

THAÍS NOBORIKAWA BUSQUETS

Análise técnica e econômica do armazenamento de hidrogênio por processo de compressão: uso de polietileno de alta densidade reforçado com fibra de carbono e resina epóxi

Thaís Noborikawa Busquets

Análise técnica e econômica do armazenamento de hidrogênio por processo de compressão: uso de polietileno de alta densidade reforçado com fibra de carbono e resina epóxi

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Conselho de Curso de Graduação em Engenharia de Materiais da Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do diploma de Graduação em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. José Luz Silveira
Co-orientador: Eng. Fernando H. M. de Araújo

Guaratinguetá – SP
2016

B979a Busquets, Thaís Noborikawa
Análise técnica e econômica do armazenamento de hidrogênio por processo de compressão: uso de polietileno de alta densidade reforçado com fibra de carbono e resina Epóxi / Thaís Noborikawa Busquets – Guaratinguetá, 2018.
55 f. : il.
Bibliografia: f. 52-55

Trabalho de Graduação em Engenharia de Materiais – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2018.
Orientador: Prof. Dr. José Luz Silveira
Co-Orientador: Eng. Fernando H. M. de Araújo

1. Hidrogênio como combustível. 2. Polietileno. 3. Cilindros.
4. Combustíveis fósseis. I. Título.

CDU 546.11

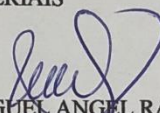

Luciana Máximo

Bibliotecária/CRB-8 3595

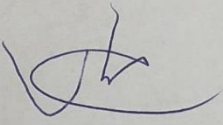
THAÍS NOBORIKAWA BUSQUETS

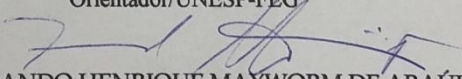
ESTE TRABALHO DE GRADUAÇÃO FOI JULGADO ADEQUADO COMO
PARTE DO REQUERIMENTO PARA OBTENÇÃO DO DIPLOMA DE
"GRADUADO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS"

APROVADO EM SUA FORMA PELO CONSELHO DE CURSO DE GRADUAÇÃO
EM ENGENHARIA DE MATERIAIS


Prof. Dr. MIGUEL ANGEL RAMIREZ GIL
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:


Prof. Dr. JOSÉ LUZ SILVEIRA
Orientador/UNESP-FEG


Eng. FERNANDO HENRIQUE MAYWORM DE ARAÚJO
Co-orientador/ UNESP-FEG

Eng. REGINA FRACIÉLLI SILVA PAULINO
UNESP-FEG

Eng. DANIEL CONSOLI SILVEIRA
Membro Externo

Guaratinguetá – SP

2016

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus pela vida e as oportunidades que têm me proporcionado.

Aos meus pais, Pedro e Susana agradeço por todo suporte e dedicação ao longo de minha vida, pois nada seria sem a base deles.

Agradeço meus irmãos e familiares por estarem comigo durante toda trajetória me ajudando e incentivando em todos os momentos.

Ao Prof. Dr. José Luz Silveira pela orientação e oportunidade de poder trabalhar com um grande mestre da área de energia e com seu grupo GOSE repleto de pessoas sabias.

Ao Eng. Fernando H. M. de Araújo pela orientação, paciência e dedicação no desenvolvimento e orientação do trabalho.

As minhas amigas da Republica Puricanas pelo companheirismo durante todo o período acadêmico, incentivo e apoio em todas as ocasiões e por contribuírem com o meu desenvolvimento.

*“Tudo o que fizerem, façam de todo o coração,
como para o Senhor, e não para os homens”*

Colossenses 3:23

RESUMO

Com a redução das reservas dos combustíveis fósseis, principalmente os derivados do petróleo e o impacto ambiental advindo da sua utilização, busca-se o desenvolvimento de novas fontes de energia, preferencialmente as limpas e renováveis. O hidrogênio por apresentar uma grande eficiência energética tem sido identificado como um potencial candidato, principalmente como combustíveis para aplicação veicular, porém, o grande empasse está no seu armazenamento. Os cilindros utilizados para confinar o mesmo devem resistir à pressão de trabalho e cumprir as normas de segurança. Neste trabalho são descritos os aspectos técnicos e econômicos para o armazenamento do hidrogênio em cilindros confeccionados de polietileno de alta densidade reforçado com fibra de carbono e resina epóxi também conhecidos como do tipo IV. É analisada a eficiência energética do armazenamento de um cilindro do tipo IV a 70 MPa que armazena 7 kg de hidrogênio utilizável. Posteriormente será feita a análise de engenharia econômica (US\$/kWh) sobre armazenamento de um cilindro de hidrogênio do tipo IV utilizando a pressão de trabalho de 70 MPa, com a fonte de energia solar, onde são variados os tempos de operação do sistema, taxa de juros, e o tempo amortização do investimento. Nas análises técnicas são investigados a características dos fluidos e da temperatura no interior dos cilindros através dos modelos de fluidos computacionais dinâmicos e a otimização do uso da fibra de carbono através de reforços, variação angular do enrolamento para redução dos custos dos cilindros. Em fase final são realizadas as conclusões sobre os resultados obtidos por meio do trabalho.

PALAVRAS-CHAVE: Armazenamento de hidrogênio. Cilindros. PEAD/EPOXY/FC. Compressão do hidrogênio. Análise econômica.

ABSTRACT

With the reduction of the reserves of fossil fuels, mainly petroleum derivatives and the environmental impact resulting from their use, the development of new sources of energy is sought, preferably as clean and renewable. Hydrogen by the one level wide level the hydrochloride hydrochloride, which are potential dioxide for the application, such as the empase are in its storage. The cylinders used to confine them resist the working pressure and comply as a safety standard. In this work are collected and detailed for the production of hydrogen in cylinders made of high density polyethylene reinforced with carbon fiber and epoxy resin also known as type IV. A type IV refrigerant type 70 MPa is used which stores 7 kg of usable hydrogen. The subsequent use of an economical engineering analysis (US \$ / kWh) on the use of a Type IV hydrogen cylinder was used with the 70 MPa working function with a solar power source, where the system operation, interest rate, and the time amortization of the investment. The technical analyzes are made from the fluids and the temperature inside the cylinders through dynamical computational fluid models and an optimization of the use of the carbon fiber through changes, angular change of the winding for the reduction of the cost of the cylinders. In the final phase the conclusions about the results obtained through the work.

KEYWORDS: Hydrogen compressed storage. Cylinder. PEAD/EPOXY/FC. Hydrogen compressed. Economic analysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Ilustração da eletrólise da água	21
Figura 2 - Diferentes aplicações para o hidrogênio	23
Figura 3 - Ilustração de uma célula de combustível	25
Figura 4 - Tanques estacionários	30
Figura 5 - Caminhão de reboque de transporte de hidrogênio	31
Figura 6 - Cilindro de armazenamento do tipo IV para aplicação veicular	32
Figura 7 - Tanques de armazenamento para diferentes aplicações	33
Figura 8 - Representação cilindros dos tipos I, II, III e IV	34
Figura 9 - Cilindros do tipo I aplicado no armazenamento estacionário	35
Figura 10 - Cilindro do tipo II	35
Figura 11 - Cilindro do tipo III	36
Figura 12 - Cilindros do tipo IV	37
Figura 13 - Representação dos processos de conformação para forros metálicos	39
Figura 14 - Processo de estampagem no formato cilíndrico.	40
Figura 15- Representação de um molde cilíndrico usado no processo de rotomoldagem.	41
Figura 16 - Processo de moldagem por sopro	42
Figura 17 - Processo do enrolamento filamentar	43
Figura 18 - Processo do enrolamento filamentar e diferentes ângulos de enrolamento	43
Figura 19 - Fator de compressibilidade do Hidrogênio para pressões de 0 MPa a 70 MPa	46
Figura 20 – Tabela das constantes da equação de Chase (1998)	47
Figura 21 - Custo do armazenamento do hidrogênio utilizando a fonte solar em função do payback ($r=8\%$)	52
Figura 22 - Custo do armazenamento do hidrogênio a 70 MPa utilizando a fonte solar (2160 h/ano)	53
Figura 23 – Influencia da taxa de juros no custo do armazenamento a 70 MPa utilizando a fonte solar, $k=5$ anos	54
Figura 24 - Modelo do cilindro com os termopares.	55
Figura 25 - Representação do modelo através dos domínios computacionais.	56
Figura 26 - Curva da temperatura prevista nos perfis.	57
Figura 27 - Representação da curva de temperatura de referência e do enchimento adiabático	58
Figura 28 - Representação das curvas: a) Correlação do termopar (TC4) entre os padrões de pressão e o aumento da temperatura do gás no interior do tanque. b) Perfis de pressão de entrada: Taxas alternativas de aumento de pressão.	59
Figura 29 - Representação das curvas da temperatura	60
Figura 30 - Representação da distribuição da temperatura dentro do cilindro: a) Referência. b) Pré-resfriado	60
Figura 31 - Representação da configuração do cilindro do tipo IV	61
Figura 32 - Representação do uso de “doily” para reforço da cúpula	62

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Propriedades Químicas do Hidrogênio	19
Quadro 2 - Materiais empregados na fabricação	37
Quadro 3 - Diferentes configurações de modelos.	63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Característica do hidrogênio elementar	16
Tabela 2 - Propriedades físicas do hidrogênio molecular.....	17
Tabela 3 - Comparação do Poder Calorífico entre os combustíveis	20
Tabela 4 - Diferentes tipos de células de combustíveis.....	26
Tabela 5 - Propriedades das fibras.....	38
Tabela 6 - Propriedades das resinas.....	38
Tabela 7 - Equipamentos utilizados no sistema de armazenamento de hidrogênio	45
Tabela 8 - Resultados obtidos para os diferentes modelos de E. finitos	63

LISTA DE SÍMBOLOS

AFC	Célula Alcalina	[-]
CFD	Dinâmica dos fluidos computacionais	[-]
CO	Móxido de Carbono	[-]
CO ₂	Dióxido de Carbono	[-]
C _p	Capacidade Calorífica	[kJ/kg°C]
Cr-Mo	Cromo - molibdênio	[-]
DMFC	Célula de Membrana polimérica	[-]
E	Módulo de Elasticidade	[-]
e-	Elétrons	[-]
FC	Fibra de Carbono	[-]
FE	Elementos finitos	[-]
GasTeF	Gas tank testing facility	[-]
H	Hidrogênio elementar	[-]
H ⁺	Próton hidrogênio	[-]
H ₂	Molécula de hidrogênio	[-]
H ₂ O	Molécula de água	[-]
L/D	Relação comprimento Diâmetro	[-]
LFL	Limite inferior de inflamabilidade	[°C K]
MCFC	Célula de Carbonatos Fundidos	[-]
NH ₃	Amônia	[-]
O ₂	Molécula de Oxigênio	[-]
PAFC	Célula de Ácido Fosfórico	[-]
PCI	Poder calorífico inferior	[kJ/kg]
PE	Ponto de ebulição	[°C K]
PEMFC	Célula de Membrana de troca de prótons	[-]
PF	Ponto de fusão	[°C K]
SOFC	Célula de Óxido Sólido Cerâmico	[-]
UFL	Limite superior de inflamabilidade	[°C K]
Z	Número atômico	[-]

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	13
1.1	CONSIDERAÇÕES INICIAIS	13
1.2.	OBJETIVOS	13
1.2.1	Objetivos Gerais	13
1.2.2	Objetivos Específicos.....	13
1.3	CONTEÚDO DO TRABALHO.....	14
2.	ESTADO DA ARTE	15
2.1	HIDROGÊNIO	15
2.1.1	Propriedades físicas.....	16
2.1.2	Propriedades químicas	18
2.1.3	Propriedades do combustível.....	20
2.1.4	Produção do hidrogênio	21
2.1.4.1	Eletrólise da água.....	21
2.1.4.2	Reforma a vapor	22
2.1.4.3	Gaseificação da Biomassa e Pirólise	22
2.1.4.4	Processos Biológicos e Fotobiológicos	23
2.1.5	Aplicações do hidrogênio	23
2.2.	CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL	24
2.2.1	Funcionamento da célula a combustível	24
2.2.2	Tipos de células a combustível	25
2.2.2.1	Célula de Membrana de Troca de Prótons – PEMFC	26
2.2.2.2	Célula Alcalina – AFC	26
2.2.2.3	Ácido Fosfórico – PAFC	27
2.2.2.4	Carbonatos Fundidos – MCFC	27
2.2.2.5	Óxido Sólido Cerâmico – SOFC	27
2.3.	ARMAZENAMENTO DE HIDROGÊNIO	28
2.3.1	Armazenamento em hidretos químicos	28
2.3.2	Armazenamento por criogenia	28
2.3.3	Armazenamento por compressão	29
2.3.3.1	Armazenamento Estacionário	30
2.3.3.2	Armazenamentos a transporte a granel.....	31
2.3.3.3	Armazenamento Veicular	31
2.4.	MATERIAIS EMPREGADOS NOS TANQUES DE ARMAZENAMENTO POR COMPRESSÃO	32
2.4.1	Históricos dos tanques.....	33
2.4.2	Tipos de tanques de armazenamento por compressão	34
2.4.2.1	Tipo I	34
2.4.2.2	Tipo II.....	35
2.4.2.3	Tipo III.....	36
2.4.2.4	Tipo IV	36
2.4.3	Projeto e processos de fabricação.....	37
2.4.3.1	Materiais empregados.....	37
2.4.3.2	Projetos dos tanques de compressão.....	38
2.4.3.3	Processos de fabricação dos tanques de compressão.....	39
2.5.3.4	Requisitos Dos Cilindros De Compressão	44
3.	ANÁLISE DA EFICIÊNCIA ENERGÉTICA DO ARMAZENAMENTO ...	45
4.	ANÁLISE DE ENGENHARIA ECÔNOMICA DO ARMAZENAMENTO.	49

4.1	CUSTO DA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO	49
4.3	RESULTADOS OBTIDOS DA ANÁLISE ECONÔMICA	51
5.	ANÁLISE TÉCNICA: CENÁRIOS DE ENCHIMENTO RÁPIDO	54
5.1	METODOLOGIA	55
5.1.1	Modelo CFD:	56
5.2	RESULTADOS OBTIDOS	57
5.2.1	Enchimento adiabático	58
5.2.2	Efeito da taxa de pressão	59
5.2.3	Enchimento a frio	59
6.	ANÁLISE TÉCNICA: USO DA FIBRA DE CARBONO	61
6.1	METODOLOGIA	61
6.2	RESULTADOS OBTIDOS	63
7.	CONCLUSÕES	65
	REFERÊNCIAS	66

1. INTRODUÇÃO

1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

A redução das reservas mundiais de combustíveis fósseis, principalmente dos derivados de petróleo tem incentivado o desenvolvimento de pesquisas de novas fontes de energias alternativas. Entre estas, o hidrogênio tem se destacado devido a sua eficiência energética e por ser uma forma mais limpa de produção de energia. Por não ser tóxico nem corrosivo, seu vazamento não causa catástrofe ambiental, como os combustíveis fósseis. No entanto, a limitação está no seu armazenamento, pois apresenta moléculas de tamanho reduzido, que se difundem através das redes dos materiais, além de ser inflamável, reativo e muito explosivo quando confinado, podendo ser danoso a segurança (SOUZA, SILVEIRA e SOSA, 2003).

Devido as características do hidrogênio como combustível, os cilindros de armazenamento devem ser resistentes e são projetados para suportar a alta pressão nominal de trabalho. O desenvolvimento dos cilindros e o emprego de materiais ideias para sua construção é fundamental para a aplicação desse novo combustível (TZIMAS et al.,2003)

1.2. OBJETIVOS

1.2.1 Objetivos Gerais

Objetivo deste trabalho é estudar o processo de armazenamento do hidrogênio por compressão, analisando os aspectos técnicos e econômicos dos materiais empregados nos cilindros de armazenamento do hidrogênio confeccionado por polietileno de alta densidade reforçado com fibra de carbono e resina epóxi.

1.2.2 Objetivos Específicos

- **Análise Energética:** Determinar a eficiência energética de um cilindro do tipo IV a uma pressão de trabalho de 70 MPa, com capacidade de armazenamento de 7 kg de hidrogênio utilizável.
- **Avaliar os aspectos econômicos:** Efetuar estudo de engenharia econômico do cilindro do tipo IV a uma pressão de trabalho a 70 MPa determinado o custo do armazenamento do hidrogênio por compressão em US\$/kWh.

- Investiga os aspectos técnicos: Análise técnica das propriedades térmicas no reabastecimento dos cilindros e otimização do uso da fibra de carbono para redução do custo dos cilindros.

1.3 CONTEÚDO DO TRABALHO

Este projeto de trabalho de conclusão de curso é composto por dez capítulos:

O capítulo 1, “INTRODUÇÃO”, descreve a motivação do estudo sobre o armazenamento de hidrogênio por compressão e os materiais empregados nos cilindros confeccionados por polietileno de alta densidade reforçado com fibra de carbono e resina epóxi. Assim como o objetivo e o contexto e a estrutura do trabalho para a orientação dos assuntos abordados.

O capítulo 2, “HIDROGÊNIO” descreve com detalhes o hidrogênio e as principais propriedades físicas e químicas e suas aplicações.

O capítulo 3, “CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL”, apresenta informações básicas sobre as células de combustível, expondo cada célula e comparando os diferentes tipos de células a combustível.

O capítulo 4, “ARMAZENAMENTO DO HIDROGÊNIO” descreve com mais detalhes os tipos de armazenamento de hidrogênio, abordando com mais detalhes o armazenamento por compressão e explicando a sua classificação.

O capítulo 5, “MATERIAIS EMPREGADOS NO ARMAZENAMENTO POR COMPRESSÃO” discutem sobre principais materiais utilizados para as confecções dos tanques de armazenamento por compressão e suas classificações de acordo com os materiais empregados e aplicação.

O capítulo 6, “ANÁLISE DA EFICIÊNCIA ENERGÉTICA DO ARMAZENAMENTO”, discute sobre a eficiência energética do armazenamento do hidrogênio para um cilindro do tipo IV a uma pressão de trabalho de 70 MPa.

O capítulo 7, “ANÁLISE DE ENGENHARIA ECONÔMICA DO ARMAZENAMENTO”, determina o cálculo de engenharia econômico para custo de armazenamento de hidrogênio em um cilindro do tipo IV a 70 MPa.

O capítulo 8, “ANÁLISE TÉCNICA: MODELO DE CFD PARA CENÁRIOS DE ENCHIMENTO RÁPIDO”, analisa através do modelo matemático a influência da temperatura no reabastecimento rápidos dos cilindros de armazenamento de hidrogênio.

O capítulo 9, “ANÁLISE TÉCNICA: OTIMIZAÇÃO DO USO DA FIBRA DE CARBONO”, analisa através de modelos de elementos finitos a otimização do uso da fibra de carbono para os cilindros confeccionado polietileno de alta densidade reforçado com fibra de carbono e resina epóxi para a redução do uso do material compósito e a influência no custo do cilindro.

O capítulo 10, “CONCLUSÃO”, descreve a conclusão do trabalho de conclusão de curso.

2. ESTADO DA ARTE

2.1 HIDROGÊNIO

O hidrogênio constitui mais de 75% da massa elementar no universo. Entretanto, no nosso planeta ele representa apenas 0,9% da massa terrestre, sendo na atmosfera menos que 0,0001% em volume, devido ao campo gravitacional ser pequeno demais para reter uma molécula tão leve, já na crosta terrestre é o elemento mais abundante com cerca de 0,152% em massa (ESTÊVÃO, 2008).

Por possuir propriedades distintas o hidrogênio não se encaixa em nenhum grupo da tabela periódica. Vem sendo muitas vezes colocado na família (1A), pois sua configuração eletrônica termina em $1s^1$ e pela tendência em formar ligações primárias. Em alguns aspectos, a estrutura eletrônica também se parece com as dos elementos do grupo 14, pois ambos possuem o nível externo semipreenchido. Levando a divergências na sua classificação. Na Tabela 1 são apresentadas as características do hidrogênio elementar (HIDROGÊNIO - LABORATÓRIO VIRTUAL DE QUÍMICA. ACESSO EM: 04/4/2016.).

Tabela 1- Característica do hidrogênio elementar

Propriedade	Valor
Nome do Elemento	Hidrogênio
Símbolo químico	H
Número Atômico (Z)	1
Peso Atômico	1,00794 g
Configuração eletrônica	1s ¹
Classificação	Não Metal
Estado Físico	Gasoso (T=298K) (25°C)
Densidade	0,0000899 g/cm ³
Ponto de fusão (PF)	14,025 K (-258,97 °C)
Ponto de Ebulição (PE)	20,268 K (-252,73 °C)

Fonte: Unesp. (acesso em: 04 abr. 2016)

2.1.1 Propriedades físicas

O hidrogênio apresenta a massa elementar de aproximadamente 1 g e por isso é o menos denso dos elementos. Na temperatura ambiente é encontrado em forma de gás, como uma molécula diatômica (H₂) pelo compartilhamento de elétrons (ligação covalente), cada átomo é composto por um próton e um elétron. Como sua tem densidade de 1/14 em relação ao ar, se difunde mais rápido que outros gases (CUPTA, 2009).

De aspecto incolor, inodoro e quase insolúvel em água. Refrigerado o hidrogênio passa para fase líquida a -253 °C e para forma sólida a -259 °C a pressão de 0,101 MPa.

Nas condições ambientes, o coeficiente de solubilidade é de 0,018 a 0,078 ml dos gases H₂ são dissolutos por mL de água e etanol, respectivamente (ESTÊVÃO, 2008).

Porém, essa solubilidade é mais pronunciada nos metais, a absorção do hidrogênio nos aços pode causar a fragilização por hidrogênio, onde muitas vezes leva a falha química (CUPTA, 2009). Na Tabela 2 são apresentadas as propriedades físicas.

Tabela 2 - Propriedades físicas do hidrogênio molecular

Propriedade	Valor
Peso molecular	2,01594
Densidade do gás a 0°C e 1 atm	0,08987 kg/m ³
Densidade do sólido a -259°C	858 kg/m ³
Densidade do líquido a -253°C	708 kg/m ³
Temperatura de fusão	-259°C
Temperatura de ebulição a 1 atm	-253°C
Temperatura critica	-240°C
Pressão critica	12,8 atm
Densidade critica	31,2 kg/m ³
Calor de fusão a -259°C	58 kJ/kg
Calor de vaporização a -253°C	447 kJ/kg
Condutividade térmica a 25°C	0,019 kJ/(ms°C)
Viscosidade a 25°C	0,00892 centipoise
Capacidade Calorífica (Cp) gás a 25°C	14,3 kJ/(kg°C)
Capacidade Calorífica (Cp) líquido a -256°C	8,1 kJ/(kg°C)
Capacidade Calorífica (Cp) sólido a -259,8°C	2,63 kJ/(kg°C)

Fonte: Gupta (2009)

Os átomos de hidrogênio podem apresentar três formas isotópicas, que são elementos químicos que apresentam o mesmo número prótons e diferentes números de massa.

- Prótio, é o mais abundante na natureza, aparece na maioria das substâncias que possuem o elemento e possui apenas um próton no núcleo, representado por ${}^1_1\text{H}$ (ESTÊVÃO, 2008).
- Deutério, seu símbolo é ${}^2_1\text{D}$ e também é chamado de hidrogênio pesado, tem 1 próton e um nêutron no núcleo. Este gás possui as mesmas propriedades químicas e é obtido pela decomposição da água pesada. É utilizado como moderador de nêutrons em fissão nuclear, e tem aplicações na química e na biologia em estudos de reações utilizando o efeito isotópico (ESTÊVÃO, 2008).
- Trítio é isótopo radioativo representado por ${}^3_1\text{T}$ com o núcleo formado por um próton e dois nêutrons. É preparado nos reatores nucleares e utilizado para fusão termonuclear e como traçador, em biologia (ESTÊVÃO, 2008).

2.1.2 Propriedades químicas

A temperatura e pressão normais (0,101 MPa e 15°C respectivamente) a molécula de hidrogênio (não ativada) não é muito reativa. Entretanto o átomo é quimicamente muito reativo e por isso não é encontrado na natureza na sua forma elementar. Mesmo a temperatura ambiente é um potente agente redutor, reagindo com os óxidos, cloretos e metais, com o oxigênio para combustão eletroquímica (geração de energia), o produto da reação é vapor d'água, sendo que na temperatura ambiente a reação é muito lenta, mas pode ser acelerada por catalisadores, como a platina ou faísca elétrica. O Quadro 2 apresenta de forma esquemática as propriedades químicas do hidrogênio (CUPTA, 2009).

Quadro 1 - Propriedades Químicas do Hidrogênio

Propriedade	Características
Difusão	Difunde através do ar muito mais rápido que outros combustíveis gasosos, com um coeficiente de difusão no ar de $0,61 \text{ cm}^2/\text{s}$. Sua alta taxa de dispersão um dos problemas de segurança do hidrogênio.
Flutuabilidade	Sobe muito mais rápido que o metano (densidade de condição padrão de $1,32 \text{ kg/m}^3$), propano ($4,23 \text{ kg/m}^3$) ou vapor de gasolina ($5,82 \text{ kg/m}^3$)
Inflamabilidade	O nível de inflamabilidade é muito maior do que a do metano e outros combustíveis. A queima do hidrogênio apresenta uma baixa visibilidade. Os limites da inflamabilidade das misturas de hidrogênio com o ar, oxigênio e outros oxidantes dependem da energia de ignição, da temperatura, pressão, presença de diluentes, e do tamanho e configuração do equipamento. A mistura pode ser diluída com um dos seus componentes até que suas mudanças de concentração abaixo do limite inferior de inflamabilidade (LFL) ou acima do limite superior de inflamabilidade (UFL). O limite de inflamabilidade de hidrogênio no ar em condições ambientais é de 4 a 75%, do metano no ar é de 4,3 a 15% do volume, e da gasolina no ar é de 1,4 a 7,6 %.
Energia de ignição	Quando concentrado na faixa de inflamabilidade dependendo da concentração, pode ser inflamado com uma pequena presença de energia, por apresentar uma baixa energia de ignição (0,02 mJ), comparando com 0,24mJ da gasolina e 0,28 mJ do metano.
Nível de detonação	Quando confinado apresenta uma alta taxa de detonação.
Velocidade da chama	Apresenta uma velocidade maior (1,85 m/s) quando comparado com vapor de gasolina (0,42 m/s) e o metano (0,38 m/s)
Temperatura da chama	A temperatura da chama H_2 (2207°C) é mais quente que o metano (1917°C), porém mais fria que gasolina (2307°C).

Fonte: Gupta (2009)

2.1.3 Propriedades do combustível

O hidrogênio é uma molécula com grande capacidade de armazenamento energética, sua utilização como fonte de energia vem sendo amplamente pesquisada. Entretanto sua aplicação como combustível ainda possui vários desafios tecnológicos a serem resolvidos, tais como: segurança na produção, seu armazenamento e o transporte. (HIDROGÊNIO - LABORATÓRIO VIRTUAL DE QUÍMICA. ACESSO EM: 04/04/2016.)

O poder calorífico é a quantidade de calor por unidade de massa, produzido pela queima de um combustível. Na Tabela 3 é apresentada uma comparação entre o poder calorífico do hidrogênio com outros combustíveis comumente utilizados.

Tabela 3 - Comparação do Poder Calorífico entre os combustíveis

Combustível	Poder calorífico (MJ/kg)
Hidrogênio	144,44
Propano	50,03
Gasolina	46,05
Querosene	45,22
Óleo Diesel	44,38
Álcool	30,14

Fonte: Unesp (Acesso em: 04 abr. 2016.)

Na Tabela 3 nota-se que o hidrogênio apresenta o poder calorífico 2,8 vezes maior que o da gasolina, 3,19 vezes maior que o do querosene e 4,7 vezes maior que o do álcool. Por isso, é usado como combustível para foguetes espaciais, e vem sendo identificado como um potencial para uso futuro. Quando queimado com oxigênio puro, os únicos produtos são calor e vapor de água. Na reação com ar (68% N₂), alguns óxidos de nitrogênios são formados, porém, ainda assim a sua queima produz menos poluentes atmosféricos do que a combustão dos derivados do petróleo. (HIDROGÊNIO - LABORATÓRIO VIRTUAL DE QUÍMICA. ACESSO EM: 04/04/2016.)

2.1.4 Produção do hidrogênio

Na natureza o hidrogênio não é encontrado puro no seu estado elementar e está sempre associado a compostos químicos como gás natural, biomassa, hidrocarbonetos e água. Os métodos de produção existentes são baseados na separação dos compostos que o contém e são necessários gastos de energia para separá-lo. Alguns processos ainda estão em fase de desenvolvimento, outros como forma de comercialização. Atualmente os métodos mais utilizados são o térmico e o químico, porém existe o biológico que está sendo desenvolvido (BRAGA, 2014).

2.1.4.1 Eletrólise da água

O hidrogênio é produzido a partir da água, onde ocorre a decomposição da mesma pela passagem de uma corrente elétrica. No funcionamento consiste um eletrodo positivo e um negativo, ambos submersos na água. No cátodo é concentrado o H_2 e no ânodo o O_2 , passando uma corrente elétrica na qual necessita de grandes quantidades de energia elétrica, que podem provir de qualquer fonte, sendo preferencial a renovável (eólica, solar, nuclear, hidrelétrica e geotérmica) (ANDRADE, 2003). Através da Equação (1) tem-se a demonstração da reação simplificada da eletrolise da água, e na Figura 1 o desenho esquemático da eletrolise:

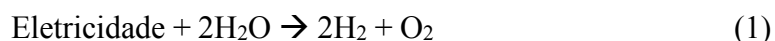
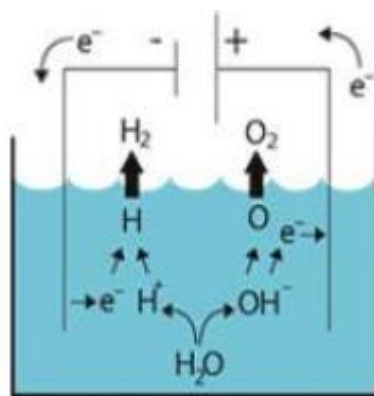


Figura 1 - Ilustração da eletrólise da água



Fonte: Andrade (2003)

2.1.4.2 Reforma a vapor

Método mais conhecido e eficiente para a obtenção de H₂ a partir dos hidrocarbonetos, através de um processo térmico, onde ocorre o aquecimento do combustível até o estado gasoso e então é injetado o vapor superaquecido no vaso de reação, em presença de catalizadores (BRAGA, 2014).

Dentro de um reformador, acontece a limpeza do combustível, a fim de prevenir a degradação do reformador, e da célula a combustível. E então, o combustível é convertido em um gás reformado que contenha: CO, CO₂ e H₂O (vapor) e rico em hidrogênio, reação de simples troca de monóxido de carbono e a água se transformando em H₂ e CO₂. Esse processo necessita de aquecimento externo, etapa que é considerada uma desvantagem. A reforma a vapor pode ser realizada utilizando gás natural (metano), etanol, metanol, biogás, entre outros (HyFleet: CUTE. Reforming. Acesso em: 12/07/2016).

As Equações (2) e (3) referem-se à reforma do metano a temperaturas de 850 a 900 °C. A Equação (2) representa a reforma do vapor de metano à alta temperatura para a obtenção dos gases de síntese e a Equação (3) a utilização da água para produzir o hidrogênio para a obtenção de gases de síntese (ANDRADE, 2003).



2.1.4.3 Gaseificação da Biomassa e Pirólise

A biomassa é a energia química obtida pela transformação da fotossíntese das plantas. Através do processo da gaseificação e pirólise, tal energia pode ser convertida em eletricidade. É um processo de aquecimento em altas temperaturas produzindo uma substância líquida e gasoso conhecida como bio-óleo, esse composto pode ser transformado em outros produtos, como o hidrogênio (BRAGA, SILVEIRA, SOUZA, 2009).

A gaseificação da biomassa consiste na retirada da umidade, introduzindo a madeira no gaseificador, e resultando na formação de vapor de água, vapor de alcatrão e carvão, liberando a energia necessária ao processo pela combustão parcial dos produtos da pirólise e combustão (BRAGA, SILVEIRA, SOUZA, 2009).

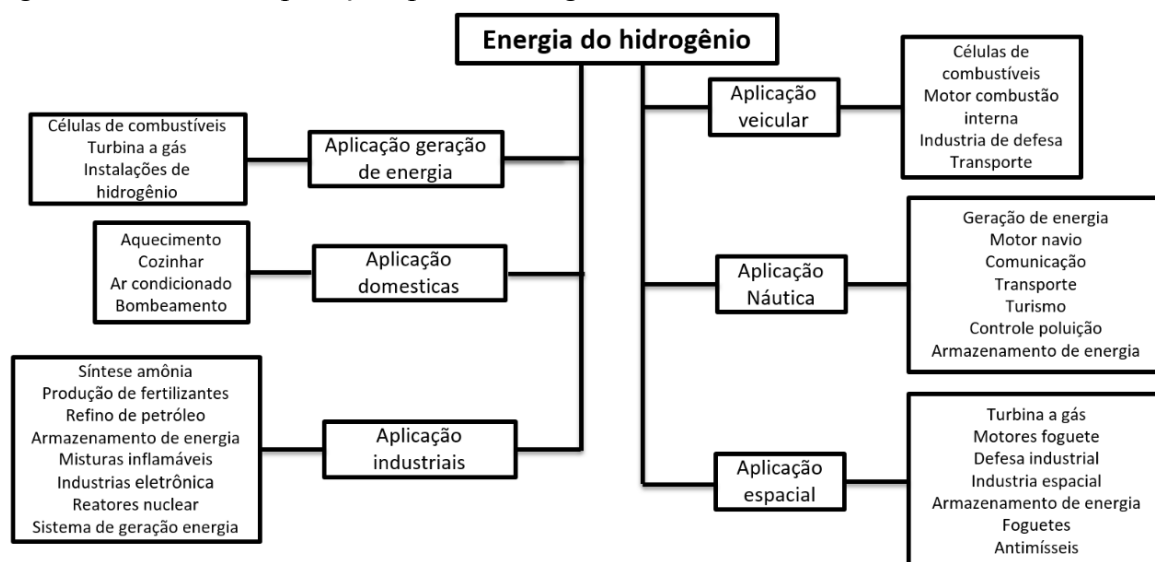
2.1.4.4 Processos Biológicos e Fotobiológicos

Acontece através da energia da luz e das atividades naturais enzimáticas presentes em alguns microrganismos e nas algas verdes, os mesmos utilizados em biorreatores para a obtenção do H_2 . A tecnologia fotobiológica produz H_2 junto com O_2 , porém o sistema enzimático é sensível ao O_2 . A partir da biomassa algumas bactérias fotossintéticas produzem H_2 , contribuindo para a poluição ambiental (BRAGA, SILVEIRA, SOUZA, 2009).

2.1.5 Aplicações do hidrogênio

As principais utilizações do hidrogênio estão no setor industrial, cerca de 60% é consumido para a produção de amônia (NH_3) pelo processo Haber-Bosh que posteriormente será utilizada para a fabricação de adubos e fertilizantes. O restante é utilizado nos setores de refinaria, produtos químicos e petroquímicos, e uma pequena quantidade como combustível (CUPTA, 2009). A Figura 2 representa as diferentes aplicações do emprego do hidrogênio.

Figura 2 - Diferentes aplicações para o hidrogênio



Fonte: Cupta (2009)

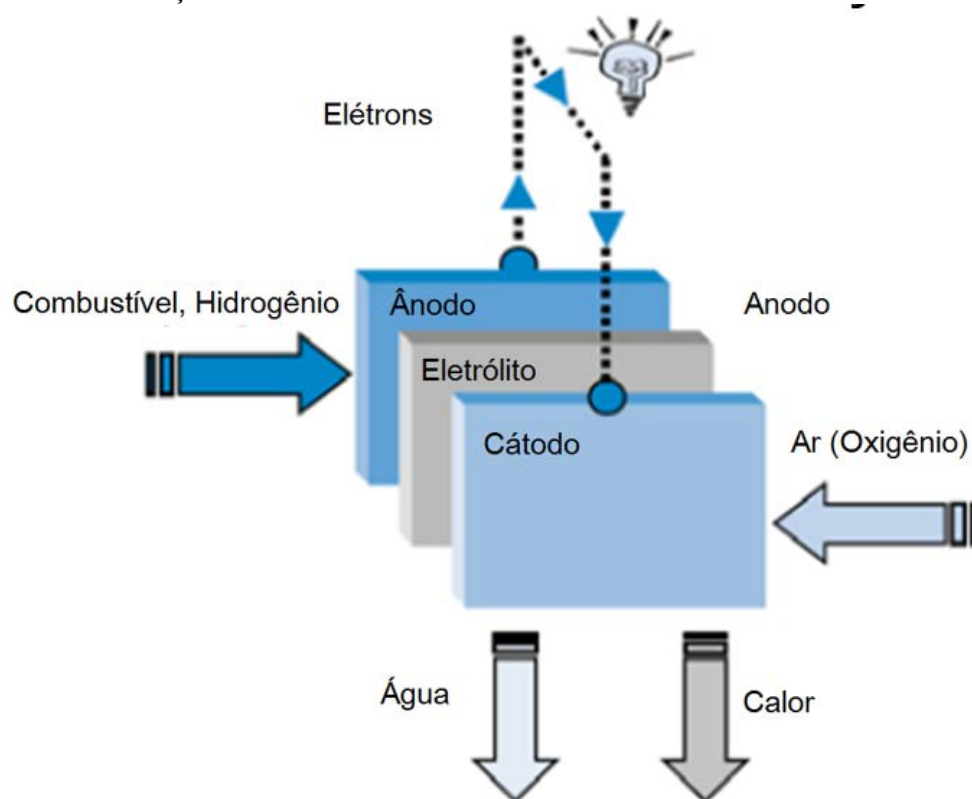
2.2. CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL

As células a combustíveis (FC) são dispositivos termoquímicos que usam hidrogênio ou combustíveis ricos em hidrogênio com o oxigênio do ar para a produção de eletricidade e calor. Existem diversos processos básicos para o funcionamento e cada uma apresenta vantagens e desvantagens em relação à outra. O tipo ideal deverá ser determinado de acordo com a utilização. Diferente de uma bateria, a ela não precisa ser carregada, e a energia é produzida continuamente com o fornecimento de combustível (DORDA et al, 2010).

2.2.1 Funcionamento da célula a combustível

O funcionamento das células consiste em dois eletrodos metálicos que são separados por um eletrólito, sendo o ânodo alimentado pelo H_2 e no outro lado o cátodo pelo O_2 , no qual é realizado o transporte de cargas por meio de íons. O hidrogênio, é decomposto em prótons (H^+) e elétrons (e^-). Os prótons migram para o cátodo, e os elétrons criam uma corrente elétrica externa que é utilizada para a geração e energia elétrica. Posteriormente, os elétrons vão em direção ao cátodo no qual é reunido com os íons H^+ e $O_{2(g)}$ para formar água. Existem variações do processo dependendo do tipo de célula e combustíveis (FUEL CELLS, 2007). A Figura 3 representa o desenho esquemático do funcionamento da célula a combustível.

Figura 3 - Ilustração de uma célula de combustível



Fonte: Fuel cells (2007)

2.2.2 Tipos de células a combustível

Existem variações das células que se diferem pelo tamanho, combustível, eletrólito e aplicações. Os nomes são dados de acordo com o material de eletrólito utilizado (BRAGA, 2010). O Tabela 4 exemplifica de forma resumida os diferentes tipos de células de combustíveis e suas respectivas características.

Tabela 4 - Diferentes tipos de células de combustíveis

Tipo	AFC	DMFC	MCFC	PAFC	PEMFC	SOFC
Eletrólito	Hidróxido de Potássio	Membrana polimérica	Carbonato fundido	Ácido fosfórico	Membrana polimérica sólida	Cerâmica
Temperatura de operação (°C)	60 - 90	60-130	650	200	80	1000
Eficiência (%)	45-60	40	45	60	35-40	47-53
Potência elétrica (kW)	até 20	< 10	> 1000	> 50	até 250	> 200
Aplicações	Submarinos, veículos espaciais	Aplicações portáteis	Estações de Energia	Estações de Energia	Veiculares, Pequenas estações de energia	Estações de Energia

Fonte: Fuel cells (2007)

2.2.2.1 Célula de Membrana de Troca de Prótons – PEMFC

As células de membrana de troca de prótons (PFMFC), utilizam um eletrólito sólido de membrana polimérica, que elimina o problema de corrosão e as preocupações que ocorrem em eletrólitos líquidos. Necessita de hidrogênio com alto grau de pureza devido a sua sensibilidade e emite CO₂ no processo. Operam em baixas temperaturas e dispensam isolante térmico, podem ser acionadas imediatamente por isso são aplicadas para sistemas móveis, estacionários e geração de energia. Apresenta um "tempo de vida" de 2000 horas ou 100.000 km e uma eficiência de 35 a 40% (FUEL CELLS, 2007).

A PEMFC é a célula a combustível com menor custo de produção (BRAGA, 2010).

2.2.2.2 Célula Alcalina – AFC

As células alcalinas foram desenvolvidas para geração de energia durante o programa espacial do EUA, é utilizada pela NASA para produzir energia e água em operações

especiais. Operam a temperatura de 100 a 250 °C e as versões mais recentes entre 23 a 70 °C, os eletrólitos alcalinos tem baixa tolerância a CO₂, mas podem utilizar o ar filtrado (FUEL CELLS, 2007).

Utilizam uma solução alcalina e aquosa de hidróxido de potássio (KOH) como eletrólito (BRAGA, 2010).

2.2.2.3 Ácido Fosfórico – PAFC

As células de ácido fosfórico foram as primeiras a serem comercializadas, elas toleram as impurezas presentes no hidrogênio, e podem alcançar uma eficiente de 37 a 42%, no modo de cogeração ela pode chegar a 85%. Mesmo que algumas estejam em operação, o mercado para é limitado, devido ao peso e principalmente a elevado preço (FUEL CELLS, 2007).

Utiliza a platina como catalisador e o ácido fosfórico como eletrólito. A potência e a corrente gerada são baixas em relação a outras células a combustível, ficando em desvantagem (BRAGA, 2010).

2.2.2.4 Carbonatos Fundidos – MCFC

A célula MCFC utiliza carbonato fundido como eletrólito, na maioria dos casos têm-se o gás natural ou biogás como combustível. Opera em alta temperatura, acima de 650°C, e dessa forma não necessita de catalisadores nobres, porém tem como principal desvantagem a facilidade de corrosão e a falha de componentes da célula a combustível devido à temperatura elevada, por isso também não são aplicadas para uso veicular. A sua eficiência é em torno de 47 a 53% (BRAGA, 2010).

2.2.2.5 Óxido Sólido Cerâmico – SOFC

A célula SOFC é formada por um eletrólito cerâmico sólido, e utilizam como combustíveis hidrocarbonetos e hidrogênio. Operam em altas temperaturas na faixa 800 a 1000°C e devido a isso tem acionamento lento e baixa durabilidade, e não podem ser aplicadas a uso veicular. Apresentam a eficiência de 47 a 53% e esses valores podem variar com o tamanho (BRAGA, 2010).

2.3. ARMAZENAMENTO DE HIDROGÊNIO

O armazenamento do hidrogênio é um dos desafios fundamentais que limita a produção, distribuição e utilização final para a aplicação no setor energético como combustível. Essa tecnologia contribuirá essencialmente para o crescimento da economia do hidrogênio. (SOUZA, SILVEIRA e SOSA, 2006)

O hidrogênio pode ser armazenado pelos métodos químico e mecânico. O primeiro é o mais recente estudado e tem-se o armazenamento do hidrogênio na forma sólida através dos hidretos químicos, ainda no começo, aparece como uma possível alternativa na melhoria de segurança e densidade energética volumétrica, porém a eficiência ainda é muito baixa e a tecnologia ainda está em desenvolvimento. O segundo utiliza a molécula em duas formas, como gás em cilindros por compressão à temperatura ambiente, que apresenta baixa densidade energética volumétrica e para isso necessita de um alto volume de hidrogênio armazenado. Na forma líquida à baixa temperatura, obtém-se um ganho na densidade energética e a redução do volume de armazenamento, porém necessita-se de gastos de energia para reduzir e manter a temperatura do sistema. Esses métodos são os mais estudados e por isso possui uma tecnologia já estabelecida, porém ainda apresenta algumas limitações (ZENG J, et al. 2012).

2.3.1 Armazenamento em hidretos químicos

A forma sólida de armazenamento do hidrogênio que vem sendo recentemente estudada são os hidretos, materiais que contem a molécula quimicamente ligada, sistemas não recarregáveis, mas que podem armazenar grandes quantidades, onde poderiam ser úteis para grandes sistemas tais como: jatos, foguetes e baterias. Contudo, rendimento ainda é muito baixo (SILVEIRA, BRAGA, SOUZA, 2009).

Os hidretos químicos são materiais que contêm hidrogênio quimicamente ligado por absorção física (característica das forças de Van der Waals) e podem armazenar grandes quantidades de hidrogênio, tal capacidade é proporcional a sua área superficial. Existem duas classes principais de hidretos, metálicos e não metálicos (DURBIN, MALARDIER, 2013).

2.3.2 Armazenamento por criogenia

O armazenamento por criogenia consiste em armazenar o hidrogênio na forma líquida, dessa forma consegue-se o aumento da densidade energética volumétrica através da

liquefação a -253°C , comparado com o processo por compressão e tem-se um ganho considerado para uma mesma quantidade de energia armazenada. Conseguindo a redução do volume e peso. Porém para manter o sistema a baixas temperaturas, é necessário alto gasto de energia, equivalendo cerca de 35% do teor energético do combustível, três vezes mais energia que é utilizada para comprimir o H_2 a 70 MPa, pois o sistema deve ser mantido abaixo do ponto de ebulição. Outra desvantagem nesse tipo de armazenamento é que a evaporação ocorre muito fácil no reabastecimento e dentro dos tanques (DURBIN, MALARDIER, 2013).

A mais recente tecnologia combina a compressão com a criogenia do hidrogênio, neste sistema consiste no armazenamento na forma líquida e pressurizada, tem-se gás arrefecido, e um sistema de duas fases de líquido e o vapor no espaço superior. Obtendo assim uma densidade volumétrica de armazenamento maior, com um aumento de 70g/L a 0,101 MPa para 87g/L a 23,7 MPa (KRISHNA, et al., 2012).

2.3.3 Armazenamento por compressão

O armazenamento do hidrogênio por compressão é o método mais simples, comum e eficiente entre os existentes, pois é o mais compreendido e estudado. Neste processo mecânico, o hidrogênio gasoso é confinado em tanques a alta pressão, para obter uma melhor densidade energética volumétrica do sistema. Muitas variáveis devem ser consideradas para se tornar uma opção viável, como peso, volume, custo e segurança. A energia necessária para compressão do gás ainda é uma limitação, estima-se que cerca de 20% do conteúdo da energia do hidrogênio é perdida devido ao processo de compressão, porém comparado com outras formas existentes, que apresentam o rendimento muito baixo, é a meio de armazenamento mais indicado (TZIMAS et al., 2003).

Existem três formas de armazenar o hidrogênio gasoso por compressão que são classificadas de acordo com sua aplicação: armazenamento estacionário, armazenamento a granel e armazenamento veicular, para cada tem-se uma pressão de trabalho, o tipo de cilindro empregado, quantidade de hidrogênio armazenado e entre outros fatores (ZENG J, et al. 2012).

2.3.3.1 Armazenamento Estacionário

O armazenamento do hidrogênio estacionário necessita de considerável estrutura para sua aplicação comercial, tanto para área de transporte quanto para geração de energia. O armazenamento em grandes tanques é necessário para as unidades de produção, centro de distribuição regionais/locais e uso final, como postos de abastecimento de combustível ou plantas de geração de energia. Os requisitos variam de acordo com o pedido, capacidade e local. Podem ser menos restritivos quando se comparado a aplicação veicular, como por exemplo: o peso e a pressão de trabalho. Porém o volume armazenado é um fator importante e os custos de produção, operação e manutenção devem ser minimizado para tornar a infraestrutura competitiva com os combustíveis convencionais (TZIMAS et al.,2003).

Hidrogênio é comprimido às pressões de 20 a 30 MPa e armazenado principalmente em cilindros com cúpulas hemisféricas finais, semelhantes aos utilizados para o armazenamento de gás natural e outros gases de processo. O fluxo de gás para fora é feito através de válvulas localizadas nas cúpulas. Pressão de escape e os transdutores de pressão e de temperatura também podem ser instalados. Os tanques para aplicações fixas são na sua maioria do tipo feita inteiramente de aço (normalmente de aço inoxidável para reduzir os custos de material e de fabricação) (TZIMAS et al.,2003). A Figura 4 exemplifica uma imagem de um tanque de armazenamento estacionário.

Figura 4 - Tanques estacionários



Fonte: Information resource for highlands & islands enterprise (2006)

2.3.3.2 Armazenamentos a transporte a granel

O armazenamento do hidrogênio por compressão a granel é utilizado principalmente para o transporte de carga desde a origem até os postos de reabastecimento. Na forma gasosa é enviado em cilindro de reboque constituídos por tubos de aço sem costura de alta pressão, que geralmente está entre 16 a 20 MPa. A quantidade em uma única viagem não pode ultrapassar 280 kg, para cumprir com os requisitos de segurança. Devido à baixa capacidade de transporte, os custos das entregas se tornam elevados (ZENG J, et al. 2012).

Figura 5 - Caminhão de reboque de transporte de hidrogênio



Fonte: Information resource for highlands & islands enterprise (2006)

2.3.3.3 Armazenamento Veicular

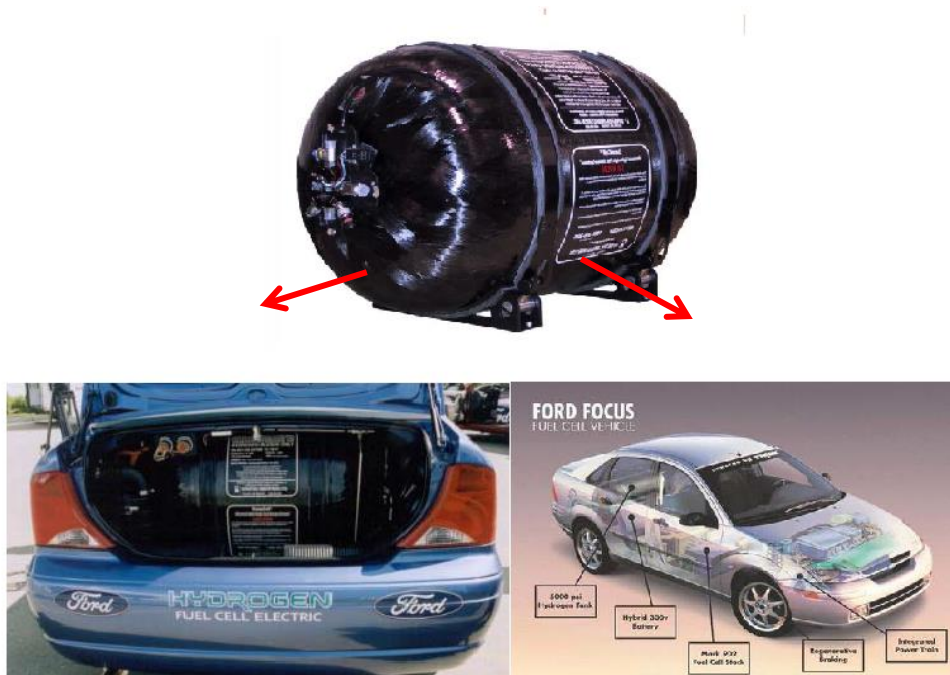
O hidrogênio é armazenado em cilindros de 30 a 40 cm de diâmetro a pressões de 35 ou 70 MPa, contendo cerca 5 a 7 kg, o equivalente para percorrer uma distância de 500 km sem necessidade de reabastecimento (SIROSH, 2013).

O armazenamento a 70 MPa oferece 1,6 vezes mais vantagem sobre o de 35 MPa, isso porque com o aumento da pressão, consegue-se confinar uma quantidade maior em massa, aumentando assim a densidade volumétrica do sistema. Para lidar com a molécula pressurizada deve-se considerar as rigorosas normas de segurança. Como por exemplo, do reabastecimento do hidrogênio (70 MPa) o enchimento rápido leva em torno de 3 a 5 min para cumprir as metas competitivas de reabastecimento rápido e longo alcance de duração de percurso, esse processo produz a elevação da temperatura do sistema, podendo

comprometer as propriedades dos materiais empregados nos tanques. Os primeiros requisitos para qualificar os sistemas de armazenamento veicular foram elaborados pelos comitês internacionais da SAE (SAE-J2579) e ISO (ISO 15869) (SIROSH, 2013)

Os cilindros de armazenamento são classificados em quatro tipos de acordo com os materiais empregados. Atualmente para aplicação veicular o tipo 3 e tipo 4 são os mais utilizados devido a minimização do peso (GALASSI ET AL., 2012). A figura 6 representa de forma ilustrativa o cilindro de armazenamento veicular.

Figura 6 - Cilindro de armazenamento do tipo IV para aplicação veicular



Fonte: Fraser D. (2003)

2.4. MATERIAIS EMPREGADOS NOS TANQUES DE ARMAZENAMENTO POR COMPRESSÃO

A eficiência do armazenamento é crucial para o sucesso do hidrogênio como combustível no mercado energético. Os tanques à compressão são geralmente cilindros, mas também podem apresentar diferentes formas, como por exemplo elíptico. O diâmetro varia da ordem de grandeza de centímetro para metro, assim como a pressão de trabalho de 20 a 70 MPa, são aplicados em diversas áreas como: industrial, comercial, aeroespacial e de transporte (BARTHELEMY, WEBER, & BARBIER, 2016).

2.4.1 Históricos dos tanques

O desenvolvimento dos tanques de pressão metálicos foi introduzido por necessidades industriais no final do século XIX, usado principalmente para o armazenamento de CO₂ na industrial de bebidas. O hidrogênio armazenado à pressão de 12MPa em tanques de ferro forjado é relatado no período de 1880 para o uso militar, os tanques feitos de aços sem costura foram desenvolvidos em paralelo no mesmo período. Até os anos 60 a pressão era de 15 MPa, posteriormente foi aumentada para 20 MPa, e em seguida para 30 MPa. Os tanques de compósitos (alumínio revestido com fibra de vidro) foram introduzidos na década de 60 pelos EUA para aplicações militares e espaciais. As primeiras aplicações para o mercado civil foram para os bombeiros na década de 70. A partir dos anos 80 os tanques foram usados para mergulho e armazenamento de gás natural. No século XXI foram desenvolvidos tanques de compósitos com pressões de trabalho de 35 e 70 MPa para armazenamento de hidrogênio. Também foram regulamentados código e padrões (BARTHELEMY, WEBER, & BARBIER, 2016). A Figura 7 representa de forma ilustrativa os desenvolvimentos dos tanques de armazenamento.

Figura 7 - Tanques de armazenamento para diferentes aplicações



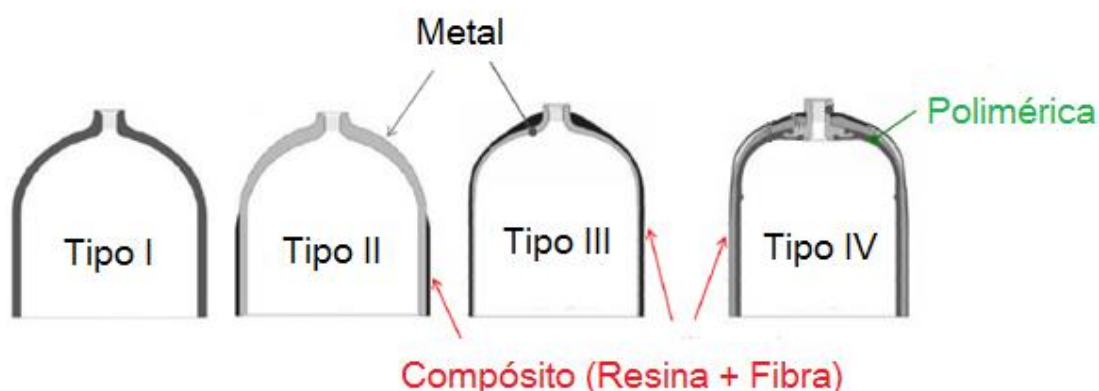
Fonte: Sirosh, (2013)

2.4.2 Tipos de tanques de armazenamento por compressão

Atualmente os cilindros de armazenamento de hidrogênio por compressão são divididos em quatro tipos de acordo com os materiais empregados (BARTHELEMY, WEBER, & BARBIER, 2016). A Figura 8 apresenta os tipos de cilindros e os materiais utilizados na fabricação.

- Tipo I: Cilindro metálico
- Tipo II: Cilindro metálico revestido com compósito na parte cilíndrica
- Tipo III: Cilindro de metal revestido inteiramente com compósito
- Tipo IV: Cilindro polimérico revestido inteiramente com compósito.

Figura 8 - Representação cilindros dos tipos I, II, III e IV



Fonte: Barthelemy. et al (2016)

2.4.2.1 Tipo I

Os cilindros do tipo I são feitos de aço sem costura (inox ou Cr-Mo) ou alumínio, constituído por uma parte cilíndrica tampado por duas cúpulas esféricas ou uma cúpula e uma extremidade plana, a pressões de serviços variam entre 20 a 30 MPa e são aplicados na maioria das vezes para armazenamentos de combustíveis industriais e gás natural para veículo (TZIMAS et al.,2003). Para o hidrogênio é empregado no armazenamento estacionário como representa a Figura 9.

Figura 9 - Cilindros do tipo I aplicado no armazenamento estacionário.



Fonte: Tzimas et al. (2003).

2.4.2.2 Tipo II

Os tanques do tipo II são feitos de aço ou alumínio como utilizado no tipo I, porém é reforçado na parte cilíndrica com compósito de fibra de vidro, aramida ou carbono e resina epóxi ou poliéster. A necessidade da modificação do tanque se deu no setor aeroespacial, na busca de materiais com alta resistência e baixa densidade. Com o reforço de compósito na parte cilíndrica obteve-se uma redução de 30 a 40% do peso total (TZIMAS et al.,2003). A Figura 10 representa um modelo de cilindro do tipo II.

Figura 10 - Cilindro do tipo II



Fonte: Barthelemy. et al (2016)

2.4.2.3 Tipo III

Os cilindros do tipo III, também apresentam o forro metálico como os do tipo II, sendo que o forro contém cerca de 20% da carga, enquanto o restante é suportado pela parte de compósito reforçada de fibra de vidro, carbono ou aramida e resina epóxi ou poliéster. O compósito que reveste o forro metálico inteiro, serve também para aumentar a tensão de compressão individual no revestimento metálico, aumentando a vida em fadiga. (SIROSH, 2013)

Assim como os tanques do tipo II que tiveram o intuito de redução de peso, os tanques do tipo III vieram para aperfeiçoar esse sistema e são atualmente empregados para aplicação veicular em que o peso é um fator relevante (BARTHELEMY, WEBER, & BARBIER, 2016). A Figura 11 representa um modelo de cilindro do tipo III.

Figura 11 - Cilindro do tipo III



Fonte: Barthelemy. et al (2016)

2.4.2.4 Tipo IV

Os cilindros do tipo IV são similares ao tipo III, com a diferença que o forro metálico foi substituído por um revestimento polimérico não estrutural como o polietileno de alta densidade ou poliamida. Pode ser reforçado com fibra de vidro, aramida ou carbono e resina epóxi ou poliéster. A construção dos recipientes em compósito apresenta vantagens, como: melhorias na vida em fadiga, e na resistência a corrosão, e desvantagens como: custo. A Figura 12 representa um modelo de cilindro do tipo IV (BARTHELEMY, WEBER, & BARBIER, 2016).

Figura 12 - Cilindros do tipo IV



Fonte: Barthelemy. et al (2016)

2.4.3 Projeto e processos de fabricação

2.4.3.1 Materiais empregados

A seleção de materiais é uma parte crítica do desenvolvimento do projeto, pois devem ser compatíveis com as condições do hidrogênio, ou seja, exposições à pressão, estresse mecânico, aumento da temperatura, cargas de fadiga entre outros (SIROSH, 2013). Dentre os materiais selecionados para a construção dos tanques de armazenamento encontram-se os metais, polímeros e compósitos. O Quadro 2 descreve os materiais específicos que podem ser aplicados na fabricação:

Quadro 2 - Materiais empregados na fabricação

Tipo de material	Descrição
Metal	Alumínio 6061 ou 7060
	Aço Inox ou Cr-Mo
Polimérica	Polietileno de alta densidade
	Poliamida de Base
Compósito	Fibra: Vidro, Aramida ou Carbono
	Resina: Epóxi ou Poliéster

Fonte: Barthelemy. et al (2016)

Os tanques que utilizam materiais compósitos, apresentam a possibilidade do uso das fibras de vidro ou aramida e da resina poliéster, porem são preferencialmente utilizados a fibra de carbono e resina epóxi, devido as excelentes propriedades mecânicas e estabilidade, que são observadas na Tabela 5 e 6 e pela compatibilidade com o processo de enrolamento filamentar (BARTHELEMY, WEBER, & BARBIER, 2016).

A fibra de carbono é um material adequado que combina propriedades desejáveis, tais como: baixo peso, elevada resistência específica, vida em fadiga notável. Adequada para construção de tanques de alta pressão. Podem apresentar um custo elevado e fragilidade que são melhoradas na escolha da matriz, como é o caso da resina epóxi. Também existe a possibilidade do uso das fibras pré-impregnados, com tecido de fibras pré-impregnados com resina e co-curados. Devem ser armazenadas em áreas resfriadas uma vez que a ativação é feita pelo calor, e necessitam de um forno ou auto clave para o ciclo de cura. Mesmo apresentando o custo mais elevado são na maioria das vezes preferidas (SIROSH, 2013).

Tabela 5 - Propriedades das fibras

Tipo de fibras	Resistência (MPa)	tração	Módulo de Elasticidade E (GPa)	Deformação última E (%)
Carbono	3500 a 4800		215 a 235	14,0 a 20,0
Vidro	1900 a 3000		70	30,0 a 45,0

Fonte: Carneiro; Teixeira (2008)

Tabela 6 - Propriedades das resinas

Tipos de Resina	Resistência à Tração f (MPa)	Módulo de Elasticidade E (Gpa)	Peso específico	Retração na cura (%)
Poliéster	35 104	2,1 a 3,5	11 a 14	5,0 a 12,0
Epóxi	55 a 130	2,8 a 4,1	12 a 13	1,0 a 5,0

Fonte: Carneiro; Teixeira (2008)

2.4.3.2 Projetos dos tanques de compressão

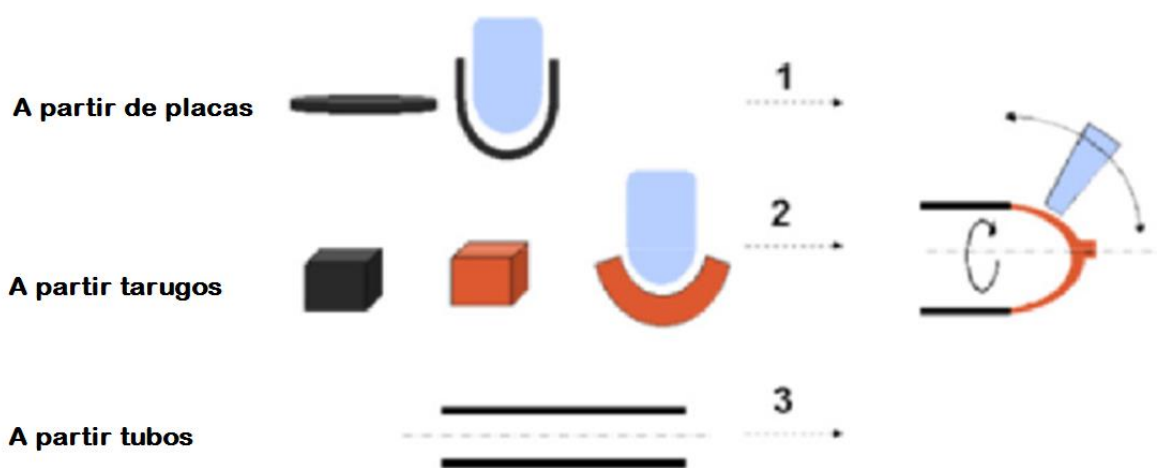
Para todos os projetos de tanques de compressão devem ser consideradas: as pressões de teste, tensões externas (impactos mecânicos), vida de ciclo. A vida útil e o coeficiente de segurança têm que ser definidos tanto para as condições estáticas, quanto para as dinâmicas. Na seleção dos materiais empregados também devem ser levados em consideração o modo

de falha do mesmo. As análises dos reforços de compósitos são feitas por elementos finitos (BARTHELEMY, WEBER, & BARBIER, 2016).

2.4.3.3 Processos de fabricação dos tanques de compressão

Os tanques metálicos dos tipos I, II e III podem ser fabricados a partir de 3 processos diferentes. A Figura 13 representa de forma esquemática os diferentes processos de fabricação dos forros metálicos.

Figura 13 - Representação dos processos de conformação para forros metálicos

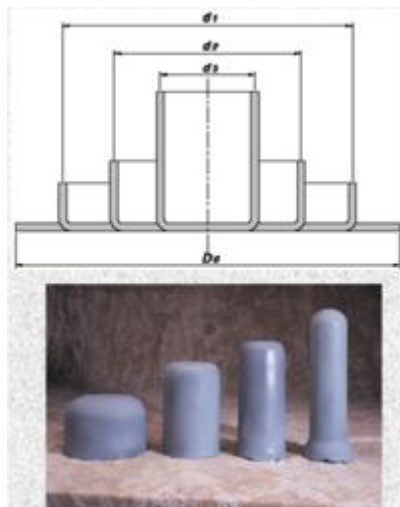


Fonte: Barthelemy. et al (2016)

Processos de fabricação dos cilindros metálicos:

- Estampagem para formar o perfil: O processamento é feito através da deformação plástica da chapa, onde são obtidos componentes não planificáveis, ou seja, que não poderiam ser obtidas por dobragens sucessivas, as peças de estampagens sofrem deformações de expansão, tração e compressão, dependendo da geometria da peça. Para obtenção final pode ser necessária mais de um processo de estampagem (Estampagem, Acesso em: 3/9/2016). A Figura 14 representa o processo de estampagem em várias etapas.

Figura 14 - Processo de estampagem no formato cilíndrico.



Fonte: Wiki engenharia (2016)

- Forjamento de tarugos quentes posteriormente usinados: O processo de conformação que resultará na mudança das dimensões através do martelamento ou prensagens sucessivas em tarugos aquecidos. Após o processo a peça é usinada para retirada de partes não desejáveis e obter um melhor acabamento superficial (Informações Técnicas – Forjamento, Acesso em: 3/9/2016).
- Através de tubos: Os tubos são feitos por extrusão, que consiste na passagem do material através de um perfil que dará sua forma e característica, são fabricadas peças longas com secção transversal no formato constante (Extrusão - o que é, como é o processo, Acesso em: 3/9/2016)

Após o processamento das extremidades em cúpulas, a etapa seguinte será soldar a parte cilíndrica de um tubo pré-fabricado, um fator importante a ser considerado são os parâmetros de soldagem que exigem a cuidadosa seleção e otimização para garantir que as soldas estarão livres de poros e proporcionar igualdade e propriedade mecânicas otimizadas. Em seguida os tanques são submetidos ao tratamento térmico para se obter as propriedades mecânicas desejadas (SIROSH, 2013).

Os forros poliméricos do tipo IV também podem ser obtidos por 3 processos diferentes:

- Rotomoldagem: Consiste em um molde oco aquecido que é preenchido com uma quantidade de material, e em seguida é rotacionado lentamente, causando o a dispersão e adesão do material nas paredes do molde mantendo assim a mesma espessura em todo o conjunto, que continua sendo rotacionado em todos os momentos para evitar a deformação durante o arrefecimento (Rotational molding, Acesso em: 3/9/2016). A Figura 15 representa o processo de rotomoldagem.

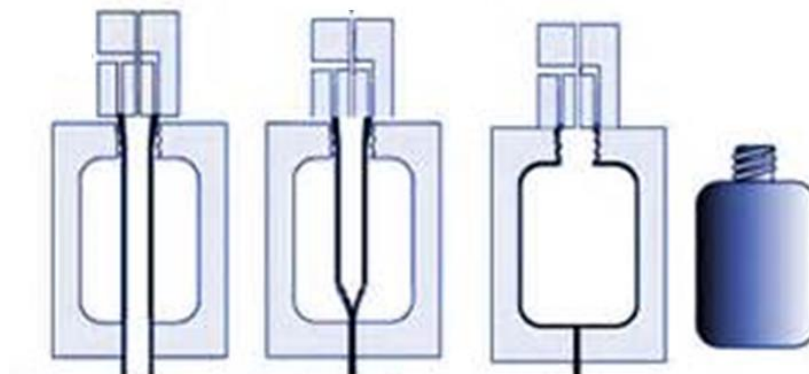
Figura 15- Representação de um molde cilíndrico usado no processo de rotomoldagem.



Fonte: Wikipedia (2016)

- Sopro: A moldagem por sopro é um processo de fabricação pela qual são formadas peças poliméricas ocas. Em geral, existem três tipos principais: extrusão de moldagem, injeção e estiramento de injeção. O processo consiste com baixo ponto de fusão do polímero formando uma forma preliminar ou pré-molde. O pré-molde é uma peça tubular de plástico com um furo na extremidade através do qual o ar comprimido pode passar. A forma é então fixada em molde e o ar é soprado para dentro dele, empurrando a massa polimérica para coincidir com o formato. Uma vez que o plástico tenha arrefecido e endurecido o molde abre-se e a peça é ejetada (Blow molding, Acesso em: 3/9/2016). A Figura 16 representa o processo de fabricação por sopro.

Figura 16 - Processo de moldagem por sopro

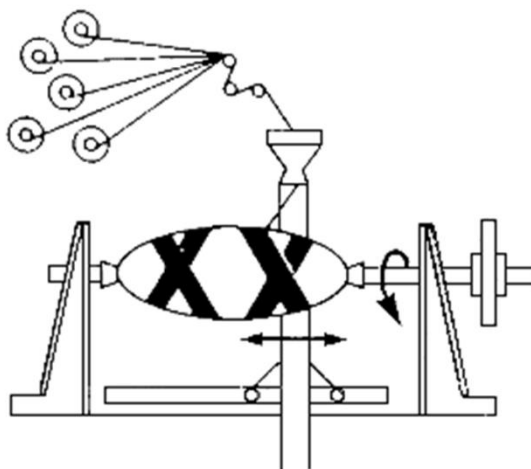


Fonte: Wikipedia (2016)

A parte de compósito é obtida pelo enrolamento filamentar, através da impregnação da fibra na resina ou por fibra pré-impregnado.

- Enrolamento filamentar (Filament winding): É um método para criação de estruturas compostas por enrolamento de filamento sob tensão ao longo de um mandril rotativo. A colocação da fibra é orientada por uma máquina com dois ou mais eixos de movimento. É um processo automatizado que produz componentes de alta qualidade e repetibilidade. A grande vantagem é o uso de fibras contínuas que proporciona boas propriedades mecânicas. (The Filament Winding Process, Acesso em: 3/9/2016). A Figura 17 representa o processo de enrolamento filamentar

Figura 17 - Processo do enrolamento filamental

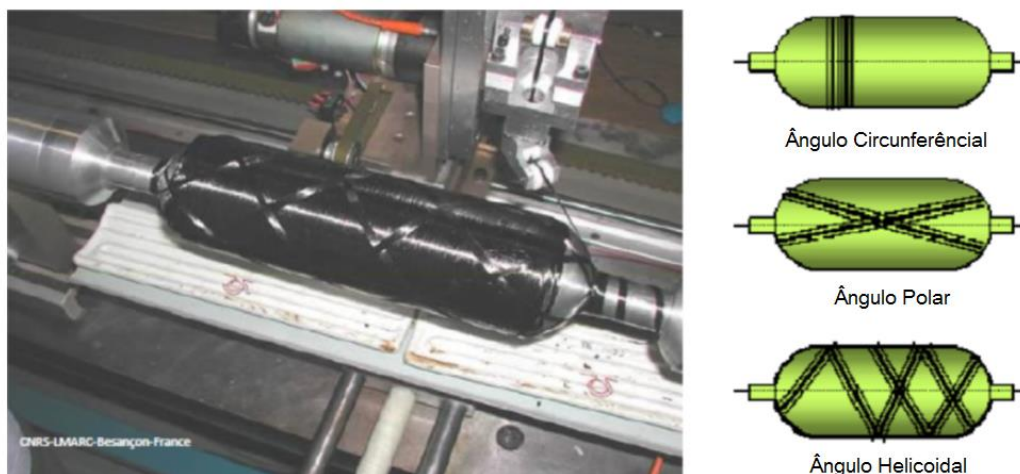


Fonte: Cadfil (2016)

Antes do enrolamento filamental, os forros metálicos são protegidos com revestimento externo para evitar a corrosão. Para o tipo II, a fibra é enrolada em ângulos circunferencial através do cilindro. Para o tipo III e IV, a fibra é enrolada por uma combinação de diferentes ângulos: circunferenciais, helicoidais e polares em todo o forro (BARTHELEMY, WEBER, & BARBIER, 2016). O processo e os diferentes ângulos de enrolamento é representado na Figura 18.

A cura pode ocorrer no próprio mandril em temperatura ambiente, com o aquecimento durante o processo, em forno externo com variações de tempo e temperatura para o emprego do ciclo de cura específico (BARTHELEMY, WEBER, & BARBIER, 2016).

Figura 18 - Processo do enrolamento filamental e diferentes ângulos de enrolamento



Fonte: Barthelemy. et al (2016)

Cada cilindro produzido é sujeito a uma série de procedimentos de verificação da qualidade. Esses procedimentos incluem teste de pressão e vazamentos. Em que são realizados para confirmar a integridade do tanque, e envolve a medição da expansão volumétrica de 150% da pressão de trabalho especificado. Os tanques aprovados são equipados com hardware que verificam a integridade de vedação e das válvulas reguladoras de pressão (SIROSH, 2013).

5.3.4 Requisitos Dos Cilindros De Compressão

O principal requisito dos cilindros é armazenar com segurança o hidrogênio a partir do centro de distribuição e liberá-lo quando solicitado. Os outros são que os tanques devem suportar (SIROSH, 2013):

- Um veículo de 15 anos cerca de 200.000 km;
- Exposição a fatores externos como: ambientes severos, umidade, radiação, produtos químicos;
- Vibrações e Cargas de colisão;
- Protegidos contra excesso de enchimento, através de algoritmos de segurança e dispositivos de alívio de pressão;
- Compatibilidade com hidrogênio (incluindo a umidade e outros contaminantes potenciais);
- Compatibilidade com temperaturas extremas (-50 a 85C);
- Compatibilidade com enchimento rápido (dentro 3 a 5 min) e descarga rápida (dentro de 30 min);
- Resistência à corrosão externa, vazamento, a cargas dinâmicas e de impacto;

A compatibilidade do gás com os materiais escolhidos trará impactos no desempenho dos cilindros; o ciclo de vida deve ser considerado; e a manutenção e inspeção periódica são requisitos para evitar o risco de explosão e vazamentos. Os componentes metálicos, principalmente os aços podem perder suas propriedades mecânicas pela fragilização do hidrogênio e as altas taxas de pressões do gás pode agravar o problema uma vez que influência na quantidade de hidrogênio atômico que se dissolve no material. As partes poliméricas requerem um elevado grau de pureza do hidrogênio e é necessário para garantir o desempenho e a confiabilidade nas células de combustíveis. A norma da ISSO 14687-2

define as especificações requeridas do hidrogênio em termos de quantidade máxima de impurezas. Durante a carga e descarga do gás, ocorre o aumento da temperatura e os valores mínimos e máximos devem ser considerados, pois podem ocasionar na degradação dos materiais poliméricos e compósitos (SIROSH, 2013).

3. ANÁLISE DA EFICIÊNCIA ENERGÉTICA DO ARMAZENAMENTO

Neste capítulo é efetuada a análise energética com base no equacionamento de um compressor de dois estágios, operado para um cilindro de armazenamento de hidrogênio do tipo IV a 70 MPa. Os parâmetros do sistema são baseados na Tese de ARAÚJO (2016), utilizando equipamentos disponíveis no mercado. A eficiência isentrópica η_{iso} do compressor é um parâmetro característico de cada equipamento e operação.

Os modelos do compressor e eletrolizador selecionados são apresentados conforme a Tabela 7.

Tabela 7 - Equipamentos utilizados no sistema de armazenamento de hidrogênio

Equipamento	Fabricante	Modelo	Pressão Saída (MPa)	Pressão Entrada (MPa)	Eficiên cia
Eletrolizador	AREVA H2Gen	E5	3,5	-	-
Compressor (2 estágios)	PDC Machines Inc.	PDC-3-2500- 1000	70	1	0,73

Fonte: Araújo (2016)

De acordo com VEENSTRA (2012), um cilindro de 7 kg de hidrogênio deverá ser reabastecido em 3 min, considerando que essas informações são as condições extremas do reabastecimento. É possível determinar o fluxo mássico do sistema, conforme mostra a Equação (4).

$$\dot{m}_{H_2} = \frac{M}{t} \quad (4)$$

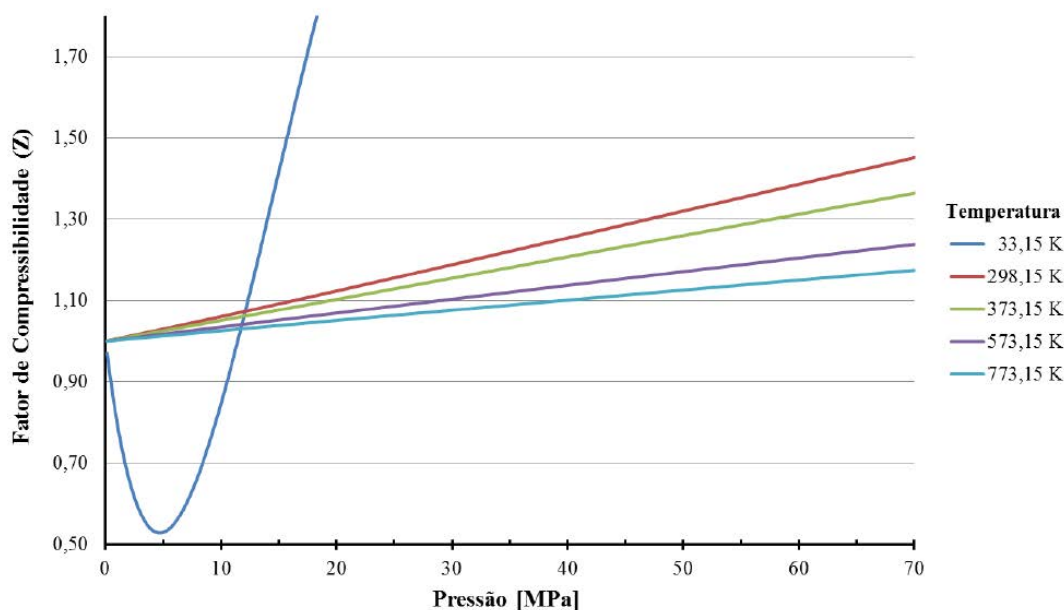
Onde:

M – massa [kg]

t - tempo [s]

O fator de compressibilidade deve ser considerado pois a alta pressão e temperatura, o hidrogênio não se comporta como um gás ideal. Esse dado é obtido conforme o gráfico apresentado na Figura 19, que relaciona a pressão e fator de compressibilidade para diferentes temperaturas.

Figura 19 - Fator de compressibilidade do Hidrogênio para pressões de 0 MPa a 70 MPa



Fonte: Araújo (2016)

Com o Polinômio proposto por Chase (1998) é possível calcular o calor específico a pressão constante (C_p) para hidrogênio conforme mostra a Equação (5).

$$c_p = a + b.T + c.T^2 + d.T^3 + \frac{e}{T^2} \quad (5)$$

Onde:

C_p - calor específico a pressão constante [kJ/kmol/K]

Os coeficientes a , b , c , d e e são constantes para uma faixa de temperatura, apresentados na Figura 20.

Figura 20 – Tabela das constantes da equação de Chase (1998)

Faixa de Temperatura [K]	298 a 1000	1000 a 2500	2500 a 6000
a	33,066178	18,563083	43,413560
b	-11,363417	12,257357	-4,293079
c	11,432816	-2,859786	1,272428
d	-2,772874	0,268238	-0,096876
e	-0,158558	1,977990	-20,533862

Fonte: Chase (1998)

O valor do calor específico a volume constante é obtido pela Eq. (6), que relaciona o calor específico a pressão constante com a constante universal do gás (OZSABAN et al., 2011).

$$C_p - C_v = R \quad (6)$$

Onde:

C_v - calor específico a volume constante

C_p - calor específico a pressão constante [kJ/kmol/K]

R - constante universal do hidrogênio [kJ/kg/K]

E a temperatura do gás de saída é determinada conforme mostra a Equação (7).

$$T_S = T_E \cdot \left\{ 1 \cdot \frac{1}{\eta_{ISO}} \cdot \left[\left(\frac{P_S}{P_E} \right)^{\frac{k-1}{k}} - 1 \right] \right\} \quad (7)$$

Onde:

P_E - pressão na entrada com compressor [MPa];

P_S - pressão na descarga do compressor [MPa];

η_{ISO} - eficiência isentrópica do compressor [-];

Segundo BROWN (2005), A potência de eixo requerida no sistema são calculadas conforme as Equações (8) e (9).

$$P_{EIXO} = \dot{m} \cdot \sum_{i=1}^n Z_i \cdot \frac{1}{\eta_{ISO}} \cdot R \cdot T_E \cdot \left[(RP_i)^{\frac{k-1}{k}} - 1 \right] \quad (8)$$

$$RP_i = \left(\frac{P_S}{P_E} \right)^{\frac{1}{n}} \quad (9)$$

Onde:

P_{EIXO} - potência necessária para a compressão do gás [kW];

$\dot{m}$ - fluxo massico de hidrogenio [kg/s];

Z - fator de compressibilidade do gás [-];

k - razão dos calores específicos [-];

T_{Ei} - temperatura do gás na entrada do estagio i [K];

RP_i - razão de compressão no estágio i [-];

n - número de estágios de compressão [-];

Após determinar a potência de eixo requerida pelo compressor é possível calcular a potência mecânica do sistema utilizando a Equação (10) e considerando a eficiência mecânica de 95% (ARAÚJO, 2016).

$$P_{MECÂNICA} = P_{EIXO} \cdot \eta_{MECÂNICA} \quad (10)$$

A partir da $P_{MECÂNICA}$ obtida é possível calcular a potência elétrica requerida no sistema conforma mostra a Equação (11), baseado em Christopher; Dimitrios (2012) utiliza-se a eficiência elétrica de 95%.

$$P_{ELÉTRICA} = P_{MECÂNICA} \cdot \eta_{ELÉTRICA} \quad (11)$$

A quantidade de energia armazenado em um sistema para um cilindro de hidrogênio do tipo IV a 70 Mpa é obtida conforme mostra a Equação (12).

$$E_{ARM} = \dot{m} \cdot PCI \quad (12)$$

Onde:

PCI – poder calorífico inferior do hidrogênio [kJ/kg]

A energia total despendia em sistema de armazenamento é a soma da quantidade de energia armazenada e a potencial elétrica requeria no sistema para armazena-la, conforme apresentado na Equação (13).

$$E_{REQ} = E_{ARM} + P_{ELÉTRICA} \quad (13)$$

Onde:

E_{ARMZ} - energia total armazenada [kW]

E_{REQ} - energia requerida no processo [kW]

Conforme OZSABAN ET AL. (2011), a eficiência energética de um sistema de compressão de armazenamento de hidrogênio é calculada pela razão da energia armazenada e a energia gasta no processo, como mostra a Equação (14).

$$\eta_{ARM} = \frac{E_{ARM}}{E_{REQ}} \quad (14)$$

Segundo a Tese de ARAUJO (2016), a fração requerida no processo de armazenamento é a energia utilizada para produzir um aumento da densidade volumétrica do hidrogênio em relação à energia total armazenada, conforme mostra a Equação (15).

$$F_{ARM} = \left(1 - \frac{E_{ARM}}{E_{REQ}}\right) \cdot 100 \quad (15)$$

Com a análise da eficiência do armazenamento para um cilindro do tipo IV a 70 MPa com 7 kg de hidrogênio, os valores obtidos foram de 4,4 % de fração requerida despendida e de 95,6% para eficiência no armazenamento, sendo esses resultados muito promissor e que justificaria o uso do hidrogênio como combustível.

4. ANÁLISE DE ENGENHARIA ECÔNOMICA DO ARMAZENAMENTO

4.1 CUSTO DA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO

Nessa etapa tem como o objetivo determinar os custos (US\$/kWh) associados a compressão e armazenamento de hidrogênio a 70 MPa em um cilindro do tipo IV, utilizando a energia renovável solar.

Os cálculos de engenharia econômica foram realizados com as considerações no projeto brasileiro do ônibus a hidrogênio e a metodologia desenvolvida por Silveira (1998), utilizando a Equação (16).

$$C_{ARMAZ\ H_2} = \frac{Inv \cdot f}{H \cdot P_{H_2}} + C_{op} + C_{MAN} \quad (16)$$

Onde:

$C_{ARMAZ\ H_2}$ – custo de armazenamento do hidrogênio [US\$/kWh];

Inv – Investimento do sistema de armazenamento de hidrogênio [US\$]

f – fator de anuidade [1/ano];

H – tempo de operação [h/ano];

E_{H_2} – energia do hidrogênio [kW];

C_{MAN} – custo de manutenção [US\$/kWh];

C_{op} – custo de operação [US\$/kWh];

O investimento do sistema de armazenamento de hidrogênio é composto pelo compressor, trocador de calor para o resfriamento do hidrogênio e o cilindro do tipo IV operando a 70 Mpa.

A potência disponível para um sistema de armazenamento de hidrogênio é obtida conforme mostra a Equação (17).

$$P_{H_2} = \dot{m} \cdot PCI \quad (17)$$

Onde:

$\dot{m}$ – fluxo mássico de hidrogênio [kg/s]

PCI – poder calorífico inferior do hidrogênio [kJ/kg]

O custo de operação é determinado pela equação (18)

$$C_{OP} = \frac{W_{ELE} \cdot T_{ELE}}{P_{H_2}} \quad (18)$$

Onde:

W_{ELE} – potência elétrica consumida [kw]

T_{ELE} – tarifa da eletricidade [US\$/kWh]

E o fator de anuidade é determinado nas Equações (19) e (20).

$$f = \frac{q^k \cdot (q-1)}{q^k - 1}; \quad (19)$$

$$q = 1 + \frac{r}{100}; \quad (20)$$

Onde:

r – taxa anual de juros [%];

k – período de amortização (payback) [anos];

4.2 PARÂMETROS UTILIZADOS NA ANÁLISE ECONÔMICA

De acordo com a Tese de Araujo (2016) o custo de aquisição dos equipamentos depende do nível de pressão de armazenamento para o compressor e o trocador de calor que resfria o hidrogênio. O equipamento que opera a 70 MPa do fabricante PDC Machines Inc. modelo PDC-3-2500-10000 tem um custo de 76.100,00 US\$ onde já são considerados a instrumentação necessária para a operação do equipamento.

Para a determinação do investimento do cilindro do tipo IV usou-se como base o artigo de Hua et al (2011) onde um modelo de custo foi aplicado para o desenvolvimento dos preços dos componentes, materiais e o sistema de montagem. O custo do cilindro para uma pressão de trabalho de 70 MPa é de 18,70 US\$/kWh, considerando a inflação acumulada para o ano de 2016 de 6,6% sendo o custo corrigido para 19,94 US\$/kWh (Araujo, 2016).

Considerado a eficiência adiabática dos compressores de 70% para determinado o cálculo da energia elétrica consumida. O custo de operação com base em um sistema de fonte alternativa solar, é definida com referência a Tese de Araujo (2016), sendo o valor obtido de 0,08816 US\$/kWh.

O custo de manutenção pode ser estimado em função da falha em um determinado tempo, para o período de 1 ano o custo foi estimado a 0,11 US\$/kg de H₂ (Araujo, 2016)

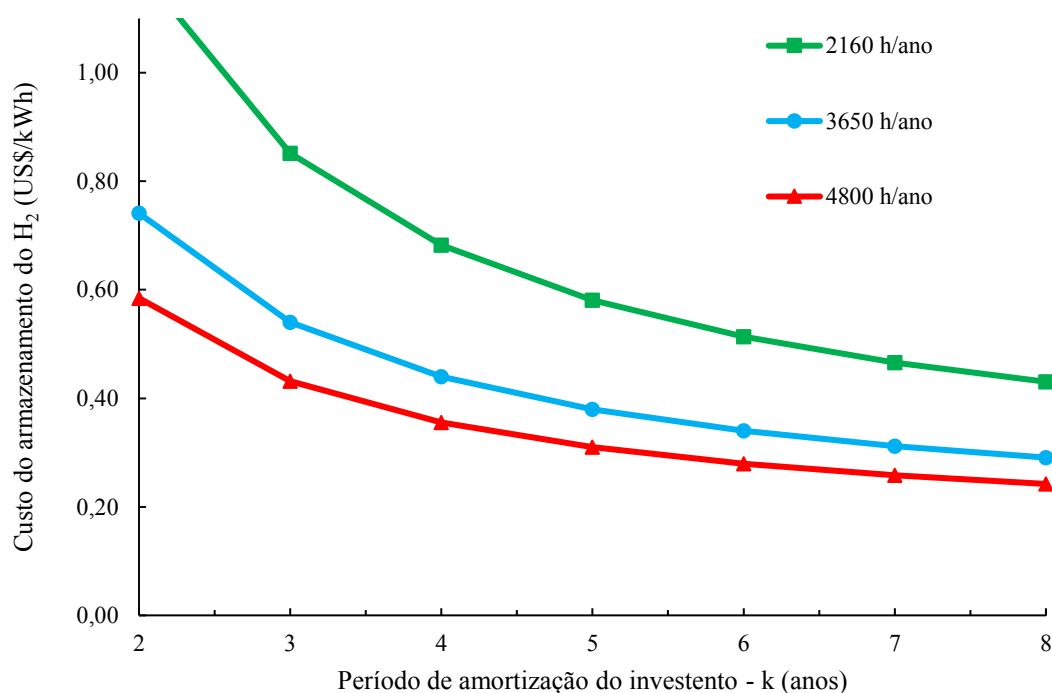
4.3 RESULTADOS OBTIDOS DA ANALISE ECONÔMICA

A equação utilizada para o custo do armazenamento sofre variações dependendo dos parâmetros utilizados, como o número de horas de operação do sistema, a taxa de juros, e o tempo de retorno do capital. Dessa forma consegue analisar a influência dos parâmetros.

Utilizando a energia fotovoltaica para o armazenamento do hidrogênio, considerou-se o período de operação de 6 horas por dia (2160 h/ano) que corresponde ao máximo de aproveitamento da radiação solar (SILVEIRA; TUNA e LAMAS, 2013).

De acordo com Braga (2010) para o uso de hidrogênio movidos a célula de combustível, o período de operação foi de 16 horas por dia por 300 dias (4800 h/ano). Na Figura 21 é apresentado o custo de armazenamento a pressão de 70 MPa em função do período de amortização variando o período de operação de 2160 h/ano, 3650 h/ano e 4800 h/ano e mantendo fixo do payback de $r = 8\%$.

Figura 21 - Custo do armazenamento do hidrogênio utilizando a fonte solar em função do payback ($r=8\%$)

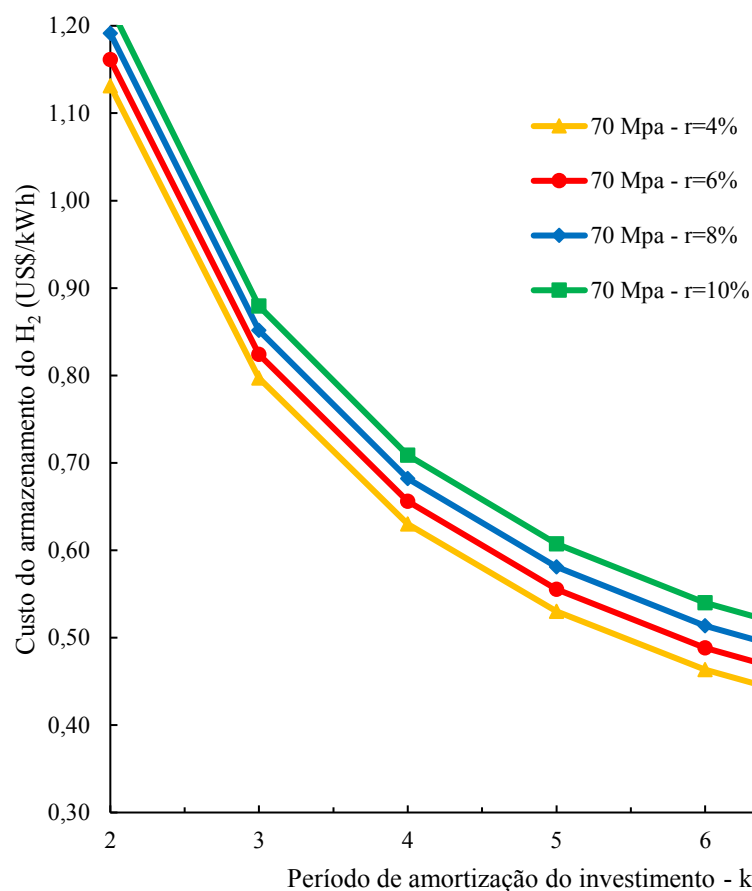


Fonte: Próprio autor

Na figura 21 é apresentado o custo do armazenamento de hidrogênio a uma pressão de trabalho de 70 MPa para um cilindro do tipo IV utilizando a energia solar. Onde há a variação do período de amortização do investimento em (anos), pela variação do período de operação (h/ano), nota-se que quanto maior é período de operação menor será o custo do armazenamento, e que a partir do período de 6 anos o custo passa a ser quase constante.

A influência da taxa anual de juros é verificada utilizando o sistema de energia solar, operando 2160 h/ano e variando a taxa de retorno entre 2 a 10 anos onde é representada pela Figura 22.

Figura 22 - Custo do armazenamento do hidrogênio a 70 MPa utilizando a fonte solar (2160 h/ano)

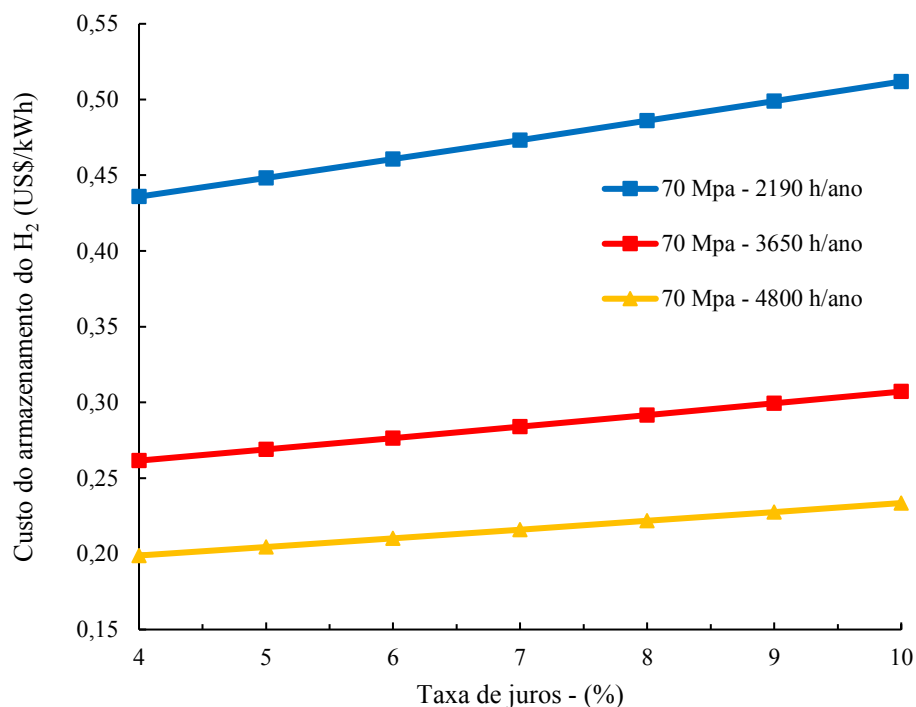


Fonte: Próprio autor

Na figura 22 pode-se notar que a variação da taxa de juros de 4 a 10% apresenta pouca variação no custo do armazenamento, quando comparado as 4 curvas obtidas. Sendo que o aumento da taxa de juros aumenta o custo do armazenamento do hidrogênio, porém a variação do aumento dos juros apresentam um aumento insignificante ao aumento do custo do armazenamento do hidrogênio.

Fixado o período de amortização $k=5$ anos, e variando a taxa de juros de 4 a 10% contra o período de utilização de 2190 h/ano, 3650 h/ano e 4800 h/ano o resultado pode ser apresentado na Figura 23.

Figura 23 – Influencia da taxa de juros no custo do armazenamento a 70 MPa utilizando a fonte solar, k=5 anos.



Fonte: Próprio autor

Com o resultado obtido na Figura 23 observa-se que a variação da taxa de juros fornece um acréscimo pequeno ao custo do armazenamento do hidrogênio como pode ser observado também na Figura 22, porém a variação o período de operação do sistema apresenta uma variação significativa ao custo do armazenamento do hidrogênio, sendo quanto maior for o período de operação menor será o custo do armazenamento, como também observado na figura 21.

5. ANÁLISE TÉCNICA: CENÁRIOS DE ENCHIMENTO RÁPIDO

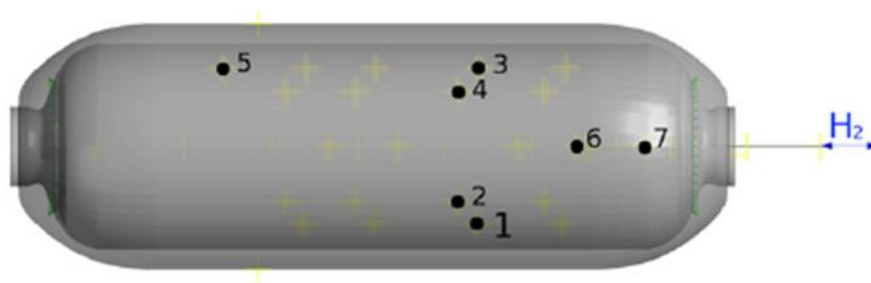
Um dos fatores que devem ser considerados para analisar a resistência térmica dos materiais empregados no armazenamento é avaliar os cenários de enchimento rápido durante o abastecimento/reabastecimento do hidrogênio como combustível. Nesse procedimento alta temperatura pode ser alcançada devido às transformações termodinâmicas do gás quando comprimido, comprometendo a integridade estrutural do sistema. Por estas razões foi estabelecido pela SAE J206 (VEENSTRA, 2012) que a temperatura no interior dos cilindros não pode ultrapassar 85 °C (358K) para manter os padrões de segurança e devem ser cumpridos durante funcionamento do veículo (VEENSTRA, 2012). Ao longo dos anos

foram realizadas pesquisas sobre (re)abastecimento dos cilindros de armazenamento tanto de forma analítica como experimental. Os estudos mais recentes indicam o método de Dinâmica de Fluidos Computacionais (CFD), aplicado para obter informações sobre as características dos fluidos e distribuição da temperatura no interior dos cilindros (GALASSI ET AL., 2012).

5.1 METODOLOGIA

De acordo com o artigo de GALASSI ET AL., 2012, o modelo descrito foi feito para um cilindro do tipo IV a 70 MPa e comparado com as medições experimentais com o objetivo de validar o modelo para o enchimento rápido em 245 s (4,08 min), simulando o reabastecimento em uma estação de serviço, seguido pelo esvaziamento lento que representaria o consumo do gás, o procedimento foi repetido em torno de 1000 vezes para simular a típica vida dos cilindros. Partes dos ensaios foram feitos no Instituto Energia e Transporte (IET). Nos ensaios dos cilindros de hidrogênio de GasTeF (Gas tank testing facility) foram feitos vários testes a fim de monitorar os parâmetros para avaliar o desempenho do cilindro: temperatura externa, deformação das paredes, eventual fuga ou permeação do hidrogênio e a temperatura interna do gás em diferentes posições (GALASSI ET AL., 2012). Na figura 24 tem-se o esboço do modelo, onde os pontos pretos são os termopares colocados no interior do cilindro em diferentes posições. A estrutura que mantém os termopares, permitia o deslocamento horizontal de 4 deles, e o experimento podia ser feito varia

Figura 24 - Modelo do cilindro com os termopares.



Fonte: Galassi et al., (2012)

5.1.1 Modelo CFD:

A estratégia de modelação computacional foi feita tanto para os cálculos de validação quanto para simulação. O modelo 3D do cilindro foi gerado pelo software GRIDGEN, e as simulações foram geradas pelo CFD ANSYS CFX sendo que esse programa resolve as equações das regiões de fluidos através da capacidade de transferência de calor conjugada e prevê a condutividade térmica através dos materiais sólidos (GALASSI ET AL., 2012). Na Figura 25 tem-se a representação dos domínios computacionais, na vista de secção a parte azul representa o fluido, e as parte preta são representam os sólidos, e as partes em branco e cinza representam os subdomínios.

Figura 25 - Representação do modelo através dos domínios computacionais.



Fonte: Galassi et al., (2012)

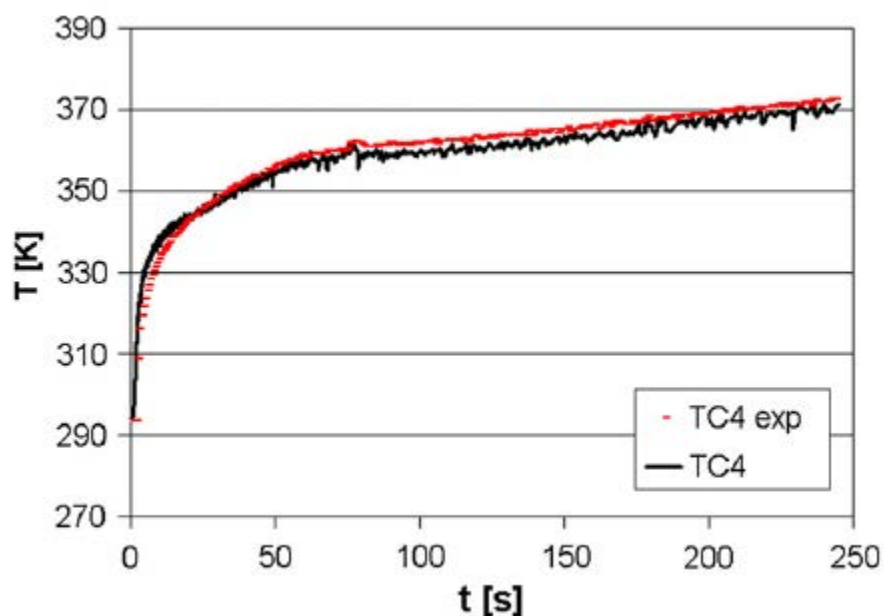
As opções de modelagem implementadas:

- Foi considerada equação do estado do gás real para avaliar as propriedades do hidrogênio, efeitos da pressão e o impulso do gás;
- Foi incluída na equação de impulso e turbulência a fonte gravitacional a fim de considerar o efeito da Flutuabilidade;
- Para prever a turbulência do jato de hidrogênio foi utilizado um K modificado, para reduzir os excessos dos jatos do modelo padrão. No modelo modificado, o valor do coeficiente foi alterado para 1,44-1,52;
- As condições de contorno $v=0\text{m/s}$, foram aplicadas a cada interface, e as pressões experimentais foram impostas como condição de transferência de calor constante ($6\text{W/m}^2\text{K}$), foi imposta no exterior do tanque padrões da parede para avaliar a

transferência de calor para o ambiente, e na parede interna foi considerada adiabática. As condições iniciais da temperatura e pressão inicial no interior do tanque foram assumidas uniformes, as paredes do tanque foram consideradas inicialmente a mesma temperatura do gás (temperatura ambiente) (GALASSI ET AL., 2012).

A Figura 26 representa a curva da temperatura prevista nos perfis e em um dos termopares (TC4) e compara os dados simulados (TC4) e os experimentais (TC4exp). Esse termopar foi considerado como referência e foi posicionado na parte superior mais quente do tanque.

Figura 26 - Curva da temperatura prevista nos perfis.



Fonte: Galassi et al., (2012)

5.2 RESULTADOS OBTIDOS

Como representado na Figura 24, onde tem-se os termopares posicionados em diferentes posições no interior do cilindro. Os resultados das simulações foram bons de acordo com os dados experimentais em todas as posições dos termopares e os erros de variação foram menores que 6%. Após a validação do modelo a atividade de simulação pode ser aplicada a novos cenários de enchimento, onde os dados experimentais não foram avaliados. Porém o resultado a cega da simulação pode ser assumido como precisos, pois o

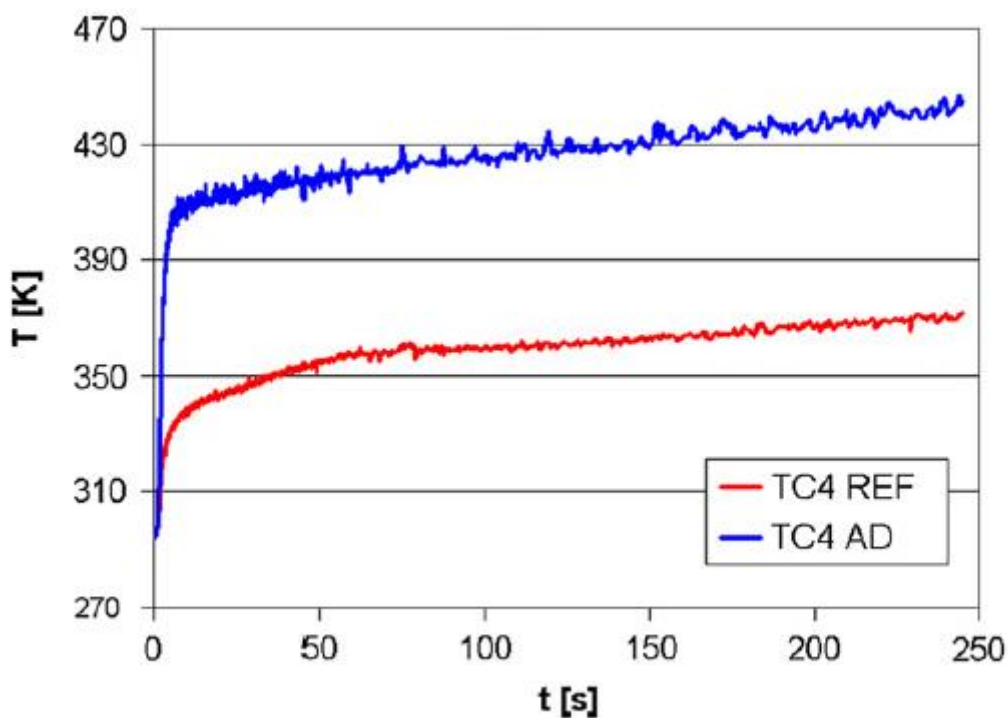
modelo foi validado para a mesma geometria e condições de trabalho semelhante. (GALASSI ET AL., 2012).

5.2.1 Enchimento adiabático

A primeira consideração é relacionada ao enchimento adiabático onde a transferência de calor entre o fluido e o tanque não é permitido e teve como objetivo avaliar o efeito da transferência de calor durante o enchimento.

Como representado na Figura 27, a condição de contorno adiabática na interface da parede com fluido afeta a temperatura, que em alguns minutos de preenchimento resulta em um aumento significativo no interior do tanque (Termopar TC4AD). Em comparação com a simulação referida (Termopar TC4REF), o aumento da temperatura calculado em torno de 371 K a 445 K. Considerando que a temperatura inicial foi de 294 K em ambos os casos, a temperatura aumentou em 20%. Como consequência o aumento da temperatura houve a diminuição da densidade do hidrogênio (GALASSI ET AL., 2012).

Figura 27 - Representação da curva de temperatura de referência e do enchimento adiabático

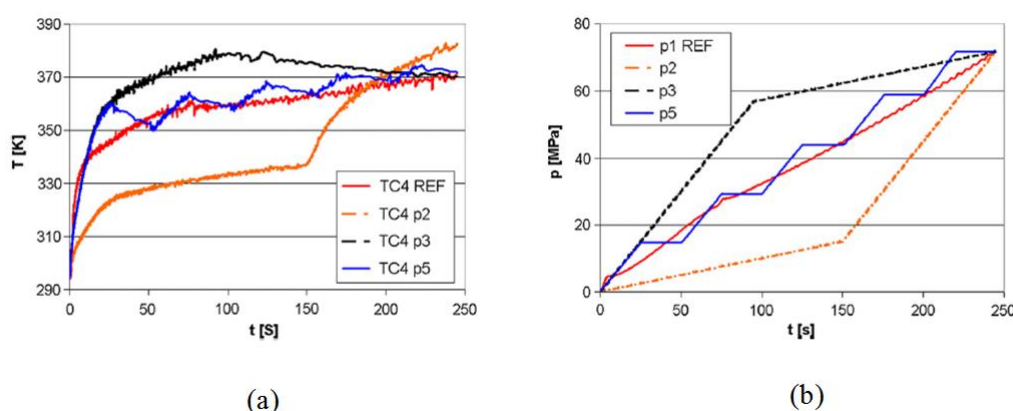


Fonte: Galassi et al., (2012)

5.2.2 Efeito da taxa de pressão

Na Figura 28 tem-se o resultado da análise numérica sobre o efeito de diferentes entradas padrões de enchimentos sobre a máxima temperatura que foram realizadas a fim de investigar possíveis otimizações do processo de reabastecimento. 3 alternativas de perfis foram consideradas com o mesmo tempo de enchimento (245 s). O resultado experimental mostra que o efeito de diferentes padrões de pressão depende do tipo de reservatório e sobre o enchimento de pressão. As diferenças de temperatura observada foram pequenas, com o aumento da pressão padrão obteve-se o aumento da temperatura (GALASSI ET AL., 2012).

Figura 28 - Representação das curvas: a) Correlação do termopar (TC4) entre os padrões de pressão e o aumento da temperatura do gás no interior do tanque. b) Perfis de pressão de entrada: Taxas alternativas de aumento de pressão.



Fonte: Galassi et al., (2012)

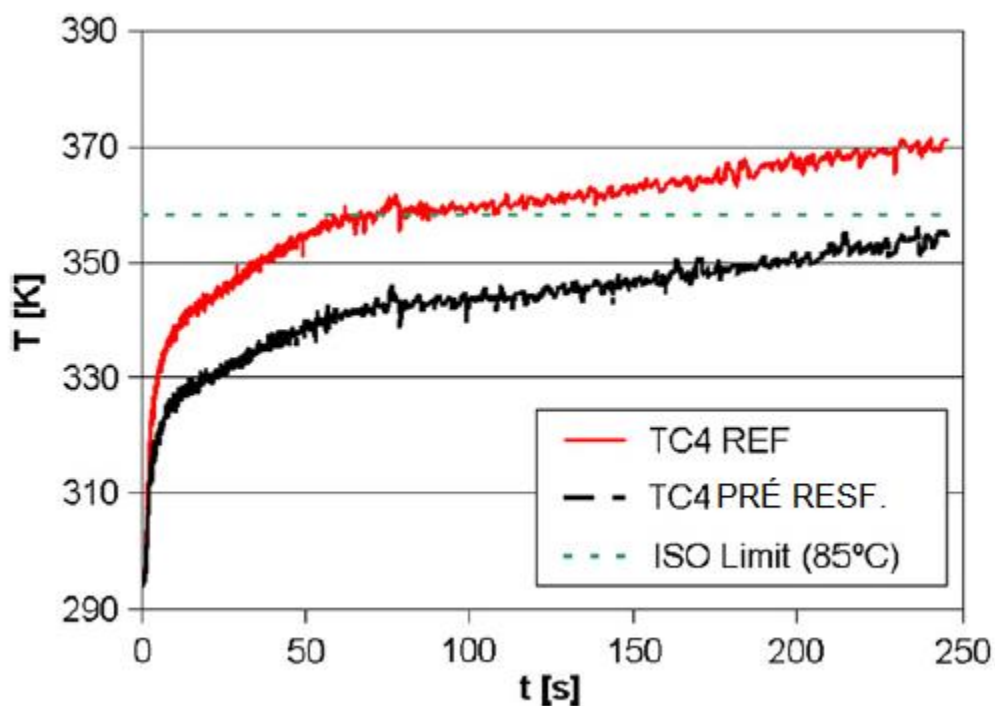
5.2.3 Enchimento a frio

A simulação a frio, pode ser uma solução para reduzir as altas temperaturas geradas durante o re/abastecimento rápido. Esse método permite o mesmo reabastecimento a pressões finais reduzidas e, portanto a menores temperaturas máximas dentro do cilindro cumprindo com o limite estipulado pela norma da SAE J206 de 85°C.

Na Figura 29, tem se o resultado da simulação apresentada, a temperatura do hidrogênio diminuiu 25 K do valor de referência experimental. O hidrogênio pré-resfriado afeta o aumento da temperatura no interior do reservatório, conduzindo a uma taxa mais baixa em relação a referência. Após 80s a taxa de aumento é mantida menor e quase

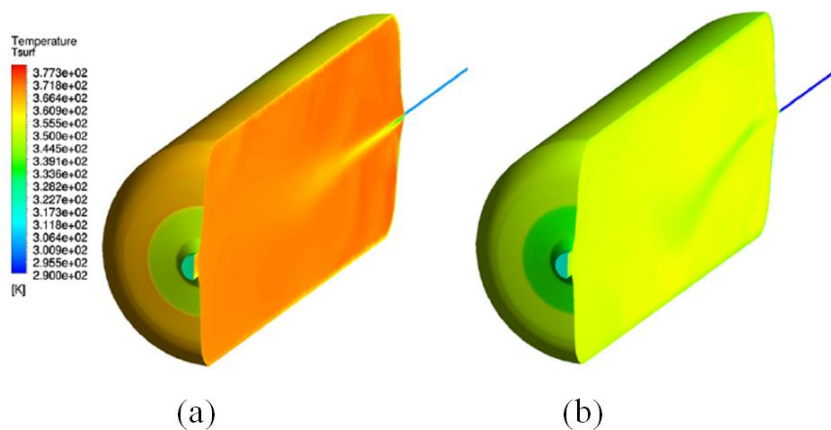
constante até o final da simulação, o principal resultado é que temperatura média máxima no interior do reservatório resultou em uma diminuição de 16,5% em relação à referência. E por consequência aumenta a densidade energética do hidrogênio de 87,2% para 90,4% como pode ser representado na Figura 30 (GALASSI ET AL., 2012).

Figura 29 - Representação das curvas da temperatura



Fonte: Galassi et al., (2012)

Figura 30 - Representação da distribuição da temperatura dentro do cilindro: a) Referência.
b) Pré-resfriado



Fonte: Galassi et al., (2012)

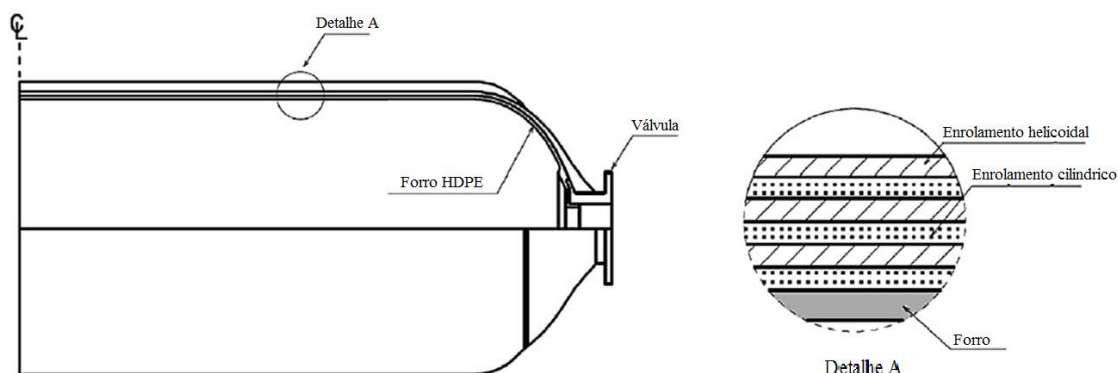
6. ANÁLISE TÉCNICA: USO DA FIBRA DE CARBONO

O artigo de ROH ET AL., 2013 propõem a otimização da fibra de carbono por métodos alternativos de configuração dos modelos e da redução do compósito e por consequência o custo dos cilindros. A análise foi feita considerando apenas a parte do material compósito, aceitando que o forro de polietileno de alta densidade é usado para dar suporte ao enrolamento filamental.

6.1 METODOLOGIA

De acordo com o artigo ROH ET AL., 2013 a análise foi feita para o um cilindro do tipo IV a 70 MPa que armazena 5,6 kg de hidrogênio utilizável. Utilizando o fator de segurança de 2,25 os cilindros foram projetados para uma pressão de ruptura mínima de 158 MPa, a fibra de carbono é a Toray T700S representando 60% do volume do compósito e foi adotado o fator de variabilidade de 90% para fabricação e 80% para enrolamento filamental, devido a variabilidade na qualidade das fibras e o alto volume de produção. Na Figura 31 tem-se a representação esquemática da configuração do cilindro do tipo IV (ROH ET AL., 2013).

Figura 31 - Representação da configuração do cilindro do tipo IV



Fonte: Roh et al. (2013).

Os parâmetros de entrada, como a quantidade de hidrogênio, foi usada para determinar o volume interno mínimo do cilindro, e a relação entre o comprimento e o diâmetro para determinar o espaço disponível dentro do veículo. Depois de determinar as dimensões internas do cilindro a compensação de análise foi feita para determinar a espessuras das

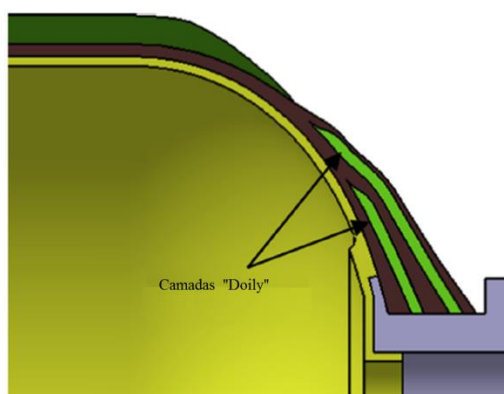
camadas helicoidais e cilíndricas e onde seria a maior pressão de ruptura, as espessuras das camadas foram aumentadas até que as tensões das camadas de fibra sejam inferiores as tensões admissíveis. Com os resultado obtidos foi feito a análise matemática (ROH ET AL., 2013).

Para o modelo matemático a análise de compensação foi feita para dimensionar e estimar as espessuras das camadas helicoidais e cilíndricas, para uma dada pressão, fator de segurança e força composta. Para a simplificação considerou-se que a resina não contribuía para o suporte de carga. O modelo de elementos finitos (FE) foi feito utilizando “ABAQUS 6.1” com a extensão “COMPOSITE MODELER”, a geometria do cilindro foi determinada pelos parâmetros de entrada e usada para construir o modelo (ROH ET AL., 2013).

Para o primeiro modelo foi considerado o cilindro sem nenhum reforço e os resultados foram comparados com o modelo que utilizam “doily” para reforço. Os “Doilies” são tiras de tecidos de fibra de Carbono utilizados para reforçar as partes mais fracas no cilindro, localizada na seção de cúpula. São inseridos entre as camadas helicoidais sobre a cúpula para proporcionar uma resistência extra na direção circunferencial, como representa a Figura 32. Os métodos de inserção são de envolver a tira em um tecido e o outro, envolver a tira no enrolamento filamental. Independente de qual seja o método escolhido o resultado é o reforço ao longo da direção longitudinal e circunferencial. Neste estudo a fibra foi direcionada a 90° para reduzir as tensões das camadas helicoidais. A vantagem da sua utilização é a redução das camadas helicoidais (ROH ET AL., 2013).

Através da extensão “COMPOSITE MODELER” foi gerado de forma matemática os modelos de FE para o enrolamento filamental, variando o ângulo de enrolamento das camadas (ROH ET AL., 2013).

Figura 32 - Representação do uso de “doily” para reforço da cúpula



Fonte: Roh et al. (2013).

6.2 RESULTADOS OBTIDOS

As diferentes configurações dos modelos são apresentadas no Quadro 3 e os resultados obtidos pela variação do ângulo de enrolamento das camadas, da relação entre o comprimento e o diâmetro e o uso do “doily” estão representados na Tabela 8.

Quadro 3 - Diferentes configurações de modelos.

Modelo E.F	Características
Modelo 1	Base com enrolamento helicoidal sem o uso de “doily”
Modelo 2	Variação do ângulo de enrolamento de 75° na camada mais interna para 90° da camada mais externa
Modelo 3	Uso de “doily” para reforço na cúpula
Modelo 4	Variou a relação de L/D para 1,5
Modelo 5	Variou a relação de L/D para 1,5 uso de “doily”

Fonte: Próprio autor

Tabela 8 - Resultados obtidos para os diferentes modelos de E. finitos

Modelo FE	H (kg)	L/D	ID (mm)	Espessura das camadas (mm)			Massa (kg)
				Helicoidal	Cilíndrica	“Doily”	Compósito FC
Modelo 1	5,6	3	391	18,5	19,6	-	107,4
Modelo 2	5,6	3	391	18,5	17,6	-	102
Modelo 3	5,6	3	391	14,3	17,6	5,5	91
Modelo 4	5,6	1,5	521	22,4	23,5	-	103,6
Modelo 5	5,6	1,5	521	17,8	23,5	6,5	93,1

Fonte: Próprio autor

O Modelo 1 representa o caso base que contém apenas o enrolamento helicoidal e cilíndrico, comparando com o Modelo 2 em que houve a variação do ângulo de enrolamento, a análise mostrou que distribuição da tensão poderia ser mais uniforme variando o ângulo de 75° na camada mais interna para 90° da camada mais externa. Pois quanto mais uniforme as tensões menor será a espessura da parte cilíndrica, resultando na redução 2,0 mm de espessura no enrolamento cilíndrico e na redução de 5,4 kg de massa de material compósito (ROH ET AL., 2013).

Variando a relação do comprimento pelo diâmetro (L/D) pode se obter a redução da espessura das camadas de compósito, o resultado pode ser observado comparando o Modelo 4 com o Modelo 2 onde variou-se a relação L/D de 1,5 para 3, respectivamente e obteve uma redução da espessura tanto para parte helicoidal quanto cilíndrica e a redução de massa de 1,6 kg de compósito (ROH ET AL., 2013).

Para análise do uso de “doily” pode-se comparar o Modelo 1 com o Modelo 3 onde o uso do reforço na parte de cúpula reduziu tanto a espessura da camada helicoidal quanto na cilíndrica e a redução da massa de compósito de 16,4 kg. Também foi comparada a variação da relação L/D de 1,5 e 3 e da espessura do “doily” de 6,5 e 5 sendo o Modelo 5 comparado com o Modelo 3 respectivamente, em que houve a redução da espessuras das camadas de enrolamento e a redução de massa de 2,1 kg de compósito (ROH ET AL., 2013).

7. CONCLUSÕES

Os principais tipos de armazenamento de hidrogênio por compressão são o estacionário, transporte e veicular. Para o armazenamento veicular são aplicados dois tipos de cilindros confeccionados por revestimento de alumínio (tipo III) e forro de polietileno (tipo IV) ambos reforçado com compósito. Os materiais empregados para o cilindro do tipo IV são o forro de polietileno de alta densidade reforçado com fibra de carbono e resina epóxi, esses são os mais utilizados devidos as excelentes propriedades porem podem ser utilizados outros.

Na análise energética do armazenamento por compressão a 70 MPa de um cilindro do tipo IV obteve-se uma eficiência energética de 95,6% para o armazenamento de 7 kg de hidrogênio, justificando o uso do método de compressão e o hidrogênio como um promissor combustível veicular.

Na análise de engenharia econômica para um cilindro do tipo IV a 70 MPa Considerando a fonte de energia solar o payback de 8% o maior período de operação de 4800 h/ano para o período de amortização de 2 anos o custo do armazenamento do hidrogênio é aproximadamente 0,60 US\$/kWh, com o passar do tempo o custo vai decaindo como pode-se perceber ao considerar o tempo de amortização de 8 anos, o custo do armazenamento é de aproximadamente 0,20 US\$/kWh.

O resultado da análise técnica sobre a influência da temperatura no interior do cilindro durante o reabastecimento rápido mostra que o enchimento adiabático do fluido afeta a temperatura no interior do tanque resultado dentro de alguns minutos um aumento significativo da temperatura. A variação da taxa de pressão de entrada também influencia no aumento da temperatura, quanto maior a taxa de pressão, maior será o aumento da temperatura no interior. Uma alternativa para o aquecimento no interior do cilindro seria o enchimento a frio, fazendo o reabastecimento com o hidrogênio resfriado que resulta na redução da taxa de aquecimento.

O resultado da análise que propõem a otimização do uso da fibra de carbono, por meio da variação do ângulo do enrolamento filamentar, apresenta uma redução do peso total de compósito utilizado da ordem de 5,4 kg. O uso do “doily” para o reforço da cúpula é uma alternativa viável pois reduz a espessura da camada helicoidal e o peso total do compósito empregado (2,1 kg). Outra forma de redução de peso seria variando a relação L/D do cilindro, nessa análise foi obtido uma redução de 1,6 kg de compósito.

REFERÊNCIAS

ANDRADE, T. A economia do hidrogênio. **ambiente & sociedade**, Campinas, v. 5, n. 2, p. 223–226, 2003.

ARAÚJO, F. H. **Análise técnica e econômica do armazenamento de hidrogênio por processo de compressão**. 2016. 76p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Departamento de Energia, Faculdade de Engenharia, Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2016.

BRAGA, L. B. **Aspectos técnicos, econômicos e ecológicos de processo de produção de hidrogênio**. 2014. 143p. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Departamento de Energia, Faculdade de Engenharia, Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2014.

BRAGA, L. B. **Análise econômica do uso de célula a combustível para acionamento de ônibus urbano**. 2010. 97p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) Departamento de Energia, Faculdade de Engenharia, Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2010.

CADFIL. **The filament winding process**. Disponível em: <<http://www.cadfil.com/filamentwindingprocess.html>>. Acesso em: 3/9/2016.

CONTI, A. S. **Aspectos energéticos e econômicos do processo de armazenamento de hidrogênio**. Relatório Final de Iniciação Científica. Guaratinguetá: Unesp, 2015.

DORDA, A. et al. **World hydrogen energy conference 2010**. 18. ed. Forschungszentrum Jülich. v. 78, n.141, 2010.

DURBIN, D.J.; MALARDIER-JUGROOT, C. Review of hydrogen storage techniques for on board vehicle applications. **International journal of hydrogen energy**, v 38, p. 14595-14617, 2013.

ENGINEERS EDGE. **Blow molding manufacturing design considerations**. Disponível em: <<http://www.engineersedge.com/manufacturing/blow-molding-manufacturability.htm>>. Acesso em: 3 set. 2016.

ESTÊVÃO, T. E. R. **O hidrogênio como combustível**. 2008. 113p. Dissertação (Mestrado Integrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, 2008.

FARIA C. **Extrusão - o que é, como é o processo, tipos de extrusão**. Disponível em: <<http://www.infoescola.com/engenharia/extrusao/>>. Acesso em: 3 set. 2016.

GALASSI, M. C. et al. **Onboard compressed hydrogen storage: fast filling experiments and simulations**. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2012.09.024>>. Acessado em: 4 set. 2016.

GALASSI, M. C. et al. **CFD analysis of fast filling scenarios for 70 MPa hydrogen type IV tanks**. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.01.041>>. Acesso em 5 set. 2016.

GANDÍA, L. M. et al. **Renewable hydrogen energy**. Elsevier, 2013. p. 472.

GUPTA, R. B. **Hydrogen fuel: production, transport, and storage**. Boca Raton: CRC Press, 2009.

HI-ENERGY. **Hydrogen refuelling & storage infrastructure**. Disponível em: <[http://www.hi-energy.org.uk/Downloads/Hydrogen Fuel Cell Resource/3b-Hydrogen refuelling and storage infrastructure.pdf](http://www.hi-energy.org.uk/Downloads/Hydrogen_Fuel_Cell_Resource/3b-Hydrogen_refuelling_and_storage_infrastructure.pdf)>. Acesso em: 04 abr. 2016.

HUA, T. Q. et al. Technical assessment of compressed hydrogen storage tank systems for automotive applications. **International journal of hydrogen energy**, v. 36, n. 4, p. 3037–3049, 2011.

HYFLEET. **Reforming**. <http://www.global-hydrogen-bus-platform.com/www.global-hydrogen-bus-platform.com/Technology/HydrogenProduction/reforming.html>. Acesso em 12 jul. 2016.

IEA. **Fuel cells**. Disponível em: <<https://webstore.iea.org/iea-energy-technology-essentials-fuel-cells>>. Acesso em 3 set. 2016

KRISHNA, R. et al. Hydrogen storage for energy application. **Hydrogen storage**. Chap. 10, p. 243–266.

LULUSOSO. **Composite cylinders with steel liner for vehicle**. Disponível em: <<http://sell.lulusoso.com/selling-leads/1726299/composite-cylinders-with-steel-liner-for-vehicle.html>>. Acesso em: 3 set. 2016.

OZSABAN, M.; MIDILLI, A.; DINCER, I. Exergy analysis of a high pressure multistage hydrogen gas storage system. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 17, p. 11440–11450, 2011.

RECHARGE NEWS. **Canadian wind storage deal**. Disponível em: <<http://www.rechargenews.com/wind/americas/article1325534.ece>>. Acesso em: 13 ago. 2016.

ROH, H. S.; HUA, T. Q.; AHLUWALIA, R. K. Optimization of carbon fiber usage in Type 4 hydrogen storage tanks for fuel cell automobiles. **International journal of hydrogen energy**, v. 38, n. 29, p. 12795–12802, 2013.

SCRIBD. **Forjamento: informações técnicas**. Disponível em: <<https://pt.scribd.com/document/240590212/Forjamento-Livre>>. Acesso em: 3 set. 2016.

SILVEIRA, J. L. et al. The benefits of ethanol use for hydrogen production in urban transportation. **Renewable and sustainable energy Reviews**, v. 13, n. 9, p. 2525–2534, dez. 2009.

SILVEIRA, J. L. et al. Thermodynamic and economic analysis of hydrogen production integration in the Brazilian sugar and alcohol industry. **Renewable and sustainable energy reviews**, v. 30, p. 869–876. 2014.

SIROSH, N. Fuels, **Hydrogen storage compressed**. Ed. Elsevier Inc., 2013.

STEFANELLI, E. J. **Célula a combustível**: energia elétrica a partir do hidrogênio. Disponível em: <<http://www.stefanelli.eng.br/webpage/celula-combustivel/celula-a-combustivel.html>>. Acesso em: 14 jul. 2016.

SOUZA, A. C. C. et al. . Análise energética e exergetica da reforma a vapor de etanol para produção de hidrogênio. **Revista ciências exatas**, v. 12, p. 35-40, 2006

TABELA PERIÓDICA. **Hidrogênio**. Disponível em: <<http://www.tabelaperiodicacompleta.com/elemento-quimico/hidrogenio>>. Acesso em: 07 jul. 2016.

THE PEI WIND-HYDROGEN SYMPOSIUM, 2003. Charlottetown. **solutions for hydrogen storage and distribution**.

TZIMAS, E et al. Hydrogen storage : state-of-the-art and future perspective. **EUR: Scientific and technical research reports**. 2003.

UNESP. **Hidrogênio**: laboratório virtual de química. Disponível em: <http://www2.fc.unesp.br/lvq/lvq_tabela/001_hidrogenio.html>. Acesso em: 04 abr. 2016.

VEENSTRA, M. Developing sae safety standards for hydrogen and fuel cell vehicles (FCVs). **SAE Fuel cell vehicle Committee**, p. 1–28, 2012.

ZENG J. et al Development of high pressure gaseous hydrogen storage technologies. **International journal of hydrogen energy**, 2012. 1048-1057p.

WIKIPEDIA. **Rotational molding**. Disponível em: <https://en.wikipedia.org/wiki/rotational_molding>. Acesso em: 3 set 2016.

WIKIPEDIA. **Blow molding**. Disponível em: <https://en.wikipedia.org/wiki/blow_molding>. Acesso em: 3 set. 2016.

WIKI ENGENHARIA. **Estampagem**. Disponível em: <<http://wiki.ued.ipleiria.pt/wikiengenharia/index.php/estampagem>>. Acesso em: 3 set. 2016.