

**DISEÑO, CONSTRUCCIÓN Y PRUEBA DE UN SISTEMA DE REFRIGERACIÓN
POR ADSORCIÓN SOLAR**

ORLANDO MONSALVE RUEDA

JAVIER MAURICIO BAUTISTA

**UNIVERSIDAD PONTIFICIA BOLIVARIANA
ESCUELA DE INGENIERIA Y ADMINISTRACIÓN
FACULTAD DE INGENIERIA MECÀNICA
BUCARAMANGA
2010**

**DISEÑO, CONSTRUCCIÓN Y PRUEBA DE UN SISTEMA DE REFRIGERACIÓN
POR ADSORCIÓN SOLAR**

**ORLANDO MONSALVE RUEDA
JAVIER MAURICIO BAUTISTA**

Trabajo de grado presentado para optar al título de Ingeniero Mecánico

**Director
EDWIN CORDOBA TUTA
Ing. Mecánico**

**UNIVERSIDAD PONTIFICIA BOLIVARIANA
ESCUELA DE INGENIERIA Y ADMINISTRACIÓN
FACULTAD DE INGENIERIA MECÀNICA
BUCARAMANGA
2010**

NOTA DE ACEPTACIÓN:

Firma del presidente del jurado

Firma del jurado

Firma del jurado

Bucaramanga 5 de agosto de 2010

A mi madre y mi abuela por su bondad y su fe

Orlando Monsalve Rueda

Dedico este proyecto y toda mi carrera universitaria a Dios por ser quien ha estado a mi lado en todo momento dándome las fuerzas necesarias para continuar luchando día tras día y seguir adelante. Les agradezco a mis padres José Bautista y Margarita Ruiz gracias a ellos soy quien soy hoy en día y a todos mis familiares que me acompañaron durante todo este camino.

Javier Mauricio Bautista

AGRADECIMIENTOS

Los realizadores de este proyecto expresan sus más sentidos agradecimientos:

A la Universidad Pontificia Bolivariana y la facultad de Ingeniería Mecánica que nos aceptó y cobijó a lo largo de nuestra formación.

A los ingenieros Alfonso Santos Jaimes, Javier Castellanos, Emil Hernández, Gilberto Fontecha, Miguel Ángel Reyes y Rossvan Plata por su colaboración e indulgencia frente al proyecto.

Al ingeniero Edwin Córdoba por su dirección ejemplar en el desarrollo del proyecto.

A Ludwig Casas y Victor Cuellar quienes nos acompañaron y colaboraron de una forma muy eficiente.

A los ingenieros de la zona de mantenimiento del ICP cuya asistencia fue muy importante para la culminación del proyecto.

CONTENIDO

INTRODUCCION	1
1 OBJETIVOS	2
1.1 OBJETIVO GENERAL	2
1.2 OBJETIVO ESPECIFICOS	2
2 MARCO TEÓRICO	3
2.1 ENERGÍAS RENOVABLES	3
2.1.1 Energía solar	4
2.1.2 Transformación de la radiación solar en calor	5
2.2 EL CICLO DE REFRIGERACIÓN	6
2.2.1 Ciclo básico de compresión del vapor	6
2.3 REFRIGERACIÓN POR ADSORCIÓN	8
2.3.1 Adsorción	9
2.4 EL CARBÓN COMO ADSORBENTE	11
2.4.1 Grafito y carbones	11
2.4.2 Carbono: diamante	11
2.4.3 Grafito	14
2.4.4 Nomenclatura de carbones sólidos	17
2.4.5 Estructura de carbones	18
2.4.6 Carbones activos	22
2.5 Generalidades sobre adsorción física de gases y vapores en carbones.	28
2.5.1 Fuerzas de adsorción	30
2.5.2 Isotermas de adsorción: clasificación	33
2.5.3 La textura porosa de los sólidos	35
2.5.4 Problemática de los carbones microporosos	42
2.6 REFRIGERANTE Y PAR ADSORBENTE – ADSORBATO	44
2.7 PROPIEDADES DEL METANOL	47
2.7.1 Propiedades químicas:	48
2.7.2 Niveles de toxicidad:	48
2.7.3 Manejo:	48
2.7.4 Riesgos	49
2.7.4.1 Riesgos de fuego y explosión:	49

2.7.4.2	Riesgos a la salud:	_____	49
2.7.5	Acciones de emergencia:	_____	50
2.7.5.1	Primeros auxilios:	_____	50
2.7.5.2	Control de fuego:	_____	50
2.7.5.3	Fugas y derrames:	_____	50
2.7.5.4	Desechos:	_____	51
2.7.6	Almacenamiento:	_____	51
3	METODOLOGÍA Y PROCESO DE DISEÑO	_____	51
3.1	MODELO DOS VÍAS	_____	52
3.2	MODELO UNA VÍA	_____	53
3.2.1	Colector Solar	_____	54
3.2.2	Condensador	_____	54
3.2.3	Evaporador	_____	55
3.2.4	Válvulas y conexiones	_____	55
3.2.5	Adsorbente y Adsorbato.	_____	57
3.3	Diseño Básico	_____	57
3.3.1	Masa del metanol	_____	58
3.3.2	Área de los intercambiadores	_____	58
3.3.3	Cantidad de Carbón activado y Colector	_____	59
3.3.4	Diseño de la estructura por medio de ANSYS:	_____	60
3.3.4.1	Eje del colector solar:	_____	60
3.3.4.2	Estructura del colector Solar:	_____	64
4	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	_____	70
5	CONCLUSIONES	_____	81
6	RECOMENDACIONES	_____	83
	BIBLIOGRAFIA	_____	84

LISTA DE FIGURAS

<i>Figura 1. Proceso de un calentador solar de agua</i>	5
<i>Figura 2. Ciclo de refrigeración básico usando R22.</i>	7
<i>Figura 3. Válvula de expansión.</i>	8
<i>Figura 4. Proceso de Adsorción física de gases.</i>	10
<i>Figura 5. Estructura cúbica del diamante.</i>	12
<i>Figura 6. Estructura hexagonal del diamante.</i>	12
<i>Figura 7. Estructura del diamante, mostrando los planos con poca densidad de enlaces.</i>	13
<i>Figura 8. Bandas de energía en el diamante.</i>	14
<i>Figura 9. Estructura del grafito.</i>	15
<i>Figura 10. Enlaces σ y π en el grafito.</i>	17
<i>Figura 11. Etapas durante el proceso de grafitización.</i>	19
<i>Figura 12. Estructuras comparadas del grafito y un carbón no grafitizable.</i>	21
<i>Figura 13. Variación del tamaño de la capa microcristalina del carbón (M) frente al tratamiento térmico.</i>	21
<i>Figura 14. Representación esquemática de la estructura de un carbón.</i>	24
<i>Figura 15. Gránulo de carbón activo.</i>	24
<i>Figura 16. Variación de las curvas de potencial al disminuir el tamaño del poro: a) Superficie libre. b) y c) Poros de tamaño intermedio. d) Microporos.</i>	32
<i>Figura 17. Clasificación BDDT de isothermas de adsorción.</i>	34
<i>Figura 18. Distribuciones típicas de tamaños de poros.</i>	39
<i>Figura 19. Poros en un carbón activo. a) Macroporos. b) Mesoporos. c) Supermicroporos. d) Microporos. e) Superficie externa. f) Superficie interna.</i>	40
<i>Figura 20. Adsorción de nitrógeno en carbonizados de cáscara de almendra. a) Equilibrio-aparente (77K). b) Equilibrio (77K). c) Adsorción a 90K</i>	44
<i>Figura 21. Modelo de dos vías con la estructura (a la izquierda) y sin la estructura (a la derecha).</i>	52
<i>Figura 22. Modelo de una vía con la estructura (a la izquierda) y sin la estructura (a la derecha).</i>	53
<i>Figura 23. Colector solar.</i>	54
<i>Figura 24. Condensador.</i>	55
<i>Figura 25. Evaporador.</i>	55
<i>Figura 26. Válvula Bola Inox NPT de 1/4".</i>	56
<i>Figura 27. 1/4 pulg. OD x 1/4 pulg. NPT macho.</i>	56
<i>Figura 28. Tee de 1/4 OD.</i>	56
<i>Figura 29. Tee 1/4 NPT</i>	57

<i>Figura 30. Sizing aplicado al eje para mejorar el mallado.</i>	61
<i>Figura 31. Ubicación de cargas y soportes para el eje.</i>	62
<i>Figura 32. Esfuerzos cortantes para el eje.</i>	62
<i>Figura 33. Esfuerzos Equivalentes para el eje.</i>	63
<i>Figura 34. Deformación total del eje.</i>	63
<i>Figura 35. Factores de seguridad en los esfuerzos cortantes para el eje.</i>	64
<i>Figura 36. Factor de seguridad en los esfuerzos equivalentes para el eje.</i>	64
<i>Figura 37. Sizing aplicado a la estructura para mejorar el mallado.</i>	65
<i>Figura 38. Cargas y soportes de la estructura.</i>	66
<i>Figura 39. Esfuerzos cortantes para la estructura.</i>	67
<i>Figura 40. Esfuerzos equivalentes para la estructura.</i>	67
<i>Figura 41. Deformación total de la estructura.</i>	68
<i>Figura 42. Factores de seguridad en el esfuerzo cortante para la estructura.</i>	68
<i>Figura 43. Factor de seguridad en el esfuerzo equivalente para la estructura.</i>	69
<i>Figura 44. Refrigerador solar.</i>	70
<i>Figura 45. Metanol frasco por 5 litros.</i>	70
<i>Figura 46. Caja del evaporador.</i>	71
<i>Figura 47. Carbón activado.</i>	71
<i>Figura 48. Aislamiento del colector solar.</i>	72
<i>Figura 49. Bomba Dosivac DVR 95.</i>	72
<i>Figura 50. Modulo de adquisición de temperatura IntechMicro 2100-A16 RS232.</i>	73
<i>Figura 51. Indicador digital de radiación CC20.</i>	73
<i>Figura 52. Monitoreo de la temperatura entre el 17 de Julio y el 20 de julio. La línea verde pertenece a la temperatura del ambiente y la roja pertenece a la temperatura en el evaporador.</i>	74
<i>Figura 53. Bomba de marca Edwards E2M28.</i>	76
<i>Figura 54. Multimetro Koban KMY65</i>	77
<i>Figura 55. Monitoreo de la temperatura el día 2 de agosto. La línea verde pertenece a la temperatura del ambiente y la roja pertenece a la temperatura en el evaporador.</i>	78

LISTA DE TABLAS

<i>Tabla 1. Medición de la radiación el día 17 de julio del 2010.</i>	<u>74</u>
<i>Tabla 2. Datos leídos y radiación promedio del día 2 de agosto entre las 9 a.m. y las 4 p.m.</i>	<u>76</u>
<i>Tabla 3. Temperatura del colector solar.</i>	<u>77</u>

RESUMEN GENERAL DE TRABAJO DE GRADO

TITULO: DISEÑO, CONSTRUCCIÓN Y PRUEBA DE UN SISTEMA DE REFRIGERACIÓN POR ADSORCIÓN SOLAR.

AUTOR(ES): ORLANDO MONSALVE RUEDA

JAVIER MAURICIO BAUTISTA RUIZ

FACULTAD: FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA

DIRECTOR(A): EDWIN CORDOBA TUTA

RESUMEN

Se diseñará y construirá un sistema de refrigeración por energía solar usando metanol como refrigerante. El principio de funcionamiento será por adsorción usando metanol como adsorbato y carbón activado como adsorbente. El modelo consiste en un colector solar donde irá el carbón activado, un condensador, un evaporador y una caja donde el agua se enfriará a 40C y tras la construcción de éste, se establecerán los sensores para monitorear el comportamiento del sistema llegando a conclusiones de eficiencias para comparar con otros sistemas de modelos similares y otro tipo de refrigeración.

PALABRAS CLAVES: REFRIGERACIÓN POR ENERGÍA SOLAR, ADSORCIÓN, CARBÓN ACTIVADO.

GENERAL ABSTRACT

TITLE: DESIGN, CONSTRUCTION AND TESTING OF A COOLING SYSTEM OF SOLAR ADSORPTION.

AUTHORS: ORLANDO MONSALVE RUEDA

JAVIER MAURICIO BAUTISTA RUIZ

FACULTY: MECHANICAL ENGINEERING FACULTY

DIRECTOR: EDWIN CORDOBA TUTA

ABSTRACT

A solar refrigeration unit will be designed and built using methanol as refrigerant. The system will work by the adsorption principle with the methanol as adsorbate and activated coal as adsorbant. The model is integrated by a solar collector binding the activated coal, a condenser unit, an evaporator unit inside cold box freezing water at 4oC and after the system is made, an amount of sensors will be installed monitoring the performance of the system and concluding a Coefficient of Performance will be compared with other similar systems.

KEYWORDS: SOLAR COOLING ENERGY, ADSORPTION, ACTIVATED CARBON.

INTRODUCCION

El siguiente trabajo está determinado en lo referente a la refrigeración por medios energéticos alternativos motivado por la búsqueda de soluciones independientes a recursos de alto consumo. Se ha propuesto establecer un diseño del refrigerador que funcione usando el proceso físico sub-superficial denominado adsorción con el metanol y carbón activado como refrigerante y adsorbente respectivamente, así como la construcción y prueba del mismo mediante la colección de datos desde dispositivos sensorios que captarán la temperatura y presión en diversos puntos del sistema.

El refrigerador está constituido por un colector solar donde se sitúa el carbón activado en contacto con el sol cuya presencia y ausencia permitirá el ciclo mediante los otros puntos que son el condensador trabajando de día y el evaporador donde se instalará la cámara refrigeradora que enfriará agua de noche.

Las expectativas de enfriamiento de agua se han planteado a una temperatura de 4°C aunque el gran deseo es obtener hielo.

El desarrollo de estos sistemas renovables es un gran beneficio frente a la contaminación ya que se elimina del uso de clorofluorocarbonadas (CFC) perjudiciales para la capa de ozono demostrando de igual forma el usufructo que representa frente a los ingresos de las familias destinados al pago de la energía ya que no requieren conexión a las redes eléctricas.

1 OBJETIVOS

1.1 OBJETIVO GENERAL

Diseñar y construir un sistema de refrigeración que funcione por adsorción y energía solar usando metanol como refrigerante y carbón activado como adsorbente basado en investigaciones similares para medir datos pertinentes hacia la obtención de la eficiencia de dicho sistema.

1.2 OBJETIVO ESPECIFICOS

- Diseñar y construir un sistema de refrigeración en la universidad Pontificia Bolivariana seccional Bucaramanga, proyecto investigativo generado por medio del DGI y ASHRAE. Resultado: Sistema de refrigeración por adsorción y energía solar. Indicador: El sistema debe enfriar hasta 4°C un volumen de agua que se calcule de acuerdo a los parámetros geométricos indicados por el panel solar que se asigne.
- Diseñar un sistema de control y medición para seguir los patrones y el comportamiento del sistema. Resultado: Los sensores, actuadores y controladores establecidos en el sistema. Indicador: Deberán permitir una lectura de datos de temperatura, presión y radiación solar en los puntos pertinentes del sistema.
- Monitorear los datos leídos. Resultado: Una lectura posible de los datos guardados de cada día de evaluación del sistema completo. Indicador: Se deben obtener datos de temperatura, presión y radiación solar en distintos puntos del sistema para permitir una estimación de la eficiencia.
- Analizar la eficiencia por medio del coeficiente de rendimiento (c.o.p) para comparar con otros proyectos realizados. Resultado: La eficiencia por medio del c.o.p del sistema y el c.o.p de otros sistemas de refrigeración ya sean por adsorción y energía solar o convencional. Indicador: Parámetros de comparación ya sean gráficas de comportamiento o valores numéricos para establecer la eficiencia.

2 MARCO TEÓRICO

Para la creación del marco teórico, ante los diversos factores competentes en el proyecto, se han incluido las distintas áreas de importancia incluidas en el sistema. Estas áreas están entre lo referente a las energías renovables, refrigeración, adsorción y el metanol.

2.1 ENERGÍAS RENOVABLES

El término es nuevo, pero el asunto es viejo. La leña o las centrales hidroeléctricas hacen parte de la denominación de energías renovables, sin embargo su uso y aplicación son actividades vetustas. De la misma forma se podría decir que existen fuentes que no son del todo renovables, aunque se designen así, como la geotermia y otras cuyo impacto ambiental sea considerable, como el biocombustible.

Descrito en su nombre, las energías renovables son aquellas fuentes que pueden restaurarse continuamente. Los combustibles fósiles no hacen parte de aquél grupo al llegarse a consumir sin poder reponerlos. Las energías renovables aportan un 20% del consumo mundial viendo en ello un gran atractivo debido a su capacidad desarrollada teniendo en cuenta que no son las principales fuentes propugnadas en el mercado.

Frente a la situación ambiental que la población enfrenta, el uso de combustibles fósiles tendrá que ser menguado en las próximas décadas. Para ello estas fuentes renovables son la única alternativa que se puede optar ante las circunstancias encaradas.

La energía eólica es una variante de la energía solar, pues se deriva del calentamiento diferencial de la atmósfera y de las irregularidades de relieve de la superficie terrestre convirtiéndola en energía cinética del viento [1].

La energía hidroeléctrica se genera haciendo pasar una corriente de agua a través de una turbina. La electricidad generada por una caída de agua depende de la cantidad y de la velocidad del agua que pasa a través de la turbina, cuya eficiencia puede llegar al 90%. El aprovechamiento eléctrico del agua no produce un consumo físico de ésta,

pero puede entrar en contradicción con otros usos agrícolas o de abastecimiento urbano, y sobre todo, las grandes centrales tienen un gran impacto ambiental [2].

* Revista Worldwatch. Artículo “Las energías renovables son el futuro”, publicado en el nº 22.

El gradiente térmico resultante de las altas temperaturas del centro de la Tierra (superiores a los mil grados centígrados), genera una corriente de calor hacia la superficie, corriente que es la fuente de la energía geotérmica [3].

La utilización de la biomasa es tan antigua como el descubrimiento y el empleo del fuego para calentarse y preparar alimentos, utilizando la leña. Aún hoy, la biomasa es la principal fuente de energía para usos domésticos empleada por más de 2.000 millones de personas en el Tercer Mundo [4]. Sin embargo, un uso industrial, a gran escala o masificado generará una gran deforestación e impacto ambiental. Un ejemplo de este tipo de energía es la obtención de gas metano a partir de la conversión de las astillas de madera.

La producción de hidrógeno es un proceso aún inmaduro tecnológicamente y costoso, por lo que se requerirán enormes inversiones en investigación. Cuando se llegue a producir hidrógeno comercialmente, dentro de 10 o 20 años, y a partir de factores tan abundantes como son el agua y la energía solar y eólica, los problemas energéticos y ambientales quedarán resueltos, pues el hidrógeno, a diferencia de otros combustibles, no es contaminante. El hidrógeno se produce por electrólisis, proceso que requiere grandes cantidades de electricidad, la cual puede obtenerse merced a las células fotovoltaicas y a los aerogeneradores, almacenando de esta forma la energía solar y eólica [5].

2.1.1 Energía solar

Aunque parezca una paradoja, la energía solar absorbida por la Tierra en un año es equivalente a 20 veces la energía almacenada en todas las reservas de combustibles fósiles en el mundo y diez mil veces superior al consumo actual [6]. El sol es, directa o indirectamente, nuestra gran fuente de vida en la tierra, aunque sea una vitalidad proscrita. La utilización de fósiles combustibles no es más que el consumo de la energía solar almacenada por millones de años, o más cerca, la fotosíntesis es el ejemplo más importante del uso energético solar.

Se podría imaginar que toda energía es una consecuencia de la energía del sol; para desistir de tal idea se debería observar la energía geotérmica y la nuclear. De todas formas, para evitar ese gran declive a pensar en el vasto dominio de la energía solar, el término se ha limitado a tratar el tipo de derivación directa de éste, es decir, en forma de calor o de luz. La energía derivada de la radiación solar es el empleo principal de aprovechamiento en que basamos el sistema de refrigeración.

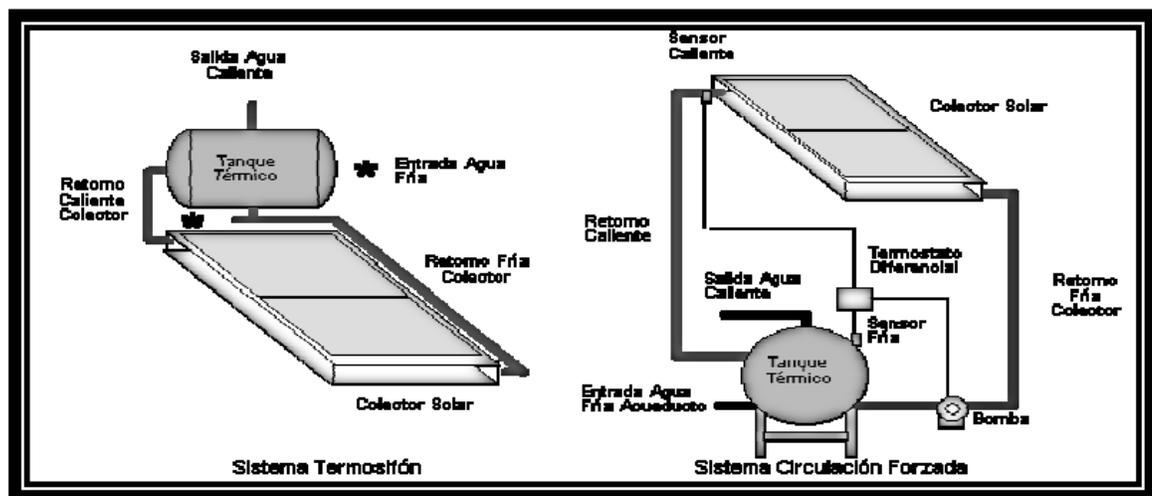
La radiación solar es difusa, no garantiza precisión en su aprovechamiento y concentración, lo que genera grandes percances en su utilización.

2.1.2 Transformación de la radiación solar en calor

Para el sistema lo más recomendable es utilizar la radiación solar como fuente de calor. Los rayos del sol recaen en los fluidos atrapados en un sistema de captación denominado colector solar. El empleo es el mismo que aprovecha y sufre el planeta, el efecto invernadero. Este fenómeno natural que conviene a la Tierra es el que tomamos de usufructo para permitir generar el calor que nos asistirá en el sistema, Los rayos penetran el vidrio del colector y un porcentaje de estos permanecerá en sus paredes calentando el interior. Es necesario mantener el sistema aislado y así reducir el intercambio de calor con el ambiente.

Un buen ejemplo de la transformación de la radiación solar en calor son los calentadores solares de agua:

Figura 1. Proceso de un calentador solar de agua



[En línea]. URL: http://www.aprotec.com.co/images/solar_term2a.gif

El calentador solar recibe la energía térmica de la luz solar y la transfiere al agua fría que circula, a medida que el agua aumenta su temperatura, y disminuye su densidad asciende a la parte superior del tanque térmico de almacenamiento.

El agua caliente en ascenso desplaza al agua fría obligándola a circular a través de los colectores. En su movimiento a través de los colectores el agua desplazada aumenta de temperatura y asciende nuevamente al tanque. El ciclo se repite siempre y cuando existan diferencias de temperaturas en el sistema. Este proceso de circulación natural se llama termosifón [7].

2.2 EL CICLO DE REFRIGERACIÓN

La refrigeración es un proceso cuya determinación es la de retirar calor. En un ciclo básico de compresión de vapor tenemos un líquido que se evapora y se condensa – El cambio entre líquido y estado gaseoso – a una temperatura que depende de la presión del mismo, en los límites de su punto de congelación y la temperatura crítica. En la evaporación el líquido debe obtener el calor latente de evaporación y en la condensación el calor latente que debe entregar.

2.2.1 Ciclo básico de compresión del vapor

Un líquido se evapora y se condensa – El cambio entre líquido y estado gaseoso – a una temperatura que depende de la presión del mismo, en los límites de su punto de congelación y la temperatura crítica. En la evaporación el líquido debe obtener el calor latente de evaporación y en la condensación el calor latente que debe entregar [8].

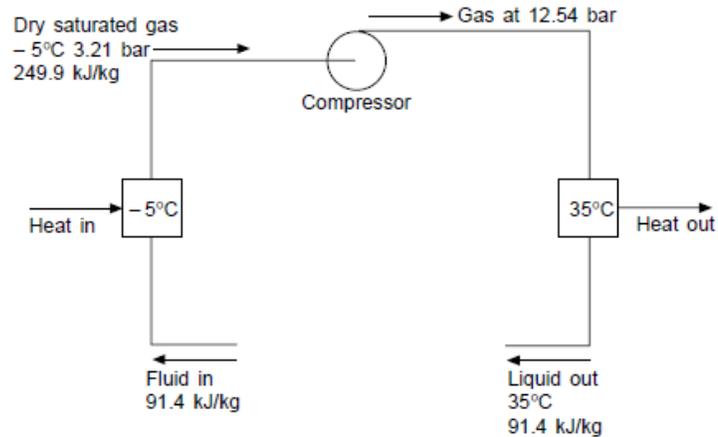
El calor se entrega al fluido que está a temperatura y presión baja dándose así el calor latente para hacerlo evaporar. Este vapor se comprime luego, mecánicamente, hasta una alta presión y temperatura de saturación al cual el calor latente puede ser retirado volviendo así al estado líquido.

El efecto refrigerante total será el calor transferido a los fluidos de trabajo en los depósitos de evaporación, es decir, los cambios de entalpías entre los fluidos que entran y el vapor que se retira del evaporador.

Sin embargo, este ciclo es representativo de un sistema cuya circulación es inmediata y mantiene un consumo energético constante, como el uso de un compresor, de hecho para lograr un ciclo así, siempre es necesario un compresor para lograr las presiones requeridas para el flujo del refrigerante, de ahí su nombre: sistemas CFC. Un ejemplo podría ser el refrigerante R22 y su ciclo realizado de la siguiente forma:

Para un circuito típico, usando el refrigerante R22, que se evapora a -5°C y se condensa a 35°C , la presión y entalpías se mostrarán en la figura 2.

Figura 2. Ciclo de refrigeración básico usando R22.



Tomado de Refrigeration and Air-Conditioning, A. R. Trott and T. Welch. Pag.15. Junio de 2010.

La entalpía del fluido que entra al evaporador = 91.4 KJ/Kg

La entalpía del gas saturado que sale del evaporador = 249.9 KJ/Kg

El efecto de enfriamiento = $249.9 - 91.4 = 158.5$ KJ/Kg

El sistema requiere una conexión entre el condensador y la entrada del evaporador para completar el circuito. Como éstas están a diferentes presiones se necesitará en la conexión un reductor de presión y una válvula dosificadora. Al saber que la reducción de presión en esa válvula debe causar una caída de temperatura, alguna parte del fluido se convertirá en vapor para remover la energía en su enfriamiento. Por lo tanto, aumenta el volumen del fluido debido a la parte que se convierte en gas, otorgándole el nombre de “válvula de expansión”

Figura 3. Válvula de expansión.



[En línea]. URL: http://www.refriservi.com/archivos/valvula_danfoss.jpg

2.3 REFRIGERACIÓN POR ADSORCIÓN

El sistema no se basará en el ciclo por compresión. Al desearse una búsqueda por fuentes energéticas alternativas se ha observado la opción del tipo de refrigeración adsorbtiva, usando el fenómeno físico – químico llamado adsorción.

La refrigeración de este tipo se basa en los procedimientos denominados “adsorción” y “desorción” de una materia convertida en gas (estado gaseoso) cuya labor en el ciclo es la de refrigerante, sobre un cuerpo sólido [9] que será una de las constituciones de la fuente energética. Esta fuente energética incluirá el sol y el carbón activado en el colector solar, se podría decir que son el sustituto del compresor.

En el proceso, los gases atrapados por la superficie del cuerpo sólido se liberan al recibir éstos energía en forma de calor (desorción). Aquello se logra generando el efecto invernadero en el colector solar junto al sol para llegar a la temperatura que el cuerpo sólido necesita para disminuir su capacidad adsorbtiva. Al retirarse el calor en el cuerpo sólido, se genera la adsorción, incrustando de nuevo el gas en sus poros.

La paradoja en esto es que ya hace mucho tiempo se había concebido el fenómeno. Estamos hablando de los años veinte y treinta en el siglo XX por parte de la industria. El cambio de tales prácticas y técnicas se debió a la aplicación de los CFC a las máquinas que funcionan por compresión. Es inteligible esa opción, ya que los procesos de refrigeración por adsorción son intermitentes y en su funcionamiento sólo producen frío en la etapa de adsorción. Sin embargo, desde hace un par de décadas, la crisis energética y los problemas ambientales que generan los CFC han devuelto la mirada indulgente hacia los modelos alternativos en el que se incluye la refrigeración por adsorción, cumpliendo así la paradoja.

Así como cualquier sistema de refrigeración, la forma de determinar su rendimiento es mediante el coeficiente de rendimiento (COP, siglas en inglés “Coefficient of Performance”) cuya definición es mediante la relación del calor retirado y el trabajo usado para ello:

$$COP = \frac{|\Delta Q|}{\Delta W} \quad \text{(Ecuación1)}$$

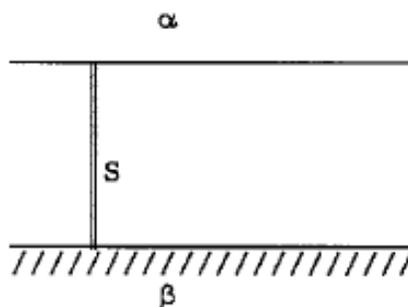
En un sistema de refrigeración por adsorción el calor retirado se limita a la producción de hielo y el calor latente de solidificación si se quiere analizar el evaporador, o a la diferencia de temperaturas obtenidas en la condensación del metanol si se analiza el condensador; en relación al trabajo que recibe el sistema que será el calor entregado por la radiación solar.

2.3.1 Adsorción

El proceso principal, el más primordial en este tipo de refrigeradores, es el proceso de adsorción. De esto dependerán los cambios en presión y el movimiento del refrigerante y el efecto de enfriamiento en la adsorción, tanto como la capacidad de desplazamiento que el refrigerante hará para su condensación.

El proceso de adsorción física de gases es, fundamentalmente, un fenómeno termodinámico. Es lógico que sea así, ya que si se ponen dos fases, por ejemplo α y β , (se entiende por fase toda parte de un sistema homogéneo en toda su extensión) en contacto, aparece espontáneamente una región, cuyo espesor (podría ser s) suele ser del orden de varios diámetros de la molécula del gas que se adsorbe, y en la que no existe homogeneidad respecto a las fases. En el caso de la adsorción física de gases las dos fases implicadas son la superficie y el gas o vapor [10].

Figura 4. Proceso de Adsorción física de gases.



Tomado de Adsorción física de gases y vapores, José Miguel Martín Martínez. Pág. 5. Junio de 2010

Por carbones las fuerzas que se implican en este proceso son de dos tipos, físico y químico, dando lugar a la adsorción física (fisorción) y a la adsorción química (quimisorción), respectivamente.

La fisorción depende de las fuerzas atractivas y repulsivas que son responsables de la condensación de vapores y de las desviaciones de la idealidad de los gases reales, mientras que la quimisorción se gobierna por la- formación de enlaces químicos entre las especies adsorbidas y los átomos (o iones) superficiales del sólido. La distinción entre ambos procesos no es tan rígida como se ha señalado, ya que se suelen presentar unidos frecuentemente los dos procesos [10].

Se suele utilizar el término adsorbente para referirse al sólido, adsortivo para el gas o vapor sin adsorber en la superficie del adsorbente, y adsorbato para el gas o vapor adsorbido superficialmente. Es un proceso exotérmico debido a los cambios de fase gas-líquido. La energía liberada en la adsorción es llamada calor isostérico y dependerá de la naturaleza del par adsorbente – adsorbato.

2.4 EL CARBÓN COMO ADSORBENTE

2.4.1 Grafito y carbones

Antes de estudiar la adsorción física de gases y vapores en carbones es conveniente tener una idea general de las características particulares y diferenciadoras de los distintos carbones entre sí, comenzando por el carbono, el elemento químico que los unifica a todos, pasando por el diamante y grafito, y finalizando con las diferentes clases de carbones [10].

2.4.2 Carbono: diamante

El carbono es el elemento de número atómico 6 y peso atómico 12 uma. Es un elemento muy abundante en la corteza terrestre, encontrándose en la naturaleza en dos formas alotrópicas principales (aunque se han caracterizado hasta 7 formas cristalográficas distintas), el diamante y el grafito. La estructura del diamante, que puede verse en la Figura 5, es cúbica centrada en las caras, con una distancia de $0.356 \cdot 10^{-10}$ nm en la celdilla unidad; se observa que cada átomo de carbono emplea un orbital híbrido sp^3 para la formación de un enlace a con cada uno de los cuatro carbonos contiguos.

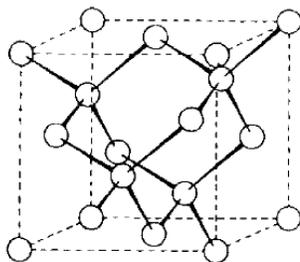
Su estructura cristalina es cúbica, semejante a la de la blenda, razón por la cual se pensó en la posibilidad de la existencia de otra forma hexagonal (la equivalente a la otra forma cristalina del SZn , la wurtzita); esta estructura, que puede verse en la Figura 6, ha podido ser confirmada en diamantes procedentes de algunos meteoritos, siendo dicha forma hexagonal menos estable que la cúbica.

Las propiedades características del diamante son debidas a que los átomos de carbono están unidos en un conjunto tridimensional de enlaces fuertes carbono-carbono; la entropía del enlace carbono-carbono es muy alta (347.7 KJ/mol).

Como consecuencia, esta sustancia opone una gran resistencia a las acciones mecánicas o térmicas que tienden a romper los enlaces y separar los átomos de carbono de las posiciones que ocupan en la red cristalina.

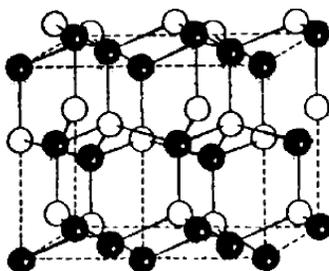
Por esta causa, posee alta dureza (10, la más alta de la escala de Mohs), muy alto punto de fusión (unos 3500°C, el mayor de todos los elementos) y bajo coeficiente de dilatación térmica. Sin embargo, el carácter dirigido del enlace covalente, que impone orientaciones definidas a los átomos en el cristal, es la

Figura 5. Estructura cúbica del diamante.



Tomado de Adsorción física de gases y vapores, José Miguel Martín Martínez. Pág. 7. Junio de 2010

Figura 6. Estructura hexagonal del diamante.



Tomado de Adsorción física de gases y vapores, José Miguel Martín Martínez. Pág. 7. Junio de 2010

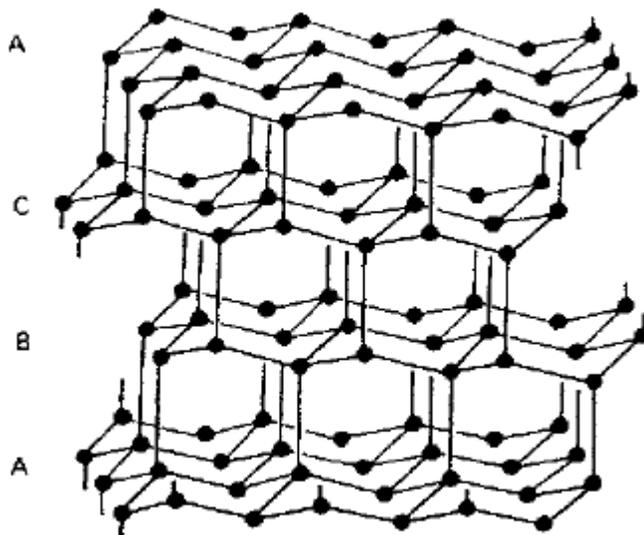
Causa de la conocida fragilidad del diamante. Ahora bien, si se considera la estructura del diamante como la dada en la Figura 7 (en la que las capas plegadas son perpendiculares a la diagonal del cubo de la celdilla unidad dada en el Figura 5), se puede observar que la ruptura es más fácil en planos con relativamente poca densidad de enlaces; estos planos de exfoliación forman las caras que se producen en la talla de los diamantes para la obtención de brillantes.

El diagrama de bandas de energía del diamante, que puede observarse en la Figura 8, es característica de un aislante; por otra parte, la diferencia de energía entre la banda totalmente ocupada, de más alta energía, y la inmediata desocupada es grande, mayor que la energía de las radiaciones del espectro visible, por lo que éstas no son absorbidas. Como consecuencia de ello, el diamante es transparente, incoloro (cuando es muy puro) y muy refringente. A estas propiedades ópticas se debe su alto valor en joyería.

Desde un punto de vista químico el diamante es excepcionalmente inerte: es insoluble, y no se ataca por álcalis ni por ácidos no oxidantes. La inercia química del diamante es consecuencia, no sólo de la fortaleza del enlace carbono-carbono, sino

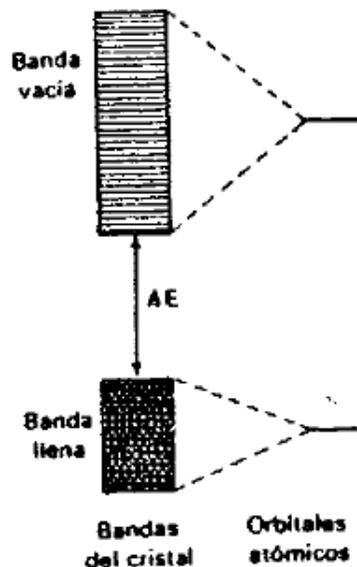
también de la ausencia de orbitales no ocupados en el carbono que sean estables. Sin embargo, cuando el diamante se calienta a unos 1100 K en presencia de aire, arde lentamente; si es en presencia de oxígeno, arde rápidamente con desprendimiento de luz. Por otro lado, cuando el diamante se calienta a 2100 K en ausencia de aire, se convierte en grafito.

Figura 7. Estructura del diamante, mostrando los planos con poca densidad de enlaces.



Tomado de Adsorción física de gases y vapores, José Miguel Martín Martínez. Pág. 9. Junio de 2010

Figura 8. Bandas de energía en el diamante.



Tomado de Adsorción física de gases y vapores, José Miguel Martín Martínez. Pág. 9. Junio de 2010

2.4.3 Grafito

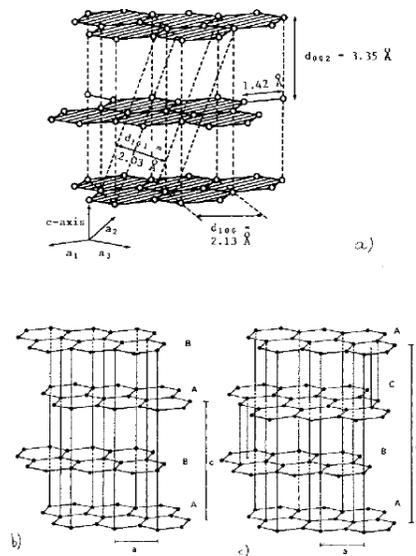
Según los datos de difracción de rayos X de Ergun publicados en 1967, los átomos de carbono en el grafito están colocados en láminas, de forma que cada átomo está rodeado de otros tres a una distancia de 0.142 nm. Como se observa en la Figura 9, las láminas están situadas paralelamente en el cristal, siendo la distancia entre ellas de 0.335 nm, demasiado grande como para que pueda existir un verdadero enlace; es decir, dichas láminas están unidas por fuerzas mucho más débiles.

La distancia que corresponde a un enlace sencillo carbonocarbono es 0.154 nm, mientras que la que corresponde a un doble enlace es 0.133 nm; así pues, la distancia entre los átomos de carbono de las láminas del grafito es intermedia, por lo que existe un carácter parcial de doble enlace. El átomo de carbono tiene 6 electrones en su estado fundamental con una configuración $1s^2 2s^2 2p^2$, siendo posible que adquiriera una hibridación sp^2 . Los átomos de carbono, con hibridación sp^2 , se unen a los otros átomos de carbono en un plano con ángulos de 120° , dando lugar a la forma hexagonal de los anillos que constituyen una lámina. Al utilizar la hibridación sp^2 , cada átomo de carbono posee un orbital p, perpendicular al plano de la lámina, y un electrón; este orbital p se emplea en el enlace π a tres carbonos (Figura 1.6), pero como estos tres también están implicados en enlace π a los otros átomos de carbono, dichos enlaces se extienden en todo plano (como sucede en el

etileno), con lo que los electrones tienen libertad de movimiento de un enlace a otro (la banda de energía está semiocupada).

Así pues, el orden de enlace entre cada dos átomos de carbono será $4/3$ (1 del enlace σ y $1/3$ del enlace π), lo que justifica la distancia de enlace. Por otra parte, el grafito presenta dos modificaciones estructurales, una hexagonal y otra romboédrica (b y c de la Figura 1.5, respectivamente). La forma romboédrica del grafito es termodinámicamente menos estable que la forma hexagonal existiendo la transición hacia esta última por calentamiento entre 1773 K y 3273 K.

Figura 9. Estructura del grafito.



- a) Dimensiones en grafito
- b) Forma hexagonal
- c) Forma romboédrica

Tomado de Adsorción física de gases y vapores, José Miguel Martín Martínez. Pág. 12. Junio de 2010

Cada lámina de grafito es eléctricamente neutra y está unida a las dos inmediatas mediante fuerzas de van der Waals. Esto hace que la exfoliación según planos paralelos a las láminas sea fácil. Como no son fuerzas dirigidas, las láminas de grafito pueden desplazarse entre sí, por lo que es untuoso al tacto y deja marca en el papel, dando lugar a pequeñas partículas (formadas por paquetes de láminas). Las propiedades mecánicas y térmicas dependen de la dirección respecto a las láminas:

es blando en la dirección de las láminas, y, a su vez, las láminas son frágiles; el coeficiente de dilatación térmica es alto en la dirección del eje c y bajo en las direcciones perpendiculares a éste.

La existencia en las láminas de grafito de una banda de energía parcialmente ocupada le confiere características de un metal bidimensional, por que los electrones pueden moverse dentro de cada lámina, pero no de una a otra. Por ello, es muy buen conductor, en la dirección de las láminas y aislante en la dirección perpendicular a ellas. Análogamente a los metales, existe dentro de la banda la posibilidad de tránsitos electrónicos correspondientes a los valores de todas las energías del espectro visible. Por lo tanto, el grafito absorbe las radiaciones visibles, por lo que es negro y opaco, pero también las emite, por lo que posee brillo, que recuerda al de los metales.

El grafito es resistente al ataque químico, pero puede formar compuestos por transferencia parcial de los electrones de la banda de conducción a los átomos de la molécula reaccionante o viceversa; también puede formar enlaces con orbitales sp^3 mediante la correspondiente modificación de las láminas.

La densidad del grafito (2.25 g/ml) es inferior a la del diamante (3.52 g/ml), lo que explica que la formación del diamante esté favorecida a altas presiones. El diagrama de equilibrio de fases del carbono señala que el diamante es metaestable a la presión y temperatura ordinarias; sin embargo, como la energía de activación es muy elevada, la velocidad de transformación es tan lenta que una y otra fase pueden mantenerse indefinidamente (dentro de ciertos límites) sin experimentar transformación.

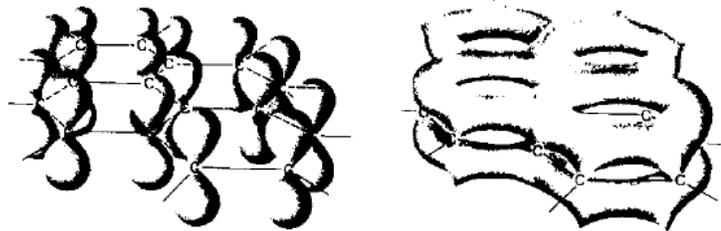
Los monocristales de grafito de alta calidad son poco frecuentes. Algunos grafitos laminares -como el Ticonderoga- presentan elevados órdenes de cristalinidad. Sin embargo los grafitos más perfectos (y también los más caros) son los grafitos pirolíticos sintéticos. En general, los grafitos presentan defectos en su estructura, los más importantes de los cuales son:

- a. Dislocaciones. Son imperfecciones entre láminas que están en contacto, siendo las más usuales las producidas en el plano basal.
- b. Defectos en el empaquetamiento de las láminas.
- c. Huecos intersticiales. Se deben a pequeñas secciones de láminas insertadas entre las láminas del grafito. Suelen producirse por enfriamiento brusco tras tratamientos térmicos cercanos a 3000 K.

d. Defectos puntuales causados por impurezas unidas a átomos de carbono. Se pueden eliminar por calentamiento por encima de 1300 K, pudiendo regenerarse la estructura original del grafito.

e. Torsiones. Se producen por desplazamiento de una sección de una lamina en dirección perpendicular al plano basal.

Figura 10. Enlaces σ y π en el grafito.



Tomado de Adsorción física de gases y vapores, José Miguel Martín Martínez. Pág. 15. Junio de 2010

Las estructuras de los carbones se basan en la estructura del grafito. El grupo principal de compuestos orgánicos que se considera como precursores de grafito contienen átomos de carbono con hibridación sp^2 , es decir presentan estructuras aromáticas. Los chars, coques y grafitos sintéticos que constituyen los carbones grafiticos y no grafiticos, pueden considerarse formas intermedias entre el precursor orgánico y el diamante (o monocristal de grafito). En consecuencia, estos carbones se han clasificado y se les ha dotado de una nomenclatura específica que se verá a continuación.

2.4.4 Nomenclatura de carbones sólidos

El término “carbón sólido” se refiere a toda sustancia natural o sintética constituida esencialmente por carbono y con la estructura del grafito -o al menos con capas de carbono ordenadas bidimensionalmente.

Carbonización es el proceso de formación de un material con un mayor contenido de carbono que el precursor orgánico. Suele ser un proceso de pirólisis que da lugar a un residuo carbonoso casi puro para temperaturas superiores a 1600 K.

Un coque es el producto con elevado contenido en carbono preparado por pirólisis de un material orgánico que ha pasado por un estado líquido o líquido-cristalino durante el proceso de carbonización. Es un carbón nografitico.

Un char es el producto de carbonización de un material orgánico natural o sintético que no ha pasado por un estado fluido durante el proceso de carbonización.

“Carbones no-grafíticos” son todos los carbones constituidos esencialmente por carbono, con estructuras bidimensionales de planos hexagonales de átomos de carbono, pero que carecen de orden cristalográfico en la dirección c (perpendicular a las láminas). Si tuviesen este orden se tendrían “carbones grafíticos”.

“Grafito sintético” es un material de carbón grafítico obtenido por tratamiento térmico de grafitización de carbón nografitico, mediante deposición química de hidrocarburos por encima de 2100 K, ó por descomposición térmica de carburos inestables. Un grafito natural es un mineral constituido por carbón grafítico sea cual sea su perfección cristalina.

“Carbón anisotrópico” es el carbón cuyas propiedades son función de su dirección cristalográfica (carbón grafitizable). En caso de no serlo se trata de un “carbón isótropo” (carbón no-grafitizable).

“Carbón no-grafitizable” es un carbón no grafítico que no puede transformarse en grafito solamente mediante un tratamiento térmico por encima de 3000 K a presión atmosférica o menor. El caso opuesto lo constituye un “carbón grafitizable”.

La grafitización es la transformación de un carbón no-grafítico inestable en estado sólido en grafito mediante tratamiento térmico. Por otro lado “carbón blando” es sinónimo de carbón anisotrópico/grafitizable y “carbón duro” de carbón isotrópico/grafitizable.

2.4.5 Estructura de carbones

Los carbones se distinguen entre sí según cuatro parámetros distintos:

A. El tamaño de sus moléculas constituyentes, capas o láminas. Suele evaluarse a partir de la dimensión del pico de difracción (100) y se denomina 1c.

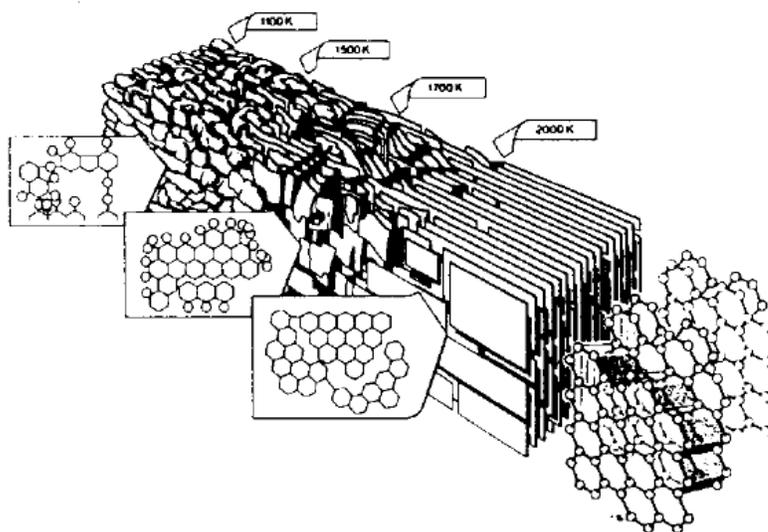
B. La perfección de la disposición hexagonal de los átomos de carbono de cada capa. Los defectos que se pueden presentar incluyen huecos, líneas de rotura de láminas y heteroátomos (oxígeno, nitrógeno, azufre).

C. La “planalidad” de las moléculas constituyentes del carbón.

D. La distancia entre láminas. En el caso de un carbón activo con superficies superiores a 600 m²/g y volúmenes de poros cercanos a 1 cm³/g se presentan moléculas no planas que generan espaciados entre 0.5 y 2 nm entre ellas.

Los carbones pueden dividirse de modo general en grafitizables y no grafitizables. Los carbones grafitizables o coques se forman a partir de precursores que pasan a través de un estado fluido durante su pirólisis donde el orden cristalino necesario para la subsiguiente grafitización se establece mediante la formación de sistemas líquidos nemáticos, discóticos y aromáticos. La grafitización es el proceso de conversión de una estructura menos ordenada en otra mucho más ordenada (presenta difractogramas de rayo: X tridimensionales) únicamente por tratamiento térmico o adicionando catalizadores de grafitización. El proceso de grafitización pase por 5 fases, como se observa en la Figura 11:

Figura 11. Etapas durante el proceso de grafitización.



Tomado de Adsorción física de gases y vapores, José Miguel Martín Martínez. Pág. 20. Junio de 2010

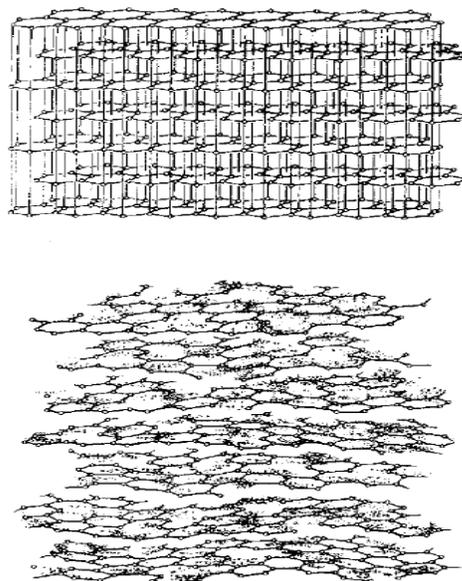
1. $T < 1500$ K. Existe un alineamiento casi paralelo de las moléculas aunque la estructura de cada capa hexagonal es poco regular, existiendo muchos huecos así como hidrógeno quimisorbido.

2. $T = 1500 - 1700 \text{ K}$. Se produce un crecimiento lateral de las moléculas con una progresión hacia la formación de una capa grafitica. Permanece el alineamiento casi paralelo y la existencia de heteroátomos.
3. $T = 1700 - 2000 \text{ K}$. Continúa el crecimiento lateral de las moléculas acabando en una interacción entre capas (alineamiento en zig-zag).
4. $T = 2000 - 2500 \text{ K}$. Pérdida progresiva de la disposición en zig-zag para dar una capa plana.
5. $T > 2500 \text{ K}$. Los planos se reajustan para dar el orden del grafito (A-B-A-B).

Por otro lado, los carbones no-grafitizables o chars se forman a partir de precursores que no pasan a través de una fase líquida, como la madera, huesos y cáscaras de frutas, celulosa, poliacrilonitrilo (PAN), resinas, etc. El carbón mantiene la estructura original del precursor y presenta, por lo tanto, un número limitado de láminas empaquetadas, a diferencia de los carbones grafitizables. Una comparación de la estructura entre carbones grafitizables y no grafitizables se da en la Figura 12, y en la Figura 13 se presenta un gráfico que muestra la variación del número de capas por microcristal (M) frente a la temperatura.

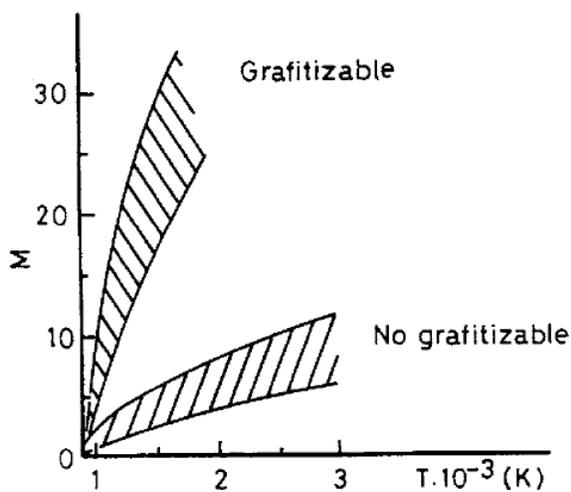
Sin embargo, aunque los carbones se clasifican en chars (no-grafitizables) y cakes (grafitizables), existe una amplia variedad de formas de carbón con morfologías, estructuras y aplicaciones industriales específicas, entre los que destacan los siguientes:

Figura 12. Estructuras comparadas del grafito y un carbón no grafitizable.



Tomado de Adsorción física de gases y vapores, José Miguel Martín Martínez. Pág. 22. Junio de 2010

Figura 13. Variación del tamaño de la capa microcristalina del carbón (M) frente al tratamiento térmico.



Tomado de Adsorción física de gases y vapores, José Miguel Martín Martínez. Pág. 23. Junio de 2010

1. Carbón blacks (negros de carbón). Materiales de carbono coloidal fabricados industrialmente en forma de esferas. Se suelen preparar por descomposición térmica

o por combustión incompleta de compuestos constituidos por carbono e hidrógeno (generalmente acetileno). Entre los carbón blacks se incluyen el negro de acetileno, el negro de humo, el negro de horno y el negro térmico, entre otros.

2. Carbón pirolítico. Material de carbón obtenido por deposición química en fase vapor sobre sustratos adecuados (bastante grafitizables).

3. Carbón tipo vítreo. Es un carbón no grafitizable con elevada anisotropía en sus propiedades físicas y estructurales, así como una baja permeabilidad a líquidos y gases. Las superficies originales y de fractura tienen apariencia pseudovítrea.

4. Carbón vegetal. Equivale a “charcoal”. Corresponde a un carbonizado obtenido a partir de madera y otros materiales orgánicos naturales de estructura lignocelulósica.

5. Carbón activo o activado. Es un material de carbono poroso, un carbonizado que se ha sometido a reacción con gases, a veces con adición de productos químicos, para aumentar la porosidad. Es altamente microporoso y se usa en procesos de adsorción de gases y de solutos en disolución. Considerando la importancia de estos materiales se les dedicará un apartado especial.

2.4.6 Carbones activos

Los carbones activos (o activados) pueden considerarse como el contrapunto de las dos estructuras perfectamente ordenadas de las dos formas alotrópicas del carbono (diamante y grafito). Tanto es así, que durante mucho tiempo han sido considerados como carbones amorfos, a diferencia del carbono cristalino, que incluía al diamante y al grafito. Hoy día se sabe que esto no es totalmente cierto porque el carbón activo (como otros carbones considerados amorfos) posee una estructura microcristalina que, dependiendo de las condiciones de preparación, se parece en mayor o menor grado a la del grafito y que recibe el nombre general de estructura “turbostrática”. Este término ha sido criticado por no distinguir entre carbón grafitizable y no grafitizable, pero su utilización suele ser frecuente. En general, un carbón activo está constituido por microcristales elementales en los que los planos hexagonales no están bien orientados, sino desplazados unos respecto a otros y solapando entre sí, por lo que presentan un elevado porcentaje de la estructura altamente desordenada. De hecho se produce el plegamiento de láminas hexagonales dejando huecos de muy diferente tamaño (generalmente menores de 2 nm) según se aprecia en la Figura 14.

Como consecuencia de la diferencia estructural entre un carbón activo y el diamante o el grafito la extensión de la superficie del sólido accesible a los gases es muchísimo mayor. En el caso del diamante, dada su estructura rígida y compacta, sólo la superficie externa de las partículas es accesible a la fase gaseosa o líquida. Cuando se trata de grafito, la estructura menos perfecta de los cristales, así como la existencia de los bordes en las láminas o de paquetes de las mismas (muchos más activos que los planos) hace que la superficie que pueden ponerse en contacto con la fase gaseosa o líquida sea mayor que en el diamante. Por supuesto que, en ambos casos, cuanto mayor sea el grado de división de las partículas, mayor será la superficie accesible.

En el caso de carbones activos, el proceso de activación que implica la desaparición de carbono, hace que se forme un gran número de poros, lo que lleva consigo que la superficie interna (debida a las paredes de los poros) sea muy elevada en comparación con la superficie externa o geométrica, como se observa en la Figura 15.

Por otro lado, se puede definir, a nivel práctico, un carbón activo o activado como aquel material de origen biológico que se prepara artificialmente mediante procesos específicos, con los que se pretende dotarlo de una determinada estructura porosa. La característica más importante, como ya se ha dicho, de estos materiales es su elevada capacidad adsorbente, basada esencialmente en una estructura porosa muy desarrollada.

El descubrimiento e importancia de estos adsorbentes se debe a Scheele en 1773, al estudiar la adsorción de gases por un carbón. Desde entonces, estos materiales fueron cobrando importancia aunque no fue hasta 1900 cuando Ostrejko los preparó comercialmente con fines industriales. A partir de entonces, la preparación de carbones activos ha sido orientada hacia determinadas aplicaciones para procesos muy específicos.

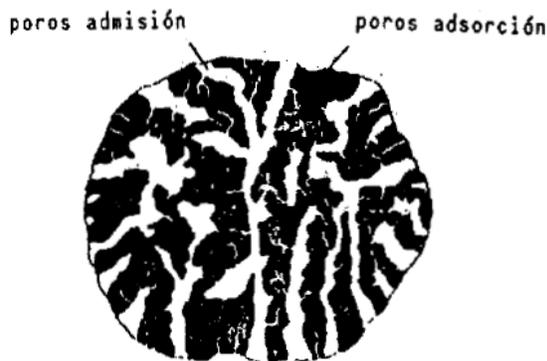
Figura 14. Representación esquemática de la estructura de un carbón.



Tomado de Adsorción física de gases y vapores, José Miguel Martín Martínez. Pág. 27. Junio de 2010

Las propiedades de cada carbón activo dependen en gran medida del material biológico de partida, ya que éste determina de forma esencial las características estructurales del carbón resultante. Lo que se hace en la preparación de carbones activos es abrir poros pero respetando la estructura original del material de partida.

Figura 15. Gránulo de carbón activo.



Tomado de Adsorción física de gases y vapores, José Miguel Martín Martínez. Pág. 30. Junio de 2010

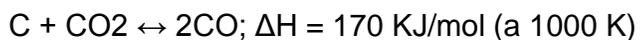
Ya se ha podido comprobar que el hueso y orujo de aceituna, la madera de olivo, la cáscara de almendra, el hueso de melocotón, el hueso de ciruela, el hueso de albaricoque y el hueso de cereza son subproductos agrícolas que proporcionan carbones activos granulares que pueden ser comparados muy favorablemente con los carbones activos utilizados a escala industrial. La importancia de utilizar estos subproductos es aparente: bajo coste de la materia prima, concentración de determinadas regiones y, sobre todo, abundancia. Además, puede permitir obtener carbones activos con una porosidad adecuada a las distintas necesidades industriales, como ya se señaló anteriormente.

La estructura de los carbones posee un gran número de imperfecciones, con lo que se pueden conseguir diversas posibilidades de textura porosa en la preparación de carbones activos. La fabricación suele llevarse a cabo mediante los procesos sucesivos de carbonización y activación de materiales de origen vegetal.

Mediante el proceso de carbonización se consigue obtener un carbón de baja superficie específica, debido a que en este proceso lo que se hace es eliminar elementos como oxígeno e hidrógeno, por descomposición del material de partida en atmósfera inerte (de nitrógeno, usualmente). Resultado de ello es un material formado por uniones de microcristales grafiticos elementales, usualmente taponados por alquitranes y residuos de carbonización, lo que disminuye notablemente la capacidad adsorbente.

Si se desea mejorar la capacidad adsorbente de este carbón, habrá que acudir a algún método que permita eliminar los alquitranes, mediante algún agente oxidante, proceso conocido como activación. El agente activante suele ser, en general, vapor de agua o dióxido de carbono. En este proceso se pueden considerar dos etapas diferenciadas: una primera, en la que se quema todo el material desorganizado, y una segunda, en la que se abren los poros que inicialmente estaban cerrados o bloqueados. Ahora ya resulta un nuevo material con una superficie elevada, debido a la presencia de una porosidad muy desarrollada.

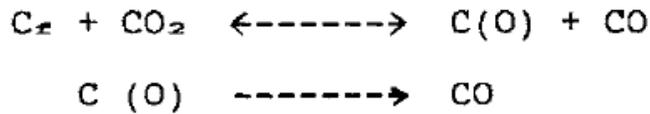
La reacción global del CO₂ con carbono es endotérmica



Los datos experimentales se ajustan a la siguiente ecuación de velocidad:

$$r = \frac{K P_{CO_2}}{1 + K_1 P_{CO} + K_2 P_{CO_2}} \quad \text{(Ecuación 2)}$$

donde K, K1 y K2 son las constantes de velocidad global y parciales, respectivamente, y PCO y PCO2 las presiones parciales respectivas de CO y CO2. El modelo que más se ajusta a esta ecuación es el siguiente:



siendo Cf un centro activo del carbón y C(O) un complejo superficial de oxígeno. Como se puede ver en el modelo el paso determinante del proceso de activación es el paso de C(O) a CO. La reacción se inhibiría por la presencia de CO, el cual destruirá complejos superficiales.

Sin embargo, también es posible preparar directamente un carbón activo de elevada superficie mediante otro proceso, consistente en adicionar al material de partida un producto químico que evite la formación de alquitranes, tal como cloruro de zinc, cloruro de aluminio o ácido fosfórico por citar algunos de los productos más empleados. Dicho proceso se conoce como “activación química”, frente al anteriormente descrito, conocido como “activación física”, términos que no reflejan de ningún modo las características del proceso, pero que son usualmente empleados en la bibliografía.

Como resultado de los procesos de carbonización y activación se obtienen carbones activos con unas características porosas que vienen determinadas por varios factores tales como material de partida, temperaturas y tiempos de carbonización y activación, velocidad de calentamiento, tamaño de las partículas del material de partida, etc. En el proceso final se obtendrá el carbón activo adecuado al proceso para el que se quería preparar.

En realidad, una de las propiedades más interesantes de los carbones activos es, sin duda, el hecho de ser adsorbentes poco selectivos. La razón de ello se encuentra en que en el procedimiento de preparación se producen poros de tamaños muy dispares.

Tanto es así, que la producción actual de carbones activos trata esencialmente de encontrar el rango de porosidad más adecuado para lograr aplicaciones industriales específicas. Si se pretende buscar un carbón activo que sea adecuado para un proceso en disolución, tal como decoloración o como agente clarificante, interesarán poros relativamente grandes, que permitan fácilmente el contacto líquido-carbón. Si,

en cambio, lo que se busca son carbones adecuados para retención de gases, tales como eliminación de gases tóxicos, interesarán poros muy pequeños para producir un mejor contacto gas-carbón.

En la preparación de un carbón activo hay que buscar la relación apropiada, según se deduce de lo anterior, entre los poros de transporte y los de adsorción, es decir, hay que conseguir un rápido transporte del adsorbato hasta la superficie interna y, al mismo tiempo, obtener una superficie interna lo suficientemente desarrollada como para asegurar una capacidad adsorbente alta. En cada caso, las propiedades del carbón activo van a depender de la materia prima, su tratamiento previo y las condiciones de activación.

Por otra parte, las propiedades de los carbones activos poseen tal relevancia tecnológica que se justifican ampliamente todas sus aplicaciones en la industria química, farmacéutica y alimenticia, principalmente. Se señalarán solo algunas de las más importantes:

- Industria química: Recuperación de disolventes, desodorización del aire, mascarillas de gas, desulfuración de gases industriales, tratamiento de aguas potables, catálisis, etc.
- Industria farmacéutica: vehículo excipiente en fármacos, tratamientos contra intoxicaciones, adsorbente de uso general, etc.
- Industria alimenticia: Tratamiento de bebidas alcohólicas, decolorización y desodorización de alimentos, tratamiento de aguas, etc.

En la actualidad se puede prever una fuerte demanda de carbones activos en dos campos muy importantes en los países desarrollados: contaminación atmosférica y aguas residuales. Serán también objeto preferente de acción por parte de los carbones activos la eliminación de materias orgánicas y sustancias tóxicas en gases industriales y aguas potables, eliminación de cloro en aguas y su sustitución, etc.

Este prometedor porvenir de los carbones activos requiere que se realicen nuevas investigaciones en el campo de la contaminación, especialmente en lo que se refiere a búsqueda de nuevas materias primas y a la obtención de carbones activos muy selectivos. En este último sentido, se están preparando en los últimos años carbones activos con propiedades de tamiz molecular, cuyo objeto es la adsorción selectiva de moléculas de tamaño específico, proceso en el que los carbones activos van desplazando a las zeolitas, usadas de forma clásica. Otra aplicación importante, que aprovecha las propiedades de tamiz molecular de los carbones activos, es la

retención de óxidos de nitrógeno (NOx) procedentes de diversas fábricas, y del azufre que los carbones y petróleos contienen y que al ser calentado se transforma en productos tóxicos, tales como SO₂, SH₂, S₂C, etc.

En el campo de la química nuclear también se presenta un futuro prometedor para los carbones activos. En el proceso de fusión nuclear se producen gases radiactivos, algunos de ellos con largo periodo de semidesintegración, tales como ¹³¹I, ³H y ⁸⁵Kr; éste último es retenido en carbones activos de poros muy estrechos. En las centrales nucleares se ha conseguido ya, por otra parte, que los isótopos de yodo radiactivos se intercambien por yodo no radiactivo en carbones activos impregnados con yoduro potásico.

2.5 Generalidades sobre adsorción física de gases y vapores en carbones.

El proceso de adsorción a temperatura constante (T) puede seguirse por la medida del descenso de la presión (y/o volumen) de gas o el aumento del peso del adsorbente. Tras un tiempo dado, la presión se hace constante y el peso del sólido deja de aumentar. La cantidad adsorbida de gas dependerá de la presión, la temperatura, la superficie específica y porosidad del adsorbente, y de la naturaleza del sistema gas-sólido. Para un gas adsorbido en un sólido dado, a temperatura constante, se tendrá:

$$x = f \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad T \quad \text{(Ecuación 3)}$$

donde x es la cantidad adsorbida y P/P₀ la presión relativa del adsorbato (P₀ es la presión de saturación del adsorbato a la temperatura de adsorción T). La representación gráfica de x frente a P/P₀ constituye una isoterma de adsorción. Desde un punto de vista termodinámico, la fisisorción es un proceso espontáneo por lo que se acompaña de un descenso de energía libre del sistema (ΔG). La adsorción supone necesariamente la pérdida de algunos grados de libertad de las moléculas gaseosas en el paso de la fase gas a la superficie, con lo que la entropía (ΔS) disminuirá. Por ello, según la ecuación

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad \text{(Ecuación 4)}$$

la variación de entalpía (ΔH) debe ser negativa y el proceso de fisisorción será exotérmico. Los términos de la ecuación 4 representan cantidades termodinámicas

integrales y la variación de entalpía del proceso se expresará por tanto como calor de adsorción integral (o más estrictamente entalpía integral de adsorción). Sin embargo, es más usual y útil el uso de magnitudes diferenciales en relación con las especies adsorbidas. Así se tendrá:

$$\Delta\mu = \Delta H - T \Delta S \quad \text{(Ecuación 5)}$$

donde $\Delta\mu$ representa el cambio de potencial químico del gas adsorbido, y ΔH y ΔS las correspondientes variaciones de entalpía y entropía diferenciales, respectivamente. Las ecuaciones 4 y 5 tienen la misma forma general, ya que ambas incluyen los términos entrópicos y entálpicos que contribuyen a la energía libre.

La diferencia en potencial químico ($\Delta\mu$) entre el gas a su presión de saturación (P_0) y en equilibrio con la fase adsorbida a la presión P se puede expresar como:

$$\Delta\mu = RT \ln(P_0/P) \quad \text{(Ecuación 6)}$$

lo que puede considerarse como una medida de la afinidad del adsorbato por el adsorbente, para un cubrimiento superficial correspondiente a una presión P .

La cantidad ΔH es la entalpía molar diferencial de adsorción y ($-\Delta H$) el llamado calor isostérico de adsorción q^{st} (o más estrictamente, entalpía isostérica de adsorción). Dicho calor se calcula usualmente a partir de las isotermas de adsorción medidas a varias temperaturas, según la ecuación:

$$q^{st} = -R \left\{ \frac{\delta \ln P}{\delta (1/T)} \right\} \quad \text{(Ecuación 7)}$$

En la deducción de la ecuación 7 que es una forma de la ecuación de ClausiusClapeyron, se supone que el adsorbato se comporta como un gas ideal y que el volumen molar de la fase adsorbida es despreciable comparado con el del adsorbato. Everett ha discutido la validez de estas suposiciones y estima que pueden contribuir a un error en el valor de q^{st} de alrededor de un 3%, para el caso de vapores orgánicos por debajo de su punto de ebullición.

La entropía molar diferencial de adsorción (ΔS) se calcula a partir de la ecuación 4, conocidos $\Delta\mu$ y ΔH . La entropía tendrá dos contribuciones principales, la configuracional y la térmica, la primera de las cuales depende de la forma de

disponerse las moléculas de adsorbato en la superficie del sólido, así como de las interacciones entre ellas.

2.5.1 Fuerzas de adsorción

El primer paso en la evaluación de las fuerzas de van der Waals en un proceso de adsorción física es determinar la energía potencial de cada sistema adsorbente adsorbato. Se han realizado cálculos sobre modelos ideales y se ha llegado a establecer que pueden contribuir hasta cinco términos en la evaluación de la energía potencial de cualquier sistema y, por tanto, de sus interacciones:

$$\phi(z) = \phi_D + \phi_P + \phi_{F\mu} + \phi_{FQ} + \phi_R \quad \text{(Ecuación 8)}$$

en cuya expresión $\phi(z)$ es la energía potencial total del sistema para las moléculas a una distancia z de la superficie; ϕ_D , ϕ_P , $\phi_{F\mu}$ y ϕ_{FQ} son los términos de energía potencial de carácter atractivo -por lo que tendrán signo negativo- correspondientes a interacciones tipo dipolo-dipolo, dipolo permanentedipolo inducido, dipolo-cuadrupolo y cuadrupolocuadrupolo, respectivamente; ϕ_R representa las interacciones repulsivas de corto alcance, a las que corresponde un signo positivo.

Cada uno de estos términos se ha evaluado mediante diversos métodos, pudiéndose resumir, de forma general, las características más peculiares de cada uno de ellos como sigue:

- La interacción dipolo-dipolo (ϕ_D) es inversamente proporcional a la sexta potencia de la distancia de la molécula gaseosa a la superficie. Es el término cuantitativamente más importante de todos, ya que no tiene carácter específico; existe, por tanto, en todo proceso de adsorción física. Su evaluación se puede realizar mediante las ecuaciones de Kirwood-Müller o las de Kiselev-Poskus, entre otras.

- La interacción dipolo permanente-dipolo inducido (ϕ_P) es inversamente proporcional a la sexta potencia de la distancia de la molécula gaseosa a la superficie. Únicamente se presenta en el caso en que el adsorbato posea un momento dipolar permanente, como es el caso de la piridina, amoníaco, etc. Su evaluación precisa el cálculo del momento dipolar y la polarizabilidad del adsorbente.

- La interacción dipolo-cuadrupolo ($\phi_{F\mu}$) es inversamente proporcional a la octava potencia de la distancia de la molécula gaseosa a la superficie. Esta es la razón por la que su contribución a la energía potencial total es muy pequeña, tanto que suele ser despreciable. La presentan el nitrógeno y el dióxido de carbono, por ejemplo. Su

evaluación se puede realizar mediante las ecuaciones de Kiselev Poskus, ya nombradas anteriormente.

- La interacción cuadrupolo-cuadrupolo (ϕ_{FQ}) es inversamente proporcional a la décima potencia de la distancia a la superficie. Su contribución será, por tanto, cuantitativamente poco importante. Sin embargo, se puede evaluar a partir de las ecuaciones, ya citadas, de Kiselev-Poskus.

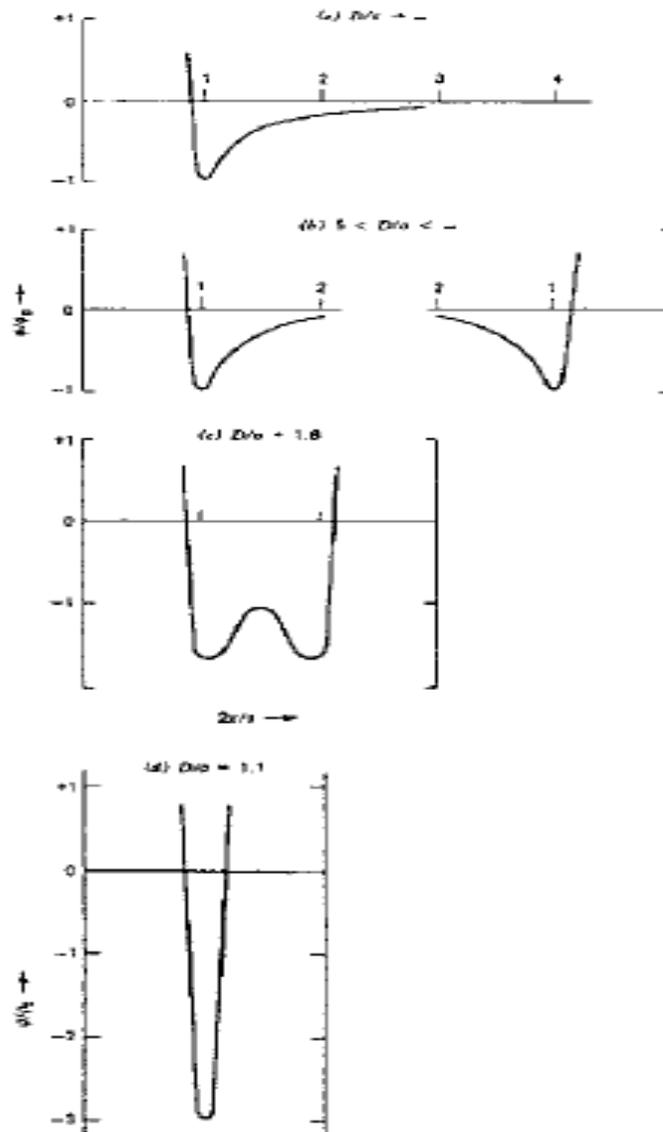
La interacción repulsiva es inversamente proporcional a la distancia de la molécula gaseosa a la superficie en una potencia j no determinable de forma general, pues depende de cada sistema en particular. El más utilizado generalmente es $j = 12$. Se calcula por aplicación de la condición de mínimo a la expresión de la energía potencial

Todos estos términos están presentes en la adsorción sobre una superficie lisa y homogénea, no porosa, cuya gráfica de potencial se observa en la Figura 16, en su apartado a). Pero como es bien conocido, en los adsorbentes existen poros, procedentes, principalmente, de las heterogeneidades existentes en el material de partida. La presencia de poros afecta a los valores de la energía potencial, ya que la presencia de dos paredes opuestas produce un solapamiento de fuerzas potenciales, tanto más fuerte cuando más cercanas se encuentren, tal como mostraron de Boer y Custer, por un lado, y Barrer, por otro. Se han realizado cálculos, suponiendo formas diferentes de poros, para establecer la magnitud de estas nuevas interacciones. En el caso de poros cilíndricos se encuentra que el solapamiento de potencial debido a la proximidad de las dos paredes hace que aparezcan dos mínimos y un máximo para poros relativamente anchos, tal como se muestra en los apartados b) y c) de la Figura 16, en comparación con una sola pared (Figura 16 a). El tamaño del poro se suele expresar mediante la relación entre el diámetro del poro (D) y el de la molécula a adsorber (σ), con lo que se logra una medida relativa y comparable para diversas formas de poros y moléculas.

Para poros muy estrechos, en los que $D/\sigma < 1.5$, solo aparece un mínimo que progresivamente se va haciendo más profundo, hasta que D/σ se hace aproximadamente igual a 1.1 (Figura 16 d); en ese momento, el potencial de adsorción se ha incrementado al máximo. Así pues, en poros de dimensiones moleculares, la energía de interacción se ve considerablemente aumentada (alrededor de 4 veces en el caso de $D/\sigma = 1.1$) respecto a la adsorción en una superficie libre. Por otro lado, el valor de D/σ en el que no se produce aumento del potencial de adsorción es del orden de 5, es decir, cuando el poro tiene dimensiones de cinco moléculas de adsorbato.

Con estas interacciones, el estudio de los poros pequeños (sobre todo cuando son de dimensiones próximas a las del tamaño de la molécula del adsorbato) se hace extraordinariamente difícil en cuanto a la evaluación de los parámetros característicos de estos adsorbentes. Este es el caso, precisamente, de los carbones activos.

Figura 16. Variación de las curvas de potencial al disminuir el tamaño del poro: a) Superficie libre. b) y c) Poros de tamaño intermedio. d) Microporos.



Tomado de Adsorción física de gases y vapores, José Miguel Martín Martínez. Pág. 15. Junio de 2010

2.5.2 Isotermas de adsorción: clasificación

El hecho de que la energía potencial de una molécula de un gas disminuya en las cercanías de una superficie, implica que la concentración será mayor en ella que en el propio gas, es decir que se habrá adsorbido. Con ello, la cantidad adsorbida no se limitará a una sola capa, en la que se produce un mínimo de potencial de adsorción, sino que irá aumentando conforme lo haga la presión del sistema y, si existen mesoporos en el sólido, se acabará produciendo condensación capilar.

Es evidente que la cantidad adsorbida de un gas por un sólido depende de la temperatura y presión, así como de la naturaleza del gas y del sólido. Por tanto, para un sistema dado, a una temperatura constante, la variación de la cantidad adsorbida con la presión constituye una isoterma de adsorción.

Las isotermas de adsorción no presentan siempre la misma forma, ya que existen apreciables diferencias en los calores de adsorción de distintos adsorbentes para un adsorbato dado, lo que significa que la forma de la isoterma es altamente dependiente de la naturaleza del adsorbente. Si un determinado sólido es mesoporoso, la condensación capilar se producirá a presiones relativas medias o altas de la isoterma de adsorción, mientras que si es microporoso el llenado de los poros se producirá a bajas presiones. Esta es la razón fundamental por la que la forma de la isoterma de adsorción puede proporcionar información acerca de los procesos que tienen lugar en la interfase sólido-adsorbato.

Se han propuesto muchas clasificaciones de las isotermas de adsorción, pero la que es aceptada en la actualidad como más adecuada es la propuesta por Brunauer, Deming, Deming y Teller (BDDT), que distingue 5 tipos de isotermas, si bien se incluye, además, un sexto tipo que ha sido identificado en los últimos años. Los seis tipos de isotermas de adsorción se dan en la Figura 17.

Se analizarán cada uno de ellos por separado, indicando los procesos fundamentales diferenciadores que se presentan en cada caso:

- Tipo I o tipo Langmuir.- Es característico de procesos en los que se produce el llenado de los microporos. Como se verá extensamente, es el caso típico de los carbones activos. Su interpretación se contempla fundamentalmente desde el punto de vista de la teoría potencial de Polanyi-Dubinin.

- Tipo II.- Es característico de procesos de adsorción en sólidos no porosos o macroporosos. Representa el caso de adsorción en mono-multicapa, cuyo estudio queda perfectamente definido mediante el modelo B.E.T. Es característico el llamado

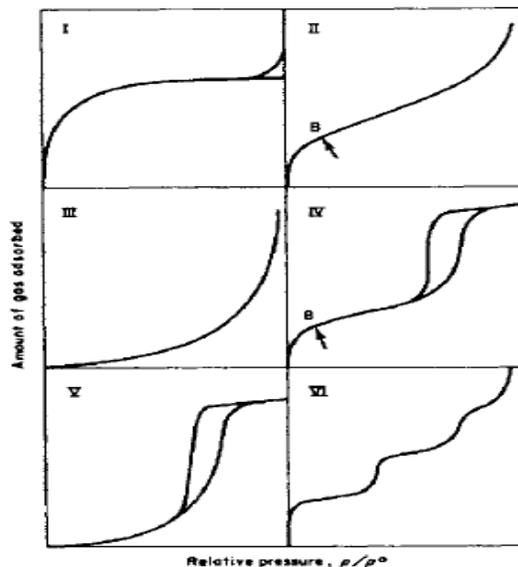
punto B, que indica el momento en el que se completa la monocapa. Un ejemplo típico de este grupo lo constituyen los grafitos no porosos y muchos carbon blacks.

- Tipo III.- Es característico de procesos de adsorción en sólidos no porosos en los que la interacción adsorbente-adsorbato es débil, por lo que no se forma el codo de las isothermas tipo II ni se puede definir el punto B. El estudio de estas procesos es bastante difícil, debido a que no existe prácticamente una interacción superficial sólido-gas. Ejemplos típicos son muchos óxidos metálicos.

- Tipo IV.- Se caracteriza por la presencia de ciclos de histéresis. Su parte inicial es semejante a la de la isoterma tipo II, pero a presiones medias comienza la condensación capilar en mesoporos. A partir de la rama de desorción de estas isothermas se puede determinar la distribución de tamaños de los poros. Las sílices y alúminas son ejemplos representativos.

- Tipo V.- Son poco comunes y las de más difícil interpretación. La afinidad del adsorbente (poroso en este caso, en contraste con el tipo III) por el adsorbato es baja y la histéresis enlaza con el llenado de los poros; además, nunca se obtienen superficies específicas, ni de distribuciones de tamaños de poros que sean fiables. Es típica de la adsorción de vapor de agua por carbones a temperaturas cercanas a la ambiente.

Figura 17. Clasificación BDDT de isothermas de adsorción.



Tomado de Adsorción física de gases y vapores, José Miguel Martín Martínez. Pág. 19. Junio de 2010

- Tipo VI.- Es característico de la adsorción en multicapa de gases nobles sobre superficies altamente uniformes. Cada una de las primeras capas se adsorbe dentro de un cierto rango de presiones correspondiendo cada escalón al llenado de una capa, hasta un total de 2 ó 3 capas. Se trata de procesos de adsorción cooperativos que contribuyen a que cada capa actúe positivamente a la formación de la siguiente mediante interacciones laterales de las propias moléculas. Son poco comunes, entre otras razones, porque la gran mayoría de los adsorbentes utilizados suelen ser heterogéneos; no obstante, la adsorción de Kr sobre “papyex” o “graphoil” (dos grafitos exfoliados) constituyen ejemplos típicos.

2.5.3 La textura porosa de los sólidos

La adsorción física de gases y vapores constituye una de las técnicas más completas y extendidas para el estudio de la textura de adsorbentes de todo tipo, aunque no es la única que hoy se utiliza. Existen otras técnicas, tales como la porosimetría de mercurio, medidas de permeabilidad, difracción de rayos X (de ángulo pequeño y normal), técnicas cromatográficas, técnicas calorimétricas y microscopía electrónica. Ninguna de éstas es tan utilizada como la de adsorción, debido a que aquéllas suelen tener elevado coste y, en muchos casos, por ser de implantación reciente; además, la adsorción física de gases permite el estudio de todo tipo de texturas porosas, mientras que las demás técnicas cubren únicamente un intervalo de porosidad más o menos restringido.

El término de textura engloba tres términos generales: superficie específica, distribuciones de porosidad y establecimiento de la porosidad propiamente dicha en cada adsorbente. Estos tres aspectos pueden englobarse en uno solo, porosidad, ya que este término contiene y completa a los otros dos. Lo que ocurre es que la cuantificación de la porosidad únicamente es posible en términos de superficie específica y distribuciones de tamaños de poros. Por ello, se utilizará el término porosidad de ahora en adelante, para la cuantificación general de la textura de los sólidos.

Las propiedades superficiales que presentan los adsorbente vienen determinadas esencialmente, como ya se ha dicho, por su porosidad. Ello obliga a señalar, de forma general, zonas de porosidad característica, las cuales definan aspectos del sólido perfectamente diferenciados entre sí. Se han realizado muchos intentos de clasificación de dichas zonas, sobre todo atendiendo a los tamaños de los poros que se implican en cada una de ellas.

El tamaño de un poro queda definido, en principio, por varios parámetros, pero se ha sugerido como más adecuado el radio hidráulico, cuyo valor es el cociente entre la

superficie y el perímetro del poro. En el caso de suponer poros cilíndricos (caso más usual) se ha de utilizar el llamado radio equivalente, cuyo valor es dos veces el del radio hidráulico. A aquél nos referimos de ahora en adelante para definir el tamaño de los poros.

La clasificación de poros que actualmente se admite, como más general, es la sugerida por el IUPAC, que señala tres grupos:

- Microporos, con diámetros inferiores a 2 nm.
- Mesoporos, con diámetros comprendidos entre 2 y 50 nm.
- Macroporos, con diámetros superiores a 50 nm.

Dubinin señala que los microporos se extienden hasta un diámetro de 0.7-0.8 nm, siendo el intervalo comprendido entre 0.8 y 1.5-2.0 nm el correspondiente a un tipo de poros intermedios entre micro y mesoporos, a los que denomina supermicroporos. El término es generalmente aceptado, si bien ello conllevaría también que se definieran los supermesoporos y otros términos muchos más sutiles, que invalidarían el intento de clasificación. Cabe señalar que un grupo reducido de autores prefieren llamar submicroporos a los poros de diámetro inferior a 0.7-0.8 nm y microporos a los que tienen de 0.8 a 1.5-2.0 nm de diámetro; el término no es usado en la práctica, si bien sería más lógico lingüísticamente. En todo caso, si se aceptase, la idea sería totalmente idéntica a la sugerida por Dubinin.

Ante todas estas limitaciones relativas a los tamaños de los microporos, cabe plantearse el problema de los límites de porosidad considerando los diferentes mecanismos de adsorción característicos de cada intervalo de tamaño de poros.

En los microporos, la energía de interacción para las moléculas es bastante mayor que la correspondiente a una superficie no porosa. Por supuesto que la magnitud de la energía de adsorción viene dada por la forma y el tamaño del poro, pero quizás lo más importante sea la relación entre su tamaño y el de la molécula de adsorbato. Si el llenado de los microporos se produce porque éstos son lo suficientemente pequeños como para que se exalte el potencial de adsorción, el límite superior de los microporos no será idéntico para todos los sistemas, sino que dependerá de cada sistema adsorbenteadsorbato en concreto.

Por otra parte, si se consideran los microporos como aquéllos poros en los que no puede tener lugar la condensación capilar en el sentido clásico, entonces el límite superior debería corresponder a 4 6 5 veces el tamaño de la molécula de adsorbato, cuando ya el efecto de las paredes opuestas prácticamente desaparece (ver Figura 16). Sin embargo, cuando el microporo tiene dimensiones ligeramente superiores a

las del adsorbato, existe un único mínimo de energía de interacción (Figura 16 d), que se sitúa entre las dos paredes opuestas del microporo. Cuando el tamaño del poro aumenta ligeramente, la energía disminuye drásticamente pasando a presentar dos mínimos correspondientes a las capas adsorbidas sobre cada pared de dicho poro, llegando a hacerse ambos mínimos casi totalmente independientes.

En este sentido se debería llamar microporos únicamente a aquéllos que fuesen de dimensiones moleculares, llenándose a presiones relativas muy bajas, (inferiores a 0.01, en la región definida por la ley de Henry. Por ello, teniendo en cuenta los tamaños de las moléculas de los adsorbatos más usuales, se podría fijar el límite cerca de 1 nm. Para dimensiones algo mayores, el potencial de adsorción disminuye, pero aún no se puede hablar de condensación capilar, por lo que se introduce el término de supermicroporos para diámetros de poros comprendidos entre aproximadamente 1 y 2 nm de diámetro; en este intervalo de porosidad el mecanismo de adsorción cambia sin llegar a iniciarse la condensación capilar, que todavía no es posible. Pues bien, la zona de los supermicroporos sería entonces la que corresponde al codo de las isothermas de adsorción de tipo I, antes de que se inicie la porción recta de dichas isothermas (presiones relativas inferiores a 0.3, por lo general).

Esta nueva clasificación de tamaños de poros está fundamentada en aspectos teóricos y en la observación de multitud de isothermas que pretenden generalizar el comportamiento de distintos adsorbivos para un mismo sólido. Ahora bien, las isothermas que se van a analizar en este libro corresponden exclusivamente a grafitos no porosos (isothermas tipo II) y a carbones activos con un intervalo amplio de microporosidad, por lo que en la práctica se han analizado de acuerdo con los cuatro tipos de poros establecidos por la IUPAC. Un análisis más riguroso de la clasificación en micro y supermicroporos se hará en capítulos posteriores cuando se trate sobre la caracterización de carbones de distribución porosa polimodal, como es el caso de carbones procedentes de polímeros.

Los grafitos presentan generalmente superficie externa (macroporos) y mesoporosidad más o menos desarrollada. Sin embargo, en el caso de los carbones activos se presentan los cuatro grupos de poros, cada uno de los cuales está caracterizado por las siguientes particularidades:

- *Microporos*. Se llenan a bajas presiones relativas (como máximo a 0.01) en un proceso de adsorción física de gases. Sus dimensiones son del orden de la molécula a adsorberse, lo que descarta la posibilidad de una condensación capilar, pues no es posible la formación de un menisco. El volumen ocupado por estos poros oscila generalmente entre 0.2 y 0.6 ml/g de adsorbato líquido, y su superficie constituye, al menos, el 95% de la superficie total de, por ejemplo, un carbón activo. Su evaluación

es extraordinariamente compleja, siendo su estudio uno de los objetivos principales del presente libro.

- *Supermicroporos*. Se llenan a presiones relativas comprendidas entre 0.01 y 0.3 en un proceso de adsorción física de gases. Sus dimensiones son algo superior a las de las moléculas a adsorber e inferiores a las de los mesoporos. El valor de la superficie y volumen de poros se ha asociado tradicionalmente a los microporos, por lo que no se señalarán valores para ninguno de los dos. Su evaluación es también compleja.

- *Mesoporos*. Se llenan a presiones relativas por encima de 0.3, siendo posible la formación de menisco y de condensación capilar; por tanto, sus dimensiones corresponden a varios diámetros moleculares. En el caso de un carbón activo típico el volumen correspondiente a estos poros suele ser menor de 0.1 ml/g de adsorbato líquido y su superficie es generalmente inferior al 5% de la superficie total del adsorbente, aunque a veces se ha llegado hasta 200 m²/g. Se evalúan a partir de datos de condensación capilar, porosimetría de mercurio y empleando algunas ecuaciones teóricas propuestas para la adsorción en mesoporos. En el caso de grafitos constituyen más del 70% de la superficie total llegándose a obtener valores de hasta 50 m²/g.

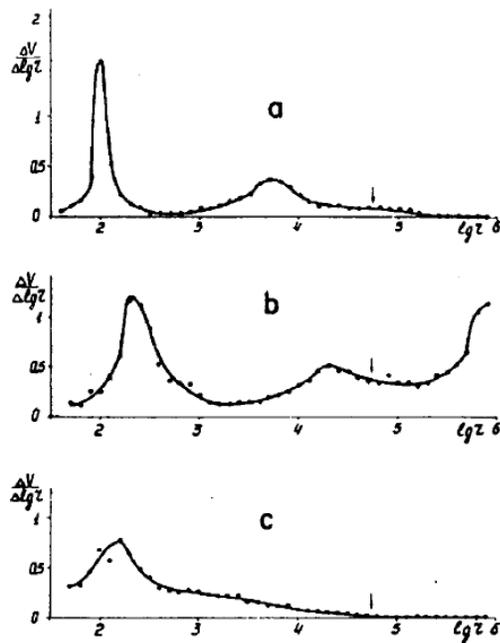
- *Macroporos*. No se llenan, por razones cinéticas, mediante condensación capilar. Su volumen ocupado, en el caso de un carbón activado típico, es menor de 0.1 ml/g de adsorbato líquido y su superficie oscila entre 0.5 y 2 m²/g siendo aún inferior este valor en grafitos. Son evaluables generalmente mediante porosimetría de mercurio.

El método de activación seguido, así como la clase de material del que se parte, condicionan el tipo de porosidad que se desarrolla y, por lo tanto, la capacidad adsorbente. En general, los carbones activos presentan un espectro muy amplio de porosidad, tanto en forma como en distribución de tamaños. En lo que al tamaño de poros se refiere, una distribución típica puede verse en la Figura 18, con máximos en las zonas convencionales de microporos (diámetros menor de 2 nm) (Figura 18 c), mesoporos (diámetros entre 2 y 50 nm) (Figura 18 a y b) y macroporos (diámetro superior a 50 nm) (Figura 18 b).

La retención de un gas o un líquido por un adsorbente se puede explicar mediante los fenómenos básicos de adsorción y desorción. La superficie del adsorbente posee centros activos que, debido a su estructura electrónica, pueden retener moléculas de una fase gaseosa a líquida mediante fuerzas que, como ya se ha visto, son predominantemente físicas. La cantidad adsorbida depende de la concentración, y se llega al equilibrio de adsorción cuando, en las condiciones dadas de concentración y temperatura, un porcentaje definido de los centros activos disponibles está ocupado

por el adsorbato. En adsorbentes de naturaleza carbonosa la adsorción no tiene lugar en una superficie lisa sino en las paredes de poros más o menos estrechos, distribuidas en el interior de la partícula de carbón. A la vista del esquema de una partícula de carbón activo (Figura 15), se puede distinguir entre los poros grandes (macroporos) que sirven de transporte y los poros pequeños que ramifican de los primeros. Así pues, los macroporos permiten que el adsorbato pase rápidamente a los poros más pequeños, situados en el interior de las partículas. Dado que pocos microporos se conectan directamente con la superficie externa del carbón, el acceso a ellos se hace a través de los macroporos. En un carbón activo la mayor parte de la superficie interna está constituida por los macroporos, y la mayor parte de la adsorción tiene lugar precisamente en ellos. En definitiva, y desde un punto de vista esquemático, la clasificación de los poros de un carbón activo resultaría como puede apreciarse en la Figura 19.

Figura 18. Distribuciones típicas de tamaños de poros.

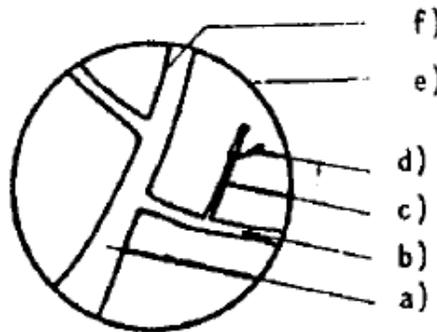


Tomado de Adsorción física de gases y vapores, José Miguel Martín Martínez. Pág. 29. Junio de 2010

En la caracterización de un carbón activo los parámetros a determinar son la superficie, y el volumen y distribución de los poros. Para la determinación de la superficie se recurre al proceso de adsorción de un gas, generalmente nitrógeno, a baja temperatura. La isoterma de adsorción se determina volumétrica o gravimétricamente: en el sistema volumétrico, la cantidad adsorbida se calcula, mediante la aplicación de las leyes de los gases, a partir de la presión y volumen del

adsorbato antes y después de la adsorción. En el sistema gravimétrico, se mide directamente la ganancia de peso experimentado por la muestra como consecuencia de la adsorción. En cualquier caso la representación de la cantidad adsorbida en función de la presión de equilibrio es una curva isoterma. El cálculo de la superficie a partir de la isoterma de adsorción se basa en la facilidad de poder determinar en ella la zona que corresponde a la formación de la monocapa de moléculas de gas adsorbido.

Figura 19. Poros en un carbón activo. a) Macroporos. b) Mesoporos. c) Supermicroporos. d) Microporos. e) Superficie externa. f) Superficie interna.



Tomado de Adsorción física de gases y vapores, José Miguel Martín Martínez. Pág. 31. Junio de 2010

Multiplicando el volumen de la monocapa por el área ocupada por una molécula del gas adsorbido se puede determinar la superficie.

En un carbón activo, la superficie suele ser de alrededor de 1000 m²/g, siendo el área que corresponde a meso y macroporos muy pequeña con respecto a la de microporos.

Desde un punto de vista práctico, el conocimiento del volumen de poros y la distribución de tamaño de los mismos, son los aspectos más importantes de la caracterización de un carbón activo, puesto que estos parámetros son los que van a permitir conocer directamente la cantidad de adsorbato que se puede retener según el diámetro de las moléculas en relación al tamaño de los poros.

El volumen total de poros de un carbón activo puede obtenerse a partir de las densidades de helio y mercurio del carbón, puesto que los átomos de helio, debido a su pequeño tamaño, pueden penetrar en los poros más pequeños, y el mercurio no penetra en el sistema poroso a presión atmosférica debido a que no moja los sólidos,

así se entiende el fundamento de este procedimiento de cálculo. De esta forma, el volumen total de poros puede calcularse según la expresión:

$$V = \frac{1}{d_{Hg}} - \frac{1}{d_{He}} \quad \text{(Ecuación 9)}$$

donde d_{Hg} , y d_{He} son las densidades respectivas del sólido determinadas con mercurio y helio. Si en lugar de utilizar helio se seleccionan gases o líquidos de dimensiones crecientes que puedan penetrar en los poros, se pueden calcular los volúmenes de poros en función de los tamaños de los mismos, según la expresión: siendo d_a la densidad del sólido determinada con el líquido usado. De este modo se obtendría una distribución experimental de tamaños de poros.

El volumen y distribución de los macro y gran parte de los mesoporos se puede determinar mediante porosimetría de mercurio basada en la penetración de este metal líquido en el sólido empleando crecientes presiones (la limitación de la técnica es que no se produzca la rotura del sistema poroso como consecuencia de las elevadas presiones que se suelen alcanzar).

El volumen y distribución de los meso y microporos puede obtenerse mediante el adecuado análisis de las isotermas de adsorción de diferentes gases y vapores de distintos tamaños moleculares. De nuevo, la suma de los volúmenes de poros obtenidos mediante las diferentes técnicas deberá ser coincidente con el calculado mediante medidas de densidades aparentes.

Una vez definidos los diferentes tipos de porosidad habrá que estudiar cada sólido en concreto. En el caso de los carbones activos, adsorbentes poco selectivos, se presenta un rango muy amplio de porosidad, lo que hace complicado su estudio; pero aún lo es más, considerando que son adsorbentes esencialmente microporosos, y este es precisamente el intervalo de porosidad que presenta en la actualidad los mayores problemas de evaluación.

Este hecho hace necesario una revisión general, tanto teórica como bibliográfica, donde queden reflejados los problemas más importantes propios de los adsorbentes de naturaleza carbonosa, y comentar los medios disponibles, en el marco de las teorías actuales, para estudiar de la forma más conveniente los parámetros que mejor definan a estos sólidos. Un aspecto muy importante, en cuanto a porosidad se refiere, es el concerniente a la forma de los poros de un adsorbente dado, así como al cálculo de la distribución del tamaño de poros para cada adsorbente. Una forma de obtener

esta información por aplicación de las técnicas de adsorción física, consiste en estudiar la rama de desorción de la isoterma y la forma y tamaño de los ciclos de histéresis. Esto hace necesaria una revisión general sobre el fenómeno de la histéresis, tendente a exponer la problemática actual en este campo.

Sin embargo, en los últimos años ha aparecido un fenómeno adicional consistente en que los ciclos de histéresis en las isotermas de adsorción-desorción de sólidos microporosos no son cerrados, sino que permanecen abiertos aún a muy bajas presiones. Este fenómeno, conocido como históresis a baja presión, no ha encontrado aún una explicación satisfactoria, pero sí se sabe que se debe a la existencia de microporos.

De todo lo anteriormente expuesto se deduce que un estudio de la porosidad de carbones activos supone una revisión general sobre los métodos de determinación de los volúmenes y distribución de tamaños de los poros. Por ello, en los capítulos siguientes se estudiarán separadamente.

2.5.4 Problemática de los carbones microporosos

Como es sabida, los carbones activos son sólidos esencialmente microporosos, por lo que su comportamiento como adsorbente es más complejo que el correspondiente a sólidos no porosos o macroporosos (como grafitos por ejemplo), hecho ya mencionada anteriormente. Asimismo, ya se ha señalado la presencia de fuertes interacciones en los microporos, debidas al campo de potencial, que hace que, incluso a bajas presiones relativas, tenga lugar el llenado de dichos poros con el adsorbato de forma parecida a la de un líquido. Estas interacciones hacen que estos adsorbentes presenten isotermas tipo I según la clasificación BDDT, cuya interpretación será objeto de capítulos posteriores.

Otro problema frecuente en sólidos microporosos es la existencia de constricciones que presentan un tamaño solo ligeramente superior al de las moléculas adsorbidas. Esta dará lugar a que el paso de las moléculas a través de las constricciones esté parcialmente impedido, y pueda ser activado (es decir, favorecido por un aumento de temperatura). Por lo tanto, las superficies obtenidas a partir de las correspondientes isotermas de adsorción pueden ser inferiores a las reales. Este proceso se denomina difusión activada, y suele presentarse en materiales carbonizados o activados con un pequeño porcentaje de quemado (menor del 10% en general).

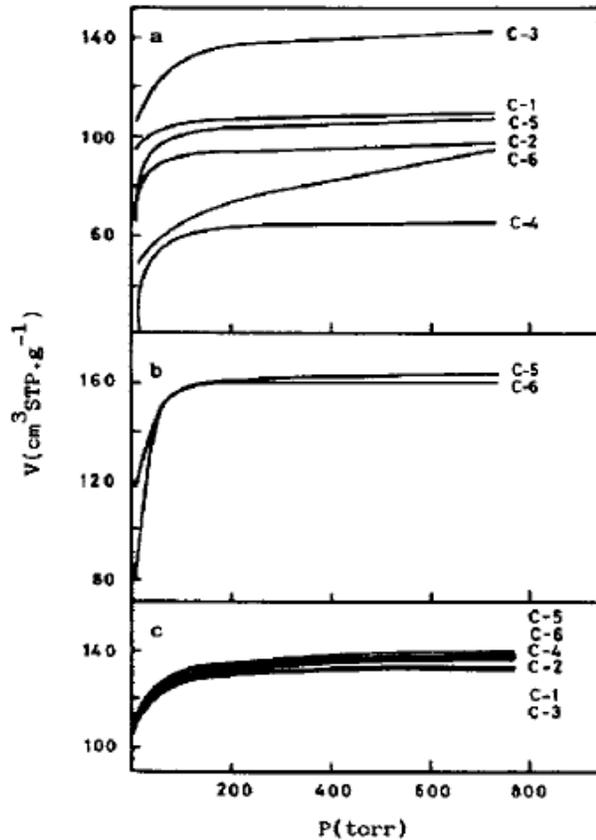
En poros en forma de hendidura (“slitshaped”), los que suelen presentar los carbones activos, la primera etapa de la adsorción en los microporos se limitará a los más estrechos (menores de 1 nm de diámetro), por lo que la cinética de adsorción del

adsorbato en dichos poros es lenta y requiere un largo tiempo para conseguirse el equilibrio. En la Figura 20 se dan las isothermas de adsorción de nitrógeno de varios carbonizados de cáscara de almendra. El proceso de adsorción es muy lento por lo que las isothermas de la Figura 20 a) (nitrógeno a 77K) requieren más de 100 horas cada una de ellas -10 horas por cada punto experimental- para alcanzar el equilibrio.

Sin embargo, este equilibrio es aparente porque cuando se realizan las isothermas asegurándose que se ha conseguido el equilibrio (más de 6 semanas de tiempo de equilibrio para cada isoterma) se obtienen las isothermas de la Figura 20 b); como se observa la cantidad adsorbida es superior cuando se aumenta el tiempo de equilibrio, lo que supone la existencia de difusión activada del nitrógeno a 77K en dichos carbonizados.

Por otro lado, cuando las isothermas de adsorción de nitrógeno se realizan a mayor temperatura (90K) se necesita un tiempo mucho más corto para obtener el equilibrio (ver Figura 20 c) y las cantidades adsorbidas son mayores que las obtenidas en condiciones de equilibrio aparente, aunque menores que las del equilibrio "real" – como corresponde a la naturaleza exotérmica del proceso de adsorción-. Por lo tanto, la adsorción de nitrógeno en carbonizados y carbones poco activados es un proceso cinéticamente controlado, de modo que el aumento de la temperatura de adsorción acelera la difusión de dicho gas a través de las constricciones del carbón.

Figura 20. Adsorción de nitrógeno en carbonizados de cáscara de almendra. a) Equilibrio-aparente (77K). b) Equilibrio (77K). c) Adsorción a 90K



Tomado de Adsorción física de gases y vapores, José Miguel Martín Martínez. Pág. 38. Junio de 2010

En resumen, se puede concluir que en los carbones se presentan dos problemas fundamentales en la evaluación de sus parámetros característicos de adsorción; uno, debido al paso activado de las moléculas del adsorbato a través de las constricciones del carbón, y otro, cuando se trata de carbones activos, que incluso a muy bajas presiones relativas puede tener lugar el llenado de los microporos con el adsorbato en forma de líquido. Ambos efectos se han de considerar en la evaluación de la superficie y porosidad de los carbones.

2.6 REFRIGERANTE Y PAR ADSORBENTE – ADSORBATO

Tomando en cuenta los múltiples factores que conforman el ciclo de refrigeración solar por adsorción, el refrigerante no sólo debe brindar el efecto de refrigeración

deseado sino que también tiene que proporcionar su afinidad con el tipo de adsorbente por el que se opte, llevando así a ser significativa la elección de par adsorbente – adsorbato.

Existen varios tipos de pares. Se pueden encontrar adsorbatos como agua, amoníaco o metanol cuyas funciones fácilmente se adaptan a la refrigeración; adsorbentes como el carbón activado, gel de sílice o de la zeolita. Seleccionar el par incluye varias consideraciones, incluso su afinidad como adsorbente – adsorbato. Para seleccionar un buen adsorbente, éste debe tener una alta capacidad adsorbtiva a temperatura ambiente y presiones bajas tanto como una baja capacidad a temperaturas y presiones altas; el efecto de enfriamiento, esa temperatura que se registrará en el evaporador, depende de las capacidades adsorbtivas a presiones bajas.

Todos los materiales micro porosos son en su mayoría medios adsorbentes, caracterizados por su alta porosidad (estructuras de poros con diámetros menores a 20 Å). Los adsorbentes más utilizados son el gel de sílice, carbón activado, alúminas y zeolita. Los más pares más populares para la refrigeración son la zeolita – agua y el carbón activado – metanol. Estos pares tienen una gran diferencia física y química, el metanol es desorbido fácilmente del carbón activado cuando éste es calentado, mientras que en la zeolita, el agua se mantiene adsorbida por más tiempo. Además, el par carbón activado – metanol está mejor adaptado para operar a ciclos con pequeñas variaciones de temperatura de evaporación (hasta 40° C), como los ciclos de adsorción con el par zeolita – agua necesitan un cambio mayor de temperatura de evaporación de operación (70° C o más).

Se ha mencionado que la capacidad de adsorción es una de las variantes principales del efecto de enfriamiento, entre más intensa sea la capacidad adsorbtiva, mayor será la temperatura de regeneración. Además, hay que tomar en cuenta otros factores para elegir el adsorbente, como es la temperatura a la que el evaporador trabajará y la temperatura de regeneración que la fuente térmica podría obtener.

No se debe pasar por alto en la elección del adsorbente las formaciones por reacciones. Por ejemplo, la adsorción del metanol en la zeolita se restringe a 100°C como máxima temperatura ya que a niveles mayores la zeolita se convierte en un catalizador para el metanol, agua y la reacción del éter dimetílico, produciendo un bloqueo en el proceso [12]. Para el par carbón activado – metanol, esta reacción ocurrirá sólo al superar los 150°C, lo cual es conveniente en el uso de la refrigeración solar.

Se ha demostrado que los adsorbatos metanol y agua operan a presiones de saturación sub atmosféricas a las temperaturas requeridas en la refrigeración. También se ha demostrado que un ingreso de aire lleva a un inmediato descenso del

rendimiento del sistema. El amoníaco no tiene tal problema porque sus fugas pueden retener el rendimiento por un tiempo, pero su presión de saturación a los 13 bar y su temperatura de condensación a los 35°C son altas. En este caso el metanol, que tiene un punto de ebullición a 65°C y una presión de saturación muy baja, presenta una ventaja para detectar fugas.

El amoníaco, metanol y agua tienen valores de calor latente relativamente altos, de 1368, 1102 y 2258 kJ/kg respectivamente. También tienen volúmenes específicos bajos, en el orden de $10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$ [13]. El amoníaco es tóxico y corrosivo, el agua y el metanol no lo son. El problema que se le podría encontrar a los alcoholes es que son inflamables, entre los mencionados, el agua como el refrigerante térmicamente más estable entre ellos; le seguiría el metanol y por último el amoníaco. Se pretendería usar el agua como refrigerante viendo tales consideraciones. Sin embargo, el agua tiene su temperatura de congelación en los 0°C mientras que el metanol lo tiene mucho más bajo, viendo en el alcohol una opción favorita.

Si se opta por el metanol como refrigerante, es preferible usar el carbón activado como adsorbente. De esta forma se obtendría el par carbón activado – metanol como par adsorbente - adsorbato.

El metanol tiene las características apropiadas para trabajar como refrigerante, se evapora muy por debajo de los 0°C (tiene un punto de fusión de -94°C), tiene una entalpía de evaporización alta (1200 kJ/kg a -5°C), tiene las moléculas muy pequeñas (4 Å) y el punto de ebullición alto (65°C) lo que lo lleva muy por encima de la temperatura del espacio. Además, su presión de trabajo está por debajo de la atmosférica y permite encontrar las fallas antes de que haya fugas.

El carbón activado tiene un número significativo de microporos muy conveniente para la adsorción. Su porcentaje varía dependiendo del tipo de material y la temperatura de activación. Se cuenta con un carbón activado cuyo porcentaje para el volumen de adsorción es el 45% del volumen total. Por razones de disponibilidad y economía se ha optado por aquél carbón activado, otros proyectos semejantes han usado un tipo de carbón activado AC 35 cuyo volumen de adsorción se encuentra entre el 70% - 78% [14]. Las ventajas del carbón es su reversibilidad en la adsorción y desorción, además de su economía.

2.7 PROPIEDADES DEL METANOL

Propiedades físicas y termodinámicas del metanol:

A continuación se enlistan las propiedades del metanol industrial [18]:

- Densidad (g/ml): 0.81 g/ml (0/4 °C), 0.7960 (15/4 °C), 0.7915 (20/4 °C), 0.7866 (25/4 °C)
- Punto de fusión: -97.8 °C
- Punto de ebullición (°C): 64.7 (760 mm de Hg), 34.8 (400 mm de Hg), 34.8 (200 mm de Hg), 21.2 (100 mm de Hg), 12.2 (60 mm de Hg), 5 (40 mm de Hg), -6 (20 mm de Hg), -16.2 (10 mm de Hg), -25.3 (5 mm de Hg), -44 (1 mm de Hg)
- Índice de refracción a 20 °C: 1.3292
- Densidad de vapor (aire = 1): 1.11
- Punto de inflamación en copa cerrada (Flash point): 12 °C
- Punto de congelación: -97.68 °C.
- Temperatura de ignición: 470 °C
- Límites de explosividad (% en volumen en el aire): 6-36.5
- Temperatura crítica: 240 °C
- Presión crítica: 78.5 atm
- Volumen crítico: 118 ml/mol
- Calor de formación (kJ/mol): -239.03 (líquido a 25 °C).
- Energía libre de formación (kJ/mol): -166.81 (líquido a 25 °C).
- Calor de fusión (J/g): 103
- Calor de vaporización en el punto de ebullición (J/g): 1129
- Calor de combustión (J/g): 22 662 (a 25 °C)
- Temperatura de auto ignición: 380 °C
- Tensión superficial (din/cm): 22.6
- Calor específico (J/g K): 1.37 (vapor a 25 °C) y 2.533 (líquido a 25 °C)
- Presión de vapor (mm de Hg): 127.2 (a 25 °C)
- Viscosidad (cP): 0.541 (líquido a 25 °C)
- Momento dipolar: 1.69
- Constante dieléctrica: 32.7 (a 25 °C)
- Conductividad térmica (W/m K): 0.202 (a 25 °C)
- Solubilidad: miscible con agua, etanol, éter, benceno, cetonas y muchos otros disolventes orgánicos.

- Disuelve una gran variedad de sales inorgánicas por ejemplo 43 % de yoduro de sodio, 22 % de cloruro de calcio, 4 % de nitrato de plata, 3.2 % de cloruro de amonio y 1.4 % de cloruro de sodio.

2.7.1 Propiedades químicas:

Este producto reacciona violentamente con bromo, hipoclorito de sodio, dietil-cinc, disoluciones de compuestos de alquil-aluminio, trióxido de fósforo, cloruro cianúrico, ácido nítrico, peróxido de hidrógeno, sodio, ter-butóxido de potasio y perclorato de plomo.

En general, es incompatible con ácidos, cloruros de ácido, anhídridos, agentes oxidantes, agentes reductores y metales alcalinos.

2.7.2 Niveles de toxicidad:

RQ: 5000

IDLH: 25000 ppm

LDLo (oral en humanos): 4.28 mg/Kg

LD50 (oral en ratas): 5628 mg/kg

LC50 (inhalaado en ratas): 64000 ppm/4h

LD50 (en piel con conejos): 15800 mg/kg

Niveles de irritación a piel de conejos: 500 mg/24 h, moderada.

Niveles de irritación a ojos de conejos: 40 mg, moderada.

2.7.3 Manejo:

El manejo de este producto debe hacerse en un lugar bien ventilado, utilizando bata, lentes de seguridad y, si el uso es prolongado, guantes. No deben usarse lentes de contacto al utilizar este producto. Al trasvasar pequeñas cantidades con pipeta, utilizar propipetas, NUNCA ASPIRAR CON LA BOCA.

2.7.4 Riesgos

2.7.4.1 Riesgos de fuego y explosión:

Es un producto inflamable. Sus vapores pueden explotar si se prenden en un área cerrada y pueden viajar a una fuente de ignición, prenderse y regresar al área donde se produjeron en forma de fuego. Los contenedores pueden explotar.

2.7.4.2 Riesgos a la salud:

El envenenamiento puede efectuarse por ingestión, inhalación o absorción cutánea. Y se debe, posiblemente, a su oxidación a ácido fórmico o formaldehído, esta oxidación se sabe que puede ser inhibida por etanol, pues el etanol es metabolizado de manera muy específica y desintoxica al organismo de metanol por medio de la respiración. Después de la muerte, el efecto más grave de este producto, es la ceguera permanente.

Inhalación: La exposición a una concentración mayor de 200 ppm produce dolor de cabeza, náusea, vómito e irritación de membranas mucosas. Concentraciones muy altas pueden dañar el sistema nervioso central y causar problemas en la visión. Los metabolitos de este producto (ácido fórmico y formaldehído) son metabolizados lentamente por el organismo, por lo que los efectos del metanol son acumulativos y una exposición constante aún a bajos niveles, puede causar muchos de los efectos mencionados arriba. Estos efectos varían con cada individuo.

Contacto con ojos: Tanto los vapores como el líquido son muy peligrosos, pues se ha observado que el metanol tiene un efecto específico sobre el nervio óptico y la retina.

Contacto con la piel: El contacto directo produce dermatitis y los efectos típicos (mencionados arriba) de los vapores de metanol que se absorben por la piel.

Ingestión: El envenenamiento por este medio se lleva a cabo frecuentemente por etanol adulterado y sus efectos dependen de la cantidad ingerida, pues, como se mencionó arriba, el etanol afecta el metabolismo del metanol. Generalmente una dosis de 25 a 100 ml resulta fatal. Al principio se produce una narcosis similar a la producida por el etanol, pero después de 10 a 15 horas se presentan daños más graves sobre el sistema nervioso central, específicamente sobre el nervio óptico y finalmente, se presentan los efectos agudos ya mencionados.

Carcinogenicidad: No se ha observado un incremento en el casos de cáncer en trabajadores expuestos a metanol, en estudios epidemiológicos.

Mutagenicidad: Resultó ser no mutagénico en estudios con *Salmonella typhimurium* y no indujo el intercambio de cromátida hermana.

Peligros reproductivos: En estudios con concentraciones altas de vapor (10000 ppm) se incrementan las malformaciones congénitas las cuales incluyen órganos urinarios y cardiovasculares. A concentraciones de 5000 ppm no se observaron estos efectos.

2.7.5 Acciones de emergencia:

2.7.5.1 Primeros auxilios:

Inhalación: Mover a la víctima a un área bien ventilada y mantenerla abrigada. Si no respira, dar respiración artificial y oxígeno.

Ojos: Lavarlos con agua o disolución salina neutra en forma abundante, asegurándose de abrir los párpados con los dedos.

Piel: Lavar la zona dañada inmediatamente con agua y jabón. En caso necesario, quitar la ropa contaminada para evitar riesgos de inflamabilidad.

Ingestión: No inducir el vómito. Pueden utilizarse de 5 a 10 g de bicarbonato de sodio para contrarrestar la acidosis provocada por este producto y en algunos casos, se ha informado de hemodiálisis como método efectivo para este tipo de envenenamiento.

EN TODOS LOS CASOS DE EXPOSICIÓN, EL PACIENTE DEBE SER TRANSPORTADO AL HOSPITAL TAN PRONTO COMO SEA POSIBLE.

2.7.5.2 Control de fuego:

Usar agua en forma de neblina, pues los chorros de agua pueden ser inefectivos. Enfriar todos los contenedores involucrados con agua. El agua debe aplicarse desde distancias seguras.

En caso de fuegos pequeños puede utilizarse extinguidores de espuma, polvo químico seco y dióxido de carbono.

2.7.5.3 Fugas y derrames:

Utilizar el equipo de seguridad mínimo (bata, lentes de seguridad y guantes) y, dependiendo de la magnitud del siniestro, utilizar equipo de protección completa y de respiración autónoma.

Alejar cualquier fuente de ignición del derrame y evitar que llegue a fuentes de agua y drenajes.

Para ello construir diques con tierra, bolsas de arena o espuma de poliuretano, o bien, construir una fosa

Para bajar los vapores generados, utilice agua en forma de rocío y almacene el líquido.

Si el derrame es al agua, airear y evitar el movimiento del agua mediante barreras naturales o bombas para controlar derrames y succionar el material contaminado. El material utilizado para absorber puede quemarse.

El material utilizado para absorber el derrame y el agua contaminada debe de almacenarse en lugares seguros y desecharlo posteriormente de manera adecuada.

En el caso de derrames pequeños, el líquido puede absorberse con papel y llevarse a un área segura para su incineración o evaporación, después lavar el área con agua.

2.7.5.4 Desechos:

En el caso de cantidades pequeñas, puede dejarse evaporar o incinerarse en áreas seguras.

Para volúmenes grandes, se recomienda la incineración controlada junto con otros materiales inflamables.

2.7.6 Almacenamiento:

El metanol debe almacenarse en recipientes de acero al carbón, rodeado de un dique y con sistema de extinguidores de fuego a base de polvo químico seco o dióxido de carbono, cuando se trata de cantidades grandes. En el caso de cantidades pequeñas, puede manejarse en recipientes de vidrio.

En todos los casos debe mantenerse alejado de fuentes de ignición y protegido de la luz directa del sol.

3 METODOLOGÍA Y PROCESO DE DISEÑO

Luego de repasar diversos documentos y tipos de sistemas para refrigerar mediante el sol usando adsorción, se mantienen dos estilos de diseño tentativos. Las diferencias no son marcadas, estos modelos se asimilan como iguales, sin embargo es conveniente estibar las consideraciones.

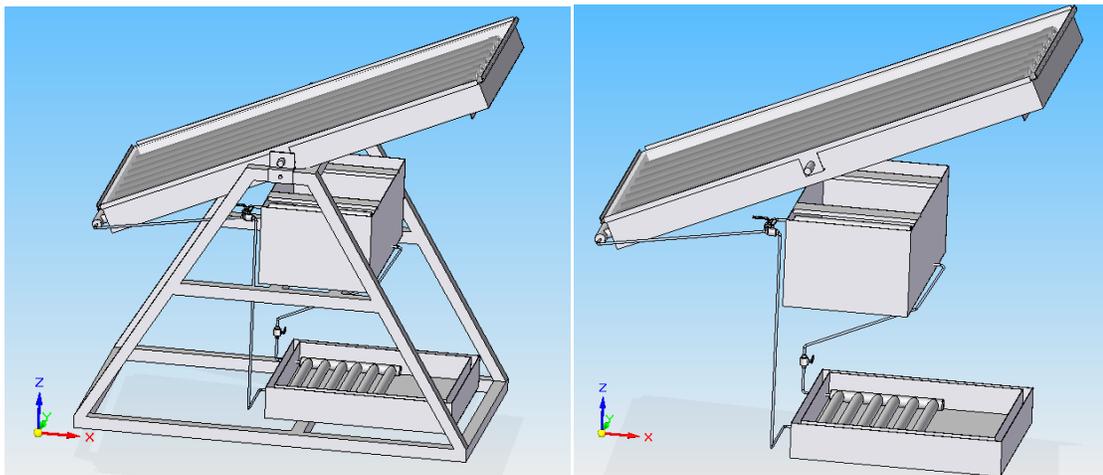
Los componentes principales son el colector solar donde va incluido el carbón activado, el condensador y la cámara fría en la cual se introduce el evaporador. Ante ello se pueden cuestionar las inclinaciones de diseño, la distancia entre cada punto

(colector, condensador, evaporador), la disposición de válvulas, medidores y su estructura, etc.

Una opción atractiva sería mantener dos vías de conexión. El colector se conecta hacia dos válvulas, una lleva la vía desde el colector hasta la entrada del evaporador; la otra desde la salida del evaporador hasta el colector. Mantener este tipo de diseño requeriría dos válvulas, además de una que permita cerrar y abrir la entrada al evaporador. También requeriría una mayor cantidad de tubería de la cual se podría prescindir.

3.1 MODELO DOS VÍAS

Figura 21. Modelo de dos vías con la estructura (a la izquierda) y sin la estructura (a la derecha).



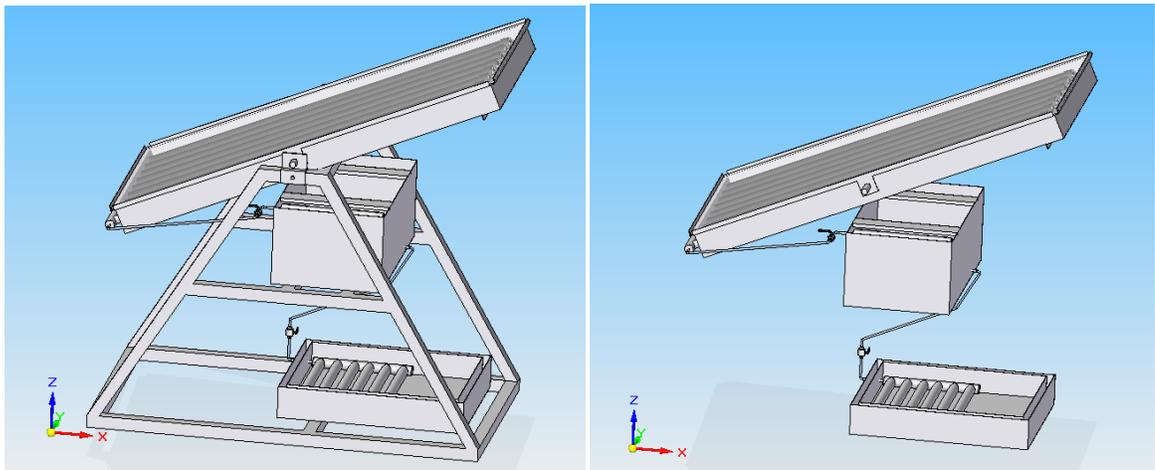
Elaborada por Javier Mauricio Bautista y Orlando Monsalve Rueda.

Otro modelo, el elegido, constaría de una vía. La conexión desde el colector solar llevaría a una válvula, esta se encuentra entre el colector y el condensador. El condensador se conecta hacia el evaporador con una válvula que permita cerrar o abrir el paso del metanol. El ciclo llevaría el metanol a salir desde el colector (el carbón activado) cuando se experimente la desorción haciendo la condensación del gas pasando por el condensador. Desde el condensador el líquido recorrería un camino inclinado o vertical (ya que el movimiento desde el condensador hacia el evaporador se hará por gravedad) hasta acumularse en el evaporador. Cuando se alcance la presión de vapor del metanol, éste retirará el calor de la cámara fría elevándose de nuevo hacia el colector donde le adsorberá el carbón activado.

Este modelo necesitaría menos longitud de tubería, que es lo deseado, disminuir las distancias entre componentes; al mantener una sola vía. Además de permitirle más autonomía al sistema ya que se podría dejar hacer el ciclo sin estar vigilando la hora de cierre o apertura de una válvula. El modelo por lo tanto quedaría representado así:

3.2 MODELO UNA VÍA

Figura 22. Modelo de una vía con la estructura (a la izquierda) y sin la estructura (a la derecha).



Elaborada por Javier Mauricio Bautista y Orlando Monsalve Rueda.

De esta forma el sistema incluiría:

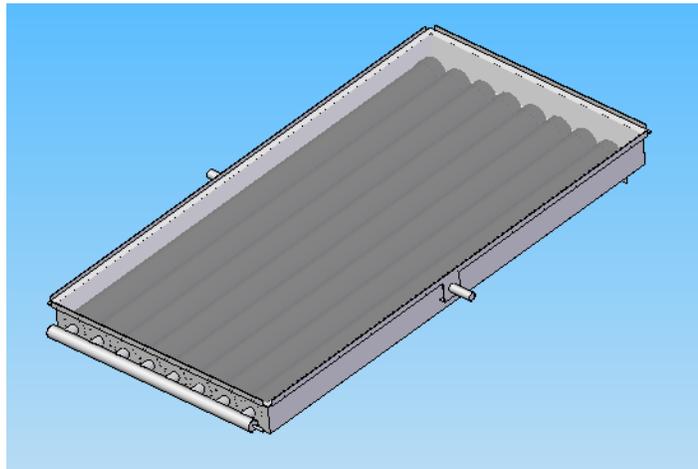
1. Un colector solar con 8 tubos de 3", acero inoxidable y vidrio templado.
2. Tubería de tubing 1/4" acero inoxidable para conexión.
3. Tubería 1 1/2" de intercambio para condensación y evaporación en acero inoxidable, calibre 18.
4. Cámara fría y caja de intercambio para el condensador.
5. Estructura en acero estructural.
6. Termocuplas tipo K bulbo de 5 cm de longitud * 1/4" de diámetro conexión al proceso de 1/4" NPT con cabezal
7. 2 válvulas de bola 1/4" npt hembra
8. Carbón Activado fabricado por Industrias Parber Ltda.
9. Metanol para análisis Merck

Además se requiere de una bomba para generar el vacío necesario en el cual trabajará el sistema. La presión de vapor del metanol a una temperatura por debajo de 0°C es aproximadamente de

3.2.1 Colector Solar

El colector solar tendrá unas área dimensiones de $1.6*0.8*0.13$ mts con placas en acero inoxidable. Adentro tendrá ocho tubos de acero inoxidable (de longitud 1.6 metros) que albergarán equitativamente el carbón activado envuelto en mallas de acero formando un tubo de 2 cm de diámetro permitiendo el acceso del metanol gas para la adsorción. Los tubos que albergan el carbón activado están roscado a un extremo para poderles quitar y poner las tapas ante algún cambio de carbón activado o mantenimiento. Tendrá un vidrio templado de dimensiones $1.65* 0,820$ mts que será el área de captación de la radiación solar.

Figura 23. Colector solar.

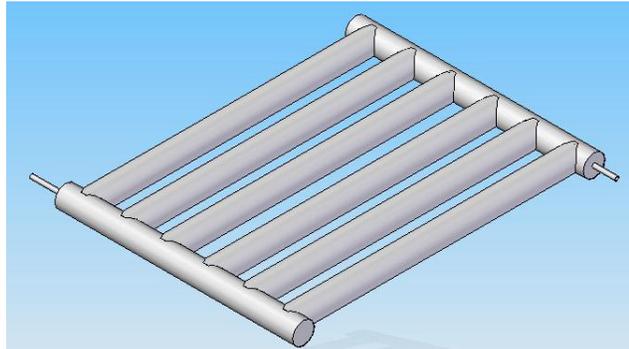


Elaborada por Javier Mauricio Bautista y Orlando Monsalve Rueda.

3.2.2 Condensador

Será de tubería de acero inoxidable calibre 18, diámetro de $1\frac{1}{2}$ pulgadas y área de intercambio 0.6 m^2 . Está inmerso en una caja de aluminio de $0.32\text{m}*0.80\text{m}*0.45\text{m}$ para intercambiar con agua.

Figura 24. Condensador.

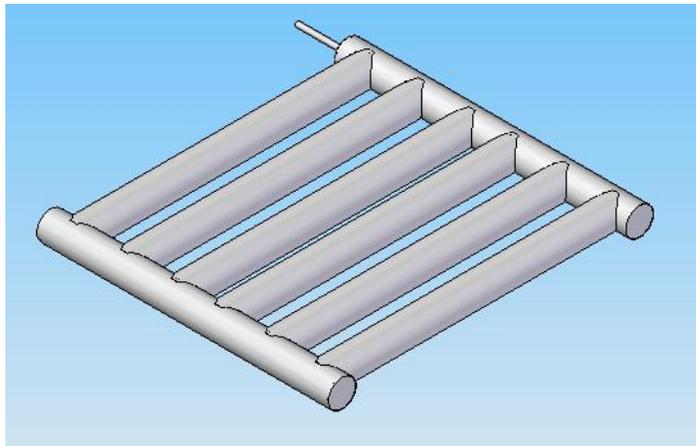


Elaborada por Javier Mauricio Bautista y Orlando Monsalve Rueda.

3.2.3 Evaporador

Será de tubería de acero inoxidable calibre 18, diámetro de 1 ½ pulgadas y área de intercambio 0.5 m². El evaporador se encuentra ubicado en la parte inferior del sistema adentro de la cámara fría. Ésta se encuentra hecha de aluminio y tiene dimensiones 0.6*0.7*0.1 mts rodeada de una holgura de 3 centímetros rellena de poliuretano para permitir un mejor aislamiento. En la cámara fría se encontrará el agua que se debe enfriar.

Figura 25. Evaporador.



Elaborada por Javier Mauricio Bautista y Orlando Monsalve Rueda.

3.2.4 Válvulas y conexiones

El sistema tendrá 2 válvulas tipo bola 1/4 npt hembra, conectándose el sistema con tubing de ¼ de pulgada en acero inoxidable. Los conectores entre válvula y tubería serán 1/4npt macho a 1/4 od, Tee de 1/4 od y Tee 1/4 npt.

Figura 26. Válvula Bola Inox NPT de 1/4".



[En línea]. URL: http://a1imp.com/imagenes/Copia%20de%20genebre_pro.jpg

Figura 27. 1/4 pulg. OD x 1/4 pulg. NPT macho.



[En línea]. URL: <http://www.solostocks.com.co/img/conector-macho-swagelok-saf-2507-super-duplex-14-pulg-od-x-14-pulg-npt-macho-302575n0.jpg>

Figura 28. Tee de 1/4 OD.



[En línea]. URL: <http://www.instawares.com/products/1/158-1043.jpg>

Figura 29. Tee 1/4 NPT



[En línea]. URL:

http://www.hamlet.com/include/Thumbnail.aspx?h=550&w=550&fu=/download/catalog/pictures/101H_S.jpg

3.2.5 Adsorbente y Adsorbato.

El par de adsorbente – adsorbato elegido será el carbón activado – metanol. El metanol es un metanol para análisis fabricado por la empresa Merck de 98% de pureza mientras que el carbón activado es fabricado por INDUSTRIAS PARBER LTDA. La forma de obtención del carbón activado es rudimentaria por lo tanto no existen datos específicos del carbón activado con el que se trabajará. Según el fabricante éste presenta una porosidad inferior al 50% de su volumen.

3.3 Diseño Básico

Para determinar las dimensiones de los intercambiadores, la cantidad de masa de metanol y el carbón activado se diseñó no sólo para reducir la temperatura del agua, sino para solidificarla en una cantidad de 10 kg.

Algunas secuencias fueron ubicadas para ofrecer un entorno similar a algunos trabajos realizados anteriormente. Uno de ellos es la disposición del intercambio de calor, tanto para el evaporador como el condensador tomando en cuenta que se trabaja con acero inoxidable para hacer el intercambio de calor.

3.3.1 Masa del metanol

Para determinar la cantidad de metanol que se empleará en la obtención de 10 kg de hielo, es necesario calcular la capacidad calorífica del agua y su calor de solidificación. Tomando la capacidad calorífica del agua como 4.18 kJ/kg*K, el calor latente de fusión como 333.15 kJ/kg y la temperatura ambiente en el agua como 26° C se obtiene:

$$Q_T = Q_{c.agua} + Q_{s.agua}$$

$$Q_{c.agua} = C_{p.agua} * M_{agua} * \Delta T$$

$$Q_{c.agua} = (4.18 \text{ kJ/kg}\cdot\text{K}) * (5 \text{ kg}) * (26 \text{ K}) = 543.40 \text{ kJ}$$

$$Q_{s.agua} = L_{f.agua} * M_{agua}$$

$$Q_{s.agua} = (333.15 \text{ kJ/kg}) * (5 \text{ kg}) = 1665.75 \text{ kJ}$$

$$Q_T = 543.40 \text{ kJ} + 1665.75 \text{ kJ} = 2209.15 \text{ kJ}$$

Tomando el calor de evaporación del metanol como 1180 kJ/kg, se obtendrá:

$$Q_T = L_{e.met} * M_{met}$$

$$M_{met} = (2209.15 \text{ kJ}) / (1180 \text{ kJ/kg}) = 1.87 \text{ kg}$$

Tomando un factor de eficiencia de 0.8 se tendrá una masa de 2.34 kg y sabiendo que su densidad está alrededor de 0.79 kg/L se requerirá un volumen de $\approx 3 \text{ L}$.

3.3.2 Área de los intercambiadores

Para diseñar los intercambiadores de acero inoxidable, se tuvieron en cuenta algunos aspectos:

- El flujo de vapor del metanol como flujo laminar para la condensación.
- La transferencia de calor entre los tubos del condensador y el agua de 350 W/m²*K [15].
- La transferencia de calor desde el interior del tubo es mucho mayor que desde el tubo al agua, por lo tanto no es necesario tomar en cuenta, además el espesor de los tubos de acero en los intercambiadores es pequeño lo que hace desprestigiar la transferencia por conducción.
- La transferencia de calor entre los tubos del evaporador y el medio se estima de 100 W/m²*K [16].
- Una diferencia de temperatura entre los tubos del condensador y el agua de 1°C.

- Una diferencia de temperatura entre los tubos del evaporador y el medio de 3°C. Aquí los tubos del evaporador no están en contacto completamente con el agua.

Para el condensador se mantendrían los siguientes argumentos:

Considerando un tiempo de condensación de 3 horas [15], y sabiendo que el calor latente de condensación del metanol es de 1160 kJ/kg, se tiene:

$$Q_c = (1160 \text{ kJ/kg} * 1.87 \text{ kg}) / (3 * 3600 \text{ s}) = 200.85 \text{ w}$$

$$Q_c = h * A_{sc} * \Delta T$$

$$A_{sc} = (200.85 \text{ w}) / [(350 \text{ w/m}^2 * \text{K}) * (1^\circ \text{K})]$$

$$A_{sc} = 0.57 \text{ m}^2$$

Se tomaría un área de transferencia de 0.6 m². De esta forma se tendrán 9 tubos de 55 cm y un diámetro mencionado de 1 ½ pulgadas. El condensador se inclinará alrededor de 20° para garantizar el flujo del metanol luego de condensarse ya que éste caerá por gravedad.

Para el evaporador se estimó un tiempo de evaporación de 4 horas; y considerando un calor latente de evaporación de 1180 kJ/kg [15], se tendrá:

$$Q_e = (1180 \text{ kJ/kg} * 1.87 \text{ kg}) / (4 * 3600 \text{ s}) = 153.24 \text{ w}$$

$$Q_e = h * A_{se} * \Delta T$$

$$A_s = (153.24 \text{ w}) / [(100 \text{ w/m}^2 * \text{K}) * (3^\circ \text{K})]$$

$$A_s = 0.51 \text{ m}^2$$

Se obtiene un área de evaporación de 0.51 m². De esta forma se organizarán 9 tubos de 45 cm de longitud y un diámetro de 1 ½ pulgadas para intercambiar calor.

3.3.3 Cantidad de Carbón activado y Colector

Teniendo la masa del metanol se podrá suponer la cantidad de carbón activado que se requiere en el sistema mediante la ecuación de Dubinin Raduskevich [16], que consiste en:

$$x = 0,316 e^{-1.12 \times 10^{-6} (T \ln(\frac{P}{P_s}))^2} \quad \text{(Ecuación 10)}$$

Donde x representa la masa de metanol por unidad de masa de carbón activado, T la temperatura del carbón activado en grados Kelvin, P la presión de vapor de metanol en el sistema, y P_s la presión de saturación del metanol a la temperatura del carbón activado.

Tomando como referencia la presión de saturación del metanol en función de la temperatura con la siguiente ecuación [17]:

$$\text{Log}_{10} P_{\text{mmHg}} = 7.87863 - [(1473.11)/(230+T)] \quad \text{(Ecuación 11)}$$

Al suponer una temperatura de 80°C en el carbón activado, se tiene una presión de saturación de 1338.63 mmHg; tomando una presión de 21 mmHg para -5°C se obtendrá un valor de $X = 0.28$ lo que indicará que por cada kilogramo de carbón activado se tendrá 0.28 kilogramos de metanol. Sabiendo que se optó por usar 3 litros de metanol (2.34 kg) se calcularán 8.36 kg de carbón activado. Como la incertidumbre del carbón activado que se empleó es significativa, ya que la técnica de activación es incipiente, se aplicarán 15 kg de carbón activado. Éstos Irán organizados equitativamente en 8 tubos de acero inoxidable, 8.91 mm de diámetro nominal y una longitud de 1.57 metros; enmallados de tal forma que el metanol tenga una buena área de flujo. Los tubos del colector estarán pintados de negro para una mejor captación de la radiación. El colector solar dispone de un vidrio templado de 1,62*0.86 m² para retener calor de la radiación, lo que daría un área de radiación incidente de 1.39 m².

3.3.4 Diseño de la estructura por medio de ANSYS:

Para el análisis en ANSYS se establecen primero unas condiciones en el modelo para representar el peso del colector que es soportado por el eje de acero inoxidable de 1" y la estructura principal del sistema de refrigeración.

Dados estos parámetros se utiliza el tipo de análisis estático estructural en ANSYS versión 12.0.

3.3.4.1 Eje del colector solar:

Geometría Del Eje

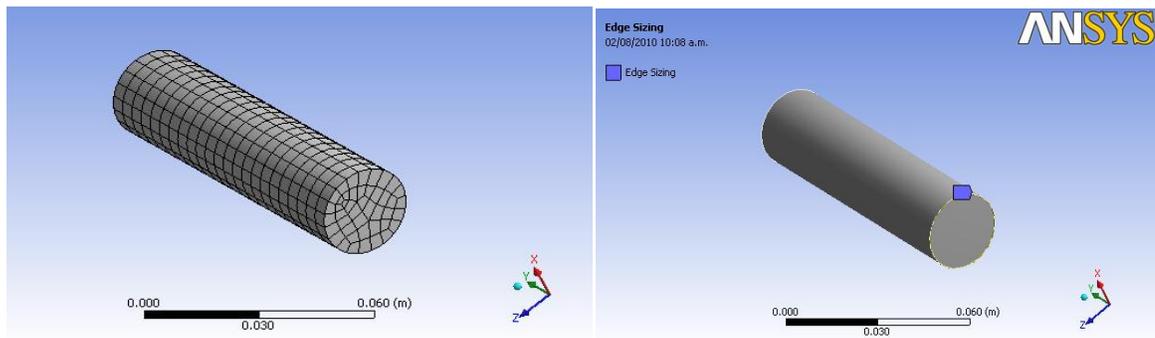
En primer lugar se dibuja el eje en ANSYS, cuyas dimensiones son de 100 mm de largo, y un diámetro de 25,4 mm. Luego se imprimen 2 caras cilíndricas sobre el eje para representar las posiciones en la cual se encuentra soportado el colector.

Es necesario Imprimir estas caras para simular las áreas que se usarán para definir qué tipos de cargas o soportes están presentes en el eje, de esta manera el análisis estático estructural puede realizarse sin complicaciones y se pueden establecer las condiciones de frontera del modelo a analizar.

Mallado

Como es una pieza sólida y simétrica el mallado por defecto que el modelo determina resulta sencillo y constante, sin embargo, para mejorar el mallado se decide aumentar el número de elementos realizando un “Sizing” (ver Figura 30), con número de divisiones de 20 para eliminar los peores elementos de la malla y aumentar la confiabilidad de los resultados de esfuerzo, deformación y factor de seguridad en el eje.

Figura 30. Sizing aplicado al eje para mejorar el mallado.



Elaborada por Javier Mauricio Bautista y Orlando Monsalve Rueda.

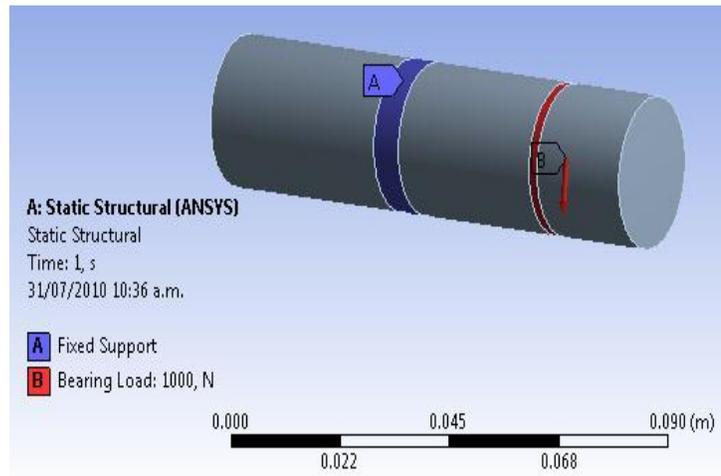
Aplicación de las cargas y soportes

La aplicación de las cargas y soportes se definió como se explicó en la sección de geometría del eje, ahora se procede a establecer los tipos de fuerzas y apoyos. El peso del colector es aproximadamente de 200kg dando como resultado una carga de 2000 Newton y para el análisis ésta se divide en dos debido a que se analizará solo la mitad del modelo.

La carga radial de 1000 Newton se coloca como “Bearing load” (ver figura 31) pues esta opción permite poner cargas en tipo vector o componentes y como la carga será en sentido radial hacia abajo se podrá definir la carga dada en componentes donde $X=0$ N, $Y = 0$ y $Z= -1000$ N.

Finalmente, en donde es soportado el colector se coloca como “fixed support”, un tipo de soporte fijo cilíndrico que restringe el movimiento en los tres ejes coordenados.

Figura 31. Ubicación de cargas y soportes para el eje.



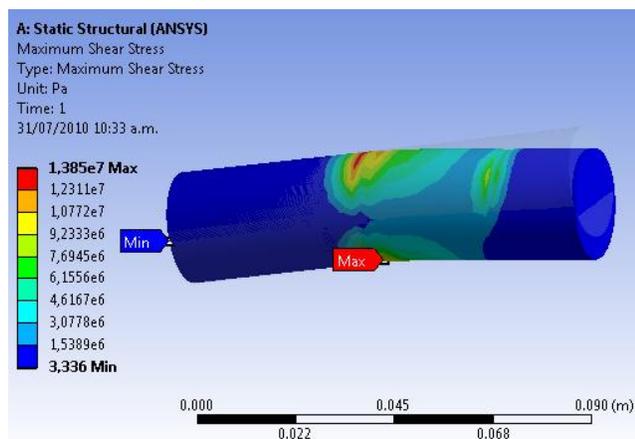
Elaborada por Javier Mauricio Bautista y Orlando Monsalve Rueda.

Resultados Obtenidos

Una vez terminadas las condiciones del modelo se establecen los análisis deseados que para este caso serán el esfuerzo cortante máximo, el esfuerzo equivalente, la deformación total y el factor de seguridad.

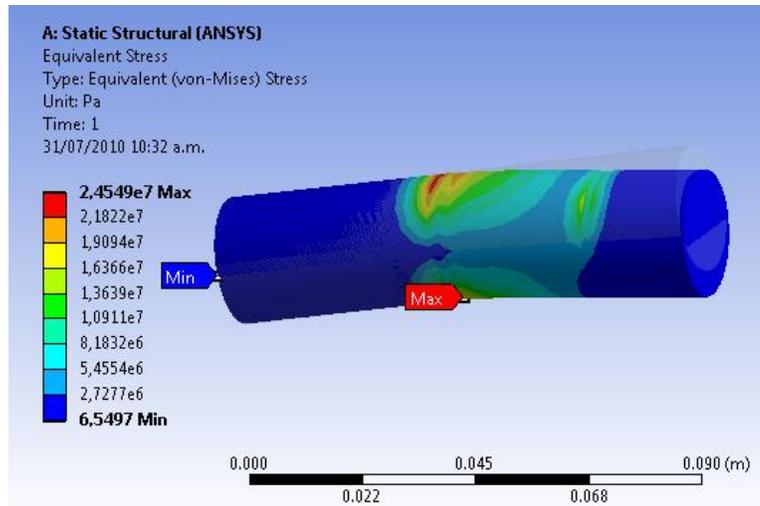
El esfuerzo cortante máximo calculado en ANSYS es de 13.8 Mpa (ver figura 32), el esfuerzo equivalente es de 24.5 Mpa (ver figura 33). El análisis de la deformación muestra un valor de 7.79×10^{-6} metros (ver figura 34), mientras que El análisis del factor de seguridad muestra un valor de 7.47 para el esfuerzo cortante máximo y de 8.43 para el esfuerzo equivalente (ver figuras 35 y 36).

Figura 32. Esfuerzos cortantes para el eje.



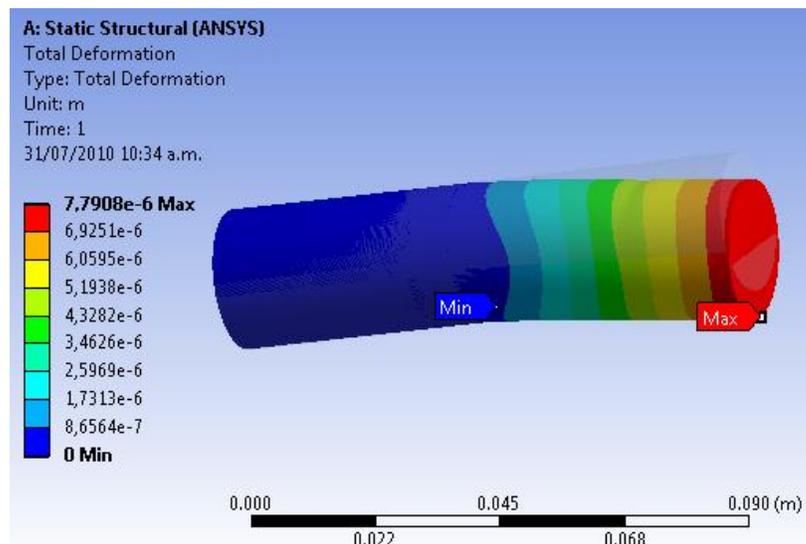
Elaborada por Javier Mauricio Bautista y Orlando Monsalve Rueda.

Figura 33. Esfuerzos Equivalentes para el eje.



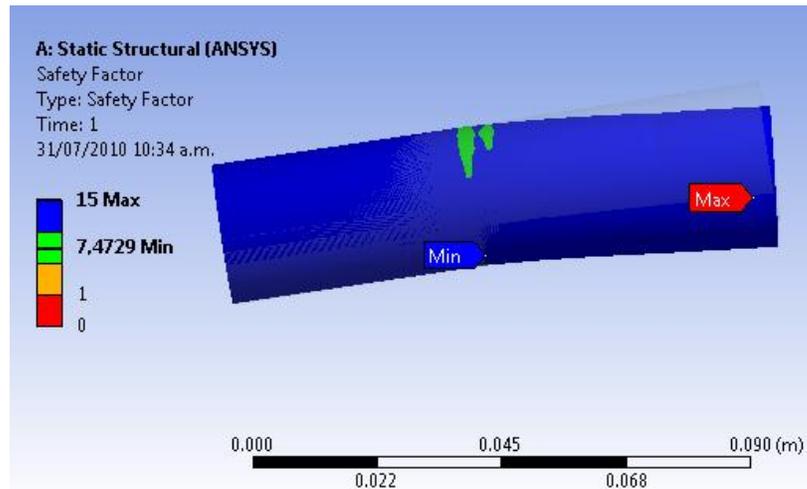
Elaborada por Javier Mauricio Bautista y Orlando Monsalve Rueda.

Figura 34. Deformación total del eje.



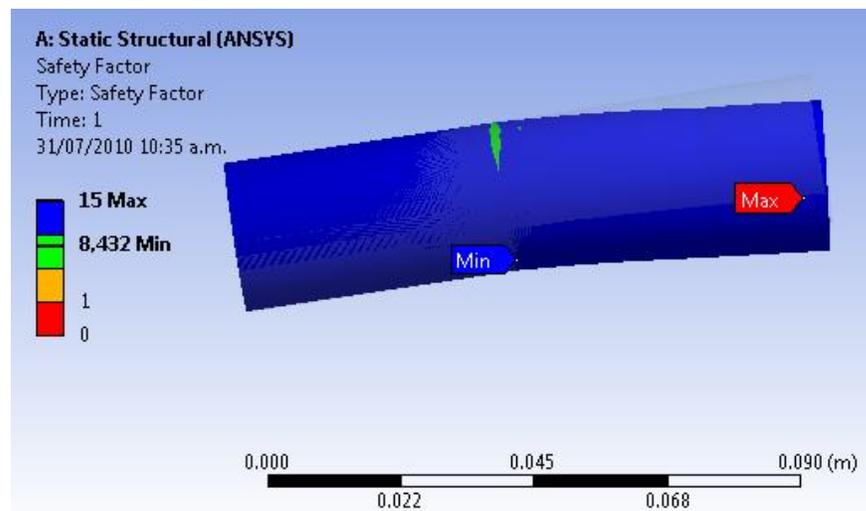
Elaborada por Javier Mauricio Bautista y Orlando Monsalve Rueda.

Figura 35. Factores de seguridad en los esfuerzos cortantes para el eje.



Elaborada por Javier Mauricio Bautista y Orlando Monsalve Rueda.

Figura 36. Factor de seguridad en los esfuerzos equivalentes para el eje.



Elaborada por Javier Mauricio Bautista y Orlando Monsalve Rueda.

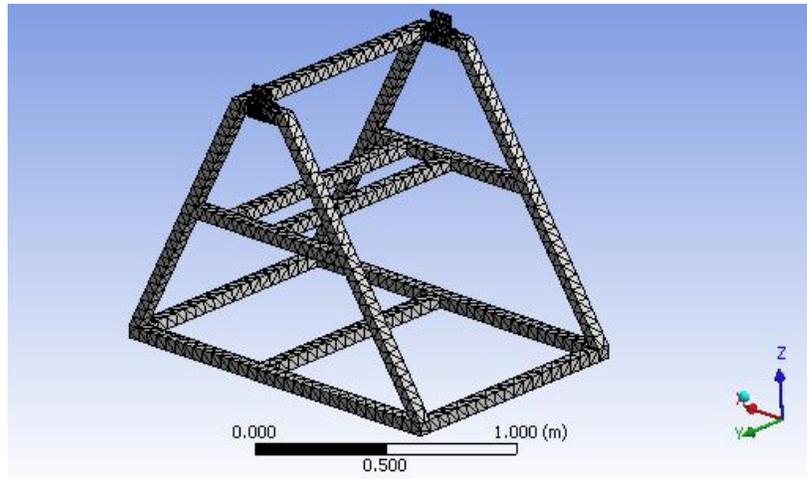
3.3.4.2 Estructura del colector Solar: Geometría

Exportando el dibujo del modelo desde solid Edge versión 19, se procedió a crear el análisis de la estructura de Acero estructural en Ansys. Las medidas corresponden a una altura de 1,07m unidos de forma triangular a una base de 1.6mx1m, abrazando el ancho del colector solar. Se diseñó de forma triangular para ahorrar espacio y material del tubo, el tipo de tubo es el encontrado en el mercado, 2 x 2 pulgadas.

Mallado

Al tener una forma sencilla, de tubos rectangulares, se procedió a mallar el elemento. Corresponde a un "Sizing" de 0,05m aumentando la confiabilidad de los resultados del mismo.

Figura 37. Sizing aplicado a la estructura para mejorar el mallado.

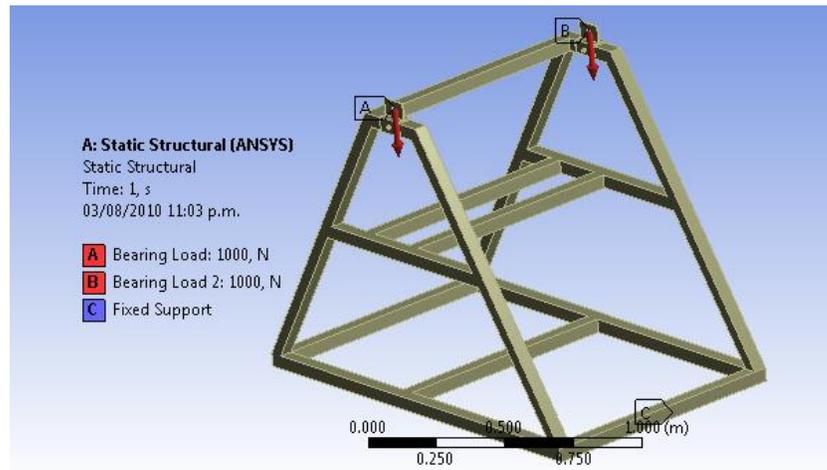


Elaborada por Javier Mauricio Bautista y Orlando Monsalve Rueda.

Carga

La carga se reparte entre los puntos de contacto con el eje del colector, la carga es la misma, solo cambia la aplicación. De tal forma, se situaron 1000 Newton en cada área de contacto con el eje. En la base de la geometría, el área se especifica como un soporte fijo (fixed support) dando paso a la prueba.

Figura 38. Cargas y soportes de la estructura.

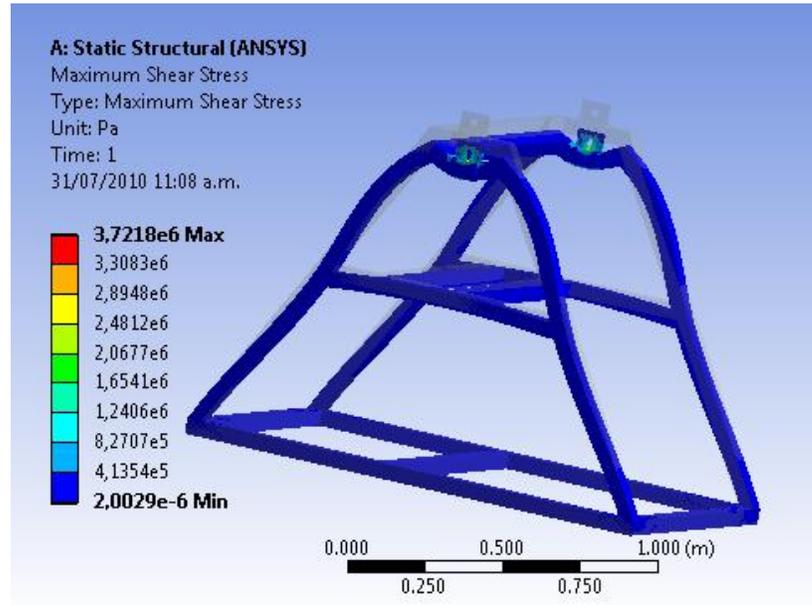


Elaborada por Javier Mauricio Bautista y Orlando Monsalve Rueda.

Resultados

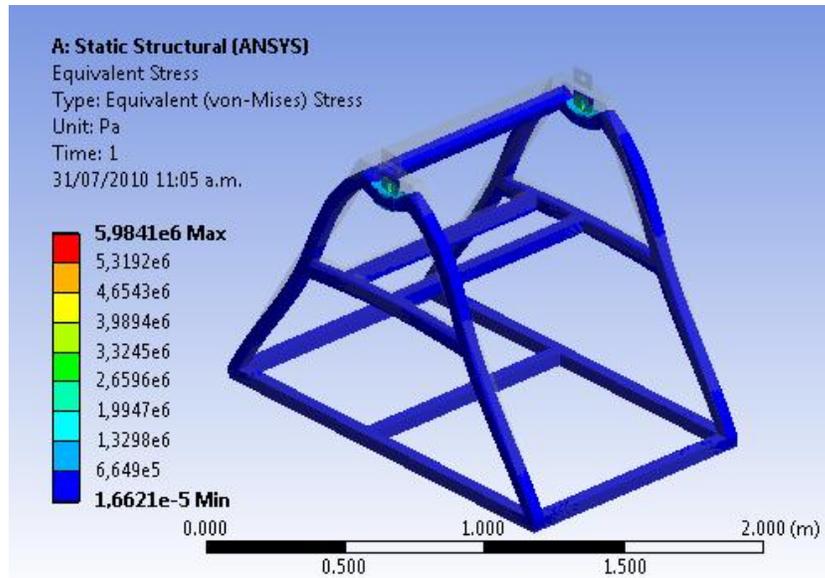
Al igual que se efectuó con el eje del colector, se analizó el esfuerzo cortante máximo y el esfuerzo cortante equivalente para obtener la deformación total y un factor de seguridad. Para el cortante máximo se registró un esfuerzo de 3.7 MPa (ver figura 39), y un esfuerzo de 5.9 MPa para el esfuerzo equivalente (ver figura 40), con deformaciones de 3.9×10^{-6} metros (ver figura 41), y un factor de seguridad de 15 para el esfuerzo cortante máximo y el esfuerzo equivalente (ver figuras 42 y 43). La simulación presenta un sistema de estructura completamente competente.

Figura 39. Esfuerzos cortantes para la estructura.



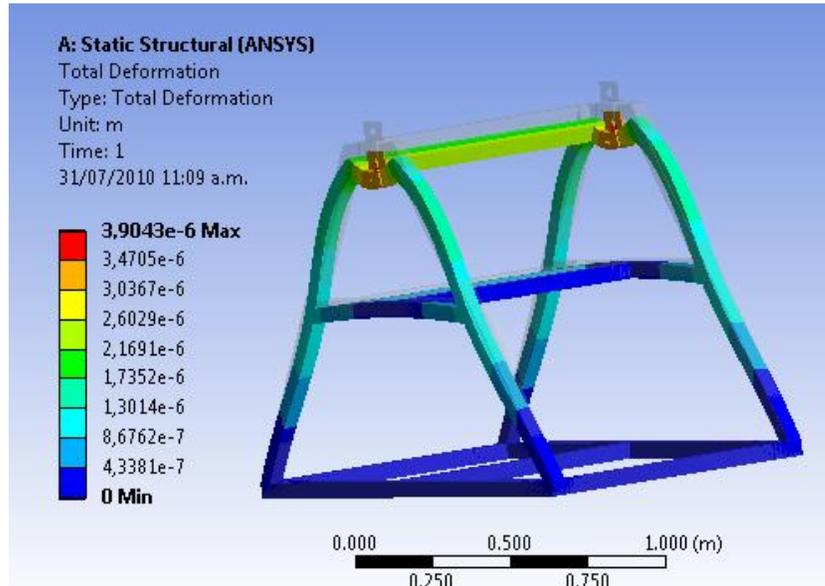
Elaborada por Javier Mauricio Bautista y Orlando Monsalve Rueda.

Figura 40. Esfuerzos equivalentes para la estructura.



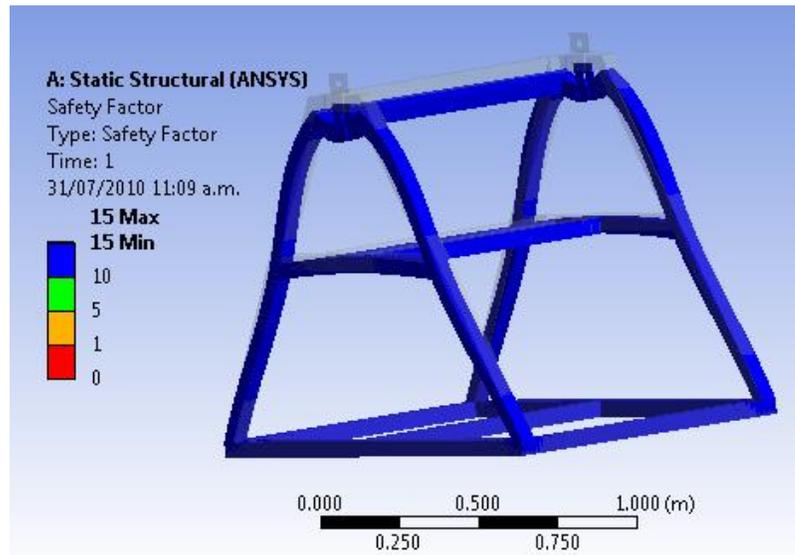
Elaborada por Javier Mauricio Bautista y Orlando Monsalve Rueda.

Figura 41. Deformación total de la estructura.



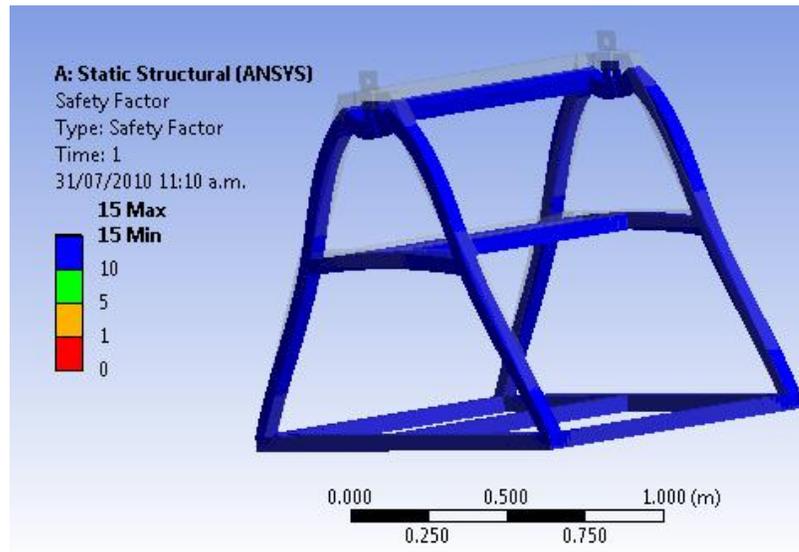
Elaborada por Javier Mauricio Bautista y Orlando Monsalve Rueda.

Figura 42. Factores de seguridad en el esfuerzo cortante para la estructura.



Elaborada por Javier Mauricio Bautista y Orlando Monsalve Rueda.

Figura 43. Factor de seguridad en el esfuerzo equivalente para la estructura.



Elaborada por Javier Mauricio Bautista y Orlando Monsalve Rueda.

Análisis de resultados

El ideal del análisis por medio de Ansys es obtener, a través del material elegido para el eje (acero inoxidable) y la estructura (acero estructural), la geometría específica en la adaptación del colector solar y la estructura. Para estas dimensiones seleccionadas se obtuvieron factores de seguridad mínimos por encima de 8 para el esfuerzo equivalente y 7 para el esfuerzo cortante en el eje, mientras que la estructura presentó un factor de seguridad de 15 lo que está excesivamente encima de lo requerido. Sin embargo, el sistema debe contar con un espacio que pueda cubrir el condensador y el evaporador de pesos insignificantes ante el colector solar, lo que lleva a optar por este tipo de dimensiones. Con tal fundamento se procede a la elaboración del eje de la estructura sabiendo su respuesta satisfactoria.

4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Al desarrollarse el sistema referente a los diseños, se construyó el refrigerador (ver Figura 44) y se inyectó el metanol (ver figura 45) en el evaporador que está aislado con poliuretano (ver Figura 46).

Figura 44. Refrigerador solar.



Elaborada por Javier Mauricio Bautista y Orlando Monsalve Rueda.

Figura 45. Metanol frasco por 5 litros.



Elaborada por Javier Mauricio Bautista y Orlando Monsalve Rueda.

Figura 46. Caja del evaporador.



Elaborada por Javier Mauricio Bautista y Orlando Monsalve Rueda.

Se introdujo el carbón activado (ver Figura 47) en el colector solar el cual se aisló también con poliuretano (ver Figura 48), dejándolo al sol por 6 horas (el día 15 de junio entre las 8 am y las 4 pm) para que desorbiera los vapores que había adsorbido y se generó un vacío inicial con una bomba Dosivac DVR 95 de ½ Hp perteneciente a la Universidad Pontificia Bolivariana (ver figura 49). Luego se estableció el método de medición basado en el software microScan v.5, tomando los datos de la temperatura del ambiente y la temperatura en el evaporador con termocuplas tipo K, se usó un modulo de adquisición de temperatura IntechMicro [20] 2100-A16 RS232 (ver Figura 50) con la que cuenta el laboratorio de transferencia de calor en la Universidad Pontificia Bolivariana Seccional Bucaramanga.

Figura 47. Carbón activado.



[En línea]. URL:

<http://imagenes.acambiode.com/empresas/6/0/0/3/6003050070965665756555755564568/productos/Carbon>

Figura 48. Aislamiento del colector solar.



Elaborada por Javier Mauricio Bautista y Orlando Monsalve Rueda.

Figura 49. Bomba Dosivac DVR 95.



Elaborada por Javier Mauricio Bautista y Orlando Monsalve Rueda.

Figura 50. Modulo de adquisición de temperatura IntechMicro 2100-A16 RS232.



Elaborada por Javier Mauricio Bautista y Orlando Monsalve Rueda.

Paralelamente Se registró entre las 10 am y 3 pm, el día 17 de Julio del 2010, la radiación promedio con un piranómetro Kipp & Zonen CM3 con un indicador digital de radiación CC20 (ver Figura 51) obteniendo rangos entre 579 y 910 W/m². Se eligió un promedio de 777,86 W/m² tomado de la tabla 1.

Figura 51. Indicador digital de radiación CC20.



Elaborada por Javier Mauricio Bautista y Orlando Monsalve Rueda.

Tabla 1. Medición de la radiación el día 17 de julio del 2010.

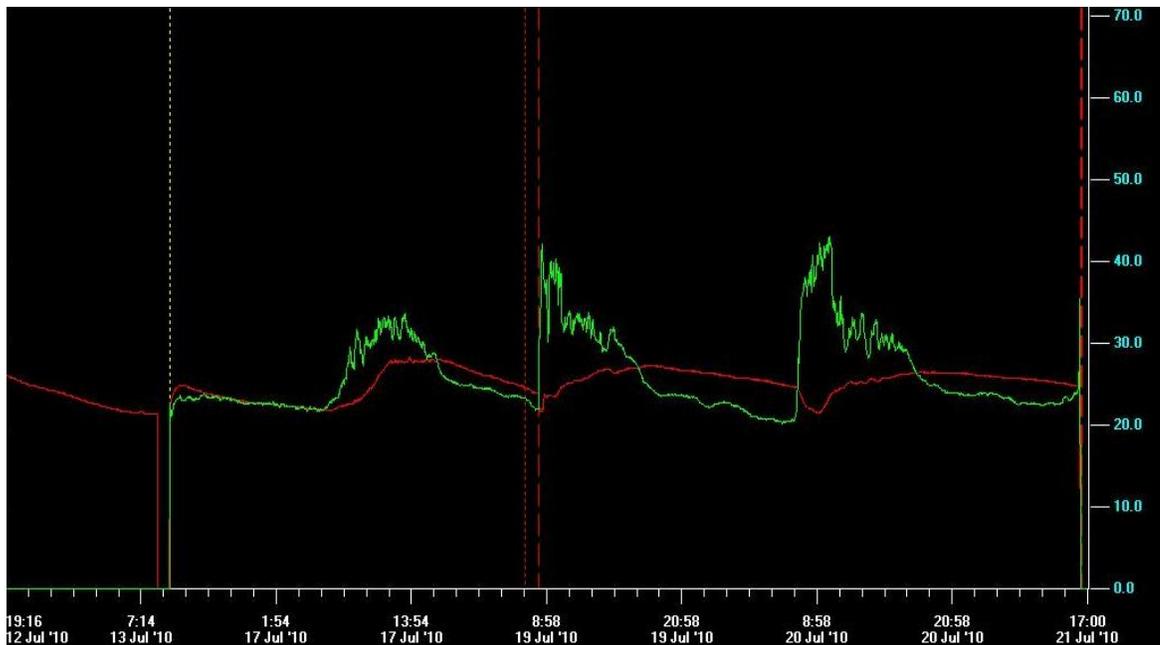
Hora	H [W/m ²]
10:00 a.m.	695
11:25 a.m.	820
12:00 p.m.	847
12:48 p.m.	910
01:50 p.m.	874
02:30 p.m.	720
03:00 p.m.	579
Hprom [W/m ²]	777,86

Elaborada por Javier Mauricio Bautista y Orlando Monsalve Rueda.

De esta forma se tiene una radiación promedio de 3889,3 Wh/m²

Para el día 17 de julio se tuvieron datos que no indicaron un efecto de enfriamiento (ver Figura 52), teniendo una presión en el evaporador de 254 mmHg (33,86 kPa).

Figura 52. Monitoreo de la temperatura entre el 17 de Julio y el 20 de julio. La línea verde pertenece a la temperatura del ambiente y la roja pertenece a la temperatura en el evaporador.



Elaborada por Javier Mauricio Bautista y Orlando Monsalve Rueda.

Al no registrarse un efecto de enfriamiento se deduce que el vacío final no es el apropiado para la saturación del metanol. La bomba Dosivac no se encontraba en buen estado ya que el gas ballast estaba averiado y al operarse la bomba funcionaba con un ruido inusual. Las razones para no llegar al vacío último (un mal funcionamiento) son [19]:

- Pérdidas en el sistema
- Entrada de aire por las conexiones
- Bajo nivel de aceite
- Aceite contaminado
- Entrada de aire por el retén
- Módulo de bombeo gastado

Ante tal contratiempo se decidió cambiar la bomba por una de marca Edwards E2M28 (ver Figura 53), se retiró el metanol encontrando una menor cantidad y se procedió a reemplazarlo ya que al retirarse se presentaron sedimentos en el líquido. Luego se generó el vacío en el sistema que alcanzó 51 mmHg (6,77 kPa) registrando al siguiente día un aumento de presión de 457.20 mmHg (60,95 kPa). En esta ocasión la disposición del modulo de adquisición se vio limitada por los horarios de uso de éste en el laboratorio de transferencia de calor y sólo fue posible monitorear la temperatura del ambiente a partir de las 7 p.m. el día 2 de agosto del 2010 (Ver anexo A y Figura 55). La radiación leída en este proceso fue menor que la tomada el día 17 de julio ya que se presentaron datos menores en el piranómetro (ver tabla 2) obteniéndose una radiación promedio de 715.40 W/m^2 que corresponde a 3577 Wh/m^2 tomando en cuenta el tiempo de insolación de 5 horas. Al hacer la medición se tomaron algunos datos con un multímetro Koban KMY65 (ver Figura 54) en el colector solar (ver tabla 3).

Figura 53. Bomba de marca Edwards E2M28.



Elaborada por Javier Mauricio Bautista y Orlando Monsalve Rueda.

Tabla 2. Datos leídos y radiación promedio del día 2 de agosto entre las 9 a.m. y las 4 p.m.

Hora	H (W/m^2)
10:00 a.m.	703
10:45 a.m.	746
11:10 a.m.	810
11:30 a.m.	933
12:00 p.m.	823
12:30 p.m.	785
01:30 p.m.	632
02:00 p.m.	509
03:00 p.m.	498
Hprom (W/m^2)	715.40

Elaborada por Javier Mauricio Bautista y Orlando Monsalve Rueda.

Figura 54. Multimetro Koban KMY65



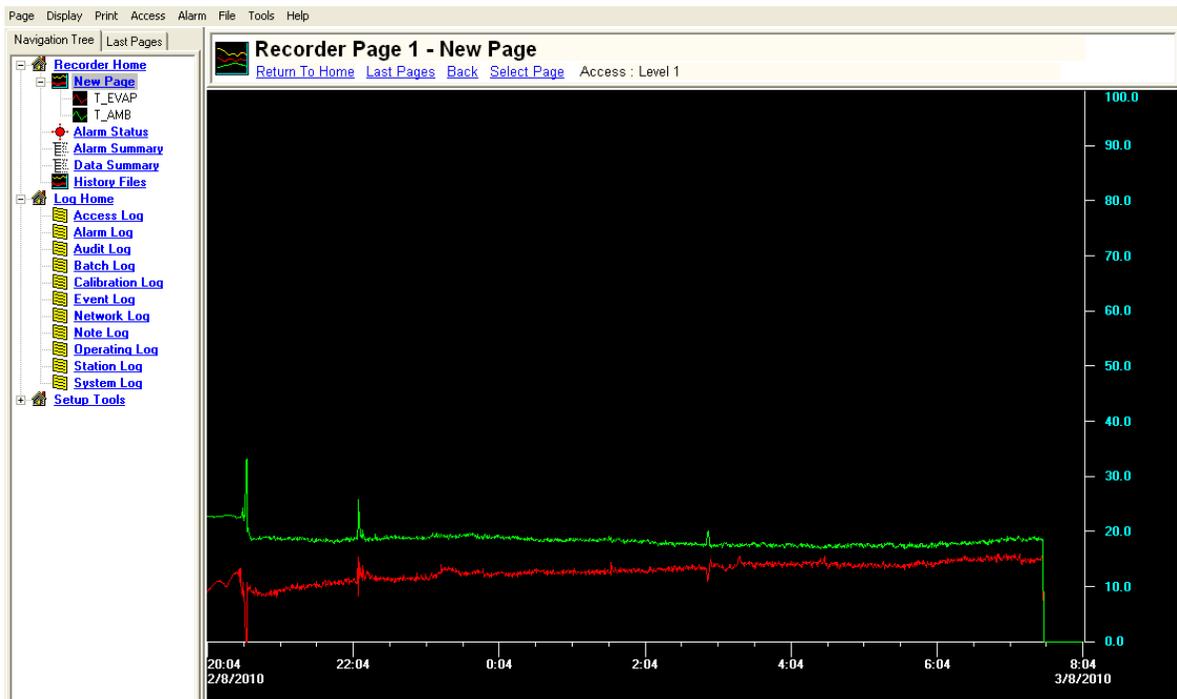
Elaborada por Javier Mauricio Bautista y Orlando Monsalve Rueda.

Tabla 3. Temperatura del colector solar.

Hora	T (°C)
10:00 a.m.	40.30
10:45 a.m.	44.79
11:10 a.m.	51.12
11:30 a.m.	53.47
12:00 p.m.	66.27
12:30 p.m.	66.81
01:30 p.m.	78.50
02:00 p.m.	77.32
03:00 p.m.	71.96
Tprom (°C)	61.17

Elaborada por Javier Mauricio Bautista y Orlando Monsalve Rueda.

Figura 55. Monitoreo de la temperatura el día 2 de agosto. La línea verde pertenece a la temperatura del ambiente y la roja pertenece a la temperatura en el evaporador.



Elaborada por Javier Mauricio Bautista y Orlando Monsalve Rueda.

En la Figura 55 se puede apreciar que la temperatura se encontraba baja desde antes de comenzar la medición (a las 7 p.m.) y cuya tendencia fue ascendente a medida que se acercaba el día. Aquello se debe a que la masa de metanol condensada, y que en la gráfica muestra una generación del efecto de enfriamiento, al evaporarse en la noche es menor que la masa introducida en el sistema, lo que indica una baja desorción en el día. La energía retirada no se pudo mantener aislada durante toda la noche por haber sido muy inferior frente al intercambio con el ambiente.

Al haber alcanzado algunas temperaturas inconsistentes (por debajo de 0) que no se mantuvieron estables un tiempo considerable tomando en cuenta que el software registra datos cada 30 segundos, la temperatura más baja que se mantuvo estable por un tiempo considerable se mantiene entre 8 y 10 grados, de tal forma para el cálculo del COP se estima una reducción de temperatura desde 23°C a 8°C. Teniendo una cantidad de 5 litros de agua en el evaporador, se procede:

$$Q_{c.agua} = (4.18 \text{ kJ/kg}\cdot\text{K}) * (5 \text{ kg}) * (15 \text{ K}) = 313.50 \text{ kJ}$$

$Q_{c.agua}$ es la energía retirada al agua para alcanzar la temperatura mínima.

Para el COP es requerido, en este caso, tener:

$$\text{COP} = (Q_{c.\text{agua}}) / (\text{radiación solar durante tiempo de insolación})$$

La energía solar (Q_{in}) recibida corresponde al área donde incide. Tomando como horizontal el plano inclinado en el colector solar para facilitar cálculos, el Q_{in} obtenido se calcula:

$$Q_{in} = H_{prom} * A_{incidencia} \quad \text{(Ecuación 12)}$$

El H_{prom} (3577 Wh/m^2) convertido a Julios será de 12.88 MJ/m^2 , tomando el respectivo tiempo de insolación como 5 horas. Además, como se cuenta con un vidrio templado de dimensiones $1.65 * 0.82$ mts, el área de insolación será de 1.36 m^2 . Por lo tanto el Q_{in} será:

$$Q_{in} = (12.88 \text{ MJ/m}^2) * (1.36 \text{ m}^2)$$

$$Q_{in} = 17.52 \text{ MJ}$$

Luego para el cálculo del COP se encontrará:

$$\text{COP} = (313.50 \text{ kJ}) / (17.52 \text{ MJ})$$

$$\text{COP} = 0.018$$

Dado que no se alcanzó a producir hielo en la cantidad deseada, el coeficiente de rendimiento solar calculado es muy bajo. Si se compara con el alcance deseado en el diseño que es la producción de hielo, se tomaría la energía producida teórica (2209.15 kJ) y se relaciona con la medida de insolación. El alcance ideal sería:

$$\text{COP}_{ideal} = (2209.15 \text{ kJ}) / (17.52 \text{ MJ})$$

$$\text{COP}_{ideal} = 0.13$$

Ante las mismas condiciones se demuestra que el ciclo presentó una eficiencia de:

$$\eta = (\text{COP} / \text{COP}_{ideal}) * 100$$

$$\eta = 14\%$$

Al presentarse esta eficiencia se deben observar varios aspectos. Uno de ellos, el más importante y el que genera mayor incertidumbre, es el carbón activado que no se presenta como un factor exacto ya que su elaboración a nivel regional es incipiente, las empresas no cuentan con laboratorios que entreguen mayor información sobre dichos minerales como su alta capacidad adsorptiva a temperatura ambiente y presión baja tanto como su baja capacidad adsorptiva a temperaturas altas. También hay que

considerar que el ambiente en Bucaramanga es muy variable, las fechas de análisis presentaron precipitaciones paliativas, durante el día, para el ciclo del sistema y la temperatura de regeneración no fue alta (en promedio 61.17°C).

Otros modelos presentaron coeficientes de rendimiento entre 0.06 y 0.15 [9,15, 21] que superan en amplio rango los resultados obtenidos en el ciclo analizado. Aquello se debe al logro de conseguir reducir la temperatura por debajo de 0°C y la solidificación del agua.

5 CONCLUSIONES

Se presentaron los parámetros apropiados para la construcción de un sistema de refrigeración solar funcionando por adsorción con carbón activado como adsorbente y metanol como adsorbato.

Se construyó y entregó un sistema de refrigeración solar constituido por un colector solar, un condensador y un evaporador elaborados en acero inoxidable, junto a sus conexiones del mismo material. El sistema permite con la radiación solar y la adsorción del carbón activado un ciclo de refrigeración intermitente ya que la refrigeración no es constante y se registra de forma nocturna (ver figura 44).

Se estableció un sistema de monitoreo cuyo trabajo no fue exitoso ya que se presentaron varios inconvenientes con el módulo de adquisición de datos (ver Figura 50).

Se presentaron fallas en la refrigeración en un comienzo (ver figura 52), debido a un mal vacío generado a causa del mal funcionamiento de la bomba empleada. En consecuencia se procedió a cambiar la bomba lo que atrasó significativamente la labor al no contar con una bomba de repuesto.

La disposición del sistema de monitoreo condicionó los análisis notablemente al permitir la lectura de un solo ciclo por su poca disposición.

Se monitorearon las temperaturas del ambiente y el evaporador en un ciclo completo de refrigeración presentando un descenso de temperatura en el agua del evaporador de aproximadamente 8°C por un tiempo considerable, dato que se usó para la estimación del COP y su posterior comparación con otros proyectos (ver Figura 55).

Se desarrolló el cálculo del coeficiente de rendimiento como un COP solar líquido [15] relacionando la insolación en un tiempo de 5 horas y la energía que se retiró del agua en el evaporador.

El coeficiente de rendimiento fue notablemente bajo ante los alcances deseados y los registros de otros proyectos [9, 15, 21] cuyas magnitudes superan ampliamente el rendimiento alcanzado en el proyecto.

Los intercambiadores empleados en el sistema fueron semejantes a otros proyectos [15] en cuanto a su diseño y material empleados. Los resultados en el rendimiento de éstos no son relevantes para el ideal del proyecto pero sí constituyen un factor notable para el desempeño del sistema. El grosor de los intercambiadores es muy reducido, lo que hace que el material (acero inoxidable) mantenga una baja resistencia a la conducción en relación a la transferencia del agua y el vapor de metanol.

El carbón activado empleado fue de baja calidad ya que los fabricantes lograron un volumen de adsorción de 45% de su volumen que en comparación con el carbón activado AC-35 es muy inferior. El AC-35 presenta un volumen de adsorción del 78% de su volumen total [14].

6 RECOMENDACIONES

Al poner en funcionamiento el sistema de refrigeración se debe tener la precaución de lograr el vacío final acorde al vapor de saturación del metanol.

Se deben revisar las fugas que presente el sistema periódicamente. Éste tiene un factor de seguridad en cuanto a la pérdida del metanol ya que se encuentra a una presión menor que la atmosférica lo que permite una notificación de la fuga antes que existan pérdidas del metanol. Luego de arreglar la fuga, se debe generar el vacío nuevamente.

Para una mayor claridad del rendimiento del sistema es recomendable monitorear los datos por un tiempo trimensual donde se tengan varias condiciones de ambiente como el tiempo lluvioso o seco.

Es necesario para los futuros análisis el uso de un carbón activado de mejor capacidad adsortiva y con características afines de las necesidades del sistema.

Hacer un uso correcto de apertura y clausura de válvulas en la operación del sistema.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Artículo políticas para frenar el cambio climático. URL:
http://www.madrimasd.org/cienciaysociedad/ateneo/dossier/kioto/amigos_tierra/tierra_web/cambioclimatico/energiiaeolica.asp. Última consulta: Junio de 2010.
- [2] Blog Energía Hidroeléctrica. URL:
<http://www.oni.escuelas.edu.ar/olimpi99/rioparana/energia%20hid.htm>. Última consulta: Junio de 2010.
- [3] Publicación Ante el cambio climático, menos CO2. URL:
<http://habitat.aq.upm.es/boletin/n5/amco2.html>. Última consulta: Junio de 2010.
- [4] Artículo La Biomasa. URL:
<http://www.enbuenasmanos.com/articulos/muestra.asp?art=697#>. Última consulta: Junio de 2010.
- [5] Artículo Las energías Renovables son el futuro. URL:
<http://www.atinachile.cl/content/view/2522/Las-Energias-Renovables-son-el-Futuro.html>. Última consulta: Junio 2010
- [6] PRO COBRE; Energía Solar. URL:
http://www.procobre.org/procobre/pdf/02_energia_solar_detalle.pdf. Última consulta: junio 2009.
- [7] Suann Colmenares & Jairo Pinzón. Diseño, construcción y pruebas de un destilador solar. Universidad Pontificia Bolivariana Seccional Bucaramanga, Colombia 2008.
- [8] A. R. Trott and T. Welch. Refrigeration and Air-Conditioning, Third edition.
- [9] F. Lemini, A. Errougani, F. Bentayeb. Realisation experimentale d'un refrigerateur solaire a adsorption à Rabat., FIER' 2002 Tetouan Maroc.
- [10] José Miguel Martín Martínez. Adsorción física de gases y vapores por carbones, Universidad de Alicante, España 1990.
- [11] Meunier F, Douss N. Performance of adsorption heat pumps: active-carbon-methanol and zeolite-water pairs. ASHRAE, Estados Unidos 1990.
- [12] Zigler F. Recent developments and future prospects of sorption heat pump systems. International Journal of Thermals 38, 1990.

- [13] E.E. Anyanwu. Review of solid adsorption solar refrigeration II: An overview of the principles and theory. *Energy Conversion and Management* 45, 2004.
- [14] Leite, Antonio Pralon Ferreira, Michel Dagueneb. Performance of a new solid adsorption ice maker with solar energy regeneration. *Energy Conversion & Management*. Solar Energy Laboratory, Federal University of Paraiba, Brazil 2000.
- [15] Antonio Pralon Ferreira Leite, Refrigerador solar para producción de hielo usando carbón activado-metanol. Universidade Federal da Paraíba, Brazil 2000.
- [16] Sergio Vera, Rodolfo Echarri, Andres Sartarelli, Ernesto Cyrules, Inna Samson, Construcción de una Heladera Solar por Adsorción. *Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente*, Vol. 12, Argentina 2008.
- [17] John A. Dean. *Lange's Handbook of Chemistry* 10th ed.
- [18] CASEP; Hoja de seguridad del metanol. URL: <http://www.casep.com.mx/pdf/Quimicos/Metanol.pdf>. Última consulta: Junio 2010.
- [19] DOSIVAC; Manual de operaciones para bombas de alto vacío. URL: http://www.dosivac.com/productos/descargas/manuales/manual_dvr.pdf
- [20] INTECH Instruments; Catálogo de estaciones remotas multiplexer. URL: <http://www.intech.co.nz/products/remotestations/2100-a16.html>
- [21] R.Z. Wang, R.G. Oliveira, Adsorption refrigeration, An efficient way to make good use of waste heat and solar energy. Institute of Refrigeration and Cryogenics, Shanghai Jiao Tong University, China 2006.

ANEXO A

Time	Date	Scan	T_EVAP	T_AMB
19:52:30	02/08/2010	118	16.1	23.1
19:53:00	02/08/2010	119	15.2	23
19:53:30	02/08/2010	120	14.2	22.9
19:54:00	02/08/2010	121	13.3	22.9
19:54:30	02/08/2010	122	12.6	22.8
19:55:00	02/08/2010	123	11.9	22.8
19:55:30	02/08/2010	124	11.4	22.8
19:56:00	02/08/2010	125	10.9	22.8
19:56:30	02/08/2010	126	10.5	22.8
19:57:00	02/08/2010	127	10.2	22.8
19:57:30	02/08/2010	128	9.9	22.8
19:58:00	02/08/2010	129	9.6	22.9
19:58:30	02/08/2010	130	9.4	22.8
19:59:00	02/08/2010	131	9.3	22.8
19:59:30	02/08/2010	132	9.1	22.7
20:00:00	02/08/2010	133	9	22.6
20:00:30	02/08/2010	134	8.9	22.6
20:01:00	02/08/2010	135	8.9	22.6
20:01:30	02/08/2010	136	8.8	22.6
20:02:00	02/08/2010	137	8.8	22.6
20:02:30	02/08/2010	138	8.8	22.6
20:03:00	02/08/2010	139	8.8	22.6
20:03:30	02/08/2010	140	8.8	22.5
20:04:00	02/08/2010	141	8.9	22.6
20:04:30	02/08/2010	142	9.1	22.7
20:05:00	02/08/2010	143	9.2	22.7
20:05:30	02/08/2010	144	9.4	22.7
20:06:00	02/08/2010	145	9.4	22.7
20:06:30	02/08/2010	146	9.6	22.7
20:07:00	02/08/2010	147	9.7	22.7
20:07:30	02/08/2010	148	9.8	22.7
20:08:00	02/08/2010	149	10	22.7
20:08:30	02/08/2010	150	10.1	22.7
20:09:00	02/08/2010	151	10.2	22.7
20:09:30	02/08/2010	152	10.4	22.7
20:10:00	02/08/2010	153	10.4	22.6
20:10:30	02/08/2010	154	10.6	22.6
20:11:00	02/08/2010	155	10.7	22.7

20:11:30	02/08/2010	156	10.8	22.7
20:12:00	02/08/2010	157	10.9	22.7
20:12:30	02/08/2010	158	10.9	22.7
20:13:00	02/08/2010	159	11	22.7
20:13:30	02/08/2010	160	10.9	22.7
20:14:00	02/08/2010	161	11	22.7
20:14:30	02/08/2010	162	11.1	22.7
20:15:00	02/08/2010	163	11	22.7
20:15:30	02/08/2010	164	10.9	22.8
20:16:00	02/08/2010	165	10.8	22.7
20:16:30	02/08/2010	166	10.7	22.7
20:17:00	02/08/2010	167	10.6	22.8
20:17:30	02/08/2010	168	10.6	22.8
20:18:00	02/08/2010	169	10.5	22.9
20:18:30	02/08/2010	170	10.4	22.9
20:19:00	02/08/2010	171	10.2	22.9
20:19:30	02/08/2010	172	10	22.9
20:20:00	02/08/2010	173	10	22.9
20:20:30	02/08/2010	174	10	22.9
20:21:00	02/08/2010	175	10.1	22.9
20:21:30	02/08/2010	176	10.3	22.9
20:22:00	02/08/2010	177	10.6	22.9
20:22:30	02/08/2010	178	10.9	22.9
20:23:00	02/08/2010	179	11.1	22.9
20:23:30	02/08/2010	180	11.3	22.9
20:24:00	02/08/2010	181	11.5	22.9
20:24:30	02/08/2010	182	11.7	22.9
20:25:00	02/08/2010	183	11.9	22.8
20:25:30	02/08/2010	184	12.1	22.8
20:26:00	02/08/2010	185	12.3	22.9
20:26:30	02/08/2010	186	12.5	22.8
20:27:00	02/08/2010	187	12.2	22.7
20:27:30	02/08/2010	188	12.2	22.7
20:28:00	02/08/2010	189	12.4	22.5
20:28:30	02/08/2010	190	12.5	22.4
20:29:00	02/08/2010	191	12.6	22.4
20:29:30	02/08/2010	192	12.2	22.5
20:30:00	02/08/2010	193	12.6	22.5
20:30:30	02/08/2010	194	13.1	22.5
20:31:00	02/08/2010	195	10.8	22.5
20:31:30	02/08/2010	196	13.2	22.6

20:32:00	02/08/2010	197	13.2	22.6
20:32:30	02/08/2010	198	10.9	22.6
20:33:00	02/08/2010	199	9.1	22.9
20:33:30	02/08/2010	200	8.3	24.3
20:34:00	02/08/2010	201	10.7	22.6
20:34:30	02/08/2010	202	7.9	23
20:35:00	02/08/2010	203	9.3	22
20:35:30	02/08/2010	204	5.3	23.1
20:36:00	02/08/2010	205	-1.4	30.5
20:36:30	02/08/2010	206	-6.3	33
20:37:00	02/08/2010	207	-6.7	33.1
20:37:30	02/08/2010	208	10.8	19.8
20:38:00	02/08/2010	209	9.2	20.6
20:38:30	02/08/2010	210	9.9	20.6
20:39:00	02/08/2010	211	9.6	19.4
20:39:30	02/08/2010	212	10.1	18.9
20:40:00	02/08/2010	213	9.7	19
20:40:30	02/08/2010	214	9.2	18.3
20:41:00	02/08/2010	215	9	18.8
20:41:30	02/08/2010	216	8.9	18.5
20:42:00	02/08/2010	217	9.2	18.7
20:42:30	02/08/2010	218	9.1	18.6
20:43:00	02/08/2010	219	8.7	18.7
20:43:30	02/08/2010	220	8.5	18.8
20:44:00	02/08/2010	221	9.3	18.6
20:44:30	02/08/2010	222	9.8	18.6
20:45:00	02/08/2010	223	9.4	18.5
20:45:30	02/08/2010	224	8.3	18.8
20:46:00	02/08/2010	225	8.8	18.7
20:46:30	02/08/2010	226	8.7	18.7
20:47:00	02/08/2010	227	9	18.5
20:47:30	02/08/2010	228	8.8	18.7
20:48:00	02/08/2010	229	8.6	19.2
20:48:30	02/08/2010	230	8.8	18.6
20:49:00	02/08/2010	231	8.6	18.8
20:49:30	02/08/2010	232	8.2	18.7
20:50:00	02/08/2010	233	8.5	19
20:50:30	02/08/2010	234	8.5	19
20:51:00	02/08/2010	235	8.7	19
20:51:30	02/08/2010	236	8.2	19
20:52:00	02/08/2010	237	8.3	18.9

20:52:30	02/08/2010	238	8.2	19.1
20:53:00	02/08/2010	239	8.6	19
20:53:30	02/08/2010	240	8.9	19
20:54:00	02/08/2010	241	8.7	19
20:54:30	02/08/2010	242	8.4	19
20:55:00	02/08/2010	243	8.6	19.1
20:55:30	02/08/2010	244	8.5	18.8
20:56:00	02/08/2010	245	9.2	18.9
20:56:30	02/08/2010	246	8.6	18.5
20:57:00	02/08/2010	247	9.2	18.6
20:57:30	02/08/2010	248	8.3	18.7
20:58:00	02/08/2010	249	8.4	18.8
20:58:30	02/08/2010	250	8.6	18.9
20:59:00	02/08/2010	251	8.8	19.1
20:59:30	02/08/2010	252	9.5	18.9
21:00:00	02/08/2010	253	8.5	19.2
21:00:30	02/08/2010	254	9.3	18.4
21:01:00	02/08/2010	255	8.1	18.8
21:01:30	02/08/2010	256	9.3	18.7
21:02:00	02/08/2010	257	8.4	18.9
21:02:30	02/08/2010	258	9.2	18.6
21:03:00	02/08/2010	259	9.3	18.7
21:03:30	02/08/2010	260	9.4	18.7
21:04:00	02/08/2010	261	9.4	18.6
21:04:30	02/08/2010	262	9.1	19
21:05:00	02/08/2010	263	9.4	18.5
21:05:30	02/08/2010	264	9.3	18.6
21:06:00	02/08/2010	265	9.2	18.4
21:06:30	02/08/2010	266	9.4	18.5
21:07:00	02/08/2010	267	9	18.6
21:07:30	02/08/2010	268	9.7	18.5
21:08:00	02/08/2010	269	9.4	18.8
21:08:30	02/08/2010	270	9.2	18.6
21:09:00	02/08/2010	271	9.9	18.5
21:09:30	02/08/2010	272	10	18.6
21:10:00	02/08/2010	273	9.6	18.8
21:10:30	02/08/2010	274	9.6	18.6
21:11:00	02/08/2010	275	9.9	19
21:11:30	02/08/2010	276	9.5	18.8
21:12:00	02/08/2010	277	9.4	18.9
21:12:30	02/08/2010	278	9.3	18.9

21:13:00	02/08/2010	279	9.2	18.9
21:13:30	02/08/2010	280	10.2	18.6
21:14:00	02/08/2010	281	10.3	18.4
21:14:30	02/08/2010	282	9.7	18.6
21:15:00	02/08/2010	283	10.1	18.7
21:15:30	02/08/2010	284	9.8	18.5
21:16:00	02/08/2010	285	9.8	18.6
21:16:30	02/08/2010	286	9.8	18.9
21:17:00	02/08/2010	287	9.6	18.9
21:17:30	02/08/2010	288	9.6	18.7
21:18:00	02/08/2010	289	10	18.8
21:18:30	02/08/2010	290	10.5	18.4
21:19:00	02/08/2010	291	9.9	19
21:19:30	02/08/2010	292	9.8	18.6
21:20:00	02/08/2010	293	10	18.6
21:20:30	02/08/2010	294	9.5	19
21:21:00	02/08/2010	295	9.6	18.9
21:21:30	02/08/2010	296	10	19
21:22:00	02/08/2010	297	9.5	18.7
21:22:30	02/08/2010	298	10.1	18.5
21:23:00	02/08/2010	299	9.8	18.9
21:23:30	02/08/2010	300	10.3	18.8
21:24:00	02/08/2010	301	10	18.6
21:24:30	02/08/2010	302	9.8	18.6
21:25:00	02/08/2010	303	9.5	18.8
21:25:30	02/08/2010	304	9.8	18.6
21:26:00	02/08/2010	305	9.8	18.7
21:26:30	02/08/2010	306	10.2	18.7
21:27:00	02/08/2010	307	10.2	18.8
21:27:30	02/08/2010	308	9.8	18.5
21:28:00	02/08/2010	309	10.3	18.2
21:28:30	02/08/2010	310	10.1	18.2
21:29:00	02/08/2010	311	10.3	18.1
21:29:30	02/08/2010	312	10.4	18.4
21:30:00	02/08/2010	313	10	18.6
21:30:30	02/08/2010	314	10.1	18.7
21:31:00	02/08/2010	315	10.1	18.4
21:31:30	02/08/2010	316	10.4	18.2
21:32:00	02/08/2010	317	10.3	18.2
21:32:30	02/08/2010	318	10.5	18
21:33:00	02/08/2010	319	10.4	18.2

21:33:30	02/08/2010	320	10	18.4
21:34:00	02/08/2010	321	9.8	18.7
21:34:30	02/08/2010	322	10.9	18.1
21:35:00	02/08/2010	323	10.1	18.4
21:35:30	02/08/2010	324	10	18.3
21:36:00	02/08/2010	325	10.1	18.6
21:36:30	02/08/2010	326	10	18.6
21:37:00	02/08/2010	327	10.4	18.5
21:37:30	02/08/2010	328	10	18.4
21:38:00	02/08/2010	329	10	18.5
21:38:30	02/08/2010	330	9.8	18.4
21:39:00	02/08/2010	331	10.3	18.2
21:39:30	02/08/2010	332	10.8	18.1
21:40:00	02/08/2010	333	10.6	18.4
21:40:30	02/08/2010	334	10.5	18.6
21:41:00	02/08/2010	335	11.1	18.1
21:41:30	02/08/2010	336	10.9	18.1
21:42:00	02/08/2010	337	10	18.7
21:42:30	02/08/2010	338	10.4	18.5
21:43:00	02/08/2010	339	10.4	18.4
21:43:30	02/08/2010	340	10.4	18.5
21:44:00	02/08/2010	341	10.8	18.4
21:44:30	02/08/2010	342	11.2	18.1
21:45:00	02/08/2010	343	10.9	18.1
21:45:30	02/08/2010	344	10.6	18.4
21:46:00	02/08/2010	345	10.1	18.4
21:46:30	02/08/2010	346	10.7	18.3
21:47:00	02/08/2010	347	10.3	18.4
21:47:30	02/08/2010	348	10.5	18.2
21:48:00	02/08/2010	349	10.8	18
21:48:30	02/08/2010	350	11	17.7
21:49:00	02/08/2010	351	10.6	18
21:49:30	02/08/2010	352	10.4	18.3
21:50:00	02/08/2010	353	11	18.2
21:50:30	02/08/2010	354	10.5	18.3
21:51:00	02/08/2010	355	10.6	18.2
21:51:30	02/08/2010	356	10.5	18.6
21:52:00	02/08/2010	357	11.2	18.3
21:52:30	02/08/2010	358	10.3	18.2
21:53:00	02/08/2010	359	10.3	18.2
21:53:30	02/08/2010	360	10.9	18

21:54:00	02/08/2010	361	11	18.1
21:54:30	02/08/2010	362	11.1	18.1
21:55:00	02/08/2010	363	10.7	18.4
21:55:30	02/08/2010	364	10.3	18.6
21:56:00	02/08/2010	365	10.6	18.4
21:56:30	02/08/2010	366	10.3	18.6
21:57:00	02/08/2010	367	11.3	18.6
21:57:30	02/08/2010	368	11	18.5
21:58:00	02/08/2010	369	11.4	18.7
21:58:30	02/08/2010	370	10.9	18.4
21:59:00	02/08/2010	371	10.8	18.9
21:59:30	02/08/2010	372	11.3	18.6
22:00:00	02/08/2010	373	11.3	18.7
22:00:30	02/08/2010	374	11.5	18.2
22:01:00	02/08/2010	375	10.4	18.7
22:01:30	02/08/2010	376	11	18.2
22:02:00	02/08/2010	377	10.7	18.6
22:02:30	02/08/2010	378	11	18.5
22:03:00	02/08/2010	379	11.1	18.9
22:03:30	02/08/2010	380	10.8	18.5
22:04:00	02/08/2010	381	11.1	18.4
22:04:30	02/08/2010	382	11.1	18.5
22:05:00	02/08/2010	383	11.6	18.6
22:05:30	02/08/2010	384	11.1	18.9
22:06:00	02/08/2010	385	10.9	18.8
22:06:30	02/08/2010	386	10.6	18.9
22:07:00	02/08/2010	387	10.8	18.8
22:07:30	02/08/2010	388	10.6	18.8
22:08:00	02/08/2010	389	11.4	18.6
22:08:30	02/08/2010	390	15.3	22.2
22:09:00	02/08/2010	391	8.2	25.7
22:09:30	02/08/2010	392	14.4	21.6
22:10:00	02/08/2010	393	12.7	19.7
22:10:30	02/08/2010	394	12	19.3
22:11:00	02/08/2010	395	12.4	19
22:11:30	02/08/2010	396	12	19.3
22:12:00	02/08/2010	397	11.2	18.7
22:12:30	02/08/2010	398	13.8	20.3
22:13:00	02/08/2010	399	12.4	19.2
22:13:30	02/08/2010	400	11.1	18.9
22:14:00	02/08/2010	401	11.5	18.7

22:14:30	02/08/2010	402	11.8	18.2
22:15:00	02/08/2010	403	11.5	18.6
22:15:30	02/08/2010	404	12.9	18.5
22:16:00	02/08/2010	405	12.6	18.8
22:16:30	02/08/2010	406	12.5	18.4
22:17:00	02/08/2010	407	12.1	18.7
22:17:30	02/08/2010	408	12.5	18.2
22:18:00	02/08/2010	409	12.1	19
22:18:30	02/08/2010	410	11.4	18.8
22:19:00	02/08/2010	411	11.6	18.6
22:19:30	02/08/2010	412	12	18.4
22:20:00	02/08/2010	413	11.7	18.8
22:20:30	02/08/2010	414	11.5	18.6
22:21:00	02/08/2010	415	11.5	18.4
22:21:30	02/08/2010	416	11.5	18.7
22:22:00	02/08/2010	417	11.2	18.8
22:22:30	02/08/2010	418	11.9	19.4
22:23:00	02/08/2010	419	11.2	18.5
22:23:30	02/08/2010	420	11.9	18.6
22:24:00	02/08/2010	421	11.3	18.4
22:24:30	02/08/2010	422	10.9	18.9
22:25:00	02/08/2010	423	11.5	18.6
22:25:30	02/08/2010	424	11.1	18.7
22:26:00	02/08/2010	425	11.5	18.8
22:26:30	02/08/2010	426	11.7	18.4
22:27:00	02/08/2010	427	11.3	18.6
22:27:30	02/08/2010	428	11.5	18.6
22:28:00	02/08/2010	429	11.5	18.7
22:28:30	02/08/2010	430	11.6	18.7
22:29:00	02/08/2010	431	11.4	18.5
22:29:30	02/08/2010	432	11.7	18.8
22:30:00	02/08/2010	433	11.6	18.8
22:30:30	02/08/2010	434	10.9	19.1
22:31:00	02/08/2010	435	11.4	18.7
22:31:30	02/08/2010	436	11.6	18.7
22:32:00	02/08/2010	437	11.1	19.3
22:32:30	02/08/2010	438	11.1	18.9
22:33:00	02/08/2010	439	11.7	18.8
22:33:30	02/08/2010	440	11.6	18.6
22:34:00	02/08/2010	441	11.4	18.7
22:34:30	02/08/2010	442	11.1	18.9

22:35:00	02/08/2010	443	11	19.1
22:35:30	02/08/2010	444	11.5	19
22:36:00	02/08/2010	445	11.1	19.1
22:36:30	02/08/2010	446	11.4	18.9
22:37:00	02/08/2010	447	11.1	18.9
22:37:30	02/08/2010	448	11.5	18.7
22:38:00	02/08/2010	449	10.8	19.2
22:38:30	02/08/2010	450	10.8	19.3
22:39:00	02/08/2010	451	11.5	18.7
22:39:30	02/08/2010	452	11.4	18.8
22:40:00	02/08/2010	453	11	19.2
22:40:30	02/08/2010	454	11.6	19
22:41:00	02/08/2010	455	11.4	18.9
22:41:30	02/08/2010	456	11.5	19
22:42:00	02/08/2010	457	11.5	18.7
22:42:30	02/08/2010	458	11	19.2
22:43:00	02/08/2010	459	11.4	18.7
22:43:30	02/08/2010	460	11.7	18.8
22:44:00	02/08/2010	461	11.6	18.8
22:44:30	02/08/2010	462	11.6	18.8
22:45:00	02/08/2010	463	11.2	18.9
22:45:30	02/08/2010	464	11.2	19.2
22:46:00	02/08/2010	465	12	18.5
22:46:30	02/08/2010	466	11.6	18.8
22:47:00	02/08/2010	467	11.4	19
22:47:30	02/08/2010	468	11.2	18.7
22:48:00	02/08/2010	469	11.5	18.7
22:48:30	02/08/2010	470	11.5	18.7
22:49:00	02/08/2010	471	11.5	18.7
22:49:30	02/08/2010	472	11.3	18.9
22:50:00	02/08/2010	473	11.5	18.9
22:50:30	02/08/2010	474	11.3	18.9
22:51:00	02/08/2010	475	11.5	18.8
22:51:30	02/08/2010	476	11.7	18.6
22:52:00	02/08/2010	477	11.1	18.8
22:52:30	02/08/2010	478	11.5	18.7
22:53:00	02/08/2010	479	11.4	18.8
22:53:30	02/08/2010	480	11.7	18.8
22:54:00	02/08/2010	481	11.2	18.8
22:54:30	02/08/2010	482	11.3	18.7
22:55:00	02/08/2010	483	11.5	18.8

22:55:30	02/08/2010	484	11.1	18.8
22:56:00	02/08/2010	485	10.9	19
22:56:30	02/08/2010	486	12.5	19.2
22:57:00	02/08/2010	487	11.4	18.8
22:57:30	02/08/2010	488	11.7	18.7
22:58:00	02/08/2010	489	11.6	18.5
22:58:30	02/08/2010	490	11.5	19
22:59:00	02/08/2010	491	11.4	18.9
22:59:30	02/08/2010	492	11.6	18.7
23:00:00	02/08/2010	493	11.8	18.7
23:00:30	02/08/2010	494	12.1	18.8
23:01:00	02/08/2010	495	11.6	18.6
23:01:30	02/08/2010	496	11.3	19.1
23:02:00	02/08/2010	497	11.6	18.9
23:02:30	02/08/2010	498	11.5	18.6
23:03:00	02/08/2010	499	11.2	19
23:03:30	02/08/2010	500	11.7	18.6
23:04:00	02/08/2010	501	12.3	18.5
23:04:30	02/08/2010	502	11.5	18.8
23:05:00	02/08/2010	503	11.4	18.7
23:05:30	02/08/2010	504	11.4	18.9
23:06:00	02/08/2010	505	11.2	18.9
23:06:30	02/08/2010	506	11.4	19
23:07:00	02/08/2010	507	11.4	18.8
23:07:30	02/08/2010	508	11.8	19
23:08:00	02/08/2010	509	11.9	19.2
23:08:30	02/08/2010	510	11.9	19.1
23:09:00	02/08/2010	511	12.4	19.1
23:09:30	02/08/2010	512	11.6	19.7
23:10:00	02/08/2010	513	11.9	19.5
23:10:30	02/08/2010	514	12.1	19.2
23:11:00	02/08/2010	515	11.7	19.2
23:11:30	02/08/2010	516	12.1	19
23:12:00	02/08/2010	517	11.5	19.4
23:12:30	02/08/2010	518	12.2	19.1
23:13:00	02/08/2010	519	11.8	19.2
23:13:30	02/08/2010	520	11.7	19.6
23:14:00	02/08/2010	521	12.5	18.9
23:14:30	02/08/2010	522	12.4	18.9
23:15:00	02/08/2010	523	12.6	19.4
23:15:30	02/08/2010	524	12.2	19.1

23:16:00	02/08/2010	525	12.4	19
23:16:30	02/08/2010	526	12.5	19.3
23:17:00	02/08/2010	527	14	19.4
23:17:30	02/08/2010	528	12.9	19.2
23:18:00	02/08/2010	529	12.7	19.2
23:18:30	02/08/2010	530	13.1	19.3
23:19:00	02/08/2010	531	13.1	19.3
23:19:30	02/08/2010	532	13.4	18.9
23:20:00	02/08/2010	533	13.1	19.2
23:20:30	02/08/2010	534	13.4	19.1
23:21:00	02/08/2010	535	13.1	19
23:21:30	02/08/2010	536	13.3	19.3
23:22:00	02/08/2010	537	12.9	19.1
23:22:30	02/08/2010	538	13.5	18.7
23:23:00	02/08/2010	539	13.6	18.6
23:23:30	02/08/2010	540	13	19.2
23:24:00	02/08/2010	541	13.2	19.2
23:24:30	02/08/2010	542	13.3	19.4
23:25:00	02/08/2010	543	13.3	19
23:25:30	02/08/2010	544	12.9	19.2
23:26:00	02/08/2010	545	12.9	19.2
23:26:30	02/08/2010	546	13.5	18.9
23:27:00	02/08/2010	547	12.9	19.1
23:27:30	02/08/2010	548	13.1	19.1
23:28:00	02/08/2010	549	12.6	19.2
23:28:30	02/08/2010	550	12.6	19.3
23:29:00	02/08/2010	551	13.3	18.8
23:29:30	02/08/2010	552	12.8	18.9
23:30:00	02/08/2010	553	12.6	19.2
23:30:30	02/08/2010	554	12.6	18.9
23:31:00	02/08/2010	555	12.9	18.9
23:31:30	02/08/2010	556	12.3	19.3
23:32:00	02/08/2010	557	12.4	19.3
23:32:30	02/08/2010	558	12	19.4
23:33:00	02/08/2010	559	12.1	19.2
23:33:30	02/08/2010	560	11.9	19.2
23:34:00	02/08/2010	561	12.6	19.1
23:34:30	02/08/2010	562	12.2	19.3
23:35:00	02/08/2010	563	12.3	19.3
23:35:30	02/08/2010	564	12.4	19.5
23:36:00	02/08/2010	565	12.1	19.4

23:36:30	02/08/2010	566	12.7	19.2
23:37:00	02/08/2010	567	11.9	19.4
23:37:30	02/08/2010	568	12.6	19.1
23:38:00	02/08/2010	569	12.5	19.3
23:38:30	02/08/2010	570	12.1	19.5
23:39:00	02/08/2010	571	12.5	19.2
23:39:30	02/08/2010	572	12.2	19.3
23:40:00	02/08/2010	573	12.2	19.6
23:40:30	02/08/2010	574	12.3	19.5
23:41:00	02/08/2010	575	12.3	19.3
23:41:30	02/08/2010	576	12.4	19.4
23:42:00	02/08/2010	577	12.5	19.5
23:42:30	02/08/2010	578	12.2	19.7
23:43:00	02/08/2010	579	12.6	19.3
23:43:30	02/08/2010	580	12.6	19.5
23:44:00	02/08/2010	581	12.4	19.3
23:44:30	02/08/2010	582	12.9	19.1
23:45:00	02/08/2010	583	12.2	19.1
23:45:30	02/08/2010	584	12.6	19.3
23:46:00	02/08/2010	585	12.7	18.8
23:46:30	02/08/2010	586	13	19.5
23:47:00	02/08/2010	587	12.5	19
23:47:30	02/08/2010	588	12.9	18.7
23:48:00	02/08/2010	589	12.4	19
23:48:30	02/08/2010	590	12.7	18.8
23:49:00	02/08/2010	591	12.7	19
23:49:30	02/08/2010	592	12.4	19.1
23:50:00	02/08/2010	593	12.7	19.1
23:50:30	02/08/2010	594	12.7	18.9
23:51:00	02/08/2010	595	12.8	18.6
23:51:30	02/08/2010	596	13.2	18.7
23:52:00	02/08/2010	597	11.8	19.3
23:52:30	02/08/2010	598	12.3	19
23:53:00	02/08/2010	599	11.9	19.4
23:53:30	02/08/2010	600	12.2	18.9
23:54:00	02/08/2010	601	12.2	19.1
23:54:30	02/08/2010	602	12.4	18.8
23:55:00	02/08/2010	603	12.1	19.3
23:55:30	02/08/2010	604	12.3	18.7
23:56:00	02/08/2010	605	11.8	19.3
23:56:30	02/08/2010	606	12	19.1

23:57:00	02/08/2010	607	12	18.8
23:57:30	02/08/2010	608	12.1	18.8
23:58:00	02/08/2010	609	11.7	19
23:58:30	02/08/2010	610	12.4	18.7
23:59:00	02/08/2010	611	12	18.9
23:59:30	02/08/2010	612	12.3	18.9
00:00:00	03/08/2010	613	12.1	19
00:00:30	03/08/2010	614	12.3	18.8
00:01:00	03/08/2010	615	12.2	19.1
00:01:30	03/08/2010	616	12.4	18.9
00:02:00	03/08/2010	617	12	19.3
00:02:30	03/08/2010	618	12.4	19.1
00:03:00	03/08/2010	619	12.6	18.9
00:03:30	03/08/2010	620	12.5	19.3
00:04:00	03/08/2010	621	12.3	19.3
00:04:30	03/08/2010	622	12.4	19.2
00:05:00	03/08/2010	623	12.5	19
00:05:30	03/08/2010	624	12.7	19
00:06:00	03/08/2010	625	12.7	18.8
00:06:30	03/08/2010	626	12.6	19
00:07:00	03/08/2010	627	12.5	19
00:07:30	03/08/2010	628	12.5	19.2
00:08:00	03/08/2010	629	12.4	18.9
00:08:30	03/08/2010	630	12.5	18.6
00:09:00	03/08/2010	631	12.3	18.9
00:09:30	03/08/2010	632	11.9	19
00:10:00	03/08/2010	633	12.5	18.9
00:10:30	03/08/2010	634	12.1	18.8
00:11:00	03/08/2010	635	12.1	19
00:11:30	03/08/2010	636	11.9	19
00:12:00	03/08/2010	637	12.4	18.8
00:12:30	03/08/2010	638	12.3	18.8
00:13:00	03/08/2010	639	11.9	19.1
00:13:30	03/08/2010	640	12.3	18.8
00:14:00	03/08/2010	641	12.5	18.5
00:14:30	03/08/2010	642	11.9	19
00:15:00	03/08/2010	643	12.3	19
00:15:30	03/08/2010	644	11.7	19.2
00:16:00	03/08/2010	645	12.2	19.1
00:16:30	03/08/2010	646	12.4	18.9
00:17:00	03/08/2010	647	12.3	18.9

00:17:30	03/08/2010	648	12.4	18.8
00:18:00	03/08/2010	649	12	19.1
00:18:30	03/08/2010	650	12.1	18.7
00:19:00	03/08/2010	651	12.2	18.7
00:19:30	03/08/2010	652	11.7	19.1
00:20:00	03/08/2010	653	12.6	18.6
00:20:30	03/08/2010	654	12.2	18.9
00:21:00	03/08/2010	655	12.6	18.5
00:21:30	03/08/2010	656	12.3	18.7
00:22:00	03/08/2010	657	12.1	18.8
00:22:30	03/08/2010	658	12.7	18.6
00:23:00	03/08/2010	659	12.3	18.8
00:23:30	03/08/2010	660	12.3	18.8
00:24:00	03/08/2010	661	12.5	18.6
00:24:30	03/08/2010	662	12.3	18.8
00:25:00	03/08/2010	663	12.6	18.8
00:25:30	03/08/2010	664	12.9	18.4
00:26:00	03/08/2010	665	12.6	18.8
00:26:30	03/08/2010	666	12.3	18.6
00:27:00	03/08/2010	667	12.7	18.4
00:27:30	03/08/2010	668	12.3	19
00:28:00	03/08/2010	669	12.5	18.5
00:28:30	03/08/2010	670	12.5	18.7
00:29:00	03/08/2010	671	13.1	18.3
00:29:30	03/08/2010	672	12.3	18.7
00:30:00	03/08/2010	673	12.4	18.7
00:30:30	03/08/2010	674	12.7	18.6
00:31:00	03/08/2010	675	12.1	19
00:31:30	03/08/2010	676	12.4	18.8
00:32:00	03/08/2010	677	12.8	18.5
00:32:30	03/08/2010	678	12.5	18.6
00:33:00	03/08/2010	679	12.4	18.4
00:33:30	03/08/2010	680	13	18.4
00:34:00	03/08/2010	681	12.9	18.4
00:34:30	03/08/2010	682	12.9	18.5
00:35:00	03/08/2010	683	13.2	18.5
00:35:30	03/08/2010	684	12.5	18.5
00:36:00	03/08/2010	685	12.9	18.5
00:36:30	03/08/2010	686	12.9	18.4
00:37:00	03/08/2010	687	13	18.2
00:37:30	03/08/2010	688	12.7	18.1

00:38:00	03/08/2010	689	12.6	18.3
00:38:30	03/08/2010	690	12.7	18.5
00:39:00	03/08/2010	691	12.8	18.5
00:39:30	03/08/2010	692	12.8	18.2
00:40:00	03/08/2010	693	12.9	18.1
00:40:30	03/08/2010	694	12.8	18.1
00:41:00	03/08/2010	695	13	18.2
00:41:30	03/08/2010	696	12.4	18.6
00:42:00	03/08/2010	697	12.4	18.6
00:42:30	03/08/2010	698	12.2	18.5
00:43:00	03/08/2010	699	12.6	18.5
00:43:30	03/08/2010	700	12.1	18.7
00:44:00	03/08/2010	701	12.9	18.3
00:44:30	03/08/2010	702	12.2	18.7
00:45:00	03/08/2010	703	12.8	18.4
00:45:30	03/08/2010	704	12.4	18.2
00:46:00	03/08/2010	705	12.5	18.5
00:46:30	03/08/2010	706	12.8	18.2
00:47:00	03/08/2010	707	12.7	18.2
00:47:30	03/08/2010	708	12.3	18.5
00:48:00	03/08/2010	709	12.2	18.6
00:48:30	03/08/2010	710	12.7	18.4
00:49:00	03/08/2010	711	13	18.2
00:49:30	03/08/2010	712	12.3	18.4
00:50:00	03/08/2010	713	12.2	18.5
00:50:30	03/08/2010	714	12.3	18.7
00:51:00	03/08/2010	715	12.3	18.6
00:51:30	03/08/2010	716	12.4	18.3
00:52:00	03/08/2010	717	12.4	18.7
00:52:30	03/08/2010	718	12.6	18.6
00:53:00	03/08/2010	719	12.5	18.2
00:53:30	03/08/2010	720	12.3	18.5
00:54:00	03/08/2010	721	12.7	18.3
00:54:30	03/08/2010	722	12.4	18.5
00:55:00	03/08/2010	723	12.3	18.5
00:55:30	03/08/2010	724	12.5	18.2
00:56:00	03/08/2010	725	12.9	18.3
00:56:30	03/08/2010	726	12.9	18.2
00:57:00	03/08/2010	727	12.1	18.4
00:57:30	03/08/2010	728	13.1	18.1
00:58:00	03/08/2010	729	12.5	18.2

00:58:30	03/08/2010	730	12.5	18.2
00:59:00	03/08/2010	731	12.5	18.5
00:59:30	03/08/2010	732	12.8	18.2
01:00:00	03/08/2010	733	12.7	18.5
01:00:30	03/08/2010	734	12.6	18.4
01:01:00	03/08/2010	735	13.1	18.3
01:01:30	03/08/2010	736	12.9	18.3
01:02:00	03/08/2010	737	12.4	18.8
01:02:30	03/08/2010	738	12.8	18.4
01:03:00	03/08/2010	739	12.4	18.7
01:03:30	03/08/2010	740	12.4	18.6
01:04:00	03/08/2010	741	12.8	18.7
01:04:30	03/08/2010	742	12.9	18.4
01:05:00	03/08/2010	743	12.9	18.4
01:05:30	03/08/2010	744	12	18.8
01:06:00	03/08/2010	745	12.9	18.2
01:06:30	03/08/2010	746	13.2	18.2
01:07:00	03/08/2010	747	12.8	18.4
01:07:30	03/08/2010	748	12.6	18.7
01:08:00	03/08/2010	749	12.3	18.5
01:08:30	03/08/2010	750	12.4	18.7
01:09:00	03/08/2010	751	12.7	18.5
01:09:30	03/08/2010	752	12.7	18.4
01:10:00	03/08/2010	753	12.6	18.3
01:10:30	03/08/2010	754	12.6	18.6
01:11:00	03/08/2010	755	12.4	18.6
01:11:30	03/08/2010	756	12.3	18.7
01:12:00	03/08/2010	757	12.4	18.4
01:12:30	03/08/2010	758	12.6	18.4
01:13:00	03/08/2010	759	12.4	18.4
01:13:30	03/08/2010	760	12.5	18.4
01:14:00	03/08/2010	761	12.6	18.5
01:14:30	03/08/2010	762	12.7	18.3
01:15:00	03/08/2010	763	12.7	18.1
01:15:30	03/08/2010	764	12.1	18.5
01:16:00	03/08/2010	765	12.6	18.4
01:16:30	03/08/2010	766	12.6	18.4
01:17:00	03/08/2010	767	12.7	18.4
01:17:30	03/08/2010	768	12.9	18.3
01:18:00	03/08/2010	769	12.3	18.6
01:18:30	03/08/2010	770	13	18.1

01:19:00	03/08/2010	771	12.2	18.7
01:19:30	03/08/2010	772	12.4	18.5
01:20:00	03/08/2010	773	12.5	18.3
01:20:30	03/08/2010	774	12.9	18.5
01:21:00	03/08/2010	775	12.4	18.4
01:21:30	03/08/2010	776	12.5	18.5
01:22:00	03/08/2010	777	12.9	18.3
01:22:30	03/08/2010	778	12.7	18.3
01:23:00	03/08/2010	779	12.1	18.6
01:23:30	03/08/2010	780	12.6	18.4
01:24:00	03/08/2010	781	13	18.2
01:24:30	03/08/2010	782	12.6	18.4
01:25:00	03/08/2010	783	13.1	18.1
01:25:30	03/08/2010	784	12.5	18.5
01:26:00	03/08/2010	785	12.7	18.2
01:26:30	03/08/2010	786	12.2	18.7
01:27:00	03/08/2010	787	12.9	18.5
01:27:30	03/08/2010	788	12.8	18.4
01:28:00	03/08/2010	789	12.3	18.6
01:28:30	03/08/2010	790	12.8	18.5
01:29:00	03/08/2010	791	12.8	18.5
01:29:30	03/08/2010	792	12.9	18.4
01:30:00	03/08/2010	793	12.3	18.6
01:30:30	03/08/2010	794	12.7	18.7
01:31:00	03/08/2010	795	13.3	18.3
01:31:30	03/08/2010	796	12.2	18.8
01:32:00	03/08/2010	797	12.2	18.8
01:32:30	03/08/2010	798	12.4	18.8
01:33:00	03/08/2010	799	12.9	18.5
01:33:30	03/08/2010	800	13.1	18.4
01:34:00	03/08/2010	801	12.6	18.4
01:34:30	03/08/2010	802	12.4	18.5
01:35:00	03/08/2010	803	12.4	19.2
01:35:30	03/08/2010	804	12.7	18.6
01:36:00	03/08/2010	805	12	19
01:36:30	03/08/2010	806	14.4	18.7
01:37:00	03/08/2010	807	13.4	18
01:37:30	03/08/2010	808	13.1	18.1
01:38:00	03/08/2010	809	12.9	18.4
01:38:30	03/08/2010	810	12.8	18.2
01:39:00	03/08/2010	811	12.7	18.6

01:39:30	03/08/2010	812	13	18.2
01:40:00	03/08/2010	813	13.5	18.1
01:40:30	03/08/2010	814	12.9	18.4
01:41:00	03/08/2010	815	12.8	18.5
01:41:30	03/08/2010	816	12.5	18.7
01:42:00	03/08/2010	817	12.7	18.6
01:42:30	03/08/2010	818	13	18.6
01:43:00	03/08/2010	819	12.8	18.7
01:43:30	03/08/2010	820	12.7	18.7
01:44:00	03/08/2010	821	13.4	18.3
01:44:30	03/08/2010	822	12.7	18.3
01:45:00	03/08/2010	823	12.7	18.1
01:45:30	03/08/2010	824	13.2	18.3
01:46:00	03/08/2010	825	13	18.4
01:46:30	03/08/2010	826	12.8	18.6
01:47:00	03/08/2010	827	13.1	18
01:47:30	03/08/2010	828	12.7	18.1
01:48:00	03/08/2010	829	13.3	17.7
01:48:30	03/08/2010	830	12.7	18.2
01:49:00	03/08/2010	831	12.8	18.3
01:49:30	03/08/2010	832	13	17.9
01:50:00	03/08/2010	833	12.5	18.5
01:50:30	03/08/2010	834	12.8	18.3
01:51:00	03/08/2010	835	13.1	18.1
01:51:30	03/08/2010	836	13	18.2
01:52:00	03/08/2010	837	12.9	18.2
01:52:30	03/08/2010	838	13.1	18.1
01:53:00	03/08/2010	839	12.9	18.4
01:53:30	03/08/2010	840	12.4	18.6
01:54:00	03/08/2010	841	13	18.4
01:54:30	03/08/2010	842	13.3	18.1
01:55:00	03/08/2010	843	13.2	18.2
01:55:30	03/08/2010	844	13.2	18.3
01:56:00	03/08/2010	845	12.7	18.5
01:56:30	03/08/2010	846	13	18.2
01:57:00	03/08/2010	847	12.6	18.4
01:57:30	03/08/2010	848	12.8	18.3
01:58:00	03/08/2010	849	12.8	18.1
01:58:30	03/08/2010	850	13.3	18
01:59:00	03/08/2010	851	12.9	18
01:59:30	03/08/2010	852	12.9	18.1

02:00:00	03/08/2010	853	13.2	18
02:00:30	03/08/2010	854	12.5	18.4
02:01:00	03/08/2010	855	12.9	17.8
02:01:30	03/08/2010	856	13	18.1
02:02:00	03/08/2010	857	13.1	17.9
02:02:30	03/08/2010	858	12.7	18.4
02:03:00	03/08/2010	859	12.6	18.4
02:03:30	03/08/2010	860	12.9	18.1
02:04:00	03/08/2010	861	12.5	18.3
02:04:30	03/08/2010	862	12.9	18.1
02:05:00	03/08/2010	863	12.6	18.2
02:05:30	03/08/2010	864	12.5	18.4
02:06:00	03/08/2010	865	12.6	18.3
02:06:30	03/08/2010	866	12.4	18.5
02:07:00	03/08/2010	867	13	18.1
02:07:30	03/08/2010	868	12.6	18.4
02:08:00	03/08/2010	869	12.9	18
02:08:30	03/08/2010	870	13.6	17.8
02:09:00	03/08/2010	871	13.4	17.8
02:09:30	03/08/2010	872	13.1	17.9
02:10:00	03/08/2010	873	13.1	18.2
02:10:30	03/08/2010	874	12.5	18.2
02:11:00	03/08/2010	875	12.7	18.2
02:11:30	03/08/2010	876	13.3	17.8
02:12:00	03/08/2010	877	12.8	17.9
02:12:30	03/08/2010	878	12.8	18
02:13:00	03/08/2010	879	12.8	18.1
02:13:30	03/08/2010	880	12.6	18
02:14:00	03/08/2010	881	13.3	17.7
02:14:30	03/08/2010	882	13.2	17.8
02:15:00	03/08/2010	883	13.3	17.6
02:15:30	03/08/2010	884	13.5	17.4
02:16:00	03/08/2010	885	13.2	17.8
02:16:30	03/08/2010	886	13.4	17.6
02:17:00	03/08/2010	887	13.1	17.8
02:17:30	03/08/2010	888	13.2	17.6
02:18:00	03/08/2010	889	13.1	17.9
02:18:30	03/08/2010	890	13.2	17.6
02:19:00	03/08/2010	891	13.1	17.6
02:19:30	03/08/2010	892	12.8	18
02:20:00	03/08/2010	893	13.3	17.5

02:20:30	03/08/2010	894	13	17.7
02:21:00	03/08/2010	895	13	17.8
02:21:30	03/08/2010	896	12.6	18.3
02:22:00	03/08/2010	897	13	17.9
02:22:30	03/08/2010	898	13.3	17.6
02:23:00	03/08/2010	899	13.5	17.7
02:23:30	03/08/2010	900	12.9	18
02:24:00	03/08/2010	901	13.6	17.6
02:24:30	03/08/2010	902	13.5	17.9
02:25:00	03/08/2010	903	13.1	18
02:25:30	03/08/2010	904	12.9	18
02:26:00	03/08/2010	905	12.9	17.9
02:26:30	03/08/2010	906	13.7	17.5
02:27:00	03/08/2010	907	13.2	17.5
02:27:30	03/08/2010	908	12.6	17.9
02:28:00	03/08/2010	909	13.2	17.7
02:28:30	03/08/2010	910	13.5	17.5
02:29:00	03/08/2010	911	13.8	17.3
02:29:30	03/08/2010	912	13.2	17.7
02:30:00	03/08/2010	913	13	17.6
02:30:30	03/08/2010	914	13.2	17.7
02:31:00	03/08/2010	915	12.6	17.9
02:31:30	03/08/2010	916	13.2	17.8
02:32:00	03/08/2010	917	13.7	17.5
02:32:30	03/08/2010	918	13.3	17.9
02:33:00	03/08/2010	919	13.6	17.8
02:33:30	03/08/2010	920	13.4	17.8
02:34:00	03/08/2010	921	12.9	18
02:34:30	03/08/2010	922	13.3	17.7
02:35:00	03/08/2010	923	13.3	17.7
02:35:30	03/08/2010	924	12.9	17.9
02:36:00	03/08/2010	925	13.5	17.7
02:36:30	03/08/2010	926	13.6	17.6
02:37:00	03/08/2010	927	13.6	17.8
02:37:30	03/08/2010	928	13.4	17.6
02:38:00	03/08/2010	929	13.2	17.9
02:38:30	03/08/2010	930	13.8	17.9
02:39:00	03/08/2010	931	13.7	17.6
02:39:30	03/08/2010	932	13.3	17.6
02:40:00	03/08/2010	933	13.6	17.5
02:40:30	03/08/2010	934	13	17.8

02:41:00	03/08/2010	935	13.5	17.5
02:41:30	03/08/2010	936	13.3	17.9
02:42:00	03/08/2010	937	13.4	17.8
02:42:30	03/08/2010	938	13.5	17.8
02:43:00	03/08/2010	939	13.7	17.4
02:43:30	03/08/2010	940	13.9	17.5
02:44:00	03/08/2010	941	13.3	17.7
02:44:30	03/08/2010	942	13.7	17.5
02:45:00	03/08/2010	943	13.7	17.6
02:45:30	03/08/2010	944	13.1	17.9
02:46:00	03/08/2010	945	13.1	17.9
02:46:30	03/08/2010	946	13	17.8
02:47:00	03/08/2010	947	13.4	17.5
02:47:30	03/08/2010	948	13.3	17.8
02:48:00	03/08/2010	949	13.4	17.6
02:48:30	03/08/2010	950	13.6	17.5
02:49:00	03/08/2010	951	13.9	17.5
02:49:30	03/08/2010	952	13.5	17.6
02:50:00	03/08/2010	953	13	17.6
02:50:30	03/08/2010	954	13.4	17.4
02:51:00	03/08/2010	955	13	17.8
02:51:30	03/08/2010	956	13.6	17.6
02:52:00	03/08/2010	957	13.3	17.5
02:52:30	03/08/2010	958	13.4	17.3
02:53:00	03/08/2010	959	13.4	17.7
02:53:30	03/08/2010	960	13	17.6
02:54:00	03/08/2010	961	13.5	17.4
02:54:30	03/08/2010	962	12.9	17.8
02:55:00	03/08/2010	963	13.2	17.6
02:55:30	03/08/2010	964	11.2	19.9
02:56:00	03/08/2010	965	11	19.9
02:56:30	03/08/2010	966	11.3	20
02:57:00	03/08/2010	967	13.6	17.9
02:57:30	03/08/2010	968	13.6	17.5
02:58:00	03/08/2010	969	14.9	17.3
02:58:30	03/08/2010	970	14.6	17.6
02:59:00	03/08/2010	971	14.4	17
02:59:30	03/08/2010	972	13.7	17.4
03:00:00	03/08/2010	973	13.7	17.4
03:00:30	03/08/2010	974	13.6	17.6
03:01:00	03/08/2010	975	14.1	17.3

03:01:30	03/08/2010	976	14	17.4
03:02:00	03/08/2010	977	13.7	17.5
03:02:30	03/08/2010	978	14.1	17.4
03:03:00	03/08/2010	979	14	17.3
03:03:30	03/08/2010	980	13.8	17.5
03:04:00	03/08/2010	981	13.9	17.3
03:04:30	03/08/2010	982	14.1	17.3
03:05:00	03/08/2010	983	13.7	17.5
03:05:30	03/08/2010	984	13.6	17.6
03:06:00	03/08/2010	985	13.6	17.5
03:06:30	03/08/2010	986	13.5	17.5
03:07:00	03/08/2010	987	13.4	17.7
03:07:30	03/08/2010	988	13.5	17.4
03:08:00	03/08/2010	989	13.9	17.1
03:08:30	03/08/2010	990	13.5	17.4
03:09:00	03/08/2010	991	13.5	17.5
03:09:30	03/08/2010	992	13	17.9
03:10:00	03/08/2010	993	12.9	17.8
03:10:30	03/08/2010	994	12.9	17.7
03:11:00	03/08/2010	995	13.3	17.7
03:11:30	03/08/2010	996	12.9	18
03:12:00	03/08/2010	997	13.3	17.4
03:12:30	03/08/2010	998	13.2	17.6
03:13:00	03/08/2010	999	13.5	17.5
03:13:30	03/08/2010	1000	13.5	17.6
03:14:00	03/08/2010	1001	13.9	17.3
03:14:30	03/08/2010	1002	13.9	17.3
03:15:00	03/08/2010	1003	13.4	17.5
03:15:30	03/08/2010	1004	13.3	17.3
03:16:00	03/08/2010	1005	13.3	17.5
03:16:30	03/08/2010	1006	13.5	17.7
03:17:00	03/08/2010	1007	13.7	17.5
03:17:30	03/08/2010	1008	13.5	17.6
03:18:00	03/08/2010	1009	14	17.4
03:18:30	03/08/2010	1010	13.9	17.2
03:19:00	03/08/2010	1011	13.6	17.4
03:19:30	03/08/2010	1012	13.8	17.4
03:20:00	03/08/2010	1013	14	17.6
03:20:30	03/08/2010	1014	14.2	17.2
03:21:00	03/08/2010	1015	14.7	17.6
03:21:30	03/08/2010	1016	15.1	17.3

03:22:00	03/08/2010	1017	15.5	17.2
03:22:30	03/08/2010	1018	15	17.7
03:23:00	03/08/2010	1019	14.4	17.6
03:23:30	03/08/2010	1020	14.3	17.4
03:24:00	03/08/2010	1021	14.1	17.7
03:24:30	03/08/2010	1022	14.3	17.4
03:25:00	03/08/2010	1023	14.2	17.4
03:25:30	03/08/2010	1024	13.6	17.5
03:26:00	03/08/2010	1025	14.3	17.4
03:26:30	03/08/2010	1026	14.2	17.5
03:27:00	03/08/2010	1027	14.4	17.5
03:27:30	03/08/2010	1028	14	17.6
03:28:00	03/08/2010	1029	14	17.7
03:28:30	03/08/2010	1030	14.2	17.4
03:29:00	03/08/2010	1031	14.3	17.5
03:29:30	03/08/2010	1032	14.1	17.5
03:30:00	03/08/2010	1033	14	17.5
03:30:30	03/08/2010	1034	14.6	17.3
03:31:00	03/08/2010	1035	14.4	17.5
03:31:30	03/08/2010	1036	14.3	17.5
03:32:00	03/08/2010	1037	14.1	17.7
03:32:30	03/08/2010	1038	14.2	17.6
03:33:00	03/08/2010	1039	13.7	17.9
03:33:30	03/08/2010	1040	13.6	17.7
03:34:00	03/08/2010	1041	13.8	17.9
03:34:30	03/08/2010	1042	13.3	17.9
03:35:00	03/08/2010	1043	14.4	17.6
03:35:30	03/08/2010	1044	13.5	17.8
03:36:00	03/08/2010	1045	14.1	17.6
03:36:30	03/08/2010	1046	14.2	17.3
03:37:00	03/08/2010	1047	14.2	17.6
03:37:30	03/08/2010	1048	14.3	17.2
03:38:00	03/08/2010	1049	13.8	17.6
03:38:30	03/08/2010	1050	14.1	17.3
03:39:00	03/08/2010	1051	14.2	17.3
03:39:30	03/08/2010	1052	13.6	17.6
03:40:00	03/08/2010	1053	14.1	17.6
03:40:30	03/08/2010	1054	13.9	17.9
03:41:00	03/08/2010	1055	14	17.8
03:41:30	03/08/2010	1056	13.6	17.9
03:42:00	03/08/2010	1057	13.7	17.9

03:42:30	03/08/2010	1058	13.8	17.7
03:43:00	03/08/2010	1059	14.2	17.6
03:43:30	03/08/2010	1060	13.9	17.8
03:44:00	03/08/2010	1061	14.2	17.4
03:44:30	03/08/2010	1062	14.6	17.4
03:45:00	03/08/2010	1063	14.2	17.3
03:45:30	03/08/2010	1064	13.8	17.6
03:46:00	03/08/2010	1065	14.1	17.6
03:46:30	03/08/2010	1066	14.4	17.4
03:47:00	03/08/2010	1067	14	17.7
03:47:30	03/08/2010	1068	14.3	17.2
03:48:00	03/08/2010	1069	13.6	17.6
03:48:30	03/08/2010	1070	13.9	17.2
03:49:00	03/08/2010	1071	13.7	17.6
03:49:30	03/08/2010	1072	14.6	17
03:50:00	03/08/2010	1073	13.7	17.7
03:50:30	03/08/2010	1074	13.8	17.4
03:51:00	03/08/2010	1075	14.3	17.3
03:51:30	03/08/2010	1076	14.3	17.5
03:52:00	03/08/2010	1077	14.3	17.4
03:52:30	03/08/2010	1078	14	17.6
03:53:00	03/08/2010	1079	13.8	17.5
03:53:30	03/08/2010	1080	14.2	17.2
03:54:00	03/08/2010	1081	14.2	17.4
03:54:30	03/08/2010	1082	14.5	17.4
03:55:00	03/08/2010	1083	14	17.4
03:55:30	03/08/2010	1084	13.9	17.3
03:56:00	03/08/2010	1085	13.9	17.4
03:56:30	03/08/2010	1086	13.5	17.6
03:57:00	03/08/2010	1087	14	17.5
03:57:30	03/08/2010	1088	14	17.5
03:58:00	03/08/2010	1089	13.8	17.5
03:58:30	03/08/2010	1090	14.4	17.1
03:59:00	03/08/2010	1091	14	17.3
03:59:30	03/08/2010	1092	14.3	17.1
04:00:00	03/08/2010	1093	13.8	17.5
04:00:30	03/08/2010	1094	13.9	17.7
04:01:00	03/08/2010	1095	13.6	17.8
04:01:30	03/08/2010	1096	14.1	17.6
04:02:00	03/08/2010	1097	13.9	17.6
04:02:30	03/08/2010	1098	14.2	17.7

04:03:00	03/08/2010	1099	13.9	17.7
04:03:30	03/08/2010	1100	13.9	17.6
04:04:00	03/08/2010	1101	13.8	17.8
04:04:30	03/08/2010	1102	14.5	17.2
04:05:00	03/08/2010	1103	14.1	17.6
04:05:30	03/08/2010	1104	13.8	17.7
04:06:00	03/08/2010	1105	14.3	17.3
04:06:30	03/08/2010	1106	14	17.2
04:07:00	03/08/2010	1107	13.9	17.4
04:07:30	03/08/2010	1108	13.6	17.5
04:08:00	03/08/2010	1109	13.8	17.4
04:08:30	03/08/2010	1110	14.1	17.4
04:09:00	03/08/2010	1111	14	17.2
04:09:30	03/08/2010	1112	14.3	17
04:10:00	03/08/2010	1113	14.2	17.3
04:10:30	03/08/2010	1114	14	17.4
04:11:00	03/08/2010	1115	14	17.4
04:11:30	03/08/2010	1116	14	17.6
04:12:00	03/08/2010	1117	13.6	17.7
04:12:30	03/08/2010	1118	13.8	17.5
04:13:00	03/08/2010	1119	14	17.3
04:13:30	03/08/2010	1120	13.5	17.8
04:14:00	03/08/2010	1121	14.5	17.3
04:14:30	03/08/2010	1122	14	17.6
04:15:00	03/08/2010	1123	14.3	17.5
04:15:30	03/08/2010	1124	14.2	17.6
04:16:00	03/08/2010	1125	14.2	17.4
04:16:30	03/08/2010	1126	14.6	17.2
04:17:00	03/08/2010	1127	14.4	17.2
04:17:30	03/08/2010	1128	13.9	17.7
04:18:00	03/08/2010	1129	14.3	17.4
04:18:30	03/08/2010	1130	14.3	17.5
04:19:00	03/08/2010	1131	14.1	17.3
04:19:30	03/08/2010	1132	14.1	17.4
04:20:00	03/08/2010	1133	14.5	17
04:20:30	03/08/2010	1134	14.6	17.1
04:21:00	03/08/2010	1135	13.9	17.6
04:21:30	03/08/2010	1136	13.5	17.6
04:22:00	03/08/2010	1137	14.1	17
04:22:30	03/08/2010	1138	14.2	17
04:23:00	03/08/2010	1139	14.6	17.1

04:23:30	03/08/2010	1140	14.4	17.4
04:24:00	03/08/2010	1141	14.3	17.2
04:24:30	03/08/2010	1142	14.3	17.2
04:25:00	03/08/2010	1143	14.4	17
04:25:30	03/08/2010	1144	14.1	17
04:26:00	03/08/2010	1145	13.7	17.3
04:26:30	03/08/2010	1146	14.3	17.4
04:27:00	03/08/2010	1147	14.5	17.1
04:27:30	03/08/2010	1148	14.2	17.3
04:28:00	03/08/2010	1149	14.5	17
04:28:30	03/08/2010	1150	15.2	16.9
04:29:00	03/08/2010	1151	14.9	17.1
04:29:30	03/08/2010	1152	14.2	17.2
04:30:00	03/08/2010	1153	14.4	17.2
04:30:30	03/08/2010	1154	14.1	17.1
04:31:00	03/08/2010	1155	14.7	17
04:31:30	03/08/2010	1156	14.7	17.2
04:32:00	03/08/2010	1157	15.5	17
04:32:30	03/08/2010	1158	14.1	17.4
04:33:00	03/08/2010	1159	14.1	17
04:33:30	03/08/2010	1160	13.8	17.4
04:34:00	03/08/2010	1161	14.1	17
04:34:30	03/08/2010	1162	13.2	17.5
04:35:00	03/08/2010	1163	13.2	17.6
04:35:30	03/08/2010	1164	13.7	17.3
04:36:00	03/08/2010	1165	13.9	17.5
04:36:30	03/08/2010	1166	13.6	17.6
04:37:00	03/08/2010	1167	14.3	17.2
04:37:30	03/08/2010	1168	14	17.4
04:38:00	03/08/2010	1169	14.2	17.1
04:38:30	03/08/2010	1170	14.2	17
04:39:00	03/08/2010	1171	14.2	17.1
04:39:30	03/08/2010	1172	13.8	17.2
04:40:00	03/08/2010	1173	14.3	17.2
04:40:30	03/08/2010	1174	14.3	17.1
04:41:00	03/08/2010	1175	13.9	17.5
04:41:30	03/08/2010	1176	14.3	17
04:42:00	03/08/2010	1177	14.1	17.3
04:42:30	03/08/2010	1178	13.5	17.5
04:43:00	03/08/2010	1179	14.3	17.1
04:43:30	03/08/2010	1180	14	17.5

04:44:00	03/08/2010	1181	13.8	17.5
04:44:30	03/08/2010	1182	13.3	17.7
04:45:00	03/08/2010	1183	13.8	17.4
04:45:30	03/08/2010	1184	14	17.4
04:46:00	03/08/2010	1185	14.2	17.1
04:46:30	03/08/2010	1186	14	17.4
04:47:00	03/08/2010	1187	14.2	17.2
04:47:30	03/08/2010	1188	14.1	17.4
04:48:00	03/08/2010	1189	13.6	17.4
04:48:30	03/08/2010	1190	14.3	17.1
04:49:00	03/08/2010	1191	13.9	17.2
04:49:30	03/08/2010	1192	13.7	17.5
04:50:00	03/08/2010	1193	13.8	17.4
04:50:30	03/08/2010	1194	14	17.1
04:51:00	03/08/2010	1195	13.9	17.4
04:51:30	03/08/2010	1196	14.2	17.7
04:52:00	03/08/2010	1197	13.8	17.4
04:52:30	03/08/2010	1198	14.3	17.2
04:53:00	03/08/2010	1199	13.8	17.5
04:53:30	03/08/2010	1200	14.1	17.6
04:54:00	03/08/2010	1201	14	17.1
04:54:30	03/08/2010	1202	13.6	17.7
04:55:00	03/08/2010	1203	13.4	17.8
04:55:30	03/08/2010	1204	13.5	17.7
04:56:00	03/08/2010	1205	13.9	17.5
04:56:30	03/08/2010	1206	13.5	17.7
04:57:00	03/08/2010	1207	13.6	17.6
04:57:30	03/08/2010	1208	13.8	17.6
04:58:00	03/08/2010	1209	13.6	17.4
04:58:30	03/08/2010	1210	13.6	17.7
04:59:00	03/08/2010	1211	13.6	17.7
04:59:30	03/08/2010	1212	13.9	17.5
05:00:00	03/08/2010	1213	13.7	17.6
05:00:30	03/08/2010	1214	14	17.7
05:01:00	03/08/2010	1215	14.2	17.3
05:01:30	03/08/2010	1216	13.3	17.7
05:02:00	03/08/2010	1217	13.6	17.8
05:02:30	03/08/2010	1218	13.9	17.4
05:03:00	03/08/2010	1219	13.7	17.6
05:03:30	03/08/2010	1220	14.1	17.2
05:04:00	03/08/2010	1221	14.1	17.2

05:04:30	03/08/2010	1222	14.3	17.1
05:05:00	03/08/2010	1223	13.6	17.6
05:05:30	03/08/2010	1224	13.9	17.3
05:06:00	03/08/2010	1225	14	17.3
05:06:30	03/08/2010	1226	13.4	17.8
05:07:00	03/08/2010	1227	13.7	17.5
05:07:30	03/08/2010	1228	13.6	17.8
05:08:00	03/08/2010	1229	14.2	17.4
05:08:30	03/08/2010	1230	13.9	17.8
05:09:00	03/08/2010	1231	14.2	17.5
05:09:30	03/08/2010	1232	14.1	17.5
05:10:00	03/08/2010	1233	14.2	17.2
05:10:30	03/08/2010	1234	13.9	17.4
05:11:00	03/08/2010	1235	14.1	17.1
05:11:30	03/08/2010	1236	13.5	17.6
05:12:00	03/08/2010	1237	13.7	17.2
05:12:30	03/08/2010	1238	13.8	17.6
05:13:00	03/08/2010	1239	14	17.2
05:13:30	03/08/2010	1240	14.1	17.2
05:14:00	03/08/2010	1241	14.2	17.4
05:14:30	03/08/2010	1242	13.5	17.2
05:15:00	03/08/2010	1243	14	17.1
05:15:30	03/08/2010	1244	13.9	17.4
05:16:00	03/08/2010	1245	13.9	17.5
05:16:30	03/08/2010	1246	13.6	17.4
05:17:00	03/08/2010	1247	13.6	17.5
05:17:30	03/08/2010	1248	13.8	17.4
05:18:00	03/08/2010	1249	13.5	17.5
05:18:30	03/08/2010	1250	13.6	17.7
05:19:00	03/08/2010	1251	13.7	17.4
05:19:30	03/08/2010	1252	13.9	17.1
05:20:00	03/08/2010	1253	14.2	17.4
05:20:30	03/08/2010	1254	14.5	17.2
05:21:00	03/08/2010	1255	13.3	17.4
05:21:30	03/08/2010	1256	13.8	17.7
05:22:00	03/08/2010	1257	14	17.5
05:22:30	03/08/2010	1258	13.9	17.6
05:23:00	03/08/2010	1259	13.6	17.6
05:23:30	03/08/2010	1260	13.8	17.5
05:24:00	03/08/2010	1261	13.4	17.9
05:24:30	03/08/2010	1262	14	17.5

05:25:00	03/08/2010	1263	13.6	17.8
05:25:30	03/08/2010	1264	14.2	17.9
05:26:00	03/08/2010	1265	13.8	17.5
05:26:30	03/08/2010	1266	13.8	17.7
05:27:00	03/08/2010	1267	13.6	17.7
05:27:30	03/08/2010	1268	13.7	17.5
05:28:00	03/08/2010	1269	13.7	17.8
05:28:30	03/08/2010	1270	13.8	17.2
05:29:00	03/08/2010	1271	14	17.4
05:29:30	03/08/2010	1272	14	17.3
05:30:00	03/08/2010	1273	14.2	17.1
05:30:30	03/08/2010	1274	13.4	17.3
05:31:00	03/08/2010	1275	13.6	17.1
05:31:30	03/08/2010	1276	13.6	17.2
05:32:00	03/08/2010	1277	14	17.2
05:32:30	03/08/2010	1278	13.7	17.3
05:33:00	03/08/2010	1279	14	17.4
05:33:30	03/08/2010	1280	13.8	17.6
05:34:00	03/08/2010	1281	13.5	17.7
05:34:30	03/08/2010	1282	13.5	17.5
05:35:00	03/08/2010	1283	13.5	17.5
05:35:30	03/08/2010	1284	13.6	17.3
05:36:00	03/08/2010	1285	13.7	17.5
05:36:30	03/08/2010	1286	13.9	17.1
05:37:00	03/08/2010	1287	13.7	17.5
05:37:30	03/08/2010	1288	13.1	17.6
05:38:00	03/08/2010	1289	14	16.9
05:38:30	03/08/2010	1290	13.7	17.1
05:39:00	03/08/2010	1291	13.7	17.1
05:39:30	03/08/2010	1292	14	17.1
05:40:00	03/08/2010	1293	13.8	17.5
05:40:30	03/08/2010	1294	13.9	17.3
05:41:00	03/08/2010	1295	13.4	17.6
05:41:30	03/08/2010	1296	13.8	17.5
05:42:00	03/08/2010	1297	14.1	17.3
05:42:30	03/08/2010	1298	13.5	17.9
05:43:00	03/08/2010	1299	14	17.4
05:43:30	03/08/2010	1300	13.9	17.8
05:44:00	03/08/2010	1301	14.3	17.3
05:44:30	03/08/2010	1302	13.6	17.5
05:45:00	03/08/2010	1303	13.7	17.4

05:45:30	03/08/2010	1304	13.9	17.3
05:46:00	03/08/2010	1305	14.3	17.3
05:46:30	03/08/2010	1306	13.7	17.5
05:47:00	03/08/2010	1307	14.4	17
05:47:30	03/08/2010	1308	14	17.3
05:48:00	03/08/2010	1309	13.8	17.5
05:48:30	03/08/2010	1310	14.4	17.4
05:49:00	03/08/2010	1311	14.7	17.1
05:49:30	03/08/2010	1312	14	17.5
05:50:00	03/08/2010	1313	14.5	17.2
05:50:30	03/08/2010	1314	14.4	17.3
05:51:00	03/08/2010	1315	14.2	17.7
05:51:30	03/08/2010	1316	14.1	17.7
05:52:00	03/08/2010	1317	13.9	17.8
05:52:30	03/08/2010	1318	14.5	17.2
05:53:00	03/08/2010	1319	14.8	17.4
05:53:30	03/08/2010	1320	14.2	17.3
05:54:00	03/08/2010	1321	14.4	17.4
05:54:30	03/08/2010	1322	14.3	17.3
05:55:00	03/08/2010	1323	13.9	17.2
05:55:30	03/08/2010	1324	13.5	17.6
05:56:00	03/08/2010	1325	13.9	17.4
05:56:30	03/08/2010	1326	14.1	17.3
05:57:00	03/08/2010	1327	14.6	17.1
05:57:30	03/08/2010	1328	14.2	17
05:58:00	03/08/2010	1329	14	17.4
05:58:30	03/08/2010	1330	14	17.3
05:59:00	03/08/2010	1331	14.1	17.6
05:59:30	03/08/2010	1332	14.4	17.5
06:00:00	03/08/2010	1333	13.7	17.9
06:00:30	03/08/2010	1334	14.4	17.1
06:01:00	03/08/2010	1335	13.6	17.7
06:01:30	03/08/2010	1336	14.2	17.3
06:02:00	03/08/2010	1337	13.6	17.4
06:02:30	03/08/2010	1338	14.4	17.4
06:03:00	03/08/2010	1339	13.9	17.7
06:03:30	03/08/2010	1340	14.2	17.4
06:04:00	03/08/2010	1341	14.3	17.1
06:04:30	03/08/2010	1342	14.2	17.6
06:05:00	03/08/2010	1343	14	17.4
06:05:30	03/08/2010	1344	14.2	17.7

06:06:00	03/08/2010	1345	14.2	17.9
06:06:30	03/08/2010	1346	14.5	17.8
06:07:00	03/08/2010	1347	14.1	18.1
06:07:30	03/08/2010	1348	14.7	17.5
06:08:00	03/08/2010	1349	14.4	17.8
06:08:30	03/08/2010	1350	14.7	17.6
06:09:00	03/08/2010	1351	14.3	18.1
06:09:30	03/08/2010	1352	14.8	17.7
06:10:00	03/08/2010	1353	14.7	17.6
06:10:30	03/08/2010	1354	14.8	17.7
06:11:00	03/08/2010	1355	14.7	17.9
06:11:30	03/08/2010	1356	14.2	18
06:12:00	03/08/2010	1357	14.5	17.3
06:12:30	03/08/2010	1358	14.4	17.7
06:13:00	03/08/2010	1359	14.2	17.7
06:13:30	03/08/2010	1360	15.1	17.3
06:14:00	03/08/2010	1361	15	17.4
06:14:30	03/08/2010	1362	14.3	17.7
06:15:00	03/08/2010	1363	14.4	17.7
06:15:30	03/08/2010	1364	14.9	17.6
06:16:00	03/08/2010	1365	14.6	17.9
06:16:30	03/08/2010	1366	14.9	17.9
06:17:00	03/08/2010	1367	14.4	17.9
06:17:30	03/08/2010	1368	14.7	17.7
06:18:00	03/08/2010	1369	14.9	17.8
06:18:30	03/08/2010	1370	14.8	17.8
06:19:00	03/08/2010	1371	14.7	17.9
06:19:30	03/08/2010	1372	14.8	17.7
06:20:00	03/08/2010	1373	14.9	17.7
06:20:30	03/08/2010	1374	14.8	17.7
06:21:00	03/08/2010	1375	14.8	17.5
06:21:30	03/08/2010	1376	14.6	17.8
06:22:00	03/08/2010	1377	15.1	17.8
06:22:30	03/08/2010	1378	15	17.6
06:23:00	03/08/2010	1379	14.8	17.6
06:23:30	03/08/2010	1380	14.7	17.7
06:24:00	03/08/2010	1381	15.1	17.5
06:24:30	03/08/2010	1382	14.6	17.9
06:25:00	03/08/2010	1383	14.8	18.2
06:25:30	03/08/2010	1384	15.1	17.7
06:26:00	03/08/2010	1385	15.4	17.8

06:26:30	03/08/2010	1386	15.5	18.1
06:27:00	03/08/2010	1387	14.9	18
06:27:30	03/08/2010	1388	15.5	17.7
06:28:00	03/08/2010	1389	15.2	18.1
06:28:30	03/08/2010	1390	15.2	17.8
06:29:00	03/08/2010	1391	14.7	17.6
06:29:30	03/08/2010	1392	15.4	17.5
06:30:00	03/08/2010	1393	14.6	17.9
06:30:30	03/08/2010	1394	14.8	17.6
06:31:00	03/08/2010	1395	14.7	18.1
06:31:30	03/08/2010	1396	15.1	17.8
06:32:00	03/08/2010	1397	14.9	17.8
06:32:30	03/08/2010	1398	14.6	18
06:33:00	03/08/2010	1399	14.8	17.6
06:33:30	03/08/2010	1400	14.6	18
06:34:00	03/08/2010	1401	14.7	18.2
06:34:30	03/08/2010	1402	15.2	17.9
06:35:00	03/08/2010	1403	14.8	17.7
06:35:30	03/08/2010	1404	14.9	18.2
06:36:00	03/08/2010	1405	14.8	18
06:36:30	03/08/2010	1406	14.7	17.9
06:37:00	03/08/2010	1407	14.8	17.8
06:37:30	03/08/2010	1408	14.6	18
06:38:00	03/08/2010	1409	15.1	17.7
06:38:30	03/08/2010	1410	15.3	17.9
06:39:00	03/08/2010	1411	14.8	18.2
06:39:30	03/08/2010	1412	15.3	17.8
06:40:00	03/08/2010	1413	14.7	18.2
06:40:30	03/08/2010	1414	15.1	18.2
06:41:00	03/08/2010	1415	14.6	18.1
06:41:30	03/08/2010	1416	14.5	18.3
06:42:00	03/08/2010	1417	14.9	18.2
06:42:30	03/08/2010	1418	14.5	18.4
06:43:00	03/08/2010	1419	14.9	18.3
06:43:30	03/08/2010	1420	15	18.1
06:44:00	03/08/2010	1421	15.2	17.8
06:44:30	03/08/2010	1422	14.7	18.2
06:45:00	03/08/2010	1423	15.7	17.9
06:45:30	03/08/2010	1424	15.4	17.5
06:46:00	03/08/2010	1425	15.5	17.8
06:46:30	03/08/2010	1426	15.6	18.1

06:47:00	03/08/2010	1427	15.3	17.6
06:47:30	03/08/2010	1428	14.5	18.5
06:48:00	03/08/2010	1429	14.5	18.6
06:48:30	03/08/2010	1430	15.3	18
06:49:00	03/08/2010	1431	15.6	17.7
06:49:30	03/08/2010	1432	14.7	18.3
06:50:00	03/08/2010	1433	14.9	18.5
06:50:30	03/08/2010	1434	15.1	18.2
06:51:00	03/08/2010	1435	15.4	18.2
06:51:30	03/08/2010	1436	15.5	18.3
06:52:00	03/08/2010	1437	15.4	18.3
06:52:30	03/08/2010	1438	15	18.3
06:53:00	03/08/2010	1439	14.5	18.4
06:53:30	03/08/2010	1440	15.7	18.4
06:54:00	03/08/2010	1441	14.3	18.6
06:54:30	03/08/2010	1442	15.9	18.3
06:55:00	03/08/2010	1443	15.9	17.9
06:55:30	03/08/2010	1444	15.2	18.5
06:56:00	03/08/2010	1445	15.4	18.2
06:56:30	03/08/2010	1446	15	18.4
06:57:00	03/08/2010	1447	15.1	18.5
06:57:30	03/08/2010	1448	14.8	18.7
06:58:00	03/08/2010	1449	14.8	18.7
06:58:30	03/08/2010	1450	15.1	18.5
06:59:00	03/08/2010	1451	15.1	18.6
06:59:30	03/08/2010	1452	15.7	18.4
07:00:00	03/08/2010	1453	15.4	18.5
07:00:30	03/08/2010	1454	15.1	18.6
07:01:00	03/08/2010	1455	15.4	18.5
07:01:30	03/08/2010	1456	15.8	18.2
07:02:00	03/08/2010	1457	15.5	18.4
07:02:30	03/08/2010	1458	14.8	19.2
07:03:00	03/08/2010	1459	15.5	18.4
07:03:30	03/08/2010	1460	14.9	18.8
07:04:00	03/08/2010	1461	15.5	18.8
07:04:30	03/08/2010	1462	15.2	18.9
07:05:00	03/08/2010	1463	15.3	18.8
07:05:30	03/08/2010	1464	14.7	18.7
07:06:00	03/08/2010	1465	15.4	18.6
07:06:30	03/08/2010	1466	15.7	18.7
07:07:00	03/08/2010	1467	15.1	18.4

07:07:30	03/08/2010	1468	15.3	18.7
07:08:00	03/08/2010	1469	15.8	18.4
07:08:30	03/08/2010	1470	15.4	18.6
07:09:00	03/08/2010	1471	15.5	18.5
07:09:30	03/08/2010	1472	15.4	18.4
07:10:00	03/08/2010	1473	15	18.8
07:10:30	03/08/2010	1474	15	18.7
07:11:00	03/08/2010	1475	14.8	19.1
07:11:30	03/08/2010	1476	15.2	19.2
07:12:00	03/08/2010	1477	15.4	19.2
07:12:30	03/08/2010	1478	15.8	18.8
07:13:00	03/08/2010	1479	15.8	18.7
07:13:30	03/08/2010	1480	14.2	18.6
07:14:00	03/08/2010	1481	13.9	18.3
07:14:30	03/08/2010	1482	14.5	18.1
07:15:00	03/08/2010	1483	14.9	18.4
07:15:30	03/08/2010	1484	14.6	18.7
07:16:00	03/08/2010	1485	14.5	18.6
07:16:30	03/08/2010	1486	15.2	18.3
07:17:00	03/08/2010	1487	14.9	18.3
07:17:30	03/08/2010	1488	14.4	18.4
07:18:00	03/08/2010	1489	14.3	18.6
07:18:30	03/08/2010	1490	14.8	18.1
07:19:00	03/08/2010	1491	14.9	18.4
07:19:30	03/08/2010	1492	15	18.5
07:20:00	03/08/2010	1493	14.8	18.6
07:20:30	03/08/2010	1494	14.6	18.9
07:21:00	03/08/2010	1495	14.1	18.8
07:21:30	03/08/2010	1496	15.1	18.5
07:22:00	03/08/2010	1497	14.9	18.6
07:22:30	03/08/2010	1498	14.5	18.8
07:23:00	03/08/2010	1499	14.6	18.9
07:23:30	03/08/2010	1500	14.9	18.7
07:24:00	03/08/2010	1501	14.4	18.9
07:24:30	03/08/2010	1502	14.7	18.8
07:25:00	03/08/2010	1503	14.4	19.1
07:25:30	03/08/2010	1504	14.7	18.8
07:26:00	03/08/2010	1505	15.1	18.3
07:26:30	03/08/2010	1506	14.9	18.8
07:27:00	03/08/2010	1507	15.2	18.7
07:27:30	03/08/2010	1508	15.1	18.4

07:28:00	03/08/2010	1509	14.7	19
07:28:30	03/08/2010	1510	15	18.6
07:29:00	03/08/2010	1511	14.9	18.5
07:29:30	03/08/2010	1512	14.7	18.7
07:30:00	03/08/2010	1513	14.9	18.5
07:30:30	03/08/2010	1514	15.5	18.4
07:31:00	03/08/2010	1515	15.5	18.6
07:31:30	03/08/2010	1516	15.2	18.5
07:32:00	03/08/2010	1517	0	0
07:32:30	03/08/2010	1518	0	0
07:33:00	03/08/2010	1519	0	0
07:33:30	03/08/2010	1520	0	0
07:34:00	03/08/2010	1521	0	0
07:34:30	03/08/2010	1522	0	0
07:35:00	03/08/2010	1523	0	0
07:35:30	03/08/2010	1524	0	0
07:36:00	03/08/2010	1525	0	0
07:36:30	03/08/2010	1526	0	0
07:37:00	03/08/2010	1527	0	0
07:37:30	03/08/2010	1528	0	0
07:38:00	03/08/2010	1529	0	0
07:38:30	03/08/2010	1530	0	0
07:39:00	03/08/2010	1531	0	0
07:39:30	03/08/2010	1532	0	0
07:40:00	03/08/2010	1533	0	0
07:40:30	03/08/2010	1534	0	0
07:41:00	03/08/2010	1535	0	0
07:41:30	03/08/2010	1536	0	0
07:42:00	03/08/2010	1537	0	0
07:42:30	03/08/2010	1538	0	0
07:43:00	03/08/2010	1539	0	0
07:43:30	03/08/2010	1540	0	0
07:44:00	03/08/2010	1541	0	0
07:44:30	03/08/2010	1542	0	0
07:45:00	03/08/2010	1543	0	0
07:45:30	03/08/2010	1544	0	0
07:46:00	03/08/2010	1545	0	0
07:46:30	03/08/2010	1546	0	0
07:47:00	03/08/2010	1547	0	0
07:47:30	03/08/2010	1548	0	0
07:48:00	03/08/2010	1549	0	0

07:48:30	03/08/2010	1550	0	0
07:49:00	03/08/2010	1551	0	0
07:49:30	03/08/2010	1552	0	0
07:50:00	03/08/2010	1553	0	0
07:50:30	03/08/2010	1554	0	0
07:51:00	03/08/2010	1555	0	0
07:51:30	03/08/2010	1556	0	0
07:52:00	03/08/2010	1557	0	0
07:52:30	03/08/2010	1558	0	0