raio interno do forro, $r_{e\ forro}$ é o raio externo do forro, $r_{i\ inv}$ é o raio interno do invólucro, $r_{e\ inv}$ é o raio externo do invólucro, x_i é a fração molar de H_2 dentro da esfera e x_e é a fração molar de H_2 fora da esfera. É assumido que a fração molar de H_2 dentro do reservatório é 1, e a fração molar de H_2 fora da esfera é nula. Os valores de permeação, $P'_{o\ forro}$ e $P'_{o\ inv}$ devem ser expressos em $\text{mol}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$. Este caudal é calculado para a condição mais desfavorável, sendo desprezada a resistência entre a interface do forro e invólucro, a diferença de pressão considerada é de 700 bar, para o invólucro e forro.

Posto isto, os caudais molares de permeação de hidrogénio, $\dot{N}_{H_2\ esf}$ e $\dot{N}_{H_2\ disp}$, são expressos em $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$. O restante procedimento de cálculo é em tudo igual para os caudais de permeação sobre a esfera e dispositivo. Como tal, o procedimento apresentado é utilizado para o cálculo de ambos os caudais.

Este valor é então convertido em caudal mássico, \dot{m}_{H_2} , como demonstra a equação (3-21).

$$\dot{m}_{H_2} = \dot{N}_{H_2} \cdot \frac{M_{H_2}}{1000} \quad (3-21)$$

em que M_{H_2} é a massa molar do hidrogénio, $2,0158\ \text{kg}\cdot\text{kmol}^{-1}$, (Perry, Green, & Maloney, 1997). O caudal volúmico de H_2 de permeação expresso em $\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$, \dot{V}_{H_2} , é, então, calculado através da equação (3-22).

$$\dot{V}_{H_2} = \frac{\dot{m}_{H_2}}{\rho_{H_2}} \quad (3-22)$$

em que ρ_{H_2} é a massa volúmica do hidrogénio a 700 bar, calculada através da equação (3-23), sendo o seu valor de aproximadamente $39,65\ \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

$$\rho_{H_2} = \frac{P}{Z_{700 \text{ bar}} \cdot R_{H_2} \cdot T_{H_2}} \quad (3-23)$$

O caudal volúmico de permeação de H_2 , \dot{V}_{H_2} , obtido na equação (3-22), é calculado para uma pressão de 700 bar; para este caudal poder ser comparado com o valor apresentado pela norma deve ser convertido em condições PTN. As equações (3-24) e (3-25), demonstram como proceder a essa conversão.

$$\frac{P_{PTN} \cdot \dot{V}_{PTNH_2}}{T_{PTN}} = \frac{P \cdot \dot{V}_{H_2}}{T_{H_2}} \quad (3-24)$$

em que P_{PTN} é a pressão sobre as condições PTN, 1 bar, \dot{V}_{PTNH_2} é o caudal de permeação de H_2 sobre as condições PTN, e T_{PTN} é a temperatura sobre as condições PTN, 20°C. Sendo que T_{H_2} corresponde à temperatura sobre as condições PTN, \dot{V}_{PTNH_2} , é calculado através da equação (3-25).

$$\dot{V}_{PTNH_2} = \frac{P \cdot \dot{V}_{H_2}}{P_{PTN} \cdot V_{int \text{ esf}}} \cdot 3600 \cdot 10^{-6} \quad (3-25)$$

São então obtidos os caudais volúnicos de permeação de H_2 no dispositivo, $\dot{V}_{PTNH_2 \text{ disp}}$, e esfera, $\dot{V}_{PTNH_2 \text{ esf}}$, em condições PTN. O caudal volúmico de permeação de H_2 total, sobre as condições PTN, $\dot{V}_{PTNH_2 \text{ total}}$, expresso em $\text{cm}^3 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{L}^{-1}$, é então obtido através da equação (3-26).

$$\dot{V}_{PTNH_2 \text{ total}} = \dot{V}_{PTNH_2 \text{ disp}} + \left(1 - \frac{A_{disp}}{A_{int \text{ esf}}}\right) \cdot \dot{V}_{PTNH_2 \text{ esf}} \quad (3-26)$$

em que A_{disp} é a área do dispositivo que controla o enchimento de H_2 e $A_{int \text{ esf}}$ é a área interior da esfera. O segundo termo desta equação corresponde ao caudal de permeação da esfera subtraindo a parte correspondente à área interior correspondente ao dispositivo. Este é o caudal que permite verificar se cada esfera obedece ao regulamento que regula a permeação de H_2 .

3.2.3 Reservatório exterior

O reservatório exterior, em alumínio, tem como função armazenar todas as esferas no seu interior, e tem uma forma cilíndrica. O controlo da sua pressão é o que permite a libertação do hidrogénio de dentro das esferas. Esta pressão deve ser muito menor que a pressão de armazenamento, 700 bar, e ligeiramente superior à pressão atmosférica, é, então, assumido que esta pressão nunca toma um valor superior a 5 bar. O volume interior deste reservatório, $V_{int \text{ res}}$, é idêntico ao volume do sistema de armazenamento de hidrogénio de um Toyota Mirai, ou seja, 122,4 litros. Assume-se um constrangimento dimensional de tal forma que o seu comprimento seja igual a duas

vezes o seu diâmetro. A espessura do reservatório, t_{res} , é calculada através da equação (3-27).

$$t_{res} = \frac{P_{res} \cdot r_{res}}{\sigma_{res}} \cdot C.S. \quad (3-27)$$

em que P_{res} é a pressão a que o reservatório está submetido, 5 bar, r_{res} é o raio do reservatório, e σ_{res} é a tensão de cedência do material que compõe o reservatório, neste caso alumínio. O coeficiente de segurança, $C.S.$, usado é 1,41.

Tendo em conta o constrangimento dimensional mencionado, o volume exterior do reservatório, $V_{ext\ res}$, é obtido através da equação (3-28).

$$V_{ext\ res} = 4\pi(r_{res} + t_{res})^3 \quad (3-28)$$

A massa do reservatório, m_{res} , é obtida através da equação (3-29).

$$m_{res} = (V_{ext\ res} - V_{int\ res}) \cdot \rho_{res} \quad (3-29)$$

em que ρ_{res} é a massa volúmica do material que constitui o reservatório.

O número de esferas por reservatório, N°_{esf} , é calculado para quatro fatores de empacotamento ($P.F.$):

- 0,52 – Correspondente ao esquema cúbico simples.
- 0,60 – Correspondente ao valor médio de empilhamento aleatório solto.
- 0,63 – Correspondente ao valor médio de empilhamento aleatório compacto.
- 0,74 – Correspondente ao esquema cubico de faces centradas, o limite máximo teórico.

Este parâmetro é calculado através da equação (3-30), sendo que o resultado da mesma deve ser arredondado por defeito.

$$N^{\circ}_{esf} = \frac{V_{int\ res} \cdot P.F.}{V_{int\ esf}} \quad (3-30)$$

Deste modo é possível calcular a energia total contida neste sistema de armazenamento, E_{esf} , bem como a sua GED, GED_{esf} , e VED, VED_{esf} , através das equações (3-31), (3-32) e (3-33).

$$E_{sist} = E_{esf} \cdot N^{\circ}_{esf} \quad (3-31)$$

$$GED_{sist} = \frac{E_{sist}}{m_{res} + (m_{esf} + m_{H_2}) \cdot N^{\circ}_{esf}} \quad (3-32)$$

$$VED_{sist} = \frac{E_{sist}}{V_{ext\ res}} \quad (3-33)$$

RESULTADOS

- 4.1 Seleção do material do invólucro da esfera
- 4.2 Análise de uma esfera de fibra de carbono
- 4.3 Análise do sistema de armazenamento
- 4.4 Comparação com o estado de arte

4 Resultados

A primeira análise dos resultados consiste numa comparação entre os materiais considerados para o invólucro da esfera. Esta comparação é realizada entre a GED, VED, caudal de permeação de cada esfera e custo do material de uma esfera. É considerado que o dispositivo que controla o enchimento de hidrogénio é constituído por aço inoxidável SS316. O objetivo deste exercício passa por selecionar os materiais que apresentam as melhores características e eliminar os restantes, para que seja possível um estudo mais detalhado de vários aspetos a analisar: diâmetro de esfera, GED e VED, custo dos materiais, fator de empacotamento e segurança.

4.1 Seleção do material do invólucro da esfera

Na Figura 14 é apresentada uma comparação, no que toca a GED, entre esferas constituídas pelos materiais selecionados. Como é possível observar, esferas com diâmetros até aproximadamente 20 mm apresentam valores muito próximos de GED. Isto deve-se ao facto de, para diâmetros inferiores, a massa do dispositivo que controla o enchimento de hidrogénio ter uma maior percentagem na massa total da esfera. Com o aumento do diâmetro da esfera, a maior parte dos materiais apresentam valores de GED constantes. A elevada tensão de rutura e baixa massa volúmica dos materiais compósitos revelam ser características que os separam dos demais candidatos.

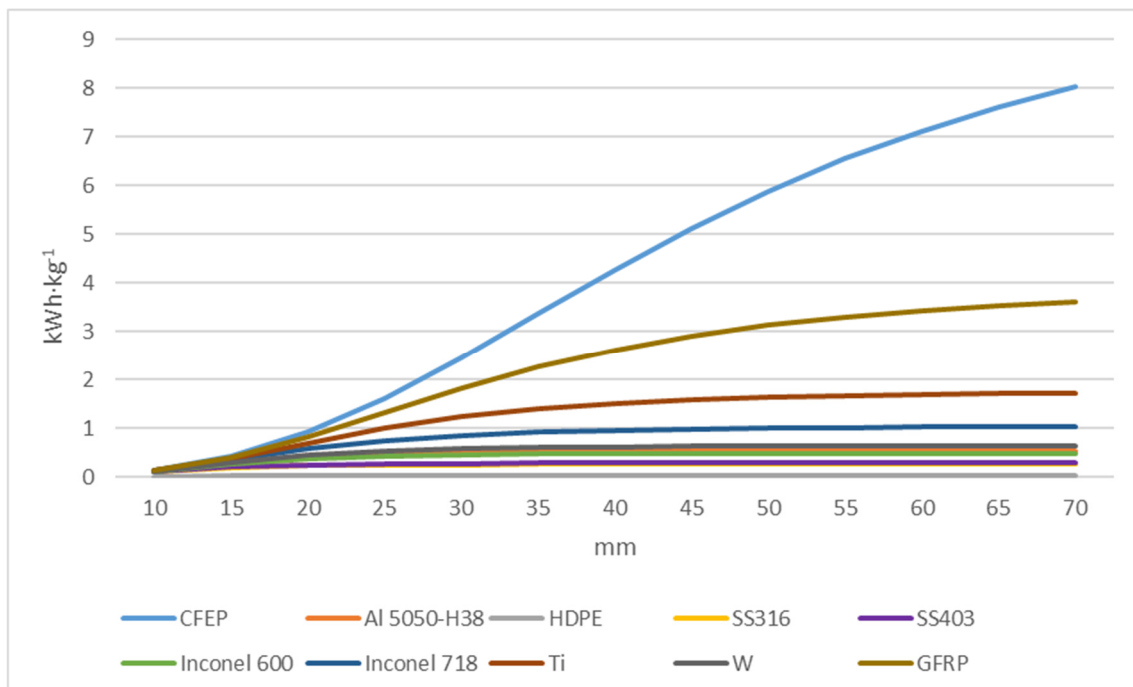


Figura 14 – GED de esferas constituídas de diversos materiais, em função do diâmetro interior da esfera.

A Figura 15 apresenta uma comparação entre os materiais apresentados anteriormente, no que toca a VED. Mais uma vez, a CFEP demonstra ser o material com melhor desempenho, seguido pela GFRP. É possível observar que o comportamento,

para diâmetros entre 10 e 35 mm, das linhas que representam esferas constituídas por CFEP e GFRP é distinto dos restantes materiais. Isto deve-se ao forro em alumínio utilizado, sendo que, para diâmetros inferiores, a sua contribuição sobre o volume externo da esfera é superior. Apesar de o HDPE possuir também forro, a sua linha não apresenta o comportamento semelhante aos materiais referidos. Isto porque a sua baixa tensão de rutura leva a que a espessura da sua esfera seja muito superior, em relação aos materiais compósitos, como tal, a espessura do forro não tem qualquer efeito sobre a evolução da sua VED. Em todas as esferas que não possuem forro, a VED não apresenta qualquer variação, já que o diâmetro e volume da esfera aumentam de forma linear.

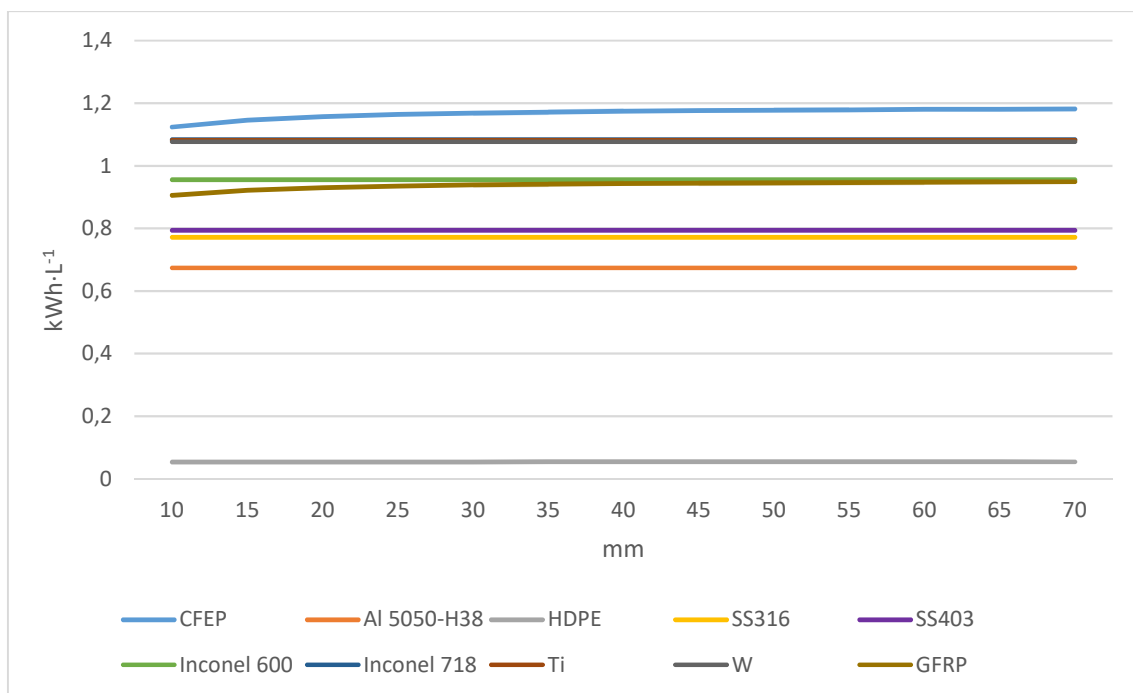


Figura 15 – VED de esferas constituídas de diversos materiais, em função do diâmetro interior da esfera.

A Figura 16 compara caudais de permeação entre os diversos materiais; é também apresentado o valor limite imposto pelo regulamento relativo à homologação de veículos movidos a hidrogénio, (Comissão Europeia, 2010). Todos as esferas compostas por materiais metálicos não apresentam um forro de alumínio na sua composição, ao contrário das esferas compostas por materiais compósitos e poliméricos. Devido à grande disparidade de valores obtidos o gráfico na Figura 16, o eixo das ordenadas está em escala logarítmica.

Apenas as esferas compostas por Al e W respeitam o valor imposto pelo regulamento mencionado, independentemente do seu diâmetro. Esferas constituídas por aço SS316, CFEP e GFRP obedecem ao regulamento mediante restrições no seu diâmetro. As linhas que representam esferas compostas por CFEP, GFRP e HDPE encontram-se sobrepostas, apesar dos seus valores de permeação possuírem ordens de magnitude diferentes, Tabela 10. Isto porque o valor de permeação do alumínio que constitui o forro destas esferas é muito inferior. De facto, quando apresentado em $\text{mol}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, a permeação do alumínio tem uma ordem de grandeza duas vezes inferior, quando comparada com os materiais referidos, como mostra a Tabela 17.

Tabela 17 – Valores de permeação, em $\text{mol}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, do alumínio, fibra de carbono, fibra de vidro e polietileno de alta densidade.

Material	P_o ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)
Al 5050-H38	$3,63\cdot 10^{-16}$
CFEP	$1,33\cdot 10^{-8}$
GFRP	$3,22\cdot 10^{-9}$
HDPE	$6,29\cdot 10^{-8}$

O que significa que o forro em alumínio, apesar de possuir apenas 0,1 mm de espessura, é uma barreira muito mais eficaz à permeação de hidrogénio, quando comparado com a parede do invólucro constituída por compósitos e poliméricos.

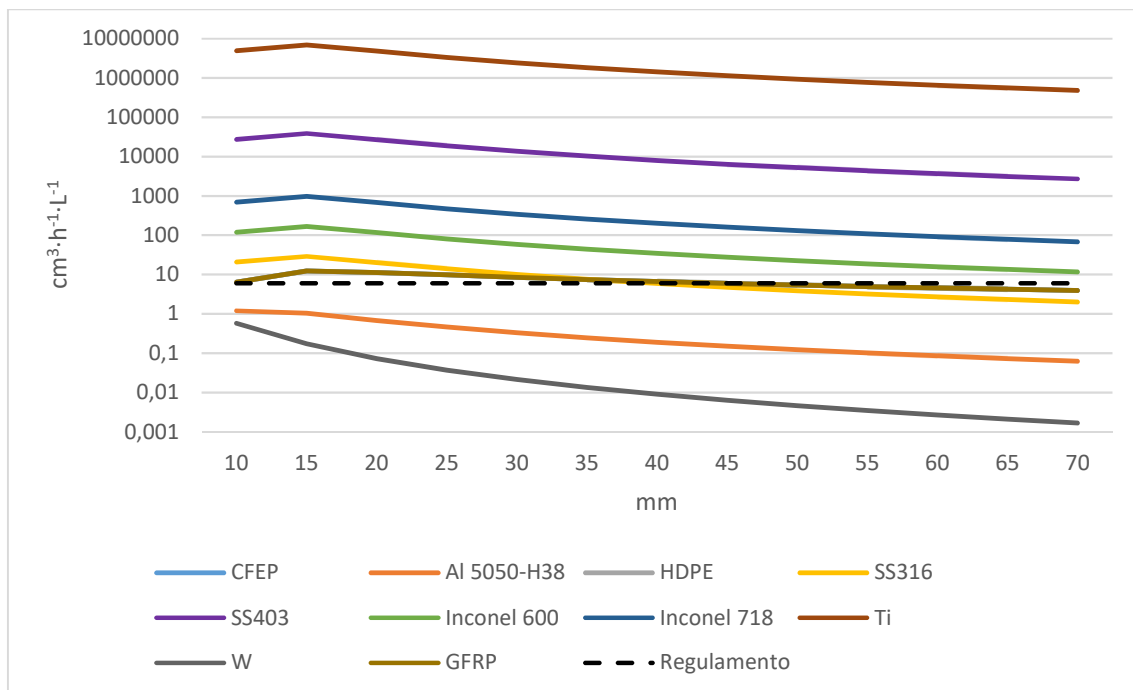


Figura 16 – Caudais de permeação de esferas constituídas de diversos materiais, em função do diâmetro interior da esfera.

A Figura 17 demonstra uma comparação entre o custo de uma esfera constituída pelos diversos materiais em estudo, utilizando os preços referenciados na Tabela 12. Esta análise apenas considera o custo dos materiais que constituem as esferas, tendo em conta que não é possível prever nesta fase os custos de produção deste sistema. Tal como o gráfico correspondente à GED, as curvas de todos os materiais apresentam um comportamento semelhante em diâmetros reduzidos. Isto deve-se, também, à grande preponderância da massa do dispositivo para estes diâmetros. O ponto correspondente a 10 mm corresponde, aproximadamente, ao custo de um dispositivo de aço SS316 (0,76€).

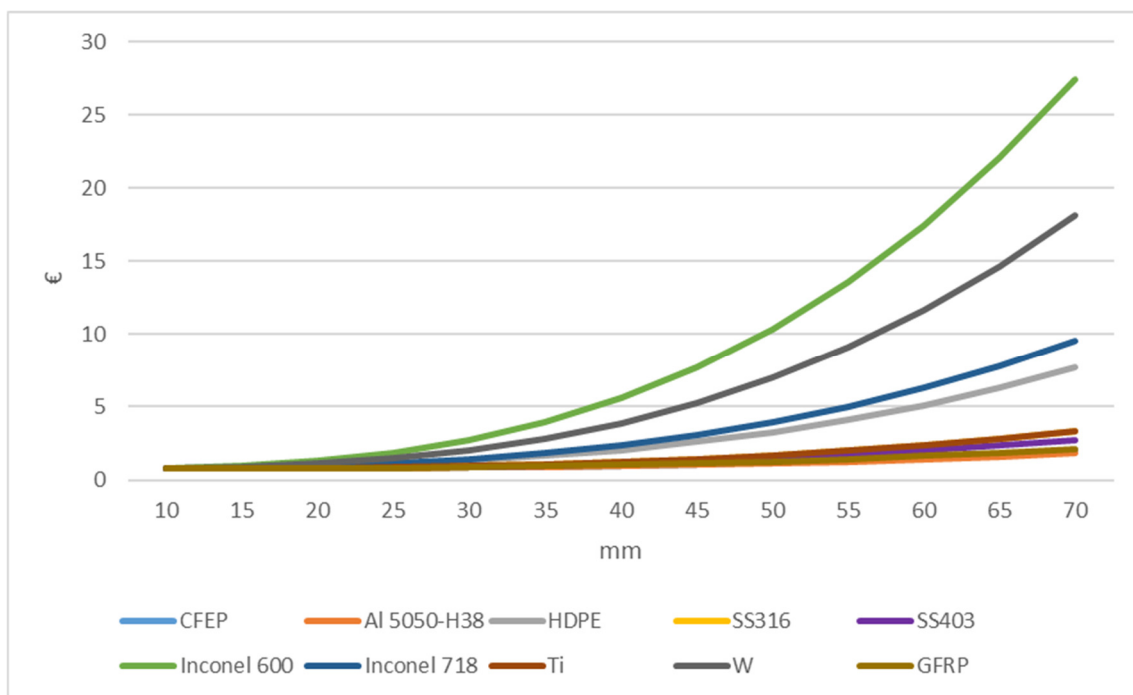


Figura 17 – Preço de esferas constituídas de diversos materiais estudo, em função do diâmetro interior de esfera.

Devido à disparidade entre os preços apresentados na Figura 17, não é possível observar com clareza o comportamento das curvas correspondentes às esferas com preços menores. Como tal, a Figura 18 permite esclarecer este detalhe. É de notar que, apesar de possuir o maior preço de todos os materiais, a CFEP é um dos que apresenta uma esfera com o menor custo. A sua elevada tensão de rutura e baixa massa volúmica asseguram que cada esfera possui a menor massa de entre todos os materiais estudados.

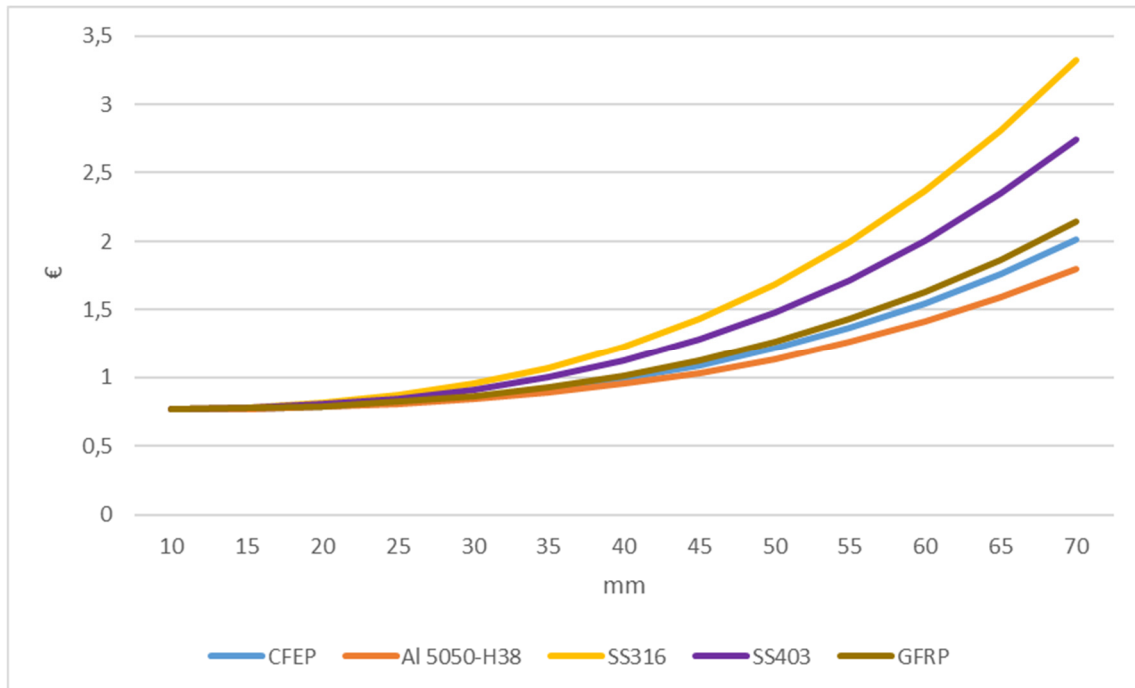


Figura 18 – Preço das esferas constituídas pelos materiais que apresentam preços mais competitivos, em função do diâmetro interior de esfera.

De acordo com a Figura 19, o preço de armazenamento de hidrogénio por esfera diminui com o diâmetro da mesma. Como tal, apesar do custo de uma esfera naturalmente aumentar com o seu diâmetro, a sua capacidade de armazenamento de hidrogénio também aumenta. O que significa que uma esfera com diâmetros superiores não só possui melhores valores de GED e VED, mas, é também a forma menos dispendiosa de armazenar hidrogénio.

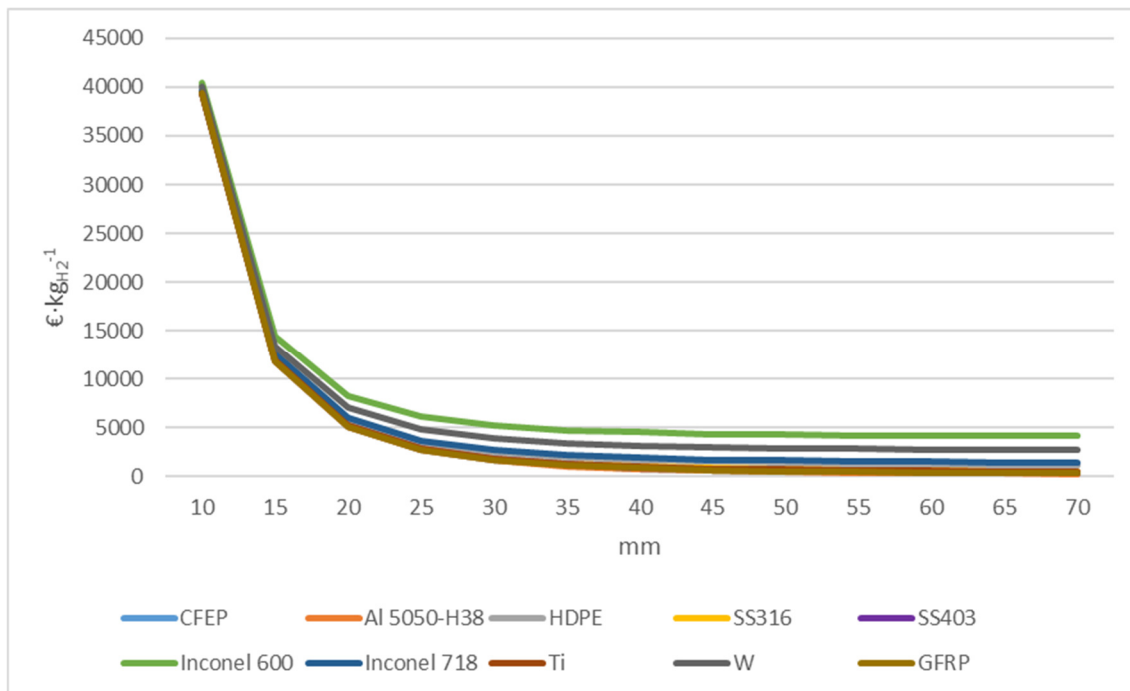


Figura 19 – Preço de armazenamento de hidrogénio de esferas constituídas de diversos materiais estudo, em função do diâmetro interior de esfera.

A Figura 20 demonstra com maior clareza o comportamento das curvas correspondentes aos cinco materiais que apresentam preços mais competitivos, mediante restrições no diâmetro de esfera. É possível verificar que a CFEP manifesta a mesma tendência apresentada na Figura 18, é o material com o segundo menor custo, neste caso $302,34 \text{ €}\cdot\text{kg}_{\text{H}_2}^{-1}$ para diâmetro interior de 70 mm.

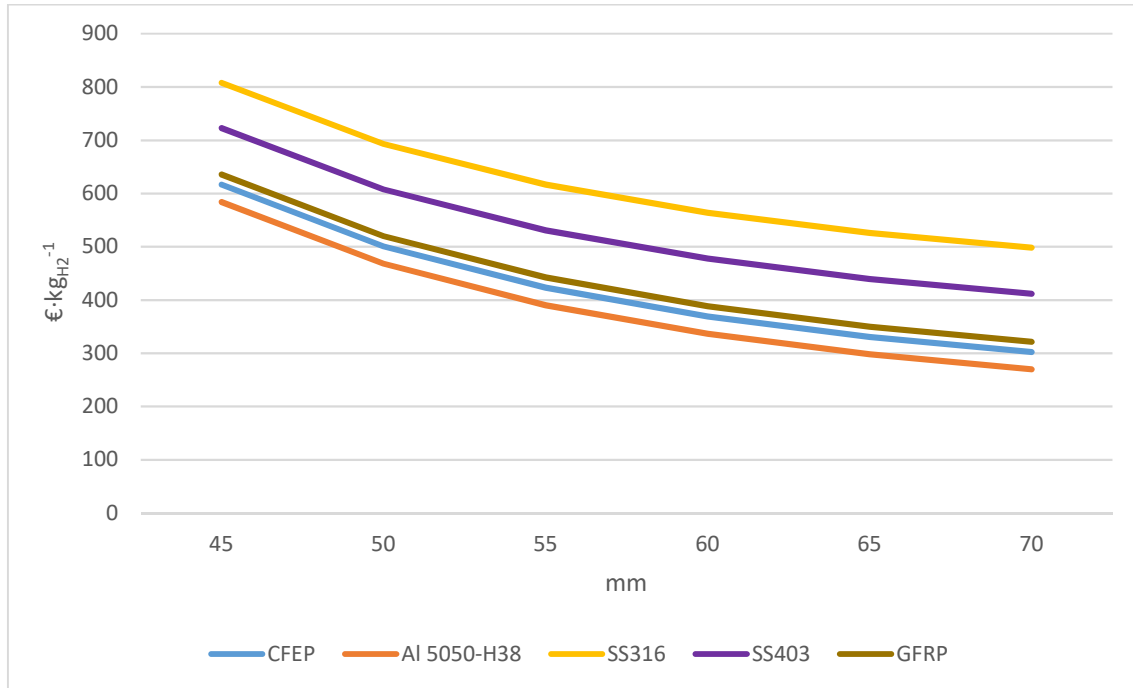


Figura 20 – Preço de armazenamento de hidrogênio das esferas constituídas pelos materiais que apresentam preços mais competitivos, em função do diâmetro interior de esfera.

Mediante a análise dos gráficos apresentados, conclui-se que, a CFEP é o material que apresenta as melhores características. Este material apresenta os melhores valores de GED e VED, o segundo menor preço por esfera e custo de armazenamento, e para diâmetros superiores a 50 mm obedece às limitações impostas pelo regulamento, no que toca ao caudal mínimo de permeação.

4.2 Análise detalhada de uma esfera de fibra de carbono

De acordo com a análise realizada até agora, a fibra de carbono (CFEP) é o material que apresenta melhores características. Como tal, é realizado um estudo mais detalhado de uma esfera constituída por este material.

A Figura 21 apresenta uma comparação entre esferas de fibra de carbono com dispositivos de aço (SS316) e silício (SiC), no que toca a GED (a) e massa de cada esfera (b). A menor massa do dispositivo de silício (1,46 g), quando comparado com aço (4,99 g), permite obter uma esfera mais leve, e assim melhores resultados no que toca à GED. Os valores de VED são apenas dependentes do volume interno da esfera, sendo que este valor não varia com a alteração do dispositivo. Sendo assim, o comportamento da curva correspondente à VED permanece inalterado, em relação à Figura 15.

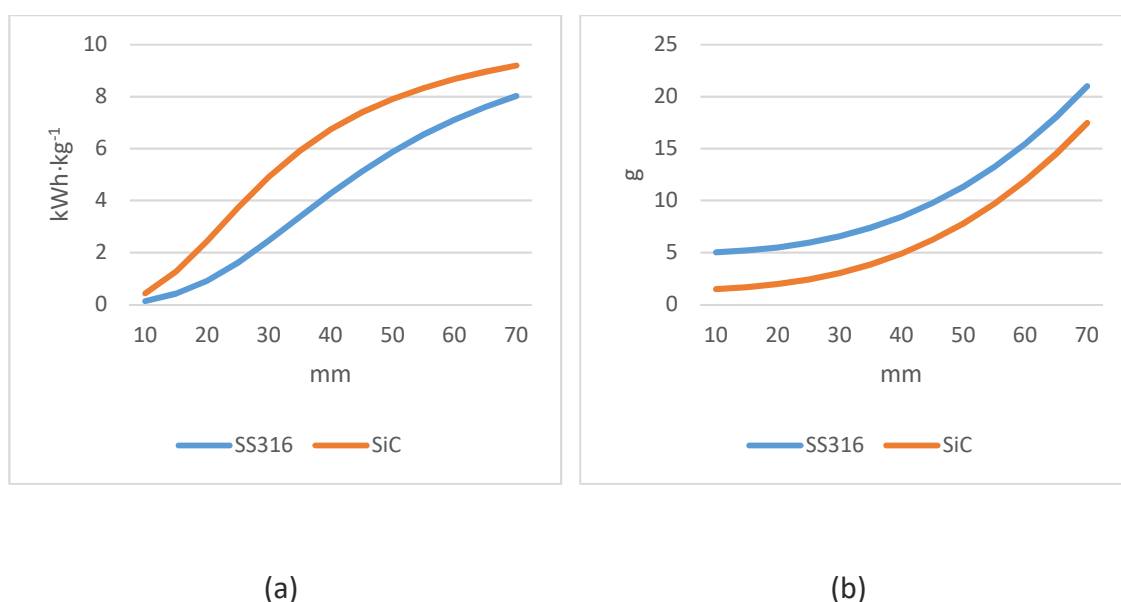


Figura 21 – Comparação entre esferas de fibra de carbono com dispositivos de aço (SS316) e silício (SiC), no que toca a GED (a) e massa de cada esfera (b).

Apesar destes resultados positivos, existem preocupações no que toca à utilização de uma esfera com dispositivo em silício (SiC). Como demonstra a Figura 22, o caudal de permeação desta esfera é muito superior a uma com um dispositivo em aço (SS316), não obedecendo, portanto, ao regulamento. Mas, existe uma atenuante que pode justificar este resultado. Esta prende-se com o facto de não ter sido encontrado, na literatura, um valor de permeação ao hidrogénio do silício, sendo o valor usado correspondente ao carboneto de silício. Este valor terá, portanto, que ser verificado experimentalmente, de forma a avaliar a viabilidade do Silício. Como tal este dispositivo não será excluído, sendo apresentados resultados de esferas que usem ambos.

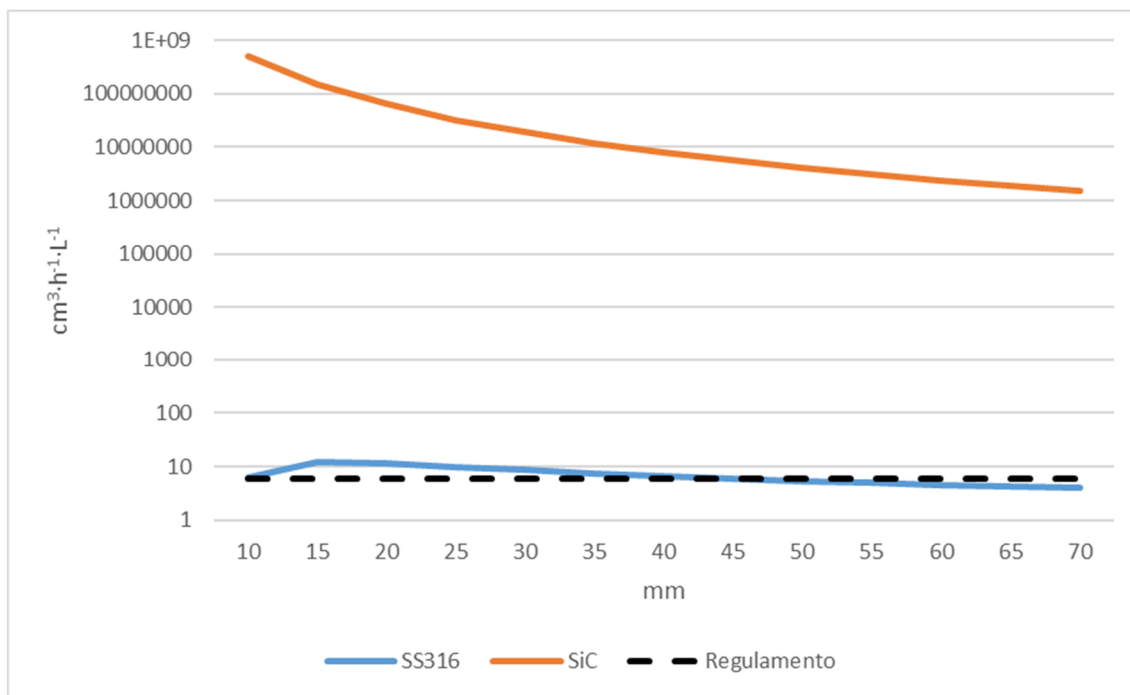


Figura 22 - Comparação entre esferas de fibra de carbono com dispositivos de aço (SS316) e silício (SiC), no que toca a caudais de permeação.

Mediante a evolução da GED e VED da esfera, observado na Figura 14 e Figura 15, respetivamente, é possível verificar que estes valores atingem o seu máximo para diâmetros de esfera superiores. Como tal, o diâmetro de esfera selecionado é 70 mm. A Tabela 18 apresenta as características da esfera de diâmetro selecionado, mediante o dispositivo a utilizar.

Tabela 18 – Características de uma esfera de 70 mm de diâmetro constituída por fibra de carbono, mediante o dispositivo utilizado.

Caraterística	SS316	SiC
GED_{esf} (kWh·kg ⁻¹)	8,02	9,20
VED_{esf} (kWh·L ⁻¹)	1,18	1,18
m_{esf} (g)	21,01	17,47
m_{H_2} (g)	6,66	6,66
$\dot{V}_{NTP_{H_2} total}$ (cm ³ ·h ⁻¹ ·L ⁻¹)	3,94	1,49·10 ⁶
<i>Custo materiais</i> (€)	2,02	2,00

A Figura 23 demonstra a contribuição mássica de cada constituinte de uma esfera. É possível constatar que a menor massa do dispositivo de silício contribui para os melhores índices de GED_{esf} .

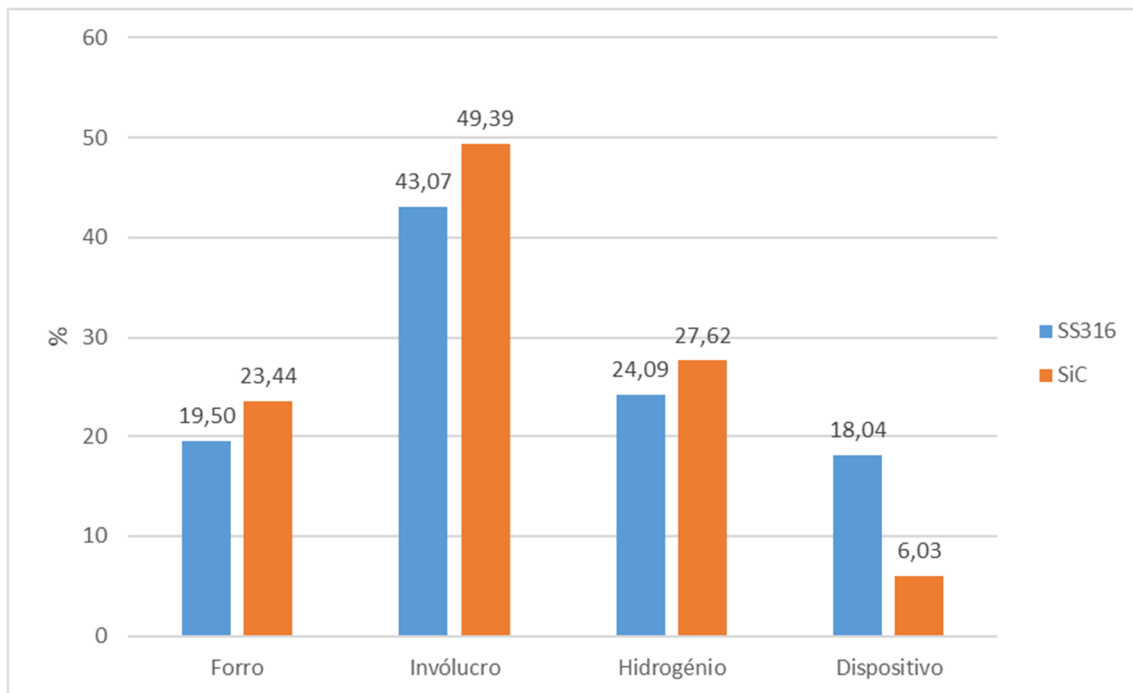


Figura 23 – Percentagens mássicas dos constituintes de uma esfera de fibra de carbono, mediante o dispositivo utilizado.

4.3 Análise do sistema de armazenamento

O reservatório que armazena as esferas é constituído em alumínio (Al 5050-H38), suportando uma pressão de serviço de 5 bar (pressão relativa), e possui um volume interno de 122,4 litros. Este valor é selecionado de forma a realizar uma comparação direta entre um sistema de estado de arte: o Toyota Mirai. O constrangimento dimensional considerado (comprimento do reservatório igual a duas vezes o seu diâmetro) implica que este reservatório possua um raio de 213,56 mm, uma espessura de 0,68 mm e 3,18 kg de massa (não foram considerados dispositivos auxiliares do sistema de armazenamento).

A Tabela 19 apresenta as características do sistema de armazenamento, mediante os fatores de empacotamento considerados, para um coeficiente de segurança de 1,41.

Tabela 19 – Características do sistema de armazenamento (reservatório + esferas), mediante diferentes fatores de empacotamento considerados, coeficiente de segurança 1,41.

Caraterística	SS316				SiC			
	0,52	0,60	0,63	0,74	0,52	0,60	0,63	0,74
N_{esf}^o	338	390	410	482	338	390	410	482
GED_{sist} (kWh·kg ⁻¹)	5,98	6,20	6,27	6,48	6,62	6,87	6,96	7,22
VED_{sist} (kWh·L ⁻¹)	0,61	0,70	0,74	0,87	0,61	0,70	0,74	0,87
m_{sit} (kg)	12,54	13,98	14,53	16,52	11,34	12,60	13,08	14,82
$m_{H_2\ sist}$ (kg)	2,25	2,60	2,73	3,21	2,25	2,60	2,73	3,21
<i>Custo materiais</i> (€)	690	794	835	980	685	789	829	973

O fator de segurança usado, correspondente a uma classe baixa de segurança, é um parâmetro que requer um estudo mais aprofundado, já que o documento apresentado por Echtermeyer & Lasn (2013), em que se baseou este trabalho, é apenas uma proposta de alteração à norma em vigor. Como tal são apresentadas as características do sistema de armazenamento para um coeficiente de segurança de 2.

Tabela 20 - Características do sistema de armazenamento (reservatório + esferas), mediante diferentes fatores de empacotamento considerados, coeficiente de segurança 2.

Caraterística	SS316				SiC			
	0,52	0,60	0,63	0,74	0,52	0,60	0,63	0,74
N_{esf}^o	333	384	404	474	333	384	404	474
GED_{sist} (kWh·kg ⁻¹)	4,79	4,99	5,05	5,25	5,19	5,42	5,49	5,73
VED_{sist} (kWh·L ⁻¹)	0,60	0,69	0,72	0,85	0,60	0,69	0,72	0,85
m_{sit} (kg)	15,43	17,01	17,75	20,04	14,25	15,74	16,32	18,37
$m_{H_2\ sist}$ (kg)	2,22	2,56	2,69	3,16	2,22	2,56	2,69	3,16
<i>Custo materiais</i> (€)	854	983	1033	1210	859	988	1039	1217

Um sistema com um coeficiente de segurança de 2 implica, aproximadamente, uma redução de 6 esferas, 20% de GED, 2% de VED e 1,5% de massa de hidrogénio. E um aumento de 20% da massa de sistema e 24% sobre o custo do sistema.

4.4 Comparação com o estado de arte

De forma a enquadrar as potencialidades deste tipo de sistema, é realizada uma comparação entre o sistema de macro esferas em CFEP e dois sistemas de estado de arte: o Toyota Mirai e Hyundai Nexu. Os valores correspondentes ao sistema em estudo são apresentados como uma gama de valores. Sendo que o limite inferior corresponde a um sistema com um dispositivo em aço (SS316), fator de empacotamento de 0,52 e coeficiente de segurança de 2. Já o limite superior corresponde a um sistema com dispositivo em silício (SiC), fator de empacotamento de 0,74 e coeficiente de segurança de 1,41.

Uma das grandes vantagens deste sistema em relação ao estado de arte é a GED, sendo esta muito superior (151% - 278%), Figura 24 (a). Isto porque, tal como mostra a Figura 24 (b), a massa do sistema em estudo é muito inferior (77% - 87%). Além do mais o reservatório exterior é dimensionado para suportar uma pressão de apenas 5 bar. Sendo que os sistemas de estado de arte armazenam o hidrogénio em conjuntos de dois (Mirai), ou três (Nexo) cilindros, a uma pressão de 700 bar.

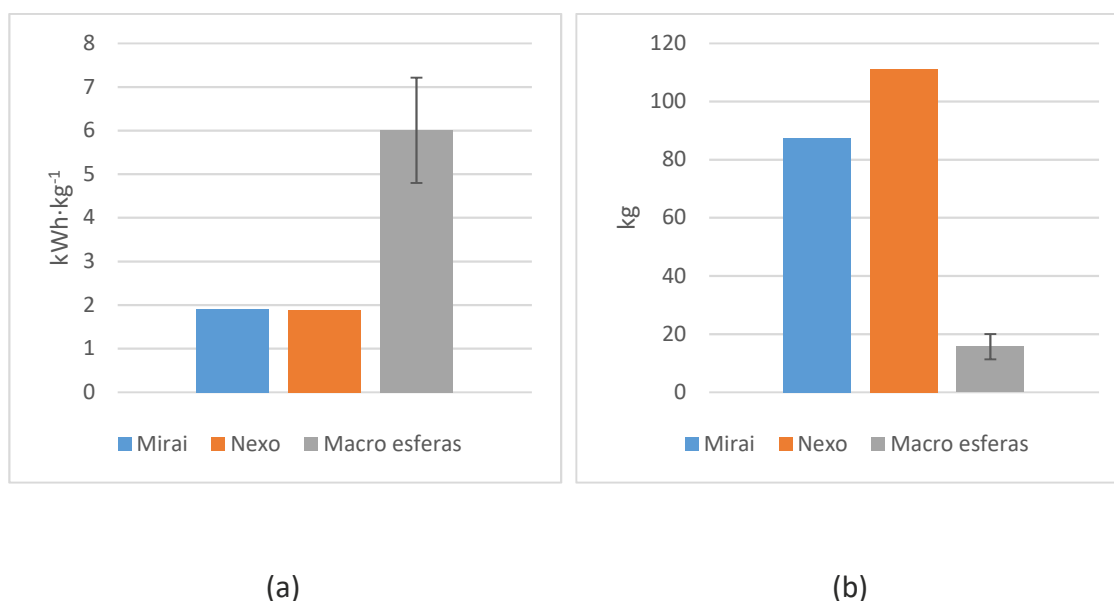


Figura 24 - Comparação entre o sistema em estudo e sistemas de armazenamento de Toyota Mirai e Hyundai Nexu, no que toca a GED (a) e massa total do sistema (b).

A VED revela ser um dos maiores problemas do sistema em estudo, sendo inferiores (36% - 56%) em relação a sistemas de estado de arte, Figura 25 (a). Quando comparado com o sistema de um Toyota Mirai, com o mesmo volume, o sistema de macro esferas armazena 36% a 56% menos hidrogénio, o que significaria uma redução na autonomia do veículo. Estas são, aliás, as maiores desvantagens deste sistema, impostas pelo fator de empacotamento das esferas. Sendo necessário garantir que o sistema de enchimento de esferas consiga assegurar os valores de fator de

empacotamento considerados. Se tal não acontecer as características deste sistema de armazenamento serão agravadas. Não obstante isto, o sistema de armazenamento em estudo acentua um dos maiores problemas da utilização do hidrogénio como combustível em veículos: a VED.

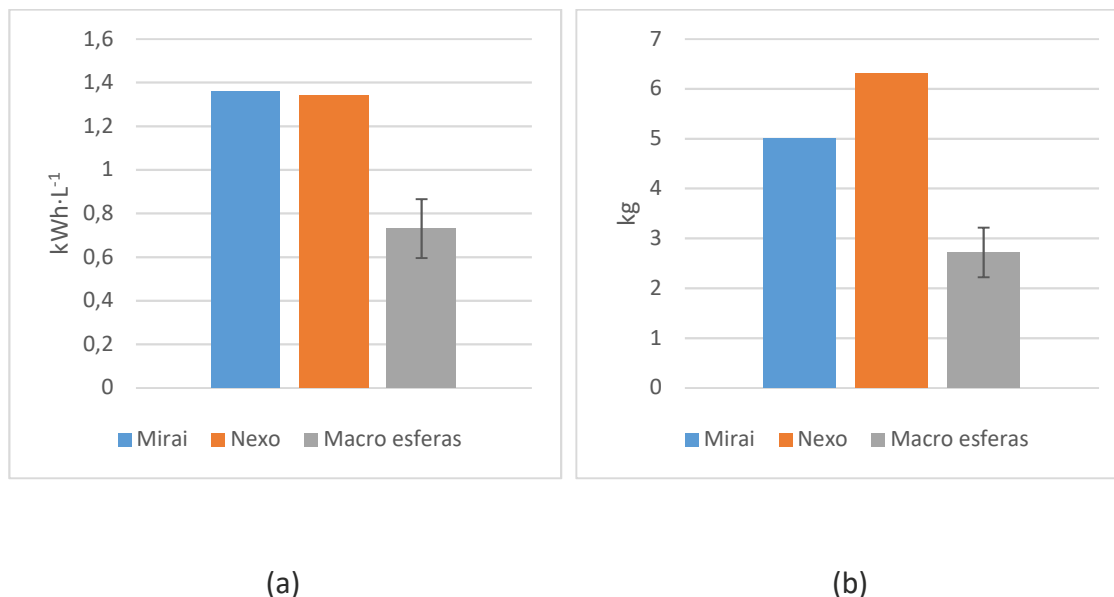


Figura 25 - Comparação entre o sistema em estudo e sistemas de armazenamento de Toyota Mirai e Hyundai Nexu, no que toca a VED (a) e massa de hidrogénio armazenada (b).

De acordo com Ordaz, Houchins, & Hua (2015), um sistema do estado de arte (reservatório tipo 4, 700 bar) possui um custo projetado de cerca de $13\text{€}\cdot\text{kWh}^{-1}$, para uma produção de 500000 unidades por ano. É também estimado um valor de cerca de $28\text{€}\cdot\text{kWh}^{-1}$ para produção de baixo volume, não sendo especificado o número de unidades por ano (Satyapal, 2017). Tendo em conta que a produção anual do Toyota Mirai, em 2017, foi de cerca de 3000 unidades (Toyota, 2018), a estimativa de custo utilizada é de $28\text{€}\cdot\text{kWh}^{-1}$. Segundo Stetson (2016), o custo dos materiais compósitos e o seu processamento englobam 72% do preço total de um sistema de armazenamento de hidrogénio do estado de arte, sendo que os restantes 28% correspondem a custos de montagem e processos de manufatura.

Como tal, o sistema em estudo possui uma gama de custo de materiais entre $9,12\text{€}\cdot\text{kWh}^{-1}$ e $11,56\text{€}\cdot\text{kWh}^{-1}$, tendo em conta os preços apresentados na Tabela 12. Quando acrescentada a percentagem de 28%, referente à montagem e outros processos, o custo final situa-se entre $11,69\text{€}\cdot\text{kWh}^{-1}$ e $14,77\text{€}\cdot\text{kWh}^{-1}$, uma redução de 47% a 58%, em relação ao valor do estado de arte (pequenas séries).

Tendo em conta que o consumo combinado de um Toyota Mirai é de $0,76\text{ kg}_{\text{H}_2}/100\text{ km}$ (Toyota, 2014), o sistema em estudo implicaria uma autonomia entre 292 e 422 quilómetros, uma redução de 47% a 23%, em relação aos 550 quilómetros que este veículo possui.

CONCLUSÕES

5.1 CONCLUSÕES

5.2 PROPOSTA DE TRABALHOS FUTUROS

5 CONCLUSÕES E PROPOSTAS DE TRABALHOS FUTUROS

5.1 CONCLUSÕES

Foram estudadas esferas com invólucros constituídos por diversos materiais e conclui-se que a fibra de carbono é o material que apresenta as melhores características de entre os parâmetros considerados: GED e VED, custo do material e de armazenamento de hidrogénio, bem como caudal mínimo de permeação.

Relativamente ao diâmetro, verifica-se que, o aumento desta dimensão tem resultados positivos no que toca às características da esfera, nomeadamente GED, caudal de permeação e custo de armazenamento por quilograma de hidrogénio. Foram estudadas esferas com diâmetros entre 10 e 70 mm, e a dimensão recomendada é o valor máximo: 70 mm.

Uma das vantagens deste sistema é o facto de a GED ser 151% a 278% superior a um sistema de estado de arte, isto porque a massa do sistema em estudo é 77% a 87% inferior. Já a VED revela ser uma das maiores limitações deste sistema, sendo 36% a 56% inferiores em relação a um sistema de estado de arte. Algo que revela ser uma das maiores preocupações no que toca à implementação deste tipo de sistema, já que existe um claro agravamento de um dos maiores problemas da implementação do hidrogénio como combustível em veículos.

Segundo a análise realizada, o custo de materiais deste tipo de sistema oscila entre 690€ e 1210€, sendo que no custo de armazenamento de hidrogénio existe uma redução de 47% a 58% em relação a um sistema de estado de arte em pequenas séries.

Quanto ao fator de empacotamento, a literatura indica 0,52 como o valor que corresponde ao esquema mais simples em que esferas com diâmetros idênticos se organizam, sendo 0,74 o limite superior. É também apresentada uma tabela com diversos valores correspondentes a empacotamento aleatório de esferas, sendo 0,6 e 0,63 os valores médios para empacotamentos sem vibração e com vibração, respetivamente.

No que toca à segurança, e segundo a análise realizada, este sistema cumpre a regulamentação da UE que impõe um caudal mínimo de permeação. É também proposta uma classe de segurança baixa, o que resulta num coeficiente de segurança mais baixo. Esta alteração é feita com base no facto de o hidrogénio ser armazenado em pequenas quantidades (6,66 g) em cada reservatório individual (esferas), sendo que as consequências da rutura de uma esfera não implicam risco de fatalidade.

5.2 PROPOSTA DE TRABALHOS FUTUROS

Como sugestão de trabalhos futuros, referem-se os seguintes:

- Desenvolvimento de um sistema de abastecimento para o sistema em estudo, de forma a maximizar o fator de empacotamento das esferas.
- Investigar a possibilidade de um sistema com a inclusão de esferas com diâmetros diferentes, de forma a aumentar o fator de empacotamento.
- Investigar o processo de fabrico das esferas em fibra de carbono, com especial menção para o dispositivo controlador do caudal de hidrogénio. Especialmente no que toca à sua interface com a esfera, e os problemas que podem ser criados no que toca à permeação.

BIBLIOGRAFIA E OUTRAS FONTES DE INFORMAÇÃO

6.1 Bibliografia

6 BIBLIOGRAFIA E OUTRAS FONTES DE INFORMAÇÃO

6.1 Bibliografia

- Adams, P., Bengaouer, A., Cariteau, B., Molkov, V., & Venetsanos, A. (2011). Allowable hydrogen permeation rate from road vehicles. *International Journal of Hydrogen Energy* 36, 2742-2749. doi:10.1016/j.ijhydene.2010.04.161
- Aigueperse, J., Mollar, P., Devilliers, D., Chemla, M., Faron, R., Romano, R., & Cuer, J. P. (2012). Fluorine Compounds, Inorganic. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. 15*, 398 - 441. doi:DOI: 10.1002/14356007.a11_307
- Al-Baghdadi, M. A. (2004). Effect of compression ratio, equivalence ratio and engine speed on the performance and emission characteristics of a spark ignition engine using hydrogen as a fuel. *Renewable Energy* 29, 2245–2260. doi:doi:10.1016/j.renene.2004.04.002
- Altmann, M., Schmidt, P., Wurster, R., Zerta, M., & Zittel, W. (2004). *Potential for Hydrogen as a Fuel for Transport in the Long Term (2020 - 2030)*. European Comission Joint Research Centre .
- Amendola , S. C., Sharp-Goldman, S. L., Janjua, M. S., Kelly, M. T., Petillo, P. J., & Binder, M. (2000). An ultrasafe hydrogen generator: aqueous, alkaline borohydride solutions and Ru catalyst. *Journal of Power Sources* 85, 186 - 189.
- Anup, B. K. (2008). *On the Road in 2035: Reducing Transportation's Petroleum Consumption and GHG Emissions*. Massachusetts Institute of Technology.
- Arat, H. T., Baltacioglu, M. K., Ozcanli, M., & Aydin, K. (2015). Effect of using Hydroxy - CNG fuel mixtures in a non-modified diesel engine by substitution of diesel fuel. *International Journal of Hydrogen Energy, Volume 41, Issue 19*, 8354-8363. doi:https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.11.183
- Auroux, D. (Janeiro de 2004). Obtido em 22 de 03 de 2018, de mit.edu: <http://web.mit.edu/uma/www/iap-packings.pdf>
- Baltacioglu, M. K., Arat, H. T., Ozcanli, M., & Aydin, K. (2015). Experimental comparison of pure hydrogen and HHO (hydroxy) enriched biodiesel (B10) fuel in a commercial diesel engine. *International Journal of Hydrogen Energy, Volume 41, Issue 19*, 8347-8353. doi:https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.11.185
- Bari , S., & Esmail, M. (2010). Effect of H₂/O₂ addition in increasing the thermal efficiency of a diesel engine. *Fuel, Vol 89*, 378–383. doi:doi:10.1016/j.fuel.2009.08.030
- Beer, F., Johnston, E. R., & Dewolf, J. T. (2006). *Mechanics of Materials Fourth Edition in SI Units*. Nova Iorque: Mc Graw Hill.
- Beijing Ou Yuan Sheng Fa Plastic Products Co., Ltd. (2018). Beining, China. Obtido em 29 de 06 de 2018, de <https://ouyuanshengfa.en.made-in-china.com/product/FSLJzTsCfvcU/China-Competitive-Price-High-Quality-Virgin-HDPE.html>
- Comissão Europeia . (20 de 7 de 2016). Comunicação da Comissão ao Parlamento Europeu , ao Comité Económico e Social Europeu e ao Comité das Regiões - Estratégia Europeia de mobilidade Hipocarbónica. Bruxelas.

- Comissão Europeia. (18 de 5 de 2010). Commission Regulation (EU) No 406/2010 of 26 April 2010 implementing Regulation (EC) No 79/2009 of the European Parliament and of the Council on type-approval of hydrogen-powered motor vehicles. *Official Journal of the European Union volume 53*, pp. L 122 - L 122/107.
- Comissão Europeia. (18 de 5 de 2010). Regulamento (UE) N.º 406/2010 da Comissão de 26 de Abril de 2010 que dá execução ao Regulamento (CE) n.º 79/2009 do Parlamento Europeu e do Conselho relativo à homologação de veículos a motor movidos a hidrogénio. *Jornal Oficial da União Europeia*, pp. L 122/1 - L 122/107.
- Comissão Europeia. (15 de 12 de 2011). Comunicação da Comissão ao Parlamento Europeu, ao Comité Económico e Social Europeu e ao Comité das Regiões - Roteiro para a Energia 2050. Bruxelas.
- Comissão Europeia. (22 de 1 de 2014). Comunicação da Comissão ao Parlamento Europeu, ao Comité Económico e Social Europeu e ao Comité das Regiões - Um quadro político para o clima e a energia no período de 2020 a 2030. Bruxelas.
- Comissão Europeia. (8 de 11 de 2017). Anexo da Proposta de Diretiva do Parlamento Europeu e do Conselho que altera a Diretiva 2009/33/CE relativa à promoção de veículos de transporte rodoviário não poluentes e energeticamente eficientes. Bruxelas.
- Comissão Europeia. (8 de 11 de 2017). Proposta de Diretiva do Parlamento Europeu e do Conselho que altera a Diretiva 2009/33/CE relativa à promoção de veículos de transporte rodoviário não poluentes e energeticamente eficientes. Bruxelas.
- Donev, A. (2004). Improving the Density of Jammed Disordered Packings Using Ellipsoids. *Science Vol 303*, 990, 993.
- Dong, K., Yang, R., Zou, R., & Yu, A. (2006). Role of Interparticle Forces in the Formation of Random Loose Packing. *Physical Review Letters PRL 96*, 145505, 145505-1, 145505-4.
- Echtermeyer, A. T., & Lasn, K. (2013). *Safety factors and test methods for composite pressure vessels*.
- Elyassi, S., Sahimi, M., & Tsotsis, T. T. (2007). Silicon carbide membranes for gas separation applications. *Journal of Membrane Science 288*, 290–297. doi:10.1016/j.memsci.2006.11.027
- European Environment Agency. (11 de 1 de 2017). *Final energy consumption by sector and fuel*. Obtido em 26 de 5 de 2018, de European Environment Agency: <https://www.eea.europa.eu/data-and-maps/indicators/final-energy-consumption-by-sector-9/assessment-1>
- Eurostat. (11 de 8 de 2016). *Eurostat Main Tables*. Obtido em 26 de 5 de 2018, de Eurostat: http://ec.europa.eu/eurostat/web/energy/data/main-tables?p_p_id=NavTreeprotletprod_WAR_NavTreeprotletprod_INSTANCE_y2YqVHUUbYBj&p_p_lifecycle=0&p_p_state=normal&p_p_mode=view&p_p_col_id=column-2&p_p_col_count=1
- Eurostat. (28 de 7 de 2017). *Oil and petroleum products - a statistical overview*. Obtido em 23 de 4 de 2018, de ec.europa.eu: <http://ec.europa.eu/eurostat/statistics->

- explained/index.php?title=Oil_and_petroleum_products_-_a_statistical_overview&oldid=315177
- Fayaz, H., Saidur, R., Razali, N., Anuar, F., Saleman, A., & Islam, M. (2012). An overview of hydrogen as a vehicle fuel. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16, 5511–5528. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2012.06.012>
- FuelCellsWorks. (8 de 12 de 2014). UBE Nylon Resin Used in High-Pressure Hydrogen Tank of Toyota Mirai Fuel Cell Sedan. Obtido em 12 de 4 de 2018, de <https://fuelcellsworks.com/archives/2014/12/08/ube-nylon-resin-used-in-high-pressure-hydrogen-tank-of-toyota-mirai-fuel-cell-sedan/>
- Gomes Antunes, J. M., Mikalsen, R., & Roskilly, A. (2009). An experimental study of a direct injection compression ignition hydrogen engine. *ELSEVIER*, 6516-6522.
- Gurz, M., Baltacioglu, E., Hames, Y., & Kaya, K. (2017). The meeting of hydrogen and automotive: A review. *Elsevier*, 23334-23346.
- Hales, T. (2006). Historical Overview of the Kepler Conjecture. *Direct & Computational Geometry* 36:5-20, 5-20. doi:DOI: 10.1007/s00454-005-1210-2
- Hales, T. C. (2006). Historical Overview of the Kepler Conjecture. *Discrete & Computational Geometry* 36, 5 - 20.
- Hales, T. C., & Ferguson, S. P. (2006). A Formulation of the Kepler Conjecture. *Discrete & Computational Geometry* 36:21-69, 21-69. doi:DOI: 10.1007/s00454-005-1211-1
- Hales, T. C., & Mclaughlin, S. (2009). The Dodecahedral Conjecture. *Journal of the American Mathematical Society, Volume 23, Number 2*, 299 - 344.
- Hales, T. C., & Mclaughlin, S. (2010). The Dodecahedral Conjecture. *Journal of the American Mathematical Society, Volume 23, Number 2*, 299 - 344.
- Hales, T., Adams, M., Bauer, G., Dang, T. D., Harrison, J., Hoang, L. T., . . . Zumkeller, R. (2017). A Formal Proof of the Kepler Conjecture. *Forum of Mathematics, Pi* (2017), Vol. 5, e2,, 1-29. doi:doi:10.1017/fmp.2017.1
- Haufler Composites. (2015). Carbon Fiber/Epoxy Sheets. Obtido em 2018 de 06 de 29, de <https://www.compositeshop.de/xoshop/lng/en/cfrp/carbon-fiber-sheets/carbon-fiber/epoxy-sheets-480x1220x3mm.html>
- Haufler Composites. (2018). Obtido em 18 de 06 de 29, de <https://www.compositeshop.de/xoshop/lng/en/woven-glass-fiber-fabric-interglas-91111-105g/m-roll-length-50m-635m.html>
- Humpenoder, J. (1998). Gas permeation of fibre reinforced plastics. *Cryogenics* 38, 143-147.
- Hyundai. (19 de 02 de 2018). Hyundai NEXO Press Kit.
- ISO 11119-3. (15 de 09 de 2002). Gas cylinders of composite construction - Specification and test methods - Part 3: Fully wrapped fibre reinforced composite gas cylinders with non-load-sharing metallic or non-metallic liners. *ISO 11119-3*. ISO.
- Jin, S.-A., Shim, J.-H., Ahn, J.-P., Cho, Y. W., & Yi, K.-W. (2007). Improvement in hydrogen absorption kinetics of MgH₂ with Nb hydride catalyst. *ELSEVIER*, 5073-5079.

- Kingstone Industrial Group Limited. (2018). Hunan, China. Obtido em 29 de 06 de 2018, de <https://kingstone1028.en.made-in-china.com/product/zyNxHlfPOEhg/China-Silicon-Metal-Ingot.html>
- Kirkaldy, J., & Young, D. (1987). *Diffusion in the Condensed State*. Londres: The Institute of Metals.
- Kojima, Y. (2005). *Hydrogen storage and generation using sodium borohydride*. R&D Review of Toyota CRDL Vol. 40 No.2.
- Larminie, J., & Dicks, A. (2003). *Fuel Cell Systems Explained*. Reino Unido: Jon Wiley & Son Ltd.
- Ley, M. B., Jepsen, L. H., Lee, Y.-S., Cho, Y. W., von Colbe, M. J., Dornheim, M., . . . Jensen, T. R. (2014). Complex hydrides for hydrogen storage - new perspectives. *Materials Today - Vol 17, N 13*, 122 - 128.
- Li, H., & Karim, G. (2004). Knock in spark ignition hydrogen engines. *International Journal of Hydrogen Energy* 29, 859 – 865.
doi:doi:10.1016/j.ijhydene.2003.09.013
- Man, W., Donev, A., Stillinger, F., Sullivan, M., Russel, W., Heeger, D., . . . Chaikin, P. (2005). Experiments on Random Packings of Ellipsoids. *Physical Review Letters*, 198001-1, 198001-4. doi:DOI: 10.1103/PhysRevLett.94.198001
- Man, W., Donev, A., Stillinger, F. H., Sullivan, M. T., Russel, W. B., Heeger, D., . . . Chaikin, P. M. (2005). Experiments on Random Packings of Ellipsoids. *Physical Review Letters*, 198001-1, 198001-4. doi:DOI: 10.1103/PhysRevLett.94.198001
- Marchal, C. (2009). Study of the Kepler's conjecture: the problem of the closest packing. *Mathematische Zeitschrift* 267:737-765, 737-765. doi:DOI 10.1007/s00209-009-0644-2
- MatWeb. (2018). *Material Property Data*. Obtido em 28 de 5 de 2018, de MatWeb: <http://www.matweb.com/index.aspx>
- McKeen, L. W. (2017). *Permeability Properties of Plastics and Elastomers*. Plastics Design Library.
- Mitlitsky, F., Weisberg, H. A., & Myers, B. (2000). *Vehicular hydrogen storage using lightweight tanks*. Livermore: Department of Energy Hydrogen Program Review.
- Moretto, P., Acosta-Iborra, B., Baraldi, D., Galassi, M., De Miguel, N., & Ortiz Cebolla, R. (2012). Onboard Compressed Hydrogen Storage: fast filling. *IA HySafe and JRC IET Workshop, Research Priorities and Knowledge Gaps in Hydrogen Safety*, (pp. 0 - 15). Alemanha.
- Muir, S., & Yao, X. (2011). Progress in sodium borohydride as a hydrogen storage material: Development of hydrolysis catalysts and reaction systems. *International Journal of Hydrogen Energy* 36, 5983 - 5997.
doi:doi:10.1016/j.ijhydene.2011.02.032
- O. Pouliquen, M. P. (1997). Crystallization of non-Brownian Spheres under Horizontal Shaking. *Physical Review Letters Volume 79, Number 19*, 3640-3643.
- Oldridge, N. (2015). Obtido em 22 de 03 de 2018, de [lessons.chemistnate.com](http://lessons.chemistnate.com/simple-cubic-fcc-and-bcc.html): <http://lessons.chemistnate.com/simple-cubic-fcc-and-bcc.html>

- Onoda, G. Y., & Liniger, E. G. (1990). Random Loose Packings of Uniform Spheres and the Dilatancy Onset. *Physical Review Letters Vol 64, N 22, 2727, 2730*.
- Ordaz, G., Houchins, C., & Hua, T. (2015). *Onboard Type IV Compressed Hydrogen Storage System - Cost and Performance Status 2015*. DOE Hydrogen and Fuel Cells Program Record.
- Parlamento Europeu. (15 de 5 de 2009). Diretiva do Parlamento Europeu e do Conselho de 23 de Abril de 2009 relativa à promoção de veículos de transporte rodoviário não poluentes e energeticamente eficientes. *Jornal Oficial da União Europeia*, pp. L 120/5 - L120/12.
- Parlamento Europeu. (4 de 2 de 2009). Regulamento (CE) N.º 79/2009 do Parlamento Europeu e do Conselho de 14 de janeiro de 2009 relativo à homologação de veículos a motor movidos a hidrogénio e que altera a Diretiva 2007/46/CE. *Jornal Oficial da união Europeia*, pp. L35/32 - L35/46.
- Patnaik, P. (2002). *Handbook of Inorganic Chemicals*. Nova Iorque: McGraw-Hill.
- Perry, R. H., Green, D. W., & Maloney, J. O. (1997). *Perry's Chemical Engineers' Handbook, Seventh Edition*. Nova Iorque: McGraw-Hill.
- Pouliquen, O., Nicolas, M., & Weidman, P. (1997). Crystallization of non-Brownian Spheres under Horizontal Shaking. *Physical Review Letters Volume 79, Number 19, 3640-3643*.
- Qu, J., Sun, B., Yang, R., Zhao, W., Wang, Y., & Li, X. (2009). Hydrogen absorption kinetics of Mg thin films under mild conditions. *ELSEVIER*, 317-320.
- Ross, D. (2006). Hydrogen storage: The major technological barrier to the development of hydrogen fuel cell cars. *Vacuum 80, 1084–1089*.
doi:doi:10.1016/j.vacuum.2006.03.030
- Roy, M., Tomita, E., Kawahara, N., Harada, Y., & Sakane, A. (2010). An experimental investigation on engine performance and emissions of a supercharged H₂-diesel dual-fuel engine. *International Journal of Hydrogen Energy 35, 844 – 853*.
doi:doi:10.1016/j.ijhydene.2009.11.009
- Ruiz, P., Vega, L. F., Arxer, M. d., Jiménez, C., & Rausa, A. (2015). *Hydrogen: applications and safety considerations*. Espanha: MATGAS 2000 AIE.
- Ruiz, P., Vega, L. F., Arxer, M. d., Jiménez, C., & Rausa, A. (2015). *Hydrogen: applications and safety considerations*. Espanha: MATGAS 2000 AIE.
- Sakintuna, B., Lamari-Darkrim, F., & Hirscher, M. (2007). Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review. *International Journal of Hydrogen Energy, Vol 32, 1121 – 1140*. doi:doi:10.1016/j.ijhydene.2006.11.022
- Sakituna, B., Lamari-Darkrim, F., & Hirscher, M. (2007). Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review. *ELSEVIER*, 1121-1140.
- Saravanan, N., Nagarajan, G., Dhanasekaran, C., & Kalaiselvan, K. (2007). Experimental investigation of hydrogen port fuel injection in DI diesel engine. *International Journal of Hydrogen Energy, Vol 32, 4071 - 4080*.
doi:doi:10.1016/j.ijhydene.2007.03.036
- Satyapal, S. (12 de 4 de 2017). Hydrogen and Fuel Cells Overview. National Harbor, MD: U.S. Department of Energy, Fuel Cell Technologies Office.

- Schefer, R. W., Hout, W. G., San Marchi, C., Chernicoff, W. P., & Englom, L. (2006). Characterization of leaks from compressed hydrogen dispensing systems and related components. *International Journal of Hydrogen Energy* 31, 1247 - 1260.
- Schultheiß, D. (16 de Abril de 2007). Permeation Barrier for Lightweight Liquid Hydrogen Tanks. Augsburg, Augsburg, Alemanha: Online-Publikationsserver der Universität at Augsburg.
- Scott, G. (1960). Packing of Spheres. *Nature Publishing Group*, 908, 909.
- Scott, G., & Kilgour, D. (1969). The density of random close packing of spheres. *Journal of Physics D: Applied Physics, Vol 2*, 863, 866.
- Shangai Bangting Technology Ltd. (29 de 06 de 2018). Shangai, China. Obtido de https://www.alibaba.com/product-detail/Competitive-price-Al-temper-5050-H36_60748013943.html
- Shanghai Yikai Metal Products Co., Ltd. (2018). Shanghai, China. Obtido em 29 de 06 de 2018, de <https://portuguese.alibaba.com/product-detail/inconel-sheet-plate-inconel-718-plate-1438295252.html?spm=a2700.8698675.29.1.715a7cceUST23b&s=p>
- Silbert, L. E. (2010). Jamming of frictional spheres and random loose packing. *Soft Matter*, 2918-2924. doi:DOI: 10.1039/c001973a
- Song, W., Du, J., Xu, Y., & Long, B. (1997). A study of hydrogen permeation in aluminum alloy treated by various oxidation processes. *Journal of Nuclear Materials, vol 246*, 139-143.
- Spiegel, C. (2007). *Designing and Building Fuel Cells*. Estados Unidos: McGraw-Hill.
- Stenmark, L. (2010). *High Pressure Hydrogen Storage*. Uppsala University, Dep. Engineering Science, Uppsala, Suécia.
- Stetson, N. (2016). *Hydrogen Storage Program Overview*. Estados Unidos: DOE Hydrogen and Fuel Cells Program.
- Steward, S. A. (1983). *Review of hydrogen isotope permeability through materials*. Lawrence Livermore National Laboratory .
- Suda, H., Yamauchi, H., Uchimarui, Y., Fujiwara, I., & Haraya, K. (2006). Preparation and gas permeation properties of silicon carbide-based inorganic membranes for hydrogen separation. *Desalination* 193 , 252–255.
- Sun, D., & Liu, F. (2011). Research of the Performance and Emission of a Port Fuel Injection Hydrogen Internal Combustion Engine. *2011 International Conference on Computer Distributed Control and Intelligent Environmental Monitoring* (pp. 963-966). Beijing,10081, China: Ceijing Institute of Technology.
- Swain, M. R. (5 de 3 de 2001). *Fuel Leak Simulation. Proceedings of the 2001 DOE Hydrogen*. Obtido de Office of Energy Efficiency & Renewable Energy: <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/fuel-cell-technologies-office>
- Tianjin Yichengtong Steel Trade Co., Ltd. (2018). Tainjin, China. Obtido em 29 de 06 de 2018, de <https://yctsteel.en.made-in-china.com/product/WBSEOhxcCLpk/China-309S-SS316-Stainless-Steel-Plate-Price-Per-Kg-Stainless-Steel-Round-Plate.html>

- Tianjin Zhongyuantiancheng Steel Trading Co., Ltd. (2018). 2018. Tainjin, China. Obtido em 29 de 06 de 2018, de <https://zytcstainless.en.made-in-china.com/product/UBbErhLPRpRQ/China-High-Quality-Inconel-Alloy-Inconel-600-Inconel-625-in-Inconel-Plate.html>
- Toyota. (2014). Outline of the Mirai. *Outline of the Mirai*.
- Toyota. (2 de 2 de 2018). Obtido de https://newsroom.toyota.co.jp/en/corporate/20966057.html?adid=ag478_mail&padid=ag478_mail
- Triton Alloys Inc. (2018). Obtido em 2018 de 06 de 29, de <http://www.tritonalloysinc.com/stainless-steel/stainless-steel-sheet-astm-a240/sa240-tp403-astm-a240-type-403-stainless-steel-sheet-suppliers/#2>
- Van Deventer, E. H., & Maroni, V. A. (1980). Hydrogen permeation characteristics of some austenitic and nickel-base alloys. *Journal of Nuclear Materials* 92, 103-111.
- Wallner, T., Lohse-Busch, H., Gurski, S., Duoba, M., Thiel, W., Martin, D., & Korn, T. (2008). Fuel economy and emissions evaluation of BMW Hydrogen 7 Mono-Fuel demonstration vehicles. *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol 33, 7607 - 7618. doi:doi:10.1016/j.ijhydene.2008.08.067
- Waterland, L. R., Powars, C., & Stickers, P. (2005). *Safety Evaluation of the FuelMaker Home Refueling Concept Final Report*. Colorado: National Renewable Energy Laboratory.
- Weidenthaler, C., & Felderhoff, M. (2011). Solid-state hydrogen storage for mobile applications: Quo Vadis? *Energy & Environmental Science*, 2011, 4, 2495, 2495-2502.
- Wuxi Taicheng Metal Material Product Co., Ltd. (2018). Jiangsu, China. Obtido em 29 de 06 de 2018, de <https://www.made-in-china.com/productdirectory.do?word=titanium+ingot&subaction=hunt&style=b&mode=and&code=0&comProvince=nolimit&order=0&isOpenCorrection=1>
- Zhuzhou Better Tungsten Carbide Co., Limited. (2018). Hunan, China. Obtido em 29 de 06 de 2018, de <https://zzbetter.en.made-in-china.com/product/INwmydhOGRWH/China-Cast-Tungsten-Carbide-Ingots.html>

