

Entropia

Prof. Dr. Ricardo A. Mazza
2PFG/DE/FEM/UNICAMP

25/2009 Prof. Dr. Ricardo Augusto Mazza 1

Considerações iniciais

- A análise da segunda lei da termodinâmica tratou somente de ciclos termodinâmicos, contudo é interessante estender esta aproximação para processos não cíclicos;
 - *Desta forma, pode-se utilizar a segunda lei da termodinâmica em processos encontrados no dia a dia, como:*
 - Transferência de calor;
 - Processos químicos;
 - Transformações calor-trabalho;
- Seria igualmente importante que a segunda lei da termodinâmica pudesse ser aplicada de forma quantitativa e não mais qualitativa.

25/2009 Prof. Dr. Ricardo Augusto Mazza 2

Como quantificar a segunda lei?

- A quantificação da segunda lei pode ser feita de maneira similar à primeira lei da termodinâmica;
 - *Inicialmente foi definida um ciclo e, depois que foi definida uma propriedade (**energia interna**) que a estendia para processos;*
- A propriedade definida a partir da segunda lei e que possibilita sua aplicação quantitativamente é a entropia;
 - *A entropia e a energia são conceitos abstratos e foram idealizados para auxiliar na descrição de determinadas observações.*

25/2009 Prof. Dr. Ricardo Augusto Mazza 3

Desigualdade de Clausius

- É o primeiro passo para a definição da propriedade entropia;
- É um corolário (conseqüência) da SLT e pode ser demonstrada para todos os ciclos possíveis:
 - Máquinas térmicas e refrigeradores, reversíveis ou irreversíveis;
- A desigualdade de Clausius é definida como:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$$

25/2009 Prof. Dr. Ricardo Augusto Mazza 4

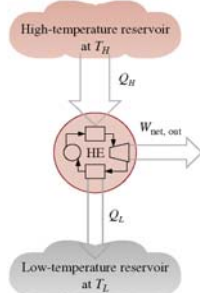
Prova para um motor térmico

- Considerando um motor de Carnot, pode-se escrever que:

$$\oint \delta Q = Q_H - Q_L > 0$$

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \frac{Q_H}{T_H} - \frac{Q_L}{T_L} = 0$$

T_H e T_L são constantes
 $Q_H/T_H = Q_L/T_L$ (Lord Kelvin)



Prof. Dr. Ricardo Augusto Mazza 25/2009 5

Conclusão

- Desta forma, para qualquer máquina térmica reversível:

$$\oint \delta Q \geq 0$$
- e

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$$
- Quando T_H tende a T_L ?
 - Há uma tendência de não existir fluxo de calor entre os reservatórios!

25/2009 Prof. Dr. Ricardo Augusto Mazza 6

Motor irreversível

- Considerando agora que o motor térmico seja irreversível e opere entre os mesmos reservatórios, recebendo a mesma quantidade de calor Q_H ;
- Dos corolários de Carnot, pode-se afirmar que:

$$W_{\text{irr}} < W_{\text{rev}}$$

25/2009

Prof. Dr. Ricardo Augusto Mazza

7

Aplicando a primeira lei

- Como a primeira lei tem que ser satisfeita para ambos os ciclos, pode-se escrever que:

$$Q_H - Q_{\text{Lirr}} < Q_H - Q_{\text{Lrev}}$$

ou

$$Q_{\text{Lirr}} > Q_{\text{Lrev}}$$

25/2009

Prof. Dr. Ricardo Augusto Mazza

8

Para máquinas reversíveis

- Para uma máquina cíclica irreversível, pode-se escrever que:

$$\oint \delta Q = Q_H - Q_{\text{Lirr}} > 0$$

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \frac{Q_H}{T_H} - \frac{Q_{\text{Lirr}}}{T_L} < 0$$

25/2009

Prof. Dr. Ricardo Augusto Mazza

9

Conclusão

- Portanto, pode-se escrever que para qualquer máquina térmica irreversível:

$$\oint \delta Q = 0$$

e

$$\oint \frac{\delta Q}{T} < 0$$

25/2009 Prof. Dr. Ricardo Augusto Mazza 10

Considerações finais

- Com isto, tanto para uma máquina térmica reversível quanto irreversível, a desigualdade de Clausius é válida;
- Pode-se fazer uma análise similar para um refrigerador para verificar a desigualdade de Clausius;
- O único cuidado é fazer com que $Q_{Lirr} = Q_{Lrev}$

25/2009 Prof. Dr. Ricardo Augusto Mazza 11

Exemplo

- São dois locais onde ocorre transferência de calor:
 - caldeira e o condensador.

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \int \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{cald} + \int \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{cond}$$

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \frac{2066,3}{437,35} - \frac{1898,4}{327,12}$$

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = -1,087 \text{ kJ / kg}$$

Prof. Dr. Ricardo Augusto Mazza 25/2009 12

Entropia, uma propriedade termodinâmica

- Para se obter a propriedade, considera-se dois estados termodinâmicos distintos (1 e 2) e três processos entre esses estados (A, B e C);
- Admitindo que os processos sejam reversíveis, pode-se escrever que:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \int_{1A}^{2A} \frac{\delta Q}{T} + \int_{2B}^{1B} \frac{\delta Q}{T} = 0 \quad \oint \frac{\delta Q}{T} = \int_{1A}^{2A} \frac{\delta Q}{T} + \int_{2C}^{1C} \frac{\delta Q}{T} = 0$$

25/2009

Prof. Dr. Ricardo Augusto Mazza

13

Manipulando algebricamente

- Subtraindo uma equação da outra, obtém-se que:

$$\int_{1B}^{2B} \frac{\delta Q}{T} = \int_{2C}^{1C} \frac{\delta Q}{T}$$

25/2009

Prof. Dr. Ricardo Augusto Mazza

14

Observações

- Como os processos B e C são processos quaisquer que levam o sistema do estado 1 para o 2, pode-se afirmar que $\oint \frac{\delta Q}{T}$ é a mesma para qualquer trajetória reversível possível entre esses estados;

— *Constitui propriedade termodinâmica*

25/2009

Prof. Dr. Ricardo Augusto Mazza

15

Definição da entropia

- Desta forma, define-se entropia como sendo:

$$ds \equiv \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{rev}}$$

25/2009

Prof. Dr. Ricardo Augusto Mazza

16

Varição de entropia com mudança de estado

- A variação de entropia de um sistema quando há mudança de estado pode ser obtida como:

$$s_2 - s_1 = \int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{rev}}$$

- Para se integrar esta equação é necessário se conhecer a relação entre T e Q ao longo de um processo reversível;

25/2009

Prof. Dr. Ricardo Augusto Mazza

17

Observações

- Com esta equação só é possível se determinar variações de entropia, não sendo possível determinar os valores absolutos da entropia;
- A variação de entropia entre dois estados é a mesma, independentemente se os processos são reversíveis ou não, uma vez que a entropia é uma propriedade termodinâmica.

25/2009

Prof. Dr. Ricardo Augusto Mazza

18

Entropia de uma substância pura

- Os valores da entropia específica pode ser obtida de forma similar às outras propriedades;
- Para a região de saturação o título deve ser usado para se calcular a entropia;
 - $s = (1-x)s_l + x s_v$
 - $s = s_l + x s_{lv}$
 - $s = s_v - (1-x)s_{lv}$

Prof. Dr. Ricardo Augusto Mazza 25/2009 19

Variação de entropia no ciclo de Carnot

$S_2 - S_1 = \frac{1}{T_H} \int_1^2 \delta Q = \frac{Q_2}{T_H}$
 $S_3 - S_2 = \int_2^3 \frac{\delta Q}{T} = 0$
 $S_4 - S_3 = \frac{1}{T_L} \int_3^4 \delta Q = \frac{Q_4}{T_L}$
 $S_1 - S_4 = 0$

$\eta_r = \frac{W_{liq}}{Q_H} = \frac{\text{área } 1-2-3-4-1}{\text{área } 1-2-b-a-1}$

25/2009 Prof. Dr. Ricardo Augusto Mazza 20

Observações sobre eficiência

- Aumentando-se T_H enquanto T_L permanece constante, há um aumento da eficiência;
- Diminuindo T_L enquanto T_H permanece constante, a eficiência aumenta;
 - No limite, a eficiência tende a 100% quando a temperatura absoluta T_L , para qual o calor é rejeitado, se aproxima do zero absoluto;
- Processos internamente reversíveis, a área abaixo da linha do processo em um diagrama T-s representa a quantidade de calor transferida;
 - Isso é verdade também para processos irreversíveis, como se mostrará adiante.

25/2009 Prof. Dr. Ricardo Augusto Mazza 21

FIM !

25/2009 Prof. Dr. Ricardo Augusto Mazza 22

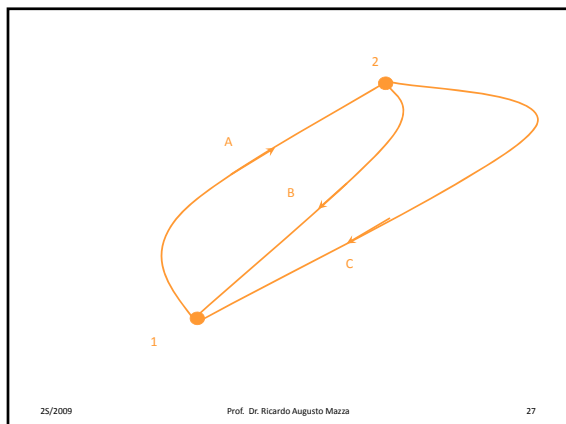
Exemplo 1

- Considere-se um motor térmico de Carnot que utiliza água como fluido de trabalho. A transferência de calor para água ocorre a 300°C e neste processo a água se transforma de líquido saturado para vapor saturado. Sabendo que o reservatório de baixa está a 40°C,
 - *Mostre este processo em um diagrama T-s;*
 - *Determine o título da água no início e no final da transferência de calor para a fonte fria;*
 - *Determine o trabalho líquido, por kg de água, e o rendimento deste ciclo.*

25/2009 Prof. Dr. Ricardo Augusto Mazza 23

FIM !

25/2009 Prof. Dr. Ricardo Augusto Mazza 26



Determinação da variação de entropia para gases perfeitos

Prof. Dr. Ricardo A. Mazza
2PFG/DE/FEM/UNICAMP

Duas relações termodinâmicas importantes

- Para uma substância compressível simples, pode-se escrever que:
$$T.dS = dU + P.dV$$

Obtida a partir da primeira lei aplicada em um processo reversível
- $$T.dS = dH - V.dP$$

Obtida a partir da definição de entalpia

Observações

- As equações foram obtidas para um processo reversível e pode ser integrada para processos desse tipo;
 - Como a equação trata somente com propriedades, pode ser estendida para processos irreversíveis.
 - As equações podem ser empregada em um processo irreversível entre dois estados, mas sua integração é realizada ao longo de uma trajetória reversível entre os mesmos estados.

25/2009

Prof. Dr. Ricardo Augusto Mazza

30

Gás perfeito

- Para uma substância simples e compressível pode-se escrever que:

$$T.dS = dU + P.dV$$

$$T.dS = dH - V.dP$$

- Para um gás perfeito:

$$du = C_{v0}dT \quad e \quad dh = C_{p0}dT$$

$$P/T = R/v \quad e \quad v/T = R/P$$

25/2009

Prof. Dr. Ricardo Augusto Mazza

31

Integrando

- De onde se obtém que:

$$s_2 - s_1 = \int_1^2 C_{v0} \frac{dT}{T} + R \ln \left(\frac{v_2}{v_1} \right)$$

$$s_2 - s_1 = \int_1^2 C_{p0} \frac{dT}{T} - R \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right)$$

25/2009

Prof. Dr. Ricardo Augusto Mazza

32

Razão de calores específicos

- É definido como:

$$k = \frac{C_{p0}}{C_{v0}}$$

- Para um processo adiabático reversível (isentrópico), pode-se escrever que:

$$T.ds = du + P.dv = C_{v0}dT + P.dv = 0$$

25/2009

Prof. Dr. Ricardo Augusto Mazza

33

Gás perfeito

- Da equação de estado para gás perfeito, obtém-se que

$$dT = \frac{1}{R}(P.dv + v.dP)$$

- Logo:

$$\frac{C_{v0}}{R}(P.dv + v.dP) + P.dv = 0$$

25/2009

Prof. Dr. Ricardo Augusto Mazza

34

- Sabendo que $R = C_{p0} - C_{v0}$, pode-se escrever que:

$$C_{v0} = \frac{R}{k-1} \quad C_{p0} = \frac{kR}{k-1}$$

- Desta forma,

$$\frac{dP}{P} + k \frac{dv}{v} = 0$$

- Que integrada, considerando que k é constante, obtém-se que:

$$P.v^k = \text{constante}$$

25/2009

Prof. Dr. Ricardo Augusto Mazza

35

Processo isentrópico para um gás perfeito

- Da equação de estado para gases perfeitos e da de processos isentrópico, pode-se escrever que:

$$\frac{P_2}{P_1} = \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^k$$

e

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{(k-1)/k} = \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^{k-1}$$

25/2009

Prof. Dr. Ricardo Augusto Mazza

36

Trabalho de um gás perfeito durante um processo isentrópico

- O trabalho realizado pelo movimento de uma fronteira pode ser determinado como:

$${}_1W_2 = \int P.dV$$

- Como no processo politrópico:
 $P.V^k = \text{constante}$

- Obtém-se:

$${}_1W_2 = \int P.dV = C \int \frac{dV}{V^k} = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{1-k} = \frac{mR(T_2 - T_1)}{1-k}$$

25/2009

Prof. Dr. Ricardo Augusto Mazza

37

Processos irreversíveis

- Para um ciclo reversível (A-B) pode-se escrever que:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \int_{1A}^{2A} \frac{\delta Q}{T} + \int_{2B}^{1B} \frac{\delta Q}{T} = 0$$

- Para um ciclo irreversível (A-C) e a partir da desigualdade de Clausius, pode-se escrever que:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \int_{1A}^{2A} \frac{\delta Q}{T} + \int_{2C}^{1C} \frac{\delta Q}{T} < 0$$

25/2009

Prof. Dr. Ricardo Augusto Mazza

38

- Subtraindo uma equação da outra, obtém-se que:

$$\int_{2B}^{1B} \frac{\delta Q}{T} > \int_{2C}^{1C} \frac{\delta Q}{T}$$
- Como a trajetória B é reversível e a entropia é uma propriedade:

$$\int_{2B}^{1B} \frac{\delta Q}{T} = \int_{2B}^{1B} dS = \int_{2C}^{1C} dS$$
- Logo:

$$\int_{2C}^{1C} dS > \int_{2C}^{1C} \frac{\delta Q}{T}$$

25/2009 Prof. Dr. Ricardo Augusto Mazza 39

Generalizando

- Para um caso geral, pode-se escrever que:

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \quad \text{ou} \quad S_2 - S_1 \geq \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$$

25/2009 Prof. Dr. Ricardo Augusto Mazza 40

Geração de entropia

- É a principal conclusão da equação anterior;
 - A variação de entropia em um processo irreversível é maior que num reversível com o mesmo δQ e T ;
- Desta forma, pode-se escrever que:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} + \delta S_{ger}$$
- Desde que:

$$\delta S_{ger} \geq 0$$

25/2009 Prof. Dr. Ricardo Augusto Mazza 41

O termo δS_{ger}

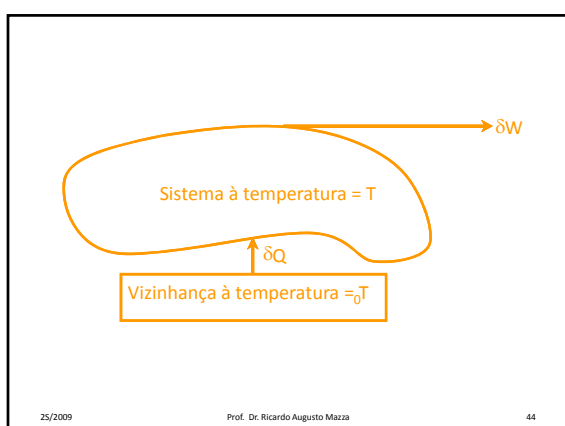
- Representa a entropia gerada no processo devido as irreversibilidades e podem ser causadas por:
 - *atrito; expansão não resistida e redistribuição interna de energia com diferença finitas de temperaturas;*
- O sinal de igualdade é valido para processos reversíveis e o de maior para os irreversíveis;
- Como o geração de entropia pode ser nula ou positiva, pode-se formular alguns limites para o calor e o trabalho em processos termodinâmicos;
- Determinar esses limites fica como um exercício de raciocínio que pode desenvolver em casa;

25/2009 Prof. Dr. Ricardo Augusto Mazza 42

Princípio do aumento de entropia

- Considere o processo no qual uma quantidade de calor δQ é transferida da vizinhança à temperatura T_0 para o sistema à temperatura T e seja δW o trabalho realizado pelo sistema durante o processo.

25/2009 Prof. Dr. Ricardo Augusto Mazza 43



- Para esse processo, pode-se escrever que:

$$dS_{\text{sistema}} \geq \frac{\delta Q}{T}$$

- Para o meio, δQ é negativo e pode-se escrever que:

$$dS_{\text{meio}} = \frac{-\delta Q}{T_0}$$

25/2009

Prof. Dr. Ricardo Augusto Mazza

45

- A variação total de entropia pode ser determinada como:

$$dS_{\text{liq}} = dS_{\text{sistema}} + dS_{\text{meio}} \geq \frac{\delta Q}{T} - \frac{\delta Q}{T_0}$$

- Como $T < T_0 \Rightarrow (1/T - 1/T_0) > 0$, portanto:

$$dS_{\text{liq}} = dS_{\text{sistema}} + dS_{\text{meio}} \geq 0$$

25/2009

Prof. Dr. Ricardo Augusto Mazza

46

Exemplo

- Supondo-se que 1 kg de vapor d'água saturado a 100°C seja condensado para líquido saturado a 100°C, num processo à pressão constante, por meio de transferência de calor para o ar da vizinhança que está a 27°C. Qual o aumento líquido de entropia do sistema e da vizinhança?

25/2009

Prof. Dr. Ricardo Augusto Mazza

47

Exemplo

- Comprime-se nitrogênio dentro de um cilindro em um processo reversível de 1 kgf/cm² e 15°C a 4 kgf/cm². Durante o processo de compressão a relação entre pressão e volume é $PV^{1,3}=\text{constante}$. Calcular o trabalho e a transferência de calor por kg e mostrar esse processo nos diagramas P-v e T-s.

25/2009

Prof. Dr. Ricardo Augusto Mazza

48

FIM !

25/2009

Prof. Dr. Ricardo Augusto Mazza

49

Balanco de Entropia para VC

Prof. Dr. Ricardo A. Mazza
2PFG/DE/FEM/UNICAMP

25/2009

Prof. Dr. Ricardo Augusto Mazza

50

Formulação

- Pode-se fazer uma dedução do balanço de entropia para VC de forma similar ao balanço de energia, uma vez que entropia é propriedade termodinâmica;

– *Fica com exercício para o estudante;*

- O balanço de entropia pode ser escrito como:

$$\left. \frac{dN}{dt} \right)_{\text{sistema}} = \frac{\partial}{\partial t} \int_{VC} \eta \rho dV + \int_{SC} \eta \rho \vec{V} \cdot d\vec{A}$$

25/2009

Prof. Dr. Ricardo Augusto Mazza

51

Formulação

- Considerando que $N = s$, pode-se escrever que;

$$\frac{dS_{VC}}{dt} \geq \frac{\partial}{\partial t} \int_{VC} \frac{q}{T} \rho dV + \int_{SC} s \rho \vec{V} \cdot d\vec{A}$$

25/2009

Prof. Dr. Ricardo Augusto Mazza

52

Igualdade

- Sabendo que:

$$dS = \frac{\delta Q_j}{T} + \delta S_{ger}$$

- Pode-se escrever que:

$$\frac{dS_{VC}}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} \int_{VC} \frac{\delta q_j}{T} \rho dV + \int_{SC} s \rho \vec{V} \cdot d\vec{A} + \delta S_{ger}$$

25/2009

Prof. Dr. Ricardo Augusto Mazza

53

Regime permanente

- Nesse caso, o balanço de entropia é:

$$0 = \sum_j \frac{Q_j}{T} + \sum_e \dot{m}_e s_e - \sum_s \dot{m}_s s_s + \delta S_{\text{ger}}$$

25/2009

Prof. Dr. Ricardo Augusto Mazza

54

Eficiência isentrópica

- É a comparação entre o desempenho real de um equipamento comparado com aquele que se considera ideal;
- Normalmente é definida para turbinas, bombas, compressores e bocais;
- A seguir será mostrado sua definição para turbinas, bombas e compressores;
 - *Esses equipamentos são utilizados em ciclos de potência e de refrigeração;*

25/2009

Prof. Dr. Ricardo Augusto Mazza

55

Turbinas

- A eficiência real de uma turbina pode se determinada comparando-se a potência produzida em um processo real contra um processo isentrópico;

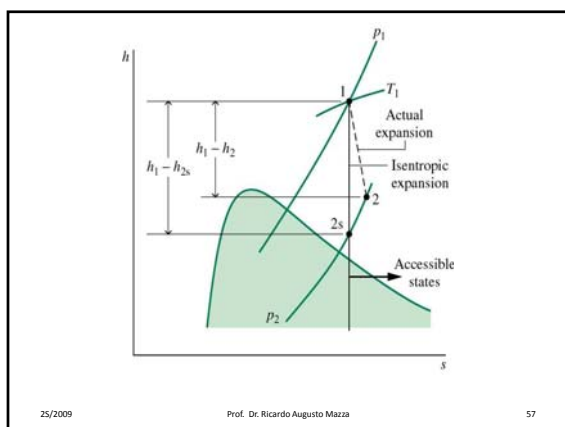
$$\eta_{\text{isentrópica}} = \frac{h_1 - h_2}{h_1 - h_2^s}$$

- h_2^s representa a entropia na saída da turbina se o processo de expansão fosse isentrópico;

25/2009

Prof. Dr. Ricardo Augusto Mazza

56

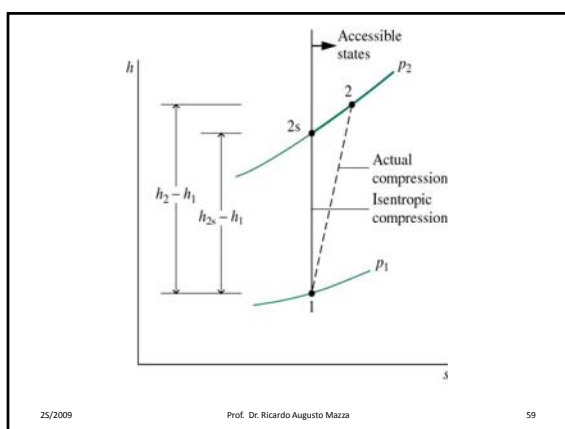


Bombas e compressores

- Conceitualmente é idêntico a da turbina, mas como esses equipamentos consomem trabalho alguns cuidados devem ser observados;
- Pode ser definida como:

$$\eta_{\text{isentrópica}} = \frac{h_1 - h_2^s}{h_1 - h_2}$$

25/2009 Prof. Dr. Ricardo Augusto Mazza 58



Comentários finais

- **Definição do Aurélio:**
 - *Medida da quantidade de desordem dum sistema;*
 - *Função termodinâmica de estado, associada à organização espacial e energética das partículas de um sistema, e cuja variação, numa transformação desse sistema, é medida pela integral do quociente da quantidade infinitesimal do calor trocado reversivelmente entre o sistema e o exterior pela temperatura absoluta do sistema*
- **Energia e a primeira lei**
 - *Seu conceito surge da primeira lei da termodinâmica;*
 - *Energia é difícil de se definir mas tem um significado definido e serve de veículo efetivo de comunicação;*

25/2009

Prof. Dr. Ricardo Augusto Mazza

60

Entropia e a segunda lei

- Seu conceito surge da segunda lei da termodinâmica;
- É mais difícil de estabelecer um vínculo de comunicação por não ser utilizado em nosso dia a dia;
 - *Análise do resfriamento de um chá com um cubo de gelo ⇒ Processo onde a entropia aumenta;*
- Procura de maior eficiência ⇒ processos com um menor aumento de entropia (térmico ou não);
- Do ponto de vista da termodinâmica estatística o aumento de entropia ⇒ mudança de um estado menos provável (não natural) para um mais provável (natural);

25/2009

Prof. Dr. Ricardo Augusto Mazza

61

A entropia e a filosofia

- Aplica-se a segunda lei da termodinâmica ao universo como um todo?
- Será que há processos desconhecidos por nós que ocorram em algum lugar do universo, tais como “criação contínua”, aos quais está associada uma diminuição de entropia e que compensam assim o aumento contínuo de entropia que está associado aos processos naturais que se conhece?

25/2009

Prof. Dr. Ricardo Augusto Mazza

62

E o futuro

- Se a segunda lei da termodinâmica é válida para o universo com é que ele chegou ao estado de entropia baixa?
- Na outra extremidade da escala, se todos os processos conhecidos por nós estão associados a um aumento de entropia, qual é o futuro do mundo natural como o conhecemos?

25/2009

Prof. Dr. Ricardo Augusto Mazza

63

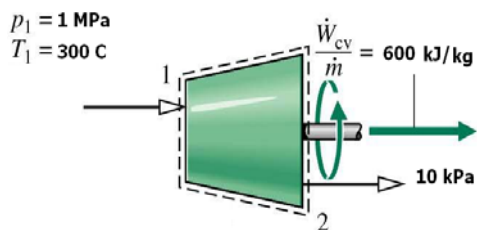
Exemplos

- Uma turbina é alimentada com vapor d'água a pressão de 1 MPa e 300 C. O vapor sai da turbina a pressão de 10 kPa. O trabalho produzido pela turbina foi determinado como sendo 600 kJ/kg. Determine a eficiência isentrópica da turbina.

25/2009

Prof. Dr. Ricardo Augusto Mazza

64



25/2009

Prof. Dr. Ricardo Augusto Mazza

65

Resolução

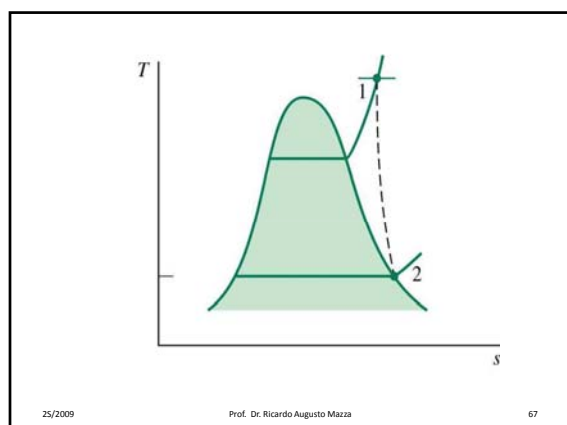
- A eficiência isentrópica de uma turbina pode ser determinada por:

$$\eta_{\text{isentrópica}} = \frac{h_1 - h_2}{h_1 - h_2^s} = \frac{\dot{w}_{\text{real}}}{h_1 - h_2^s}$$

25/2009

Prof. Dr. Ricardo Augusto Mazza

66



25/2009

Prof. Dr. Ricardo Augusto Mazza

67

Determinando as propriedades

- Das tabelas termodinâmicas, obtém-se que para o ponto 1 ($P = 1 \text{ MPa}$ e $T = 300 \text{ C}$):
 – $s_1 = 7,1229 \text{ kJ/kgK}$ e $h_1 = 3051,2 \text{ kJ/kg}$
- Como o processo de expansão ideal é isentrópico, a entalpia do ponto 2 ($P = 10 \text{ kPa}$ e $s = s_2 = 7,1229 \text{ kJ/kgK}$) pode ser determinada como:
 – $h_2^s = 2309,3 \text{ kJ/kg}$

25/2009

Prof. Dr. Ricardo Augusto Mazza

68

Determinando a eficiência

- Desta forma, a eficiência pode ser calculada como:

$$\eta_{\text{isentrópica}} = \frac{600}{3051,2 - 2309,3} = 0,809$$

25/2009

Prof. Dr. Ricardo Augusto Mazza

69

FIM !

25/2009

Prof. Dr. Ricardo Augusto Mazza

70
