

¿CREE USTED QUE EXISTEN RELACIONES UNICAS ENTRE LOS FENOMENOS DE TRANSPORTE Y LAS REACCIONES QUIMICAS EN SISTEMAS HETEROGENEOS?

MODELADO

El modelado de procesos juega un rol cada vez más importante en el desarrollo de nuevos procesos. El modelado inteligente de un proceso constituye hoy en día el corazón en el diseño y operación del mismo.

Uno de los objetivos y desafíos cruciales en el desarrollo de nuevos procesos o en la re-ingeniería de procesos, es plantear e interpretar los fenómenos que se llevan a cabo en los procesos de manera de utilizar los modelos que mejor representan a los mismos. De esta manera los métodos y sistemas de resolución de los fenómenos que se producen tienen la posibilidad de encontrar las soluciones más próximas a la realidad. Así, el modelo desarrollado para el proceso puede ser una alternativa válida para su optimización y control.

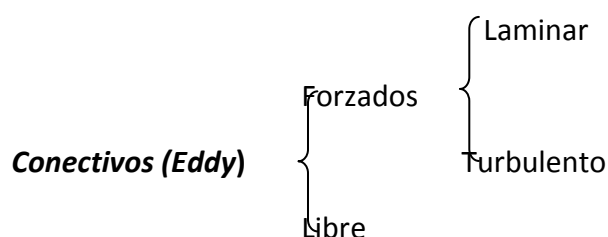
Para modelar un proceso es necesario tener los conocimientos básicos y conceptos claros de los fenómenos de transporte y los de transformación (reacción química) que se llevan a cabo en él. Así, poder interpretar todo y cada uno de los fenómenos, los perfiles de concentración y temperatura, y definir así los flujos de materia y energía en cada una de las etapas del proceso aplicando el modelo que mejor define (ajusta) el proceso en estudio.

Al estar presente la reacción química, lógicamente que juega un papel preponderante el conocimiento de la estequiometría y la cinética química de la misma.

Siempre debe tenerse en cuenta la regla de oro en el modelado de procesos: *“Los modelos deben ser lo más simples posibles y tan complejos como se necesite”*.

Fenómenos de Transporte

Difusivos



Análisis de cada uno de los transportes

Difusivos

Difusividades y Conductividades

Densidad de flujo:

a) de materia (Fick) $\phi_i^m = - D_i^m \Delta C_i^m$

b) de energía (Fourier) $q^m = - k^m \Delta T^m$

b') radiación (Stefan-Boltzmann)

Flujos de Materia y Calor a Través de Interfases

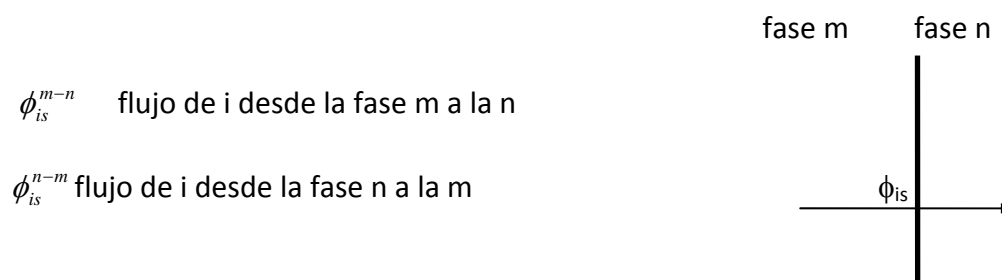
Cuando se dedujeron las ecuaciones de cambio para la materia y la energía se realizaron balances alrededor de un elemento de volumen en el interior de una fase y dichas ecuaciones son válidas en dicho medio, por otra parte, éste es un punto cualquiera de la fase, indefinido, con la sola condición que no se encuentra en la interfase. No se hizo ninguna hipótesis acerca del contorno de la fase.

Un sistema heterogéneo se diferencia de uno homogéneo porque dentro del recinto que lo contiene existe más de una fase conectadas entre sí a través de las interfases. La conexión, tal como lo señalamos en forma somera anteriormente, se refiere a la posibilidad de transferencia de alguna propiedad extensiva a través de la interfase.

El establecimiento de estos flujos no afecta ninguno de los razonamientos necesarios para el desarrollo de las ecuaciones de cambio, las cuales por lo tanto, son válidas para sistemas homogéneos y para cada una de las fases de un sistema heterogéneo. Sin embargo, siendo válidas las ecuaciones de cambio para cualquiera de las dos clases de sistemas, la descripción matemática de los heterogéneos es mucho más complicada, ya que la solución de las ecuaciones de cada fase necesita tener en cuenta condiciones de contorno más complejas que, en general, son función del estado de las otras fases. Estas condiciones de contorno, para los sistemas heterogéneos, están relacionadas con los flujos que atraviesan las interfases.

Es necesario aclarar que a la interfase se la considera como una entidad geométrica sin capacidad de almacenar ninguna magnitud extensiva. Esta propiedad de la interfase puede expresarse analíticamente mediante tantas ecuaciones de continuidad cuantos flujos la atraviesan, teniendo en cuenta que el término de acumulación deberá ser siempre nulo.

Supongamos por ejemplo dos fases que llamaremos m y n separadas por una interfase permeable a flujos difusivos de las sustancias S_i con $i = 1, 2, 3, \dots$. Si llamamos ϕ_{is} a la densidad de flujo de la especie i que cruza la interfase e indicamos con dos superíndices la dirección del flujo:



Entonces la continuidad a través de la interfase se expresa:

$$\phi_{is}^{m-n} = -\phi_{is}^{n-m} \quad (1)$$

Estos flujos pueden darse en función del estado de la fase que lo origina, para el caso de flujos de materia puede ponerse, por ejemplo:

$$\phi_{is}^{m-n} = -D_i^m \Delta C_i^m |_{m-n} \quad (2)$$

donde D_i^m es la difusividad de la especie i y ∇C_i^m simboliza el gradiente de C_i , ambos dentro de la fase m , calculado en la interfase $m-n$. Este flujo también puede darse como:

$$\phi_{is}^{m-n} = k_g^m (C_i^m - C_i^{m-n}) \quad (3)$$

donde k_g^m es el coeficiente de transferencia de materia, C_i^m es la concentración media de i en el interior de la fase m y C_i^{m-n} la concentración de i en la interfase del lado de la fase m .

Si el flujo a través de la interfase en cuestión fuese un flujo de calor, las relaciones son:

$$q^{m-n} = -q^{n-m} \quad (4)$$

y

$$q^{m-n} = -k^m \Delta T^m |_{m-n}$$

o

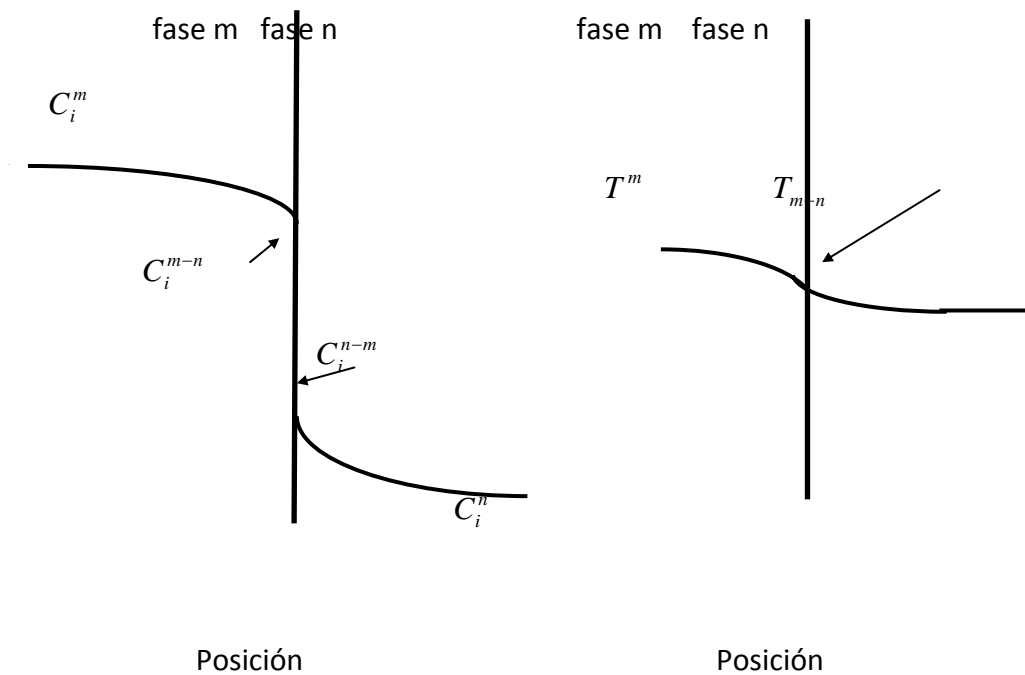
(5)

$$q^{m-n} = -h^m (T^m - T_{m-n})$$

según convenga.

Además como consideramos a la interfase como un ente geométrico sin capacidad para almacenar propiedad extensiva alguna, aún existiendo flujos, las concentraciones de interfase estarán en equilibrio. (Ver distintos casos en Apéndice I).

Es decir:



con
$$K_i = \frac{C_i^{m-n}}{C_i^{n-m}} \quad \text{y} \quad T_{m-n} = T_{n-m}$$

Coefficientes de Transferencia de Calor y Materia. Correlaciones

Tal como se vio en Fenómenos de Transporte, los coeficientes de transferencia dependen de la fluidodinámica del sistema (Re), de la geometría (generalmente alguna longitud) y de las propiedades fisicoquímicas del mismo (D_i, k, μ, T , etc.).

En la mayoría de los casos prácticos, los coeficientes de transferencia se obtienen a partir de correlaciones empíricas más que de la solución rigurosa de las ecuaciones de cambio correspondientes. Así es como se demostró; mediante el análisis dimensional o bien expresando el flujo hacia una interfase en forma adimensional (obtenido a través de la solución de las ecuaciones de cambio); que estas correlaciones empíricas deben tener la forma:

$$Sh = f(Re, Sc) \quad \text{para convección forzada}$$

$$Sh = f(Gr, Sc) \quad \text{para la convección libre}$$

(6)

para el caso de la transferencia de materia y

$$Nu = f(Re, Pr) \quad \text{para convección forzada} \quad (7)$$
$$Nu = f(Gr, Pr) \quad \text{para convección libre}$$

para el caso de la transferencia de energía.

Donde $Sh = kg L/D_i$ es el número de Sherwood

$Re = v L \rho/\mu$ es el número de Reynolds

$Sc = \mu/\rho D$ es el número de Schmidt

$Gr = g L^3 \beta \rho^2 f/\mu^2$ es el número de Grashof

con $f = \Delta x$ para el Grashof para la transferencia de materia y con $f = \Delta T$ para el Grashof de energía.

$Nu = h L/k$ es el número de Nusselt

$Pr = Cp \mu/k$ es el de Prandtl

Siendo L la dimensión característica (diámetro de una esfera o el diámetro equivalente para una partícula no esférica), (μ/ρ) la viscosidad cinemática, D_i el coeficiente de difusión de la especie i en la fase, v la velocidad lineal del fluido (medida fuera de la capa límite que rodea la partícula), g la aceleración de la gravedad, h el coeficiente de transferencia de calor, k la

conductividad térmica, C_p la capacidad calorífica específica, Δx y ΔT las diferencias de concentración y temperatura característica y:

$$\beta_i = \left| \frac{1}{\rho} \left(\frac{d\rho}{dx_i} \right)_T \right| \quad \text{o} \quad \beta = \left| \frac{1}{\rho} \left(\frac{d\rho}{dT} \right)_x \right| \quad (8)$$

siendo ρ la densidad. β_i es el coeficiente de dilatación, esta dilatación se manifiesta siempre por un cambio de la densidad que puede ser causada por un cambio de composición o por cambio de temperatura, de manera que β_i se define de dos formas distintas, la primera si se trata de transferencia de materia y la segunda si se trata de transferencia de energía. Recordar que la densidad se manifiesta por efecto de la gravedad.

A menudo el coeficiente de transferencia de masa o el de calor se expresan en función del factor J que se define como:

$$J_D = \frac{Sh}{Re Sc^{1/3}} = \frac{Sh}{Re Sc} Sc^{2/3} = \frac{Sh Sc^{2/3}}{Pe} \quad \text{para materia}$$

$$J_H = \frac{Nu}{Re Pr^{1/3}} = \frac{Nu}{Re Pr} Pr^{2/3} = \frac{Nu Pr^{2/3}}{Pe} \quad \text{para calor}$$

siendo Pe el número de Peclet.

Debido a la importancia industrial de operaciones que involucran transferencia de masa desde gotas o partículas, este caso recibió mucha atención, habiéndose encontrado la siguiente correlación para los mismos:

$$Sh = 2 + 0,6 Re^{1/2} Sc^{1/3} \quad \text{para} \quad 0 < Re < 200$$

Para el J_D se encontró:

$$J_D = 0,33 Re^{-0,4} \quad \text{para} \quad 1.500 < Re < 13.000$$

Además es posible obtener los coeficientes de transferencia de masa a través de la analogía de Chilton-Colburn que expresa:

$$J_H = J_D \quad (9)$$

Las correlaciones que permiten tener en cuenta el efecto de la convección natural debida a diferencias de concentración son:

$$Sh = Sh_o + 0,347 (Re Sc^{1/2})^{0,62} \quad (10)$$

donde

$$Sh_o = 2 + 0,569 (Gr Sc)^{0,25} \quad \text{para} \quad (Gr Sc) < 10^8$$

$$Sh_o = 2 + 0,0254 (Gr Sc)^{1/3} Sc^{0,244} \quad \text{para} \quad (Gr Sc) > 10^8$$

Una correlación general a utilizar para este caso si no se cuenta con algo más específico es:

$$Sh = c Re^m Sc^n \quad (11)$$

Con

$$c = 0,6 \quad m = 1/2 \quad n = 1/3 \quad \text{para interfaces inmóviles}$$

$$c = 1,1 \quad m = 1/2 \quad n = 1/2 \quad \text{para interfaces móviles}$$

Para el cálculo de coeficientes de transferencia de calor las correlaciones más utilizadas son las siguientes:

Para sistema fluido - partícula:

$$Nu = 2 + 0,6 Re^{1/2} Pr^{1/3} \quad \text{para convección forzada} \quad (12)$$

En general y debido a la analogía existente entre la transferencia de calor y materia, las correlaciones son las mismas que las indicadas anteriormente para materia donde debe reemplazarse en número de Sherwood por el Nusselt y el Schmidt por el Prandtl.

Análisis de Distintos Casos

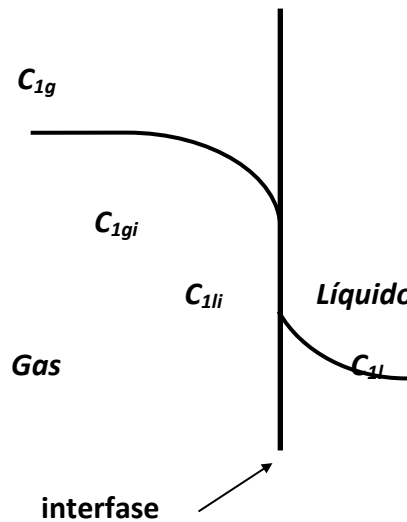
a) Observemos el caso particular de transferencia de materia sin reacción química.

El flujo en estado estacionario podemos calcularlo como:

$$\phi_{1s} = k_g (C_{1g} - C_{1gi}) = k_l (C_{1li} - C_{1l}) \quad (13)$$

teniendo en cuenta lo estipulado por las ecuaciones (1) y (3) respectivamente.

Así mismo las concentraciones en la interfase del lado del gas y del líquido están relacionadas según la constante de equilibrio (Ley de reparto o coeficiente de distribución) de la siguiente manera:



$$K = C_{1li} / C_{1gi} \quad (14)$$

donde C_{1li} es la concentración en la fase líquida que está en equilibrio con una concentración C_{1gi} en la fase gaseosa. De todas formas estas concentraciones de interfase **no** son posibles de determinar experimentalmente con el sistema en flujo. Por lo tanto utilizando las ecuaciones (13) y (14) se eliminan las incógnitas en la ecuación del flujo, obteniéndose:

$$\phi_{1s} = \frac{k_l k_g}{(k_l + k_g / K)} [C_{1g} - C_{1l} / K] \quad (15)$$

b) Consideremos un caso con reacción química donde una especie reactiva A en fase fluida reacciona con un sólido reactivo B.

En este caso es conveniente definir la velocidad de reacción basada en la superficie de interfase sólido - fluido. Si la reacción es de primer orden e irreversible, entonces:

$$r_{Ai} = k_r C_{Ai}$$

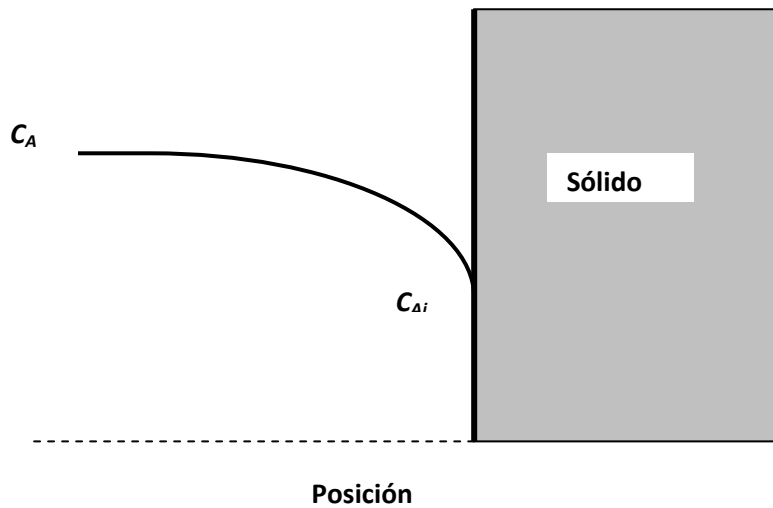
donde r_{Ai} es la velocidad de reacción de A en la superficie del sólido en (mol de A/m_s² seg). Mientras que k_r es la constante cinética en (m_f³/m_s² seg) y C_{Ai} la concentración de A en la interfase en (mol de A/m_f³). (f: fluido; s: sólido).

El consumo de A en la interfase debe ser compensado por el transporte desde el seno de la fase fluida. Expresando a éste en función del coeficiente de transferencia de materia y de la fuerza impulsora respectiva:

$$\phi_{As} = k_g (C_A - C_{Ai})$$

con ϕ_{As} en (mol de A/m_s² seg) y k_g en (m_f³/m_s² seg).

En estado estacionario los dos flujos deben ser iguales; y a través de esto podemos eliminar la concentración de interfase C_{Ai} , que no es posible determinar experimentalmente.



$$r_{Ai} = \phi_{As}$$

$$k_r C_{Ai} = k_g (C_A - C_{Ai}) \quad \text{de donde}$$

$$C_{Ai} = \frac{k_g}{k_g + k_r} C_A \quad (16)$$

y finalmente:

$$\phi_{As} = \frac{k_r k_g}{k_r + k_g} C_A = k_o C_A \quad (17)$$

donde

$$k_o = \frac{k_r k_g}{k_r + k_g} \quad (18)$$

Siendo k_o el coeficiente global que toma en cuenta tanto la transferencia de materia externa como la reacción química.

En este caso podemos analizar dos situaciones límites:

I) Cuando la etapa de transferencia de materia es mucho más "rápida" que la de reacción superficial, o sea:

$$k_g \gg k_r$$

lo que de acuerdo a las ecuaciones (16) y (18): $C_A \approx C_{Ai}$ (concentración de interfase igual a la del seno del fluido) y por lo tanto: $(C_A - C_{Ai}) \approx 0$; y el coeficiente global:

$$k_o \approx k_r \quad \text{y} \quad \phi_{As} = k_r C_A$$

La velocidad de flujo observada corresponde a la reacción química. Por ello a este caso se denomina de "**control químico**" o control por reacción química.

II) El otro límite es el correspondiente a la reacción prácticamente instantánea, o sea:

$$k_r \gg k_g$$

y las ecuaciones (16) y (18) establecen que:

$$C_{Ai} \approx 0 \quad \text{y} \quad k_o \approx k_g$$

y

$$\phi_{As} = k_g C_A$$

La velocidad observada corresponde a la etapa de transporte de materia en la fase fluida y no a la reacción química. A este caso se lo denomina de "**control difusional**".

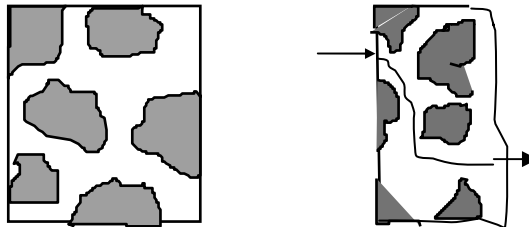
c) Analicemos el caso de un sistema heterogéneo donde esta involucrado un sólido poroso, ya sea catalítico o reactivo, rodeado por una fase fluida.

Es evidente que un sólido poroso es en si mismo un sistema heterogéneo. Sin embargo, y basado en el hecho que la estructura porosa es generalmente microscópica, se acostumbra considerarlo como un elemento homogéneo a través de lo que se conoce como el modelo del "**símil homogéneo del sólido poroso**". La homogeneidad o heterogeneidad de un sistema es función de las escalas relativas del observador y la escala de las regiones homogéneas que constituyen el sistema heterogéneo; lo que significa en esencia que el análisis se realiza planteando las ecuaciones de cambio en un elemento de volumen de sólido poroso (pastilla catalítica o sólido reactivo) suficientemente pequeño para considerarlo diferencial con respecto al volumen total de la pastilla pero lo suficientemente grande para considerar que los poros forman dentro de él una estructura microscópica indistinguible.

Esto, por supuesto, no es estrictamente la realidad, y si no tuviésemos en cuenta algunos factores para la aplicación del modelo del símil homogéneo, los errores podrían ser considerables.

Observemos la representación esquemática de la difusión de una especie en fase fluida en un medio poroso.

Se hacen aparente una serie de factores que tienen influencia directa en el modelo del símil homogéneo.



1- No toda el área de la sección transversal perpendicular al flujo es útil para la transferencia ya que el área ocupada por el sólido no está disponible para la difusión. Este factor sería igual a la fracción de la sección transversal ocupada por los poros y se toma igual a la porosidad ε del sólido (principio estereométrico).

2- Un factor que tenga en cuenta que el camino de difusión no sigue una línea recta (como en la difusión unidimensional en un medio homogéneo) sino que es más bien tortuoso y que esta tortuosidad τ dependerá de la estructura del sólido.

$$\tau = \frac{m_f}{m_p} = \frac{\text{longitud en el fluido}}{\text{longitud lineal en la pastilla (homogénea)}}$$

3- Un factor que tenga en cuenta la falta de uniformidad en la sección transversal de los poros, que también dependerá de la estructura del sólido.

4- Otro factor que debemos tener en cuenta es introducido por el hecho de que cuando los poros son suficientemente pequeños y la presión relativamente baja, de manera tal que el camino libre medio de las moléculas que difunden es comparable (igual o mayor) a la dimensión del diámetro del poro, la ley de difusión molecular no es más aplicable sino que el mecanismo de transporte será el llamado de "Knudsen".

Físicamente significa que en el régimen Knudsen los choques entre las moléculas del fluido y la pared del poro serán más frecuentes que entre ellas. La teoría de la difusión Knudsen, para el caso de poros cilíndricos de radio r , se basa en la teoría cinética de los gases y es proporcional a la velocidad molecular libre y al radio del poro según:

$$D_K = (2/3).r.\sqrt{8.R.T / \pi.M} \quad (19)$$

La conclusión que emerge de este planteo es que la difusión en un sólido poroso es más compleja que la difusión molecular y que además la difusión en los poros será menor que la difusión molecular bajo idéntica fuerza impulsora.

Para tener en cuenta todos estos factores en el modelo del símil homogéneo del sólido poroso se trabaja con una difusividad efectiva definida como:

$$D_{efA} = D_A \varepsilon / \tau \quad (20)$$

Donde D_A es la difusividad (molecular, Knudsen o algún promedio) según sean las características de la estructura porosa (radio medio de poros) y las condiciones de trabajo (presión, temperatura y por ende camino libre medio); ε la porosidad del sólido y τ un factor denominado tortuosidad que tiene en cuenta los zig-zag de los caminos de los poros y la falta de uniformidad en sus secciones transversales. El valor de τ oscila entre 1,5 y 10, pero más comúnmente entre 3 y 4.

Analizando dimensionalmente a esta difusividad efectiva observamos que:

ε se introdujo para tener en cuenta que no toda la sección transversal es efectiva para la difusión y τ la tortuosidad del camino real frente al recto en un medio homogéneo, por lo tanto:

$$\varepsilon = \frac{m_f^2}{m_p^2} \quad \text{y} \quad \tau = \frac{m_f}{m_p}$$

$$D_{efA} = \frac{\varepsilon D_A}{\tau} [=] \frac{m_f^2 m_f^2}{m_p^2 \text{ seg} (m_f / m_p)} = \frac{m_f^3}{m_p \text{ seg}}$$

de manera que la densidad de flujo en el sólido poroso, considerado como una fase homogénea, la calculamos como:

$$\phi_{As} = D_{efA} \frac{dC_A}{dx}$$

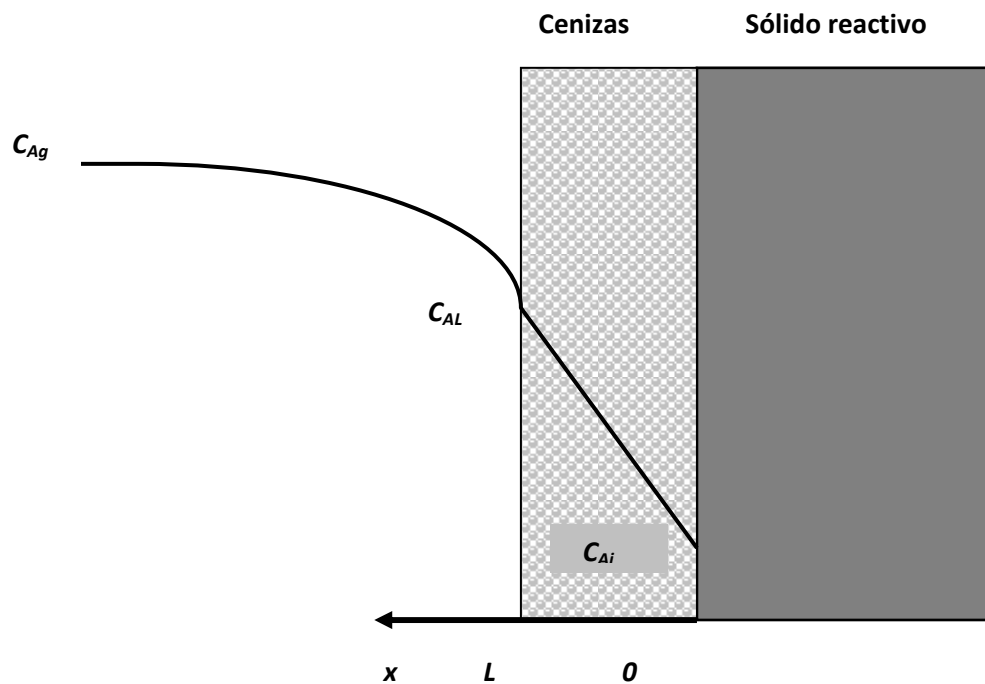
donde C_A es la concentración de A en la fase fluida (poro), x es la coordenada en longitud de pastilla (como medio homogéneo). De esta manera:

$$\phi_{As} = D_{efA} \frac{dC_A}{dx} = \frac{m_f^3 \text{ mol A}}{m_p m_f^3 m_p \text{ seg}} = \frac{\text{mol A}}{m_p^2 \text{ seg}}$$

d) Resuelto este problema estudiemos el caso en el cual un reactivo en fase fluida A reacciona con un sólido reactivo que tiene una capa de cenizas (sólido poroso) que lo rodea según el esquema siguiente:

Si la reacción es de primer orden entonces:

$$r_{Ai} = kr C_{Ai} \text{ (mol A/m}_p^2 \text{ seg)} \quad (21)$$



En la zona de cenizas podemos aplicar el modelo del símil homogéneo del sólido poroso y dado que en esa zona no existen flujos convectivos ni reacción química, *en estado estacionario*, la ecuación del balance de materia de A será:

$$\nabla \phi_D = 0 \quad \text{o sea} \quad D_{efA} \frac{d^2 C_A}{dx^2} = 0$$

$$\text{con } C_A = C_{Ai} \quad \text{en } x = 0 \quad \text{y} \quad C_A = C_{AL} \quad \text{en } x = L$$

Por lo tanto

$$\frac{dC_A}{dx} = e_1 \quad \text{y} \quad C_A = e_1 x + e_2$$

Aplicando las condiciones de contorno:

$$C_{Ai} = e_2 \quad \text{y} \quad e_1 = \frac{C_{AL} - C_{Ai}}{L}$$

o sea que en la zona $0 < x < L$ (considerada como fase homogénea):

$$C_A = \left[\frac{C_{AL} - C_{Ai}}{L} \right] x + C_{Ai}$$

El flujo por unidad de superficie es:

$$\phi_{As} = D_{efA} \left. \frac{dC_A}{dx} \right|_{x=0} = D_{efA} \left[\frac{C_{AL} - C_{Ai}}{L} \right] = D_{efA} \left. \frac{dC_A}{dx} \right|_{x=L} \quad (22)$$

El flujo desde el seno de la fase fluida es:

$$\phi_{As} = k_g (C_{Ag} - C_{AL}) \quad (23)$$

En estado estacionario los flujos y el consumo por reacción deben ser iguales:

$$k_g (C_{Ag} - C_{AL}) = D_{efA} \left[\frac{C_{AL} - C_{Ai}}{L} \right] = k_r C_{Ai} \quad (24)$$

o sea dos ecuaciones que nos permiten obtener las incógnitas C_{AL} y C_{Ai} ya que estas concentraciones son imposibles de medir, la única medible experimentalmente es C_{Ag} .

Como:

$$D_{efA} \frac{(C_{AL} - C_{Ai})}{L} = k_r C_{Ai}$$

$$C_{Ai} = \frac{C_{AL}}{[k_r (L/D_{efA}) + 1]}$$

que con

$$k_g (C_{Ag} - C_{AL}) = k_r \frac{C_{AL}}{[k_r (L/D_{efA}) + 1]}$$

$$k_g C_{Ag} = C_{AL} \left[\frac{k_r}{(k_r L/D_{efA}) + 1} + k_g \right]$$

$$C_{AL} = \frac{k_g C_{Ag} [(k_r L/D_{efA}) + 1]}{k_r + k_g [(k_r L/D_{efA}) + 1]}$$

por lo tanto

$$\phi_{As} = k_g \left[C_{Ag} - \frac{k_g C_{Ag} [(k_r L/D_{efA}) + 1]}{k_r + k_g [(k_r L/D_{efA}) + 1]} \right]$$

$$\phi_{As} = \frac{k_r}{(k_r/k_g) + (k_r L/D_{efA}) + 1} C_{Ag} = k_o C_{Ag}$$

Siendo k_o el coeficiente global de transferencia y reacción:

$$k_o = \frac{k_r}{[(k_r/k_g) + (k_r L/D_{efA}) + 1]} \quad (25)$$

y las resistencias:

$$\frac{1}{k_o} = \frac{1}{k_r} \left[\frac{k_r}{k_g} + \frac{k_r L}{D_{efA}} + 1 \right] = \left[\frac{1}{k_g} + \frac{L}{D_{efA}} + \frac{1}{k_r} \right] \quad (26)$$

Análisis de los distintos casos posibles:

I) Si: $k_r \gg k_g$ y $k_r L \gg D_{efA}$

entonces según (26):

$$\frac{1}{k_o} = \left[\frac{1}{k_g} + \frac{L}{D_{efA}} \right]$$

y

$$\phi_{As} = \frac{C_{Ag}}{\left[\frac{1}{k_g} + \frac{L}{D_{efA}} \right]}$$

Control difusivo interno (L/D_{efA}) más externo $1/k_g$.

Si además: $k_g \gg D_{efA}$ entonces:

$$\phi_{As} = \frac{D_{efA}}{L} C_{Ag}$$

Control difusivo interno (exclusivo) en la zona de cenizas.

La inversa ($D_{efA} \gg k_g$), no es posible físicamente por lo que vimos en el análisis de la difusividad efectiva; la difusividad efectiva es siempre menor que la molecular.

II) Si $k_g \gg k_r$ y $D_{efA} \gg k_r L$

Entonces:

$$\phi_{As} = k_r C_{Ag}$$

Control químico. Velocidad de reacción lenta con respecto al flujo difusivo y pelicular.