

INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS DA AMAZÔNIA (INPA)

CARGO 56: TECNOLOGISTA PLENO 2 – ESPECIALIDADE: T06
ÁREA DE ATUAÇÃO: QUÍMICA DE PRODUTOS NATURAIS

Prova Discursiva – Questão 1

Aplicação: 24/03/2024

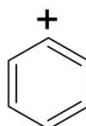
PADRÃO DE RESPOSTA DEFINITIVO

1 Perda de fragmento da molécula

m/z 135: perda do radical metil: $-\text{CH}_3$.

2 Estrutura e nome dos radicais orgânicos

m/z 77: perda de todos os ligantes do anel, metil: $-\text{CH}_3$; hidroxil: $-\text{OH}$ e isopropil: $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, restando apenas o cátion benzeno.



QUESITOS AVALIADOS

QUESITO 2.1 Perda de fragmento da molécula (nome e estrutura)

Conceito 0 – Não identificou o fragmento pedido ou identificou fragmento incorreto.

Conceito 1 – Identificou corretamente ou o nome do fragmento perdido ou sua estrutura.

Conceito 2 – Identificou corretamente o nome do fragmento e sua estrutura.

QUESITO 2.2 Estrutura e nome dos radicais orgânicos: perda de todos os ligantes do anel, metil: $-\text{CH}_3$; hidroxil: $-\text{OH}$ e isopropil: $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, restando apenas o cátion benzeno

Conceito 0 – Não identificou nenhum radical orgânico ou identificou radicais incorretos.

Conceito 1 – Identificou corretamente o nome e a estrutura de apenas um dos radicais orgânicos listados e não mencionou o cátion benzeno.

Conceito 2 – Identificou corretamente o nome e a estrutura de apenas dois dos radicais orgânicos listados e não mencionou o cátion benzeno.

Conceito 3 – Identificou corretamente o nome e a estrutura dos três radicais orgânicos listados e não mencionou o cátion benzeno.

Conceito 4 – Identificou corretamente o nome e a estrutura dos três radicais orgânicos listados e mencionou o cátion benzeno.

INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS DA AMAZÔNIA (INPA)

CARGO 56: TECNOLOGISTA PLENO 2 – ESPECIALIDADE: T06 ÁREA DE ATUAÇÃO: QUÍMICA DE PRODUTOS NATURAIS

Prova Discursiva – Questão 2

Aplicação: 24/03/2024

PADRÃO DE RESPOSTA

Alguns itens básicos/mínimos que poderiam ser discutidos pelos candidatos sobre os tipos de ionização, analisadores e combinações foram listados a seguir. Este padrão de resposta não é limitante, é apenas balizador. Há muitos pontos que podem e devem ser apresentados pelo(a) candidato(a) e serão considerados ao avaliar as respostas. Cabe ao(à) candidato(a) aprofundar mais sobre eles, o que ensejará em maiores notas.

As principais características de cada tipo de ionização são:

- Ionização por elétrons (EI): um feixe de elétrons energéticos (comumente a 70 eV) colide com os analitos. Nessa colisão, um elétron de menor energia é arrancado da substância, transformando-a num íon carregado positivamente. Este íon pode sofrer rearranjos internos para estabilizar a carga formada. Muito usada para substâncias voláteis e termicamente estáveis.
- ESI: para substâncias não voláteis e termicamente instáveis, foi desenvolvida a técnica de ionização por EletroSpray (ESI). O analito é dissolvido em solvente orgânico, ele é injetado num capilar onde é aplicado um campo elétrico forte. Essas gotas são empurradas por um campo que contém gás aquecido (normalmente N₂), onde o solvente é, então, evaporado, gerando os íons carregados.
- APCI: é a ionização química à pressão atmosférica, realiza reações de íon-molécula em fase gasosa. Tem a vantagem que pode ser usada tanto para substâncias polares quanto de baixa polaridade. Pode gerar cátions radicais simples (M^{•+}), transferência de prótons (M⁺H)⁺, (M-H) e formação de adutos com o gás reagente (M⁺NH₄)⁺.
- MALDI: é uma técnica de ionização branda em que o analito é embebido numa matriz capaz de gerar íons intactos em fase gasosa (absorvendo o laser incidente). Esta técnica é usada principalmente para substâncias não voláteis e termicamente instáveis e de alta massa molecular, como proteínas, peptídeos.

Os analisadores mais comuns são:

- Quadrupolo simples: são compostos por 4 cilindros metálicos com os polos diagonalmente opostos para provocar a atração/repulsão dos íons formados (no EI).
- *Ion-trap*: é o aprisionamento de íons, onde os íons que foram gerados no ESI são expelidos em função de aplicação de radiofrequência (RF).
- *Time of Flight* (TOF): os íons gerados (provenientes do MALDI, ESI ou APCI) recebem um pulso de energia e são acelerados. Como se conhece a distância de voo, pode-se calcular a massa dos íons. Estes podem ser de alta elevada resolução.

Algumas combinações comuns são: EI/quadrupolo e CI/quadrupolo para terpenos, ESI/*ion trap* e ESI/TOF para flavonoides e alcaloides, MALDI/TOF para alcaloides, peptídeos.

QUESITOS AVALIADOS

Quesito 2.1 – Fontes de Ionização

Conceito 0 – Não apresentou nenhuma característica das fontes de ionização.

Conceito 1 – Apresentou apenas um dos aspectos contidos no padrão de resposta.

Conceito 2 – Apresentou dois dos aspectos contidos no padrão de resposta.

Conceito 3 – Apresentou três dos aspectos contidos no padrão de resposta.

Conceito 4 – Apresentou todos os aspectos contidos no padrão de resposta.

Quesito 2.2 – Analisadores

Conceito 0 – Não apresentou nenhuma característica dos tipos de analisadores.

Conceito 1 – Apresentou apenas um dos aspectos contidos no padrão de resposta.

Conceito 2 – Apresentou dois dos aspectos contidos no padrão de resposta.

Conceito 3 – Apresentou três dos aspectos contidos no padrão de resposta.

Conceito 4 – Apresentou todos os aspectos contidos no padrão de resposta.

Conceito 4 – Apresentou todos os aspectos contidos no padrão de resposta e discutiu as faixas de massas e capacidade de resolução.

Quesito 2.3 – Propor combinações

Conceito 0 – Não apresentou nenhuma combinação.

Conceito 1 – Apresentou apenas uma combinação.

Conceito 2 – Apresentou duas combinações.

Conceito 3 – Apresentou três combinações.

Conceito 4 – Apresentou pelo menos três combinações e citou para quais classes de substâncias de produtos naturais cada uma é mais apropriada.

INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS DA AMAZÔNIA (INPA)

CARGO 56: TECNOLOGISTA PLENO 2 – ESPECIALIDADE: T06 ÁREA DE ATUAÇÃO: QUÍMICA DE PRODUTOS NATURAIS

Prova Discursiva – Questão 3

Aplicação: 24/03/2024

PADRÃO DE RESPOSTA DEFINITIVO

Alguns itens básicos/mínimos que poderiam ser discutidos pelos candidatos sobre metabolômica e “big data” foram listados a seguir. Este padrão de resposta não é limitante, é apenas balizador. Há muitos pontos que podem e devem ser apresentados pelo(a) candidato(a) e serão considerados ao avaliar as respostas. Cabe ao(à) candidato(a) aprofundar mais sobre eles, o que ensejará em maiores notas.

A metabolômica pode ser definida como o estudo do conjunto de metabólitos, que são os produtos do metabolismo de um determinado sistema biológico. A fim de realizar estudos sobre metabolômica, pode-se usar inserção direta (em que não há qualquer separação cromatográfica da amostra) ou pode-se usar a separação cromatográfica (comumente líquida). **A forma mais utilizada é usando técnicas hifenadas, pois a separação dos metabólitos é fundamental para permitir uma análise mais precisa.** A forma de ionização pode ser por ESI ou APCI TOF , onde se geram os íons MS e depois MS/MS, a fim de gerar espectros de fragmentação que são comparados com bibliotecas/plataformas. O mais utilizado é o GNPS (Global Natural Products Network). Além da comparação visual entre os espectros gerados com a biblioteca, deve-se fazer a comparação com a quimiosistemática da espécie, a fim de gerar respostas confiáveis. Também é possível comparar com espectros de massas da literatura que tenham padrão prata ou ouro de identificação, com o objetivo de realmente poder inferir que houve uma identificação do metabólito. Se não houver essa comparação com um padrão ouro, pode-se usar apenas o termo anotação para inferir quais são os metabólitos presentes na amostra analisada.

QUESITOS AVALIADOS

Quesito 2.1 – Metabolômica

Conceito 0 – Não apresentou nenhum conceito de metabolômica.

Conceito 1 – Apresentou um conceito vago.

Conceito 2 – Apresentou um conceito aprofundado.

Quesito 2.2 – Tratamento de *big data*

Conceito 0 – Não apresentou nenhum tipo de tratamento de *big data*.

Conceito 1 – Apresentou um tipo, mas não o aprofundou.

Conceito 2 – Apresentou pelo menos um tipo e o aprofundou utilizando em produtos naturais.

Quesito 2.3 – Conferência dos resultados e discussão dos termos identificação x anotação

Conceito 0 – Não apresentou nenhuma forma de conferência nem discussão dos termos.

Conceito 1 – Apresentou apenas uma forma de conferência ou apenas uma discussão dos termos.

Conceito 2 – Apresentou tanto uma forma de conferência quanto discussão dos termos.

INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS DA AMAZÔNIA (INPA)

CARGO 56: TECNOLOGISTA PLENO 2 – ESPECIALIDADE: T06 ÁREA DE ATUAÇÃO: QUÍMICA DE PRODUTOS NATURAIS

Prova Discursiva – Questão 4

Aplicação: 24/03/2024

PADRÃO DE RESPOSTA DEFINITIVO

1

- Falso. O analisador de massas do tipo Orbitrap não é baseado na frequência ciclotrônica dos íons sob o efeito de um campo magnético. O Orbitrap opera a partir da oscilação dos íons em torno de um eletrodo central sob voltagens, sem a presença de um campo magnético.
- Falso. Quadrupolo (Q) é baseado na trajetória dos íons em função do espaço e não do tempo. Assim, o analisador opera através da estabilidade da trajetória dos íons no “espaço” entre os quatro eletrodos, com base no diagrama de estabilidade de Mathieu.
- Falso. *Ion trap* (IT) não é baseado na velocidade dos íons durante um determinado tempo e não no espaço.
- Verdadeiro. Tempo de voo (ToF – *time of flight*) é baseado na energia cinética dos íons em uma análise pulsada.

2 Supondo-se que o íon molecular seja relativo para 100% da abundância no espectro, encontra-se a abundância do íon referente ao isótopo de carbono-13, por cálculo de regra de três:

31,3% ----- 100%

2,1% ----- X

X = abundância do íon referente ao isótopo de carbono-13 = 6,7%

Então, como a abundância natural do isótopo de carbono-13 é de 1,1%, assim, é possível encontrar quantos carbonos a molécula orgânica tem:

$6,7\% / 1,1\% = 6$ carbonos

Assim, se a molécula contém 6 carbonos, a massa relacionada é de 72 Da, então, como só há carbonos e hidrogênios, temos 12 átomos de hidrogênio na molécula, o que confere ao íon molecular a m/z de 84, **relativo à molécula C₆H₁₂**.

- Segundo a regra do nitrogênio, em uma molécula orgânica, o íon molecular produzido por EI que contiver a massa ímpar será possivelmente proveniente de uma molécula com número ímpar de nitrogênios. Sendo assim, diante das moléculas listadas, a única que atende a esse requisito é a CH₃CH₂NH₂.

QUESITOS AVALIADOS

QUESITO 2.1

Conceito 0 – Não justificou nenhuma das quatro afirmações listadas.

Conceito 1 – Justificou corretamente apenas uma das quatro afirmações listadas.

Conceito 2 – Justificou corretamente apenas duas das quatro afirmações listadas.

Conceito 3 – Justificou corretamente apenas três das quatro afirmações listadas.

Conceito 4 – Justificou corretamente as quatro das quatro afirmações listadas.

QUESITO 2.2

Conceito 0 – Não apresentou a fórmula molecular do composto, nem mostrou a linha de raciocínio e possíveis cálculos.

Conceito 1 – Apresentou a fórmula molecular do composto, mas não mostrou a linha de raciocínio e possíveis cálculos.

Conceito 2 – Apresentou a fórmula molecular do composto e mostrou a linha de raciocínio, mas não os possíveis cálculos.

Conceito 3 – Apresentou a fórmula molecular do composto, mostrou a linha de raciocínio e os possíveis cálculos.

QUESITO 2.3

Conceito 0 – Não apontou o composto que dará um íon molecular tendo m/z com número ímpar e nem citou a regra do nitrogênio.

Conceito 1 – Apontou o composto que dará um íon molecular tendo m/z com número ímpar ou citou a regra do nitrogênio.

Conceito 2 – Apontou o composto que dará um íon molecular tendo m/z com número ímpar e citou a regra do nitrogênio.