



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

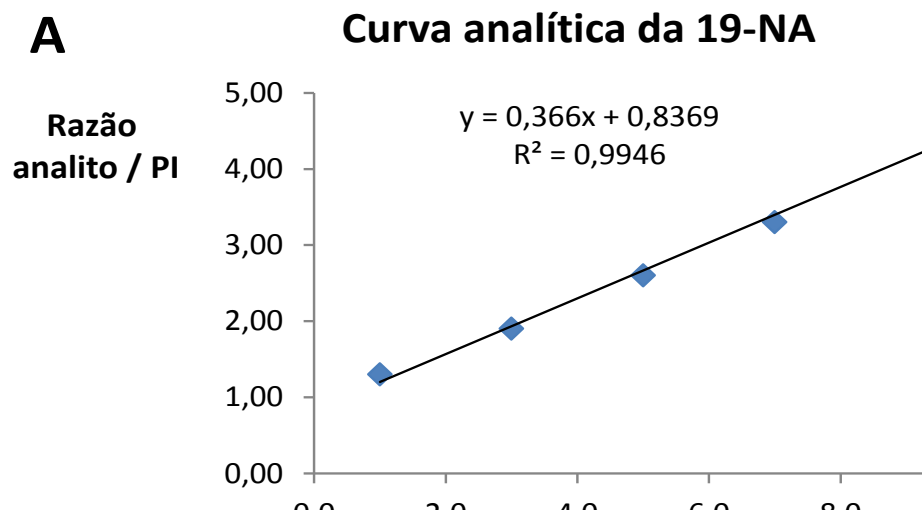
Cargo:  
E-31 - Tecnólogo - Química – Análise por CG/C/EMRI

QUESTÃO 1:

Um dos esteróides mais utilizados para fins de dopagem é a Nandrolona. Este esteróide é metabolizado, antes de ser eliminado, em dois compostos, 19-noreticolanolona (19-NE) e 19-norandrosterona (19-NA). A 19-NA é o metabólito principal e, portanto, 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 19-NA na urina, o primeiro passo é a construção de uma curva analítica da 19-Norandrosterona, com utilização de padrão interno deuterado (19-Norandrosterona-D4/ 19-NA-D4). Em uma situação hipotética, a amostra foi preparada em triplicata. A área da 19-NA na amostra e a área do PI encontram-se na tabela abaixo.

Replicatas	Analito (área) 19-NA	Padrão interno (área) 19-NA-D4
Replicata 1	16764	12693
Replicata 2	16015	11948
Replicata 3	16128	12277

As curvas analíticas obtidas são apresentadas a seguir:

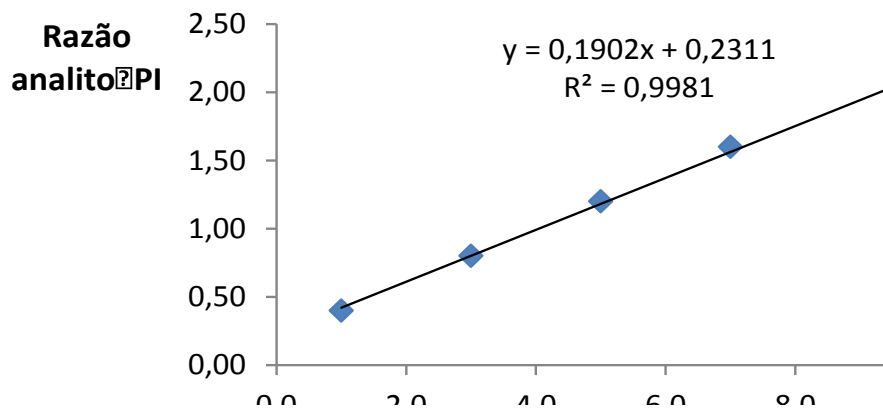




UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO  
Concurso Público para provimento de vagas de cargos Técnico-Administrativos – Edital 342/2013  
Chave de Correção da Prova Prática

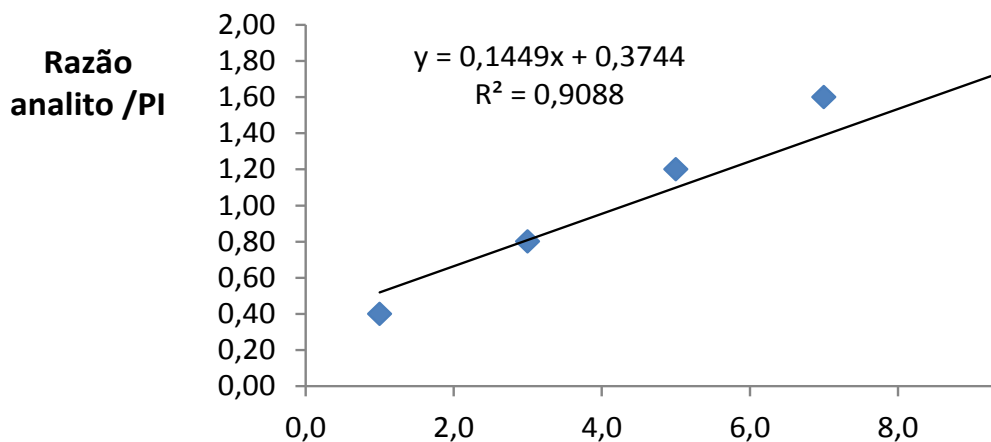
**B**

**Curva analítica da 19-NA**



**C**

**Curva analítica 19-NA**



Diante do 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 de 19-Norandrosterona na urina?

Chave de Correção	
Resposta	Qtde de Pontos
Gráfico B Os valores de razão área analito sobre área do padrão interno estão no centro do gráfico. 5,75 ng/mL.	3



**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.	2

**Item C) Ao considerar que a 19-Norandrosterona tenha sido injetada no modo *splitless*, 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.	3

**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 esta desligado. <ul style="list-style-type: none"><li>- afrouxar e retirar a tampa do septo</li><li>- retirar o septo</li><li>- afrouxar e retirar cuidadosamente o encamisamento de vidro ("liner") do interior do injetor</li><li>- afrouxar e retirar a porca de redução</li><li>- 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</li><li>- inserir a escova umedecida em diclorometano no injetor, movendo-a para cima e para baixo sem deformá-la</li><li>- rinsar o tubo do injetor com diclorometano utilizando uma pipeta Pasteur</li><li>- aquecer o injetor a 65°C por 10 minutos</li><li>- 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.</li></ul> <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>	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 E) Descreva detalhadamente o procedimento de silanização do encamisamento de vidro ou “liner”?**

Chave de Correção	
Resposta	Qtde de Pontos
<p>Detalhamento do procedimento:</p> <ul style="list-style-type: none"><li>- Agrupar todos os "liners" sujos que serão limpos em cima de um papel toalha</li><li>- Remover a lã 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</li><li>- Colocar os "liners" sem lã 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"</li><li>- Colocar o bécher em banho de ultra-som por 30 minutos</li><li>- Decorrido este tempo, jogar a água com detergente fora e enxaguar todos os "liners" com bastante água corrente</li><li>- 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".</li><li>- Colocar o bécher em banho de ultra-som por 40 minutos</li><li>- Decorrido este tempo, retornar a solução sulfocrômica ao recipiente original</li><li>- Enxaguar todos os "liners" contidos no bécher com bastante água corrente</li><li>- Rinsar todos os "liners" contidos no bécher com bastante água corrente</li><li>- Rinsar todos os "liners" contidos no bécher com água Milli-Q pelo menos três vezes</li><li>- Rinsar todos os "liners" contidos no bécher com metanol pelo menos três vezes</li><li>- Colocar todos os "liners" contidos no bécher em estufa à 100°C durante 1 hora</li><li>- Remover o bécher da estufa e deixar esfriar à temperatura ambiente</li><li>- Manipulando com luvas, colocar quantidade de lã de vidro adequada em cada um dos "liners" limpos, colocando-o no centro dos mesmos, de forma relativamente compacta</li><li>- Colocar todos os "liners" com lã em um bécher de 250 mL ou capacidade apropriada</li><li>- 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.</li><li>- Deixar o bécher, com todo o seu conteúdo, em capela com a exaustão ligada durante 1 hora</li><li>- 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</li><li>- Colocar todos os "liners" contidos no bécher em estufa à 100°C por 2 horas, ou até que a lã de vidro esteja seca</li><li>- Guardar os "liners" em local seco e limpo, de preferência envolvendo-os em um papel toalha</li></ul>	5

**Item F) Para quantificar testosterona, em urina humana, ao invés da 19-Norandrosterona, e tendo disponível para utilização como padrão interno: dehidrotestosterona, epitestosterona e testosterona-D3, qual dos três compostos seria selecionaria? Apresente, ao menos, três argumentos explicando sua escolha.**

Chave de Correção	
Resposta	Qtde de Pontos
<p>Testosterona-D3.</p> <ul style="list-style-type: none"><li>- PI estruturalmente semelhante ao analito alvo.</li><li>- Fator de resposta do PI deuterado semelhante ao do analito alvo.</li><li>- Ausência de sinal do PI deuterado na amostra.</li></ul>	2



**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**

**QUESTÃO 2:**

O texto a seguir apresenta uma situação hipotética relacionada a atividade de controle de dopagem no esporte. Leia atentamente e responda ao que se pede sempre justificando à luz das normas da Agência Mundial Anti-Dopagem.

**Situação hipotética:**

Após a realização dos testes iniciais de análise, um analista suspeitou da presença de uma substância proibida a atletas. Como resultado, solicitou uma nova alíquota para análise, cujo método de confirmação inclui as técnicas de cromatografia em coluna e espectrometria de massas. A tabela a seguir apresenta, para o controle positivo e amostra, os dados de tempo de retenção ( $t_R$ ) e abundância relativa entre três íons diagnósticos, previamente escolhidos durante o desenvolvimento e validação do método. Ressalta-se que no controle negativo, o analito não foi observado, não sendo possível, portanto, a avaliação do tempo de retenção e espectro de massas.

**Tabela. Dados de tempo de retenção e abundância relativa entre três íons diagnósticos**

	Controle Positivo	Amostra
$t_R$ (min)	3,00	2,95
Abundância Relativa Íon diagnóstico 1 (m/z 634)	100	100
Abundância Relativa Íon diagnóstico 2 (m/z 415)	70	63
Abundância Relativa Íon diagnóstico 3 (m/z 233)	20	27

Imaginando-se no papel do analista e com base nos dados disponíveis, classifique as amostras em questão como: presumível, adversa, atípica ou negativa. Justifique sua resposta.

Chave de Correção	
Respostas	Qtde de Pontos
Amostra negativa.	10
Avaliação do tempo de retenção. Resultado conforme considerando a tolerância de dois % (2%) ou $\pm 0.1$ minutos (o que for menor).	5
Avaliação do íon diagnóstico 2. Resultado conforme considerando a tolerância de vinte % (20%) (relativo).	5
Avaliação do íon diagnóstico 3. Resultado não-conforme considerando a tolerância de cinco % (5%) (absoluto).	5
Total	25



**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**

**QUESTÃO 3:**

**Descreva detalhadamente o procedimento de troca da cerâmica do forno de combustão.**

Chave de Correção	
Respostas	Qtde de Pontos
Acionar o modo de contra-fluxo de He (gás e arraste)	1,5
Desligar a resistência do forno de combustão	0,5
Aguardar até que o sistema alcance a temperatura ambiente	0,5
De modo a evitar tensões mecânicas sobre a cerâmica, liberar o reator do suporte que fixa o mesmo ao corpo do forno	0,5
Afrouxar progressivamente as porcas dos conectores interno e externo ao forno	0,5
Retirar o reator usado	0,5
Remover porca e anilha que fixam o capilar de transferência de amostra (cromatógrafo – reator)	0,5
Com o novo capilar fora do forno de combustão, fixar o conector interno com anilha nova. O aperto deve ser suave de modo a não tensionar a cerâmica	0,5
Fixar o capilar a extremidade do conector interno	0,5
Fixar o capilar no interior do reator a uma distância de 1 a 3 milímetros dos fios de Cu. Ni e Pt do reator	0,5
Apertar suavemente as anilhas de fixação	0,5
Após o ajuste, remover o reator mantendo porca e anilha posicionadas no conector	0,5
Inativar cerca de 6 a 8 mm da extremidade do capilar com auxílio de um esqueteiro, incinerando a camada de poliimida	0,5
Conectar o reator à porca pela parte interna do forno cromatográfico	0,5
Aplicar força suave na porca apenas para fixar o reator	0,5
Fixar a outra extremidade do reator ao conector externo através de um aperto suave	0,5
Acionar a resistência do forno	0,5
Aquecer o reator gradualmente até temperatura de trabalho	0,5
Total	10

**QUESTÃO 4:**

**Em uma análise de triagem de esteroides, a amostra de um atleta apresentou um perfil endógeno alterado, com alta concentração de testosterona e uma razão testosterona/epitestosterona (T/E) de 9,45. Tal amostra foi submetida a um procedimento de análise confirmatória por cromatografia gasosa acoplada ao forno de combustão e espectrometria de massas de razão isotópica (CG-C-EMRI).**

**Explique a importância desse procedimento confirmatório e descreva brevemente como seria o mesmo, desde a extração da amostra até a análise instrumental, comentando os possíveis resultados finais.**

Chave de Correção	
Resposta	Qtde de Pontos
- Preparação da amostra EFS - Isolamento das frações por CLAE - Análise por CG-C- EMRI	<b>45</b>