



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
Concurso Público para provimento de vagas de cargos Técnico-Administrativos – Edital 342/2013
Chave de Correção da Prova Prática

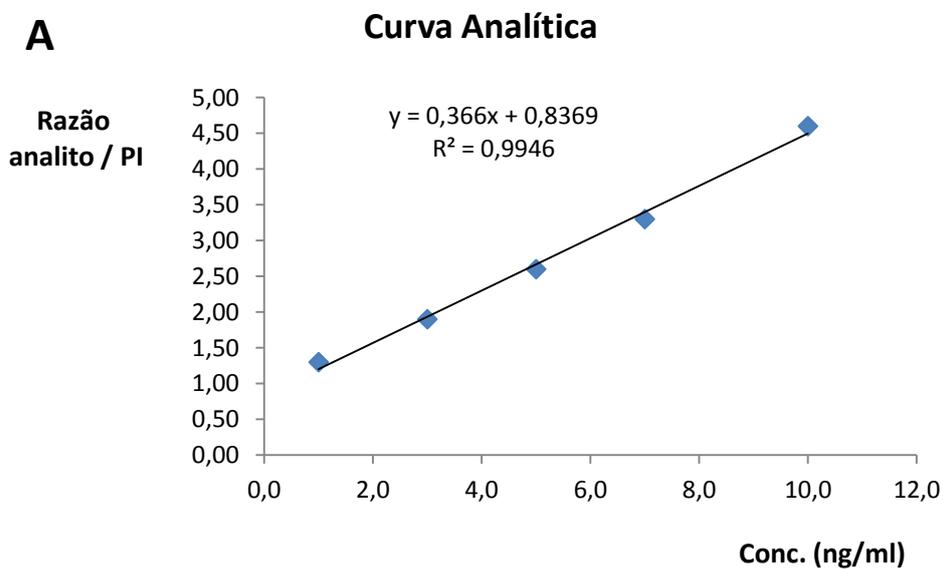
Cargo:
E-30 - Tecnólogo - Química - Análise instrumental

QUESTÃO 1:

Um agente dopante hipotético "X" é o alvo analítico para quantificação quando presente na análise das urinas dos atletas. Tal análise é realizada através da CG-EM, com uma coluna HP-1ms (100% metilpolisiloxana) de 17m X 0,25 mm X 0,10 um. Para determinar, quantitativamente, a concentração de "X" na urina do atleta, o primeiro passo é a construção de uma curva analítica de "X", com utilização de padrão interno deuterado ("X-D₃"). A amostra foi preparada em triplicata. A área do analito "X" na amostra e a área do PI ("X-D₃") encontram-se na tabela abaixo.

Replicatas	Analito (área)	Padrão interno (área)
Replicata 1	16764	12693
Replicata 2	16015	11948
Replicata 3	16128	12277

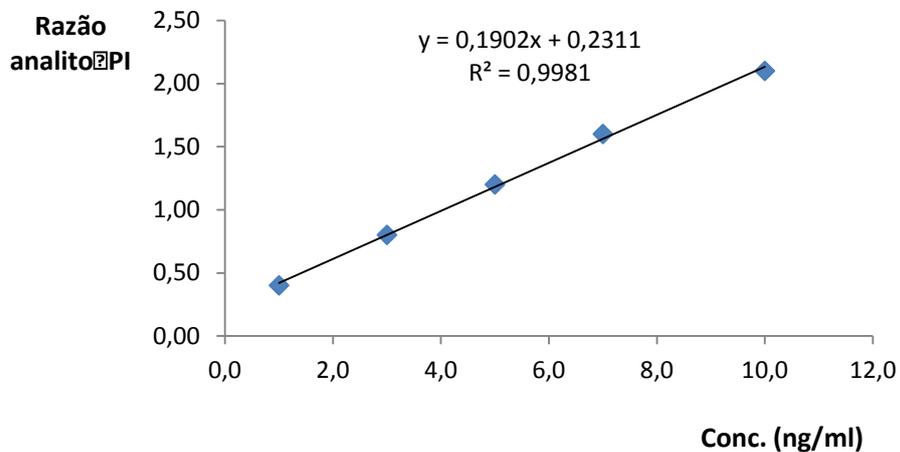
As curvas analíticas obtidas são apresentadas a seguir:



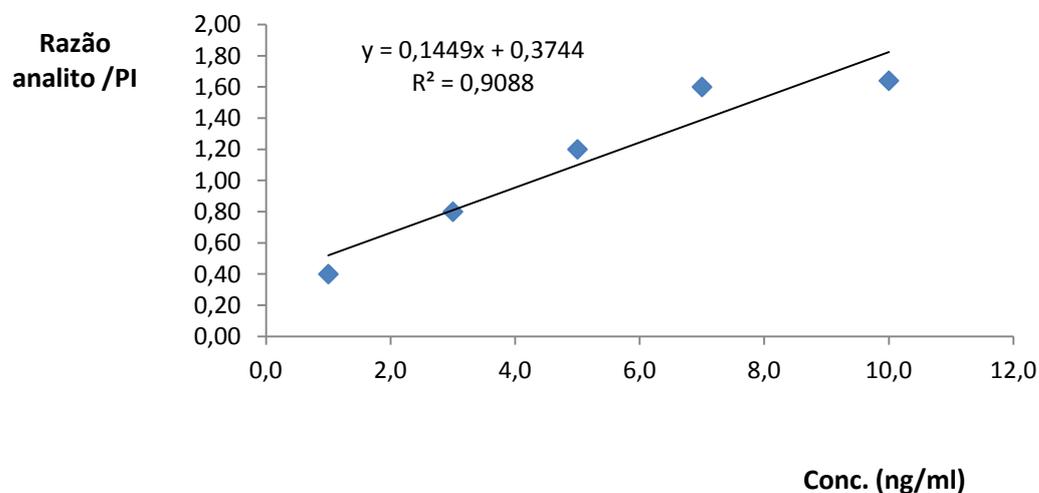


UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
Concurso Público para provimento de vagas de cargos Técnico-Administrativos – Edital 342/2013
Chave de Correção da Prova Prática

B Curva Analítica



C Curva Analítica



De acordo com o exposto, responda:

Item A) Qual dos três gráficos apresentados é o mais adequado para proceder com a quantificação? Explique sua resposta. Qual a concentração em ng/mL do analito "X" na urina?

Chave de Correção	
Respostas	Qtde de Pontos
Os valores de razão área analito sobre área do padrão interno estão no centro do gráfico. 5,75 ng/mL.	5



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
Concurso Público para provimento de vagas de cargos Técnico-Administrativos – Edital 342/2013
Chave de Correção da Prova Prática

Item B) É possível utilizar qualquer um dos três gráficos para proceder com a quantificação? Explique detalhadamente sua resposta.

Chave de Correção	
Resposta	Qtde de Pontos
Não. Faixa linear de trabalho. Valores da razão analito sobre padrão interno no centro do gráfico.	5

Item C) Ao considerar que o analito tenha sido injetado no modo *splitless* (3µL), o que deve ser feito para evitar o encharcamento da fase testacionária? Explique detalhadamente sua resposta.

Chave de Correção	
Resposta	Qtde de Pontos
Lacuna de retenção. Garante a resolução cromatográfica nas injeções sem divisão de fluxo e na coluna a frio, viabilizando o efeito de solvente.	10

Item D) Descreva detalhadamente o procedimento para limpeza do injetor por vaporização aquecido com e sem divisão de fluxo (*split/splitless*).

Chave de Correção	
Resposta	Qtde de Pontos
Considerando que o cromatógrafo está desligado. <ul style="list-style-type: none">- afrouxar e retirar a tampa do septo- retirar o septo- afrouxar e retirar cuidadosamente o encamisamento de vidro ("liner") do interior do injetor- afrouxar e retirar a porca de redução- com luva de nylon, limpar a parte interna da tampa do conjunto do injetor, onde se localiza o septo, com um cotonete umedecido em solvente- inserir a escova umedecida em diclorometano no injetor, movendo-a para cima e para baixo sem deformá-la- rinsar o tubo do injetor com diclorometano utilizando uma pipeta Pasteur- aquecer o injetor a 65°C por 10 minutos- lixar e limpar a porca de redução. Colocar a porca de redução em metanol e manter no banho de ultra-som por 10 minutos. Repetir a operação com acetona. <p>Para limpeza do selo de ouro, sobrepor três folhas de papel ofício modelo A4, umedecer as folhas com metanol seguindo o desenho de uma linha, esfregar a superfície lisa do selo de ouro sobre a parte umedecida com metanol avaliando a limpeza do mesmo, colocar o selo de ouro em metanol e manter no banho de ultra-som por ao menos 10 minutos. Repetir todo procedimento utilizando acetona.</p>	10



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
Concurso Público para provimento de vagas de cargos Técnico-Administrativos – Edital 342/2013
Chave de Correção da Prova Prática

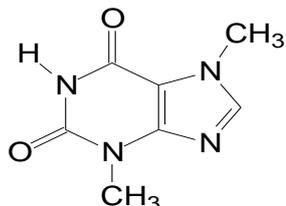
Item E) Descreva detalhadamente o procedimento de silanização do encamisamento de vidro ou *liner*?

Chave de Correção	
Resposta	Qtde de Pontos
<p>Descrição do procedimento:</p> <ul style="list-style-type: none">- agrupar todos os "liners" sujos que serão limpos em cima de um papel toalha- remover a lâ de vidro no interior de cada liner a ser limpo com o auxílio de um pedaço de arame, sem que o mesmo arranhe as paredes internas do liner- colocar os "liners" sem lâ de vidro em um bécher de 250 mL (ou de capacidade apropriada) contendo água destilada e detergente. O nível da água tem que encobrir totalmente os "liners"- colocar o bécher em banho de ultra-som por 30 minutos- decorrido este tempo, jogar a água com detergente fora e enxaguar todos os "liners" com bastante água corrente- colocar todos os "liners" em um bécher de 250 mL. Adicionar, em seguida no bécher um volume suficiente de solução sulfocrômica até que o nível desta encubra totalmente os "liners".- colocar o bécher em banho de ultra-som por 40 minutos- decorrido este tempo, retornar a solução sulfocrômica ao recipiente original- enxaguar todos os "liners" contidos no bécher com bastante água corrente- rinsar todos os "liners" contidos no bécher com bastante água corrente- rinsar todos os "liners" contidos no bécher com água Milli-Q pelo menos três vezes- rinsar todos os "liners" contidos no bécher com metanol pelo menos três vezes- colocar todos os "liners" contidos no bécher em estufa à 100°C durante 1 hora- remover o bécher da estufa e deixar esfriar à temperatura ambiente- manipulando com luvas, colocar quantidade de lâ de vidro adequada em cada um dos "liners" limpos, colocando-o no centro dos mesmos, de forma relativamente compacta- colocar todos os "liners" com lâ em um bécher de 250 mL ou capacidade apropriada- adicionar no bécher em seguida um volume suficiente de hexametildisilazano (HMDS - agente silanizante), até que o nível deste encubra totalmente os "liners". Manipular cuidadosamente o reagente em capela.- deixar o bécher, com todo o seu conteúdo, em capela com a exaustão ligada durante 1 hora- recolher o silanizante usado em frasco próprio e guardar em geladeira, pois o mesmo volume usado pode ser reutilizado mais duas vezes em outras silanizações- colocar todos os "liners" contidos no bécher em estufa à 100°C por 2 horas, ou até que a lâ de vidro esteja seca- guardar os "liners" em local seco e limpo, de preferência envolvendo-os em um papel toalha	10

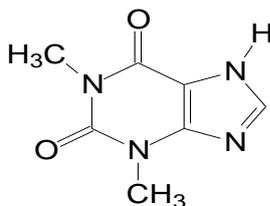


UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
Concurso Público para provimento de vagas de cargos Técnico-Administrativos – Edital 342/2013
Chave de Correção da Prova Prática

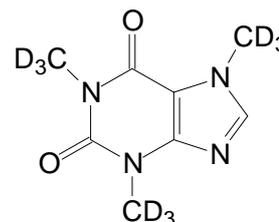
Item F) Para quantificar cafeína, no mate, e tendo disponível para utilização como padrão interno: teobromina, teofilina e cafeína-D₉ (abaixo representados), qual dos três compostos seria selecionado para padrão interno? Apresente, no mínimo, três argumentos explicando sua escolha.



TEOBROMINA



TEOFILINA



CAFEÍNA-D₉

Chave de Correção	
Resposta	Qtde de Pontos
Cafeína-D ₉ . - PI estruturalmente semelhante ao analito alvo. - Fator de resposta do PI deuterado semelhante ao do analito alvo. - Ausência de sinal do PI deuterado na amostra.	10

QUESTÃO 2:

É notório que a Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas com Ionização Eletrônica (EI) é a técnica de escolha para análise de agentes anabólicos em urina humana. Sobre a Cromatografia Gasosa, responda as questões a seguir:

Item A) Ao considerar um injetor do tipo aquecido, operando com divisão de fluxo (*split*), com câmara de vaporização com volume interno de 1 mL, vazão na coluna de 1 mL/min e fluxo na purga do divisor de 100 mL/min (razão nominal de divisão 100/1), qual o tempo necessário de transferência da alíquota da amostra, da câmara de vaporização para o capilar?

Chave de Correção	
Resposta	Qtde de Pontos
0,6 segundos	5

Item B) Ao considerar um injetor do tipo aquecido, operando sem divisão de fluxo (*splitless*), com câmara de vaporização com volume interno de 1 mL, vazão na coluna de 1 mL/min e com a purga do divisor fechada, qual o tempo necessário de transferência da alíquota da amostra, da câmara de vaporização para o capilar?

Chave de Correção	
Resposta	Qtde de Pontos
60 segundos	5



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
Concurso Público para provimento de vagas de cargos Técnico-Administrativos – Edital 342/2013
Chave de Correção da Prova Prática

Item C) Em qual dos casos, injeção com divisão de fluxo e injeção sem divisão de fluxo, aconteceria o alargamento no tempo?

Chave de Correção	
Resposta	Qtde de Pontos
Injeção sem divisão de fluxo	10

Item D) O que é o alargamento no tempo? Explique detalhadamente sua resposta.

Chave de Correção	
Resposta	Qtde de Pontos
É o alargamento de banda inicial da amostra, que causa um espalhamento dos componentes da alíquota antes de chegarem na fase estacionária.	10

Item E) Quais abordagens podem reverter o alargamento de banda no tempo? Escreva detalhadamente sua resposta.

Chave de Correção	
Resposta	Qtde de Pontos
Captura a frio e efeito do solvente (explicação pela teoria dos fenômenos)	10

QUESTÃO 3:

O espectrofotômetro é um equipamento simples, entretanto muito útil em análises rotineiras nos laboratórios de análises químicas e farmacêuticas. A respeito do espectrofotômetro, considerando uma substância com $\lambda_{\text{máx}}$ em 272 nm, responda as questões abaixo:

Item A) Desenhe o diagrama de bloco de um espectrofotômetro, explicando a função de cada parte.

Chave de Correção	
Resposta	Qtde de Pontos
Este item foi anulado.	2,5



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
Concurso Público para provimento de vagas de cargos Técnico-Administrativos – Edital 342/2013
Chave de Correção da Prova Prática

Item B) Qual o princípio da técnica?

Chave de Correção	
Resposta	Qtde de Pontos
<p>É uma técnica que utiliza luz para medir concentrações de espécies químicas. Para que essa medição fosse feita, o conjunto fonte-monocromador-amostra tem que estar fechado para evitar a interferência da luz ambiente.</p> <p>A técnica baseia-se no fato de que quando uma radiação atravessa um material ou amostra, uma parte da radiação pode ser absorvida. Como resultado da absorção de energia, átomos ou moléculas passam de um estado de energia mais baixa (estado fundamental) para um estado de energia maior (estado excitado). Ou seja, quando uma molécula absorve energia, um elétron é promovido de um orbital ocupado para um orbital desocupado de maior energia. Em geral, a transição mais provável é do orbital ocupado de maior energia (HOMO) para o orbital desocupado de menor energia (LUMO).</p> <p>A relação entre a luz incidida (I_0) e transmitida (I) pode ser expressa pela lei de Lambert-beer, que relaciona a absorbância com a absortividade molar da substância, com a concentração da substância na amostra e com o comprimento da cubeta (caminho ótico).</p>	2,5

Item C) Descreva detalhadamente as etapas necessárias para se proceder com uma medição usando o espectrofotômetro. Considere que o equipamento encontra-se desligado.

Chave de Correção	
Resposta	Qtde de Pontos
Este item foi anulado.	5