

DETERMINAÇÃO DE PB EM RESÍDUO DE DISPARO DE ARMA DE FOGO POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM ATOMIZAÇÃO ELETROTÉRMICA¹

Ézio Sargentini Junior², Anita Pereira de Souza³, Marcos Alexandre Bolson¹ e Christian Anderson Ferreira da Gama⁴

Resumo

É crescente o número de ocorrências criminas envolvendo o uso de armas de fogo no Brasil, sendo fundamental, no âmbito da química forense, o desenvolvimento de métodos analíticos para constatação do disparo. Em um disparo são produzidos resíduos provenientes da combustão da pólvora e espoleta, destacando-se a presença compostos de Ba, Sb e Pb. Tais resíduos atingem, principalmente, as mãos do atirador, sendo possível a coleta para análise química em laboratório. Neste trabalho foi desenvolvido um método analítico para determinação de Pb por Espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica em forno de Grafite (GFAAS) em resíduos de disparo. O estudo do comportamento térmico do analito na amostra permitiu a seleção dos seguintes parâmetros: temperatura de pirólise (1200 °C), atomização (2200 °C), 0,1% de HNO₃ como meio ácido ideal para o preparo das amostras e utilização de 5µg Pd + 3µg Mg(NO₃)₂ como modificador químico apropriado, o qual foi coinjectado no tubo junto com a amostra. Os limites de detecção e quantificação estimados pelo método foram 0,80 µg L⁻¹ e 2,00 µg L⁻¹. Os coeficientes angulares e de correlações lineares obtidos foram 0,0011 e 0,9965. O tempo total de análise foi de 1min e 50s e os bons resultados obtidos evidenciaram que o método é confiável, apresentando boa exatidão e precisão, servindo como técnica alternativa para determinação de microquantidades de Pb em amostras coletadas das mãos de suspeitos.

Palavras-Chaves: Química Forense, GFAAS, Pb, armas de fogo.

Abstract

The criminal events using guns is increasing in Brazil and, is essential to develop analytical methods to prove the shoots in terms of forensic context. After shoots the evidences of gunpowder and primers are results from the combustion and some of presence of Ba, Sb and Pb compounds are also found. Those residues affect mainly the shooter hands and, can be collected for the chemical analysis in specialized laboratories. This study was focused to develop an analytical analysis for Pb by using atomic absorption spectrometry combining electro thermal atomization in graphite furnace (GFAAS). The thermal study on the sample allowed determining some parameters: pyrolysis temperature (1.200°C), atomization (2.200°C), 0.1% of HNO₃ by acid ideally for sample preparation and, 5µg Pd + 3µg Mg(NO₃)₂ as proper chemical modifier which was injected simultaneous into the tube in sample presence. The detection and quantification limits estimated by this method were 0,80µg L⁻¹ and 2µg L⁻¹. The angular and linear coefficients obtained were 0,0011 and 0,9965. The total time of the analysis was 1minute and 50s and the coherent results showed that this method is reliable, presenting a good precision and accuracy, usable as an alternative methodology to determine Pb micro quantities in collected samples from the suspected hands.

¹ Parte da tese doutorado de Christian Anderson F. da Gama, aluno do Programa de Pós Graduação em Química – UFAM/ INPA

² Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia – INPA – eziojr@inpa.gov.br / mbolson@inpa.gov.br

³ Iniciação Científica - CNPQ/INPA - aniothon.souza@gmail.com

⁴ Perito Criminal da Polícia Civil do Estado do Amazonas – PCAM – christiangama@policiacivil.am.gov.br

Key-Words: Forensic chemistry, GFAAS, lead, guns

1. Introdução

Segundo dados do Ministério da Saúde, o Brasil lidera o índice de mortes por arma de fogo dentre os 12 países mais populosos do mundo, com 19 mortes a cada 100.000 habitantes, destacando-se que as proporções de elucidação desses crimes variam entre 5% a 8% (WAISELFISZ, 2013). Uma das provas forenses provenientes de tais crimes é a análise de resíduos de disparo da arma de fogo para identificação de suspeitos, fator essencial para investigação e repressão (HORSWELL, 2011).

Uma munição comum de arma de fogo é constituída basicamente por projétil (liga metálica com predominância de Pb), inserido em uma cápsula metálica contendo pólvora (mistura explosiva) e espoleta (mistura iniciadora com 40% estífnato de chumbo, 25% em sulfeto de antimônio e 35% de nitrato de bário) (TOCCHETTO, 2009). Ao acionar o gatilho de uma arma, produz-se um choque mecânico contra a base da espoleta gerando faísca que dá início ao processo de combustão da pólvora, produzindo de forma instantânea grande concentração de gases, que ao se expandir dentro da cápsula da munição, expulsam o projétil pelo cano da arma (ROMOLO, 2001).

O material gasoso produzido é composto por produtos oriundos da deflagração da pólvora (como dióxido de carbono, monóxido de carbono, vapor d'água, nitritos e óxidos de nitrogênio), e da mistura iniciadora (como compostos de Ba, Pb e Sb (HEARD, 2008)). Além de tais gases são produzidos microfragmentos de Pb que são retirados do projétil no momento da passagem pelo cano da arma, o qual possui ranhuras em forma de raias, constituindo o principal resíduo oriundo do disparo. Tais resíduos são denominados por alguns autores como partículas residuais do tiro, que atingem, principalmente, mãos e braços dos atiradores (ROMOLO, 2001). Desta forma, por meio da pesquisa qualitativa dos resíduos deixados pelo próprio disparo, é possível estabelecer este vínculo por meio de uma análise química (TOCCHETTO, 2009).

Na grande maioria dos laboratórios de química forense brasileiros a análise de resíduos de disparo é feita por meio da análise

colorimétrica qualitativa de Pb, utilizando a técnica do rodizonato de sódio. Tal técnica consiste na reação de Pb com o rodizonato produzindo um composto de coloração vermelho-púrpura, que é facilmente visualizado (SARKIS *et al.*, 2007). Porém, para alguns autores, o teste colorimétrico é ineficiente e, portanto, não recomendado para este fim. Uma das razões apresentada é que tal complexo é fotossensível, sofrendo decomposição em compostos incolores em curto espaço de tempo, podendo gerar falso-negativos (DALBY *et al.*, 2010). Outro fator consiste no fato da reação não ser específica, possibilitando ação do íon rodizonato com outros cátions bivalentes, podendo produzir complexos com coloração semelhante, gerando assim falso-positivos (ROMOLO, 2001).

Outras técnicas analíticas, como a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), também são empregadas na determinação de resíduos de disparo, sendo uma técnica bastante difundida e consolidada, mas ao mesmo tempo conta com fatores que demonstram sua inviabilidade na rotina laboratorial em razão do elevado tempo de análise e relativo custo (REIS *et al.*, 2005).

Entre as técnicas espectroanalíticas, a GFAAS, destaca-se em razão da elevada sensibilidade e seletividade, bem como a pequena quantidade de amostra necessária, além da possibilidade de tratamento térmico no atomizador por meio do programa de aquecimento (CORREIA *et al.*, 2003). Essa técnica possibilita a determinação de metais traço e ultratraço, como o Pb presente nos resíduos de arma de fogo. Depois da introdução da amostra no atomizador, a amostra é submetida a uma etapa de secagem, seguida de pirólise e atomização, estágio no qual os átomos livres são gerados. O sinal de absorção medido durante a etapa de atomização é proporcional à quantidade de analito na amostra (SCHWOEBLE & EXLINE, 2000).

Neste trabalho foi desenvolvida uma metodologia analítica para determinação direta de Pb em resíduos de disparo de arma de fogo por espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica em forno de grafite, como alternativa mais específica e livre de

interferências para utilização como exame resíduo gráfico em perícia criminalística.

2. Material e Método

Instrumentação

Para a análise das amostras foi utilizado um espectrômetro de absorção atômica com atomização eletrotérmica em forno de grafite fabricado pela Perkin Elmer (Norwalk, CT, USA), modelo SIMAA 6000, dotado de amostrador automático (modelo AS-72) com capacidade para 80 amostras.

Reagentes e soluções

O preparo da amostra é a etapa crítica dentro de um protocolo analítico e envolve desde a simples diluição até a solubilização parcial ou total (OLIVEIRA, 2003). Todas as soluções foram preparadas utilizando-se água deionizada de alta pureza com resistividade de 18,2 M Ω . Soluções analíticas de referência contendo 10; 20; 30; e 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Pb foram preparadas diariamente por sucessivas diluições das soluções padrões para absorção atômica Titrisol[®] (Merck) contendo Pb (1000 mg L⁻¹) em meio de 0,1% (v/v) de HNO₃ a 65% Suprapur[®] (Merck) foi utilizado para preparar todas as soluções de reagentes e amostras. Soluções dos modificadores químicos Pd, Mg e NH₄H₂PO₄ foram preparados a partir da diluição de soluções estoque de 10.000 mg L⁻¹.

Amostragem

A coleta foi realizada no estande de tiro da Associação e Clube de Tiro da Amazônia Ocidental (ACTAO), em mãos de atiradores e não atiradores, na região da alça palmar, entre o polegar e o indicador, com a utilização de "swab" umedecido com solução de HNO₃ a 0,5% (v/v) (REID *et al.*, 2010). Após a coleta, os "swabs" foram acondicionados em tubos de polipropileno e armazenados em refrigerador.

No Laboratório, foi adicionado 1 mL de solução de HNO₃ a 0,1% (v/v) ao material coletado e após 1 hora, os "swabs" foram retirados e descartados. A solução resultante foi então diluída na proporção 1:5 para ser analisada.

Descontaminação de material

Todas as vidrarias usadas na preparação das soluções, ponteiros e copinhos do amostrador foram previamente lavadas com água deionizada e colocadas em banho ácido de HNO₃ a 10% por 24 horas. Em seguida foram colocadas em câmara de refluxo com HNO₃ a 10% por 2 horas. Logo após o refluxo, foram enxaguadas com água deionizada e guardadas em recipiente fechado.

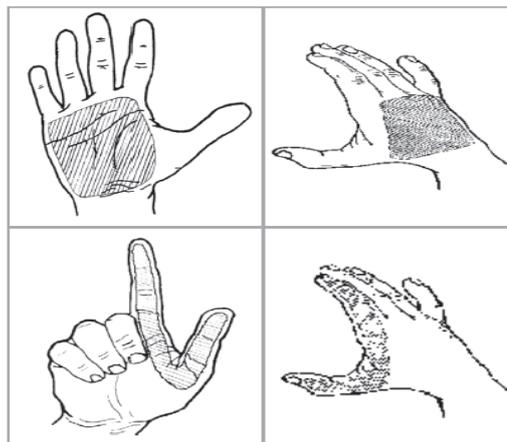


Figura 1 – Regiões da mão de atiradores submetidas à coleta. Fonte: Sarkis (2007).

Otimização do programa de aquecimento

Para construção de curvas de pirólise e atomização para Pb, 20 μL de uma solução contendo 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Pb em 0,1% (v/v) HNO₃ foi adicionada com o auxílio do amostrador automático. Nos estudos de otimização de temperaturas de pirólise (T_p) e atomização (T_a) utilizou-se o programa de aquecimento previamente ajustado conforme recomendações do fabricante. Inicialmente fixou-se a temperatura de atomização (T_a) indicada no programa de aquecimento do fabricante e variou-se gradativamente a temperatura de pirólise (T_p) a partir de 200 até 1600 °C com intervalos de 200 °C. Depois de selecionada a T_p ideal, variou-se T_a a partir de 1600 até 2600 °C com intervalos de 100 °C.

Estudo dos modificadores químicos

Para o estudo da estabilidade térmica do analito em presença de modificadores químicos foram avaliados os perfis dos sinais transientes de absorção atômica e de fundo, na ausência e presença dos modificadores químicos: Mg(NO₃) + Pd(NO₃) e Mg(NO₃) + Pd(NO₃) + NH₄H₂PO₄. Para este estudo utilizou-se solução análoga àquela descrita na

otimização do programa de aquecimento. As soluções dos modificadores foram preparadas diariamente e analisadas preliminarmente antes de cada utilização para verificar se não estavam contaminadas com o analito em estudo, posteriormente coinjectados um volume fixo de 5 μL de modificador diretamente no tubo com as soluções multielementares.

Calibração do equipamento

Curvas de calibração para Pb (10,0; 20,0; 30,0; 40,0 e 50,0 $\mu\text{g L}^{-1}$) foram obtidas a partir de solução padrão em HNO_3 0,1 % (v/v), com adição de 5 μL do modificador Pd + Mg. Esse mesmo procedimento foi realizado em presença de amostra para comparação de coeficientes angulares, correlação linear e verificação de possíveis interferências provocadas por compostos constituintes da matriz (GAMA, 2010).

Limites de detecção e quantificação

Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) foram estimados a partir do desvio padrão de 10 medidas consecutivas das soluções dos brancos analíticos de acordo com a equação $\text{LD} = 3\sigma_B / b$; $\text{LQ} = 10\sigma_B / b$; σ_B representa o desvio padrão das medidas obtidas experimentalmente para o branco ($n = 10$), e os valores constantes selecionados conforme o nível de 99,0% de confiança, sendo b o coeficiente angular das curvas analíticas (BRITO et al., 2003).

Estudo da sensibilidade do método

Para o estudo da sensibilidade do método é necessário calcular a massa característica (m_0), definida como a quantidade de analito em picogramas (pg) que absorve 1% da radiação, correspondendo a 0,0044 Abs. A massa característica foi calculada utilizando resultados das análises do método proposto e comparada com o valor fornecido pelo fabricante para o analito em condições específicas.

Estudo da exatidão do método

Avaliou-se a exatidão do com os testes de adição e recuperação do analito através de fortificação da amostra com 1,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Pb. Para este nível de concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$), a faixa aceitável de recuperação compreende o limite de 85 - 115%.

3. Resultados e Discussão

Um dos procedimentos mais importantes da determinação por GFAAS é a otimização do programa de aquecimento do tubo de grafite. Busca-se encontrar as temperaturas de secagem, pirólise e atomização ideais, bem como seus respectivos tempos de rampa e permanência (BUCHTER e SNEDDON, 1998).

Analisando os dados contidos nas Figuras 2 e 3, observa-se que com a adição de 5 $\mu\text{g Pd} + 3 \mu\text{g Mg}$ obteve-se maior faixa de estabilização térmica do analito, sendo possível a seleção de T_p e T_a maiores, o que se constitui fator de vantagem, pois o uso de T_p maiores facilita a eliminação da maior quantidade possível de interferentes da matriz que possam prejudicar a determinação do analito. Neste caso, uma avaliação do comportamento térmico obtido permitiu selecionar, respectivamente, 1.200 e 2.200 $^\circ\text{C}$ como temperaturas ideais de pirólise e atomização, sendo verificado elevado ganho na magnitude do sinal analítico, resultando no aumento da sensibilidade e consequentemente melhores LQ e LD.

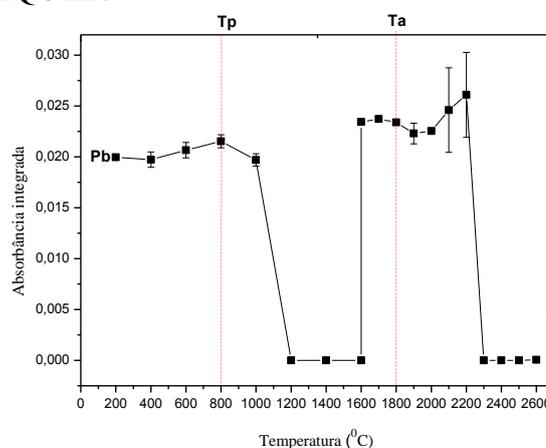


Figura 2 – Curva de pirólise e atomização obtida na ausência de modificador a partir de 20 $\mu\text{g/L}$ de Pb em 0,1% de HNO_3 . ($T_a = 2300 \text{ }^\circ\text{C}$ durante o estudo da pirólise, $T_p = 600 \text{ }^\circ\text{C}$ durante o estudo da atomização).

A otimização do programa de aquecimento permite evaporar os constituintes da matriz, antes da atomização do analito, a fim de se reduzirem eventuais interferências (BUTCHER e SNEDDON, 1998). Para este trabalho, o programa de aquecimento foi ajustado em cinco etapas com temperaturas, tempos de rampa e patamar conforme Tabela 1.

Uma das formas de identificar a existência de interferências no desenvolvimento de um método analítico é construir curvas analíticas em meio aquoso e em presença de amostra para comparar e verificar similaridade entre os coeficientes angulares e de correlação linear das retas obtidas para o analito (GAMA, 2010). Observando-se a Figura 4, nota-se que há uma relação de linearidade entre as curvas obtidas em presença e ausência de amostra, ambas a 0,1% de HNO₃, verificando similaridade entre os coeficientes angulares das duas retas obtidas experimentalmente (Figura 3).

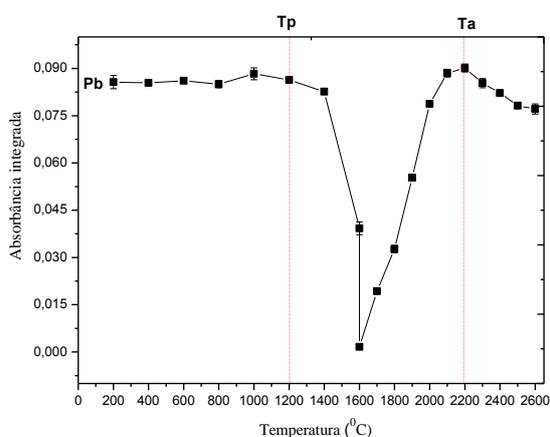


Figura 3 – Curva de pirólise e atomização obtida na presença de 5 µg Pd + 3 µg Mg(NO₂)₃ a partir de 20 µg/L de Pb em 0,1% de HNO₃. (Ta = 2300 °C durante o estudo da pirólise, Tp = 600 °C durante o estudo da atomização).

Tabela 1. Programa de aquecimento otimizado para a determinação do Pb em resíduos de disparo

Etapas	T (°C)	TR (s)	TP (s)	FI (mL min ⁻¹)	LS
1	110	1	30	250	Não
2	130	15	30	250	Não
3	1200	10	20	250	Não
4	2200	0	0	0	Sim
5	2600	1	3	250	Não

TR= Tempo de rampa, TP = Tempo de permanência, FI = Fluxo interno, LS= Leitura do sinal, Temperatura de injeção: 30 °C

A sensibilidade do método e as condições de operação do equipamento foram verificadas através do cálculo da massa característica do elemento, determinação do limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ) e porcentagem de recuperação. Os valores obtidos estão apresentados na Tabela 2.

O limite de detecção obtido experimentalmente para o Pb difere do encontrado por Tavares (2010) na determinação de Pb e Cd em alimentos e bebidas industrializadas (LD = 0,3 µg L⁻¹), já o limite de quantificação encontrado é concordante com o valor obtido pelo mesmo autor (LQ = 2,0 µg L⁻¹). Pode-se observar que o valor obtido para a massa característica diverge do valor indicado pelo fabricante. O dado experimental encontrado é cerca de 30% maior que o valor teórico, visto que as amostras possuem uma grande quantidade de Pb, porém essas variações são esperadas, pois deve-se levar em consideração que o cálculo teórico é realizado sob certas condições específicas. O bom resultado para porcentual de recuperação confirma a exatidão do método, pois os limites tidos como aceitáveis encontram-se entre 85% e 115% (Brito *et al.*, 2003).

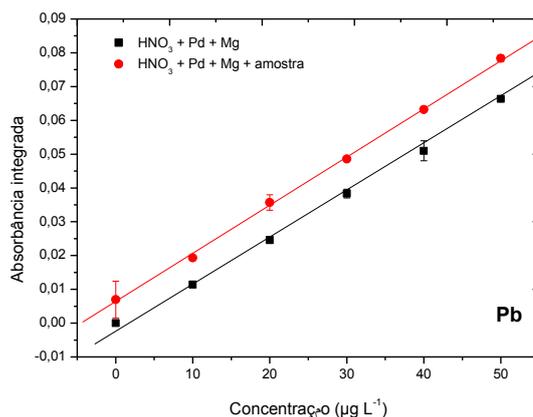


Figura 4 – Curvas de calibração construídas a partir de solução de referência na presença e ausência de amostra de resíduos de disparo em 0,1% de HNO₃ e modificador Pd+ Mg.

Tabela 2. Limites de detecção (LD), quantificação (LQ), massa característica (m₀) e porcentagem de recuperação para Pb

Analito	Pb
HNO ₃ (%)	0,1
LD(µg L ⁻¹)	0,8
LQ(µg L ⁻¹)	2
m ₀ (pg) (Experimental)	40,1
m ₀ (pg) Teórico	30
Rec. (%)	96

Após a seleção dos parâmetros de compromisso e validação do método, foram

analisadas as amostras coletadas. A prévia análise da amostra dos atiradores 1, 2 e 3 indicaram um alto teor de Pb, sendo necessária diluição (3:200) na primeira amostra e (1:1000) nas amostras 2 e 3 devido à alta concentração da espécie metálica (Tabela 3). O resultado obtido para a amostra relativa ao “não atirador” ($5,40 \mu\text{g L}^{-1}$) pode ser justificado pelo contato deste com partículas de origem ocupacional ou ambiental, conforme Garofano (1999), dada a possibilidade de que partículas presentes no resíduo de disparo, como o Pb tratado neste trabalho, também possam ser provenientes de atividades envolvendo manutenção, reparação de automóveis ou manipulação de baterias, as quais, em sua grande maioria, apresentam Pb em sua composição. A obtenção do branco indica que o método de amostragem não sofreu nenhum tipo de contaminação pelo elemento analisado.

Tabela 3. Resultados da determinação de Pb em amostras de resíduo de disparo

Atirador	Pb _a ($\mu\text{g L}^{-1}$)	F _d	Pb _t ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Pb _t (μg)
1	32,55	3:200	2.170	2,17±0,02
2	15,37	1:1000	15.370	15,4±0,9
3	36,42	1:1000	36.443	36,4±0,3
NA	1,08	1:5	5,40	5,4±0,0
Branco	< LQ	1:5	< LQ	< LQ

F_d = Fator de diluição, Dp = desvio padrão, Pb_a = Pb analisado, Pb_t = Pb total, NA = não atirador

Vários fatores podem contribuir para as divergentes concentrações de Pb determinadas em amostra de disparo, dentre os quais se podem citar: tipo de arma, distância do tiro, condições do disparo, características do atirador, método de amostragem, heterogeneidade das partículas na área de amostragem e tempo de esfregação no procedimento de coleta (BROZEK-MUCHA, 2009). Embora os resultados obtidos sejam muito diferentes entre os atiradores, esses valores, em comparação com o não atirador, indicam uma significativa diferença entre um indivíduo que fez uso de arma de fogo e outro que não o fez, pois as concentrações para o

atirador são muito elevadas e não comprometem este estudo.

4 Conclusão

O método desenvolvido para a determinação de Pb em resíduos de disparo de arma de fogo mostrou-se eficiente e confiável, apresentando boa exatidão e precisão. A otimização do programa de aquecimento possibilitou a seleção das temperaturas de pirólise e atomização adequadas, sendo evidenciada a imprescindibilidade do modificador químico Pd + Mg para melhor estabilização térmica do analito. Os limites de detecção e quantificação estimados pelo método mostraram-se suficientes para esta análise, se constituindo, portanto, numa técnica alternativa para a constatação de Pb nas mãos de suspeitos com um grau de confiabilidade maior que o método colorimétrico com rodizonato de sódio.

Divulgação

Este artigo é inédito e não está sendo considerado para qualquer outra publicação. Os autores e revisores não relataram qualquer conflito de interesse durante a sua avaliação. Logo, a revista *Scientia Amazonia* detém os direitos autorais, tem a aprovação e a permissão dos autores para divulgação, desta revisão, por meio eletrônico.

Referências bibliográficas

- BRITO, N. M.; AMARANTE JUNIOR, O. P.; POLESE, L.; RIBEIRO, M. L. **Validação de métodos analíticos: estratégia e discussão**. Pesticidas: R. Ecotoxicol., e meio ambiente, Vol 13, p. 129 – 146, 2003.
- BROZEK-MUCHA, Z. **Distribution and properties of gunshot residue originating from a Luger 9 mm ammunition in the vicinity of the shooting gun**. Forensic Science International, vol. 183, 2009.
- BUTCHER, D. J.; SNEDDON, J. **A Practical Guide to Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry**. John Wiley & Sons, Inc., New York, 1998.



CORREIA, P. R. M.; NOMURA, C. S.; OLIVEIRA, P. V. **Espectrometria de absorção atômica: desafios e perspectivas.** Revista Analytica, 2003.

DALBY, O., BUTLER, D., BIRKETT, J. W. **Analysis of Gunshot Residue and Associated Materials - A Review.** Forensic Science International, v. 55, Nº 4, 2010.

GAMA, C. A. F. **Determinação direta e simultânea de alumínio/ferro e cobre/cromo em água do Rio Negro-AM por espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica.** Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Amazonas, Manaus, Amazonas, 2010.

GAROFANO, L.; CAPRA, M.; FERRARI, F.; BIZZARO, DI TULLIO, D.; DELL'OLIO, M. GHITTI, A. **Gunshot residue Further studies on particles of environmental and occupational origin.** Forensic Science International, v 103, 1999.

HEARD, B. J. **Handbook of Firearms and Ballistics Examining and Interpreting Forensic Evidence.** 2ª ed. John Wiley & Sons Ltd. West Sussex, UK, 2008.

HORSWELL, J. **Chemical analysis of firearms, ammunition, and gunshot.** Science and Justice. CRC Press LLC, 2011.

OLIVEIRA, P. V.; CORREIA, P. R. M.; NOMURA, C. S.; **Espectrometria de absorção atômica multielementar: Desafios e Perspectivas.** Analytica 5. pp. 52-59, 2003.

REID, Lisa. et. al. **Stubs Versus Swabs? A Comparison of Gunshot Residue Collection Techniques.** J. Forensic Sci., V. 55, Nº 3, 2010.

REIS, E., SARKIS, J. E.S., RODRIGUES, C., NETO, O. N., VIEBIG, S. **Identificação de resíduos de disparos de armas de fogo por espectrometria de massas com fonte de plasma indutivo.** Revista Analytica, Nº 15, 2005.

ROMOLO, F. S., MARGOT, P.. **Identification of gunshot residue: a critic review.** Forensic Science International, pp. 195-211, 2001.

SARKIS, J. E. S., NETO, O. N, VIEBIG, S., DURRANT, S. F. **Measurements of gunshot residues by sector field inductively coupled plasma mass spectrometry - Further studies with pistols.** Forensic Science International, vol. 172, 2007.

SCHWOEBLE, A. J.; EXLINE, D. L. **Current methods in forensic gunshot residue analysis.** New York, CRC Press, 2000.

TOCCHETTO, D. **Balística forense: aspectos técnicos e jurídicos.** 5ª Edição. Campinas – SP: Ed. Millenium, 2009.

WAISELFISZ, J. J. **Mapa da violência 2013: mortes matadas por armas de fogo.** Centro brasileiro de Estudos Latino-Americanos, 2013.