

Universidade de São Paulo



vencerás pela
educação



RH nº 066/2025

Especialista de Laboratório

(especialidade: Espectroscopia de
ressonância magnética nuclear de
proteínas e pequenas moléculas)

Instruções

- Só abra este caderno quando o fiscal autorizar.**
- Verifique se o seu nome está correto na capa deste caderno e se a folha de respostas pertence ao **grupo ERM**. Informe ao fiscal de sala eventuais divergências.
- Durante a prova, são **vedadas** a comunicação entre candidatos e a utilização de qualquer material de consulta e de aparelhos de telecomunicação.
- Duração da prova: **4 horas**. Cabe ao candidato controlar o tempo com base nas informações fornecidas pelo fiscal. O(A) candidato(a) poderá retirar-se da sala definitivamente apenas a partir das 15 h. Não haverá tempo adicional para preenchimento da folha de respostas.
- O(A) candidato(a) deverá seguir as orientações estabelecidas pela FUVEST a respeito dos procedimentos adotados para a aplicação deste concurso.
- Lembre-se de que a FUVEST se reserva ao direito de efetuar procedimentos adicionais de identificação e controle do processo, visando a garantir a plena integridade do exame. Assim, durante a realização da prova, será coletada por um fiscal uma **foto** do(a) candidato(a) para fins de reconhecimento facial, para uso exclusivo da USP e da FUVEST. A imagem não será divulgada nem utilizada para quaisquer outras finalidades, nos termos da lei.
- Após a autorização do fiscal da sala, verifique se o caderno está completo. Ele deve conter **60 questões objetivas**, com 5 alternativas cada, e **1 questão dissertativa**. Informe ao fiscal de sala eventuais divergências.
- Preencha as folhas de respostas com cuidado, utilizando caneta esferográfica de **tinta azul ou preta**. Essas folhas **não serão substituídas** em caso de rasura.
- Ao final da prova, é **obrigatória** a devolução das folhas de respostas acompanhadas deste caderno de questões.

Declaração

Declaro que li e estou ciente das informações que constam na capa desta prova, na folha de respostas, bem como dos avisos que foram transmitidos pelo fiscal de sala.

ASSINATURA

O(a) candidato(a) que não assinar a capa da prova será considerado(a) ausente da prova.

Texto para as questões de 01 a 05

Três séculos antes de Cristo, Alexandre, o Grande, conquistou o Egito e mandou erguer, do zero, uma metrópole no litoral norte do país. Alexandria, batizada em homenagem a seu patrono desumilde, seria a nova capital da região. A estética faraônica — dourada e azul — prevaleceu por lá. Mas esse novo Egito Antigo, assim como o próprio Alexandre, tinha uma pinta grega inegável. O sucessor do Xandão por aquelas bandas, nomeado Ptolomeu I, ordenou a construção de um centro de ensino e pesquisa em Alexandria para atrair a elite intelectual da época. Tipo uma versão helênica e antiquíssima do Instituto de Estudos Avançados de Princeton, onde monstros sagrados das exatas como Einstein, Gödel e Neumann trabalharam juntos na década de 1950.

O nome dessa instituição era Mouseion. Em português, “Museu”. O significado original da palavra é “templo dedicado às musas” — as deusas do panteão grego que, na tradição helênica, inspiravam as artes, a literatura e a ciência. Essa também é a origem etimológica de “música”, diga-se. Compôs uma bela canção? Legal, mas não foi bem você. Tudo que é belo emana dessas divas — artistas são só os meros mortais que, volta e meia, têm o privilégio de receber um download de versos do Olimpo. A Biblioteca de Alexandria acabou se tornando o mais famoso dos prédios desse complexo. Bibliotecas não eram novidade — já existiam na Suméria; são quase tão antigas quanto a escrita em si. Mas essa almejava um passo além: Ptolomeu queria uma cópia de cada obra já escrita na Terra. Por isso, os tripulantes de toda embarcação que aportava em Alexandria eram forçados, por decreto, a fornecer ao Museu os pergaminhos que tivessem a bordo — que então eram copiados por escribas e armazenados na coleção. Deu certo.

Vaiano, Bruno. *A Biblioteca de Alexandria não foi destruída pelo fogo, mas pelo esquecimento*. Revista Super Interessante. Adaptado.

01

Ao comparar o Mouseion de Alexandria com o Instituto de Estudos Avançados de Princeton, o autor

- (A) aproxima momentos históricos distantes para destacar a continuidade da valorização do saber.
- (B) denuncia o uso excessivo de referências acadêmicas em textos voltados ao público em geral.
- (C) ironiza o prestígio das instituições acadêmicas ao mostrar que pouco mudou com o tempo.
- (D) evidencia que a Grécia Antiga não possuía tecnologias e recursos comparáveis aos do século XX.
- (E) sugere que a ciência moderna supera em muito o conhecimento da Antiguidade em diferentes aspectos.

02

No trecho “Legal, mas não foi bem você”, o uso da palavra “bem” tem como principal função

- (A) atuar como advérbio de lugar, indicando o local de onde parte a avaliação estética.
- (B) atenuar a negação anterior, suavizando o impacto da correção feita ao interlocutor.
- (C) estabelecer uma ambiguidade que confunde o sujeito da ação com o destinatário da fala.
- (D) intensificar a crítica implícita ao leitor, indicando julgamento negativo sobre sua obra.
- (E) marcar oposição direta ao elogio feito na frase anterior, com tom de ironia formal.

03

Em “Tudo que é belo emana dessas divas — artistas são só os meros mortais [...]”, o uso do travessão, além de introduzir um comentário, reforça um gesto enunciativo marcado pela

- (A) ruptura sintática que interrompe o fluxo lógico da ideia anterior.
- (B) ironia que explicita a hierarquia entre divindade e criação, desvalorizando o papel do autor.
- (C) suspensão do raciocínio, como um parêntese explicativo de caráter ilustrativo.
- (D) descontinuidade discursiva que anuncia um novo tópico não ligado à frase anterior.
- (E) reafirmação da ideia central do parágrafo, mostrando que os artistas dependem das musas.

04

O excerto “Alexandria, batizada em homenagem a seu patrono desumilde, seria a nova capital da região” apresenta uma combinação de tempos verbais que

- (A) estabelece uma relação entre ações simultâneas, reforçando a ideia de continuidade histórica.
- (B) articula um fato passado já consumado à projeção de uma intenção futura à época da narrativa.
- (C) retoma um evento presente e o insere em uma sequência narrativa atemporal, com foco permanente.
- (D) introduz um juízo de valor do autor, que altera o tempo verbal para expressar opinião subjetiva.
- (E) contrapõe uma ação incerta a um fato pretérito objetivo, sugerindo dúvida à fundação da cidade.

05

No contexto em que está inserido, o trecho “Por isso, os tripulantes de toda embarcação que aportava em Alexandria eram forçados, por decreto, a fornecer ao Museu os pergaminhos que tivessem a bordo” apresenta uma articulação lógica que

- (A) problematiza a ideia de imposição política, afastando qualquer leitura ideológica das ações do governante egípcio.
- (B) explicita um nexo consequente de ordem causal, subordinando o comportamento dos navegantes ao projeto de acúmulo de saber instituído por Ptolomeu.
- (C) exemplifica simultaneidade de ações por justaposição, indicando que o fornecimento de manuscritos era voluntário e repetitivo.
- (D) apresenta causalidade ambígua, uma vez que não se pode inferir com clareza o vínculo entre o desejo de Ptolomeu e a medida descrita.
- (E) apresenta contradição entre uma expectativa liberal e a imposição estatal, em sintonia com uma crítica velada à política autoritária helenística.

Texto para as questões de 06 a 08

Soluçar pode até parecer engraçado no primeiro momento, mas quem já passou minutos —ou até horas— com aquele *hic* sabe que o incômodo pode ser real. E, por mais estranho que pareça, levar um susto de verdade pode funcionar como "cura" para essas contrações involuntárias do diafragma. A ciência explica: o choque inesperado é capaz de interromper o ciclo repetitivo do reflexo que gera o soluço. O soluço surge quando os músculos diafragma (localizado entre o abdome e o tórax) e os intercostais (entre as costelas) se contraem involuntariamente. Esse movimento puxa os pulmões para baixo e fecha a glote no momento da inspiração, gerando o som característico. A crise pode começar de formas variadas. Respirar de maneira descompassada durante um choro prolongado, por exemplo, estimula demais o diafragma e pode levar à contração involuntária. O mesmo vale para mudanças bruscas de temperatura, como beber algo gelado depois de uma refeição quente, ou para a ingestão de álcool, capaz de irritar nervos ligados ao músculo. Estresse, ansiedade, refluxo e até doenças neurológicas também podem estar por trás do problema.

O que causa o soluço. Revista Viver Bem. Adaptado.

06

Considerando sua finalidade e estrutura, o texto pode ser classificado como:

- (A) Injuntivo - instrui o leitor com comandos diretos sobre como parar de soluçar.
- (B) Narrativo - descreve acontecimentos em sequência e personagens fictícios.
- (C) Expositivo-explicativo - apresenta informações e explicações científicas.
- (D) Argumentativo - busca convencer o leitor a adotar um método específico.
- (E) Descritivo - apresenta apenas traços sensoriais do problema tratado.

**07**

Em relação ao texto apresentado, o soluço é representado como um fenômeno que, sob diferentes perspectivas, pode ser entendido como

- (A) uma resposta orgânica sob controle da vontade, facilmente interrompida pelo sujeito.
- (B) um sintoma exclusivo de patologias neurológicas, exigindo diagnóstico imediato.
- (C) um episódio inicialmente risível, mas, se prolongado, desconfortável ao indivíduo.
- (D) um indício de vigor fisiológico, cuja recorrência não gera preocupação médica.
- (E) uma reação corporal invariavelmente associada à comédia e ao divertimento social.

08

A expressão “O mesmo vale para” funciona no texto como elemento de

- (A) explicitação de causa, introduzindo motivo para o que foi dito anteriormente.
- (B) formulação de hipótese, sinalizando condição possível para a ocorrência do fenômeno.
- (C) contraposição de ideias, aproximando-se semanticamente de um conectivo adversativo.
- (D) retomada anafórica que amplia a enumeração de fatores causadores do soluço.
- (E) conclusão lógica, equivalente a conectores que encerram o raciocínio apresentado.

09

Folha de São Paulo, 04.09.2025.

A tirinha apresenta uma crítica social por meio do uso do humor e da ironia. Considerando o contexto e os recursos utilizados, a principal crítica é feita à

- (A) despersonalização do indivíduo na sociedade atual.
- (B) promoção da paz como valor ultrapassado ou inútil.
- (C) expansão excessiva da publicidade nos meios de comunicação.
- (D) utilização de palavras ambíguas para manipular a opinião pública.
- (E) valorização da violência transformada em entretenimento.

Texto para as questões 10 a 15

Scientists make 'superfood' that could save honeybees

Scientists have developed a honeybee 'superfood' that could protect the animals against the threats of climate change and habitat loss. Bee colonies that ate the supplement during trials had up to 15 times more baby bees that grew to adulthood. Honeybees are a vital part of food production and contribute to pollinating 70% of leading global crops. "This technological breakthrough provides all the nutrients bees need to survive, meaning we can continue to feed them even when there's not enough pollen," senior author Professor Geraldine Wright at the University of Oxford told BBC News. "It really is a huge accomplishment," she says.

Honeybees globally are facing severe declines, due to nutrient deficiencies, viral diseases, climate change and other factors. In the US, annual colony losses have ranged between 40-50% in the last decade and are expected to increase. Beekeepers in the UK have faced serious challenges too. Nick Mensikov, chair of the Cardiff, Vale and Valleys Beekeepers Association, told BBC News that he lost 75% of his colonies last winter and that this has been seen across South Wales. "Although the hives have all been full of food, the bees have just dwindled. Most of the bees survived through January, February, and then they just vanished," he says.

Prof Wright says the food would be particularly useful during summers like this one when flowering plants appear to have stopped producing early. "It's really important in years when the summer comes early and bees will not have sufficient pollen and nectar to make it through the winter," she says. "The more months that they go without pollen, the more nutritional stress that they will face, which means that the beekeepers will have greater losses of those bees over winter," she explains. Larger-scale trials are now needed to assess the long-term impacts of the food on honeybee health, but the supplement could be available to beekeepers and farmers within two years. The study was led by the University of Oxford, working with Royal Botanic Gardens Kew, University of Greenwich, and the Technical University of Denmark.

BBC. August 21, 2025. Adaptado.

10

De acordo com o texto, as colônias de abelhas que consumiram o suplemento causaram

- (A) uma perda 75% de seu enxame durante os meses menos quentes do ano.
- (B) um crescimento de 70% na produção de mel em vários países do mundo.
- (C) uma queda anual de 40 a 50% no número de colmeias nos Estados Unidos.
- (D) um aumento notável na taxa de longevidade de seus descendentes.
- (E) um declínio acentuado no processo de polinização das colheitas globais.

11

Na oração "Scientists have developed a honeybee 'superfood' that could protect the animals against the threats of climate change and habitat loss.", o emprego do verbo modal *could*

- (A) indica habilidade expressa no passado.
- (B) mostra que algo é possível, mas incerto.
- (C) sugere uma ideia de maneira suave.
- (D) apresenta um pedido de forma cortês.
- (E) recomenda a tomada de uma decisão.

12

Pode-se inferir, por meio da oração "It really is a huge accomplishment", que os superalimentos

- (A) evidenciam um complemento enorme.
- (B) desafiam a preservação das abelhas.
- (C) representam um avanço para a ciência.
- (D) refletem uma grande vulnerabilidade.
- (E) denotam uma considerável ameaça.

13

A conjunção subordinativa *although* na oração "Although the hives have all been full of food, the bees have just dwindled", expressa a relação de

- (A) comparação.
- (B) concessão.
- (C) proporção.
- (D) condição.
- (E) finalidade.

14

Considerado o contexto, a locução verbal idiomática "make it through" na oração "[...] bees will not have sufficient pollen and nectar to make it through the winter", expressa a ideia de

- (A) sobrevivência.
- (B) competência.
- (C) experiência.
- (D) prudência.
- (E) inteligência.

15

O trecho escrito na voz passiva "The study was led by the University of Oxford." corresponde, em relação ao tempo e ao aspecto da oração original no modo ativo, à frase " The University of Oxford

- (A) has led the study.
- (B) could lead the study.
- (C) leads the study.
- (D) led the study.
- (E) would lead the study.

16

O Edifício Copan, localizado no centro de São Paulo, é um ícone arquitetônico da cidade. A edificação possui 32 andares e sua fachada norte é curva. Para arrecadar dinheiro para custear a reforma dessa fachada, será instalado um painel publicitário cujas dimensões são de 71 metros de comprimento por 28 metros de altura, conforme pode ser visto na figura a seguir:



Qual a área do painel publicitário, em metros quadrados, que será instalado na fachada norte do Edifício Copan?

- (A) 62
- (B) 99
- (C) 198
- (D) 1.988
- (E) 2.186

17

Ismael começou a trabalhar com produção de vídeos. Utilizando sua rede de internet, um vídeo de 40 GB (*gigabytes*) levou 5 minutos para ser baixado no seu computador. Ismael vai investir em uma internet para sua residência com velocidade 20% maior do que a que possui até o momento. Considerando a nova internet de Ismael, quanto tempo, em minutos, levará um vídeo de 60 GB para ser baixado em seu computador?

- (A) 1,5
- (B) 5
- (C) 6
- (D) 7,5
- (E) 9

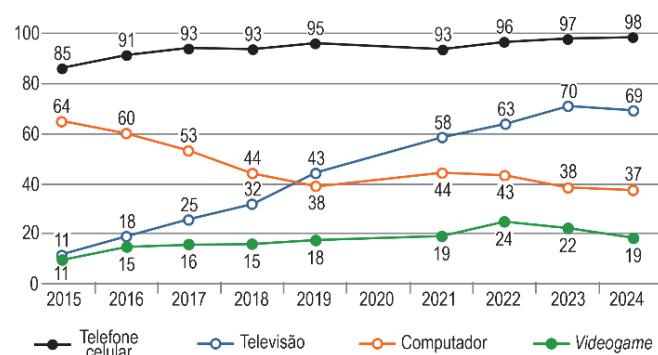
18

Um grupo de 15 funcionários precisa eleger um representante e um vice-representante dentre seus membros para apresentar a produção do grupo em um evento da empresa. Uma pessoa não pode ocupar os dois cargos. De quantas maneiras diferentes essa representação pode ser escolhida?

- (A) 30
- (B) 105
- (C) 113
- (D) 210
- (E) 225

19

O uso da internet está presente na vida de uma parcela de crianças e adolescentes brasileiras. O estudo a seguir mostra o percentual de usuários, entre 9 e 17 anos de idade, de 2015 a 2024, que utilizaram a rede a partir de 4 diferentes tipos de dispositivos.

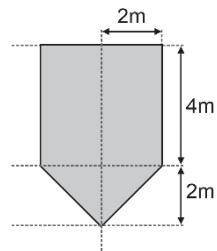


Com base no gráfico, é correto afirmar que o uso

- (A) do telefone celular aumentou 13% entre 2015 e 2024.
- (B) do computador caiu de 53% para 38%, entre 2017 e 2019, o que representa uma redução de, aproximadamente, 28% em termos relativos.
- (C) do videogame manteve-se estável entre 2015 e 2024.
- (D) da televisão cresceu entre 2015 e 2024.
- (E) dos quatro dispositivos cresceu entre 2019 e 2021.

20

Um tanque d'água de 2 metros de raio tem o formato de um cilindro de 4 metros de altura com um cone invertido na base, de 2 metros de altura.



Assinale a alternativa que indica, em m^3 , o volume total do tanque.

- (A) 57,72
- (B) 58,61
- (C) 59,10
- (D) 60,00
- (E) 62,80

Note e adote:

Use $\pi=3,14$

21

Inicialmente, um canteiro possuía 200 mudas de plantas medicinais. Após um mês, o número de mudas cresceu 20% devido a novas plantações. No mês seguinte, porém, 15% das mudas morreram por falta de chuva. Quantas mudas permaneceram no canteiro ao final desses dois meses?

- (A) 186 mudas.
- (B) 196 mudas.
- (C) 195 mudas.
- (D) 200 mudas.
- (E) 204 mudas.

22



Folha de São Paulo, 05.10.2025.

A partir do início de outubro de 2025, foi bastante comum que frequentadores de restaurantes, bares e outros estabelecimentos congêneres se deparassem com a informação de que tais estabelecimentos estavam vendendo apenas vinho e cerveja, mas não bebidas destiladas. Na charge, o garçom parece estar oferecendo, de modo "sorrateiro", bebidas destiladas.

Assinale a alternativa que explica adequadamente a situação descrita na charge e que inspirou a crítica do autor.

- (A) A guerra comercial iniciada pelo Presidente Trump, por meio do tarifaço, tornou economicamente inviável o consumo de bebidas destiladas, que são todas importadas, favorecendo o mercado informal representado pela camuflagem das garrafas no interior do casaco do garçom.
- (B) A adulteração de bebidas destiladas em fábricas clandestinas, com o uso indevido de metanol, causou a morte de diversos consumidores, além de lesões graves decorrentes do efeito que esta substância química pode ter nos órgãos e tecidos humanos.
- (C) A divulgação de uma pesquisa científica conclusiva vinculando o câncer ao consumo de bebidas destiladas levou à proibição de sua oferta em estabelecimentos comerciais, favorecendo o mercado paralelo e ilegal desse tipo de bebida.
- (D) O boicote organizado pelos consumidores brasileiros ao consumo de bebidas destiladas, motivado pelos métodos insalubres de fabrico, fez cair exponencialmente a demanda, elevando os custos de oferta, desestimulando os estabelecimentos a comprar tais produtos, o que favoreceu o mercado paralelo.
- (E) A interação de certos componentes usados no fabrico de bebidas destiladas com certas especiarias, que passaram a ser utilizadas na culinária brasileira, produz reações químicas em cadeia durante o processo digestório, causando a formação de metanol, altamente tóxico para o corpo humano.

23



Folha de São Paulo, 27.09.2025.

24

Imagen 1

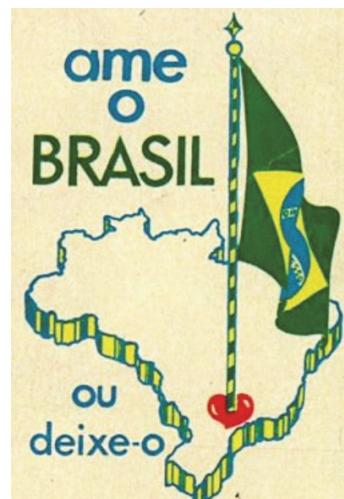


Imagen 2



Folha de São Paulo, 12.08.2025.

Durante a ditadura militar, mas sobretudo no governo Médici, era comum a referência ao Brasil como um país que deveria ser amado ou deixado. A recente charge publicada pela Folha de São Paulo retoma a expressão e a adapta para criticar o Deputado Federal Eduardo Bolsonaro, ao lhe atribuir vínculos com a frase. Os verbos deixar e sabotar referem-se, respectivamente, ao fato de o Deputado

- (A) estar nos EUA e influenciar o governo estadunidense contra autoridades brasileiras, causando prejuízos para a economia do Brasil.
- (B) estar nos EUA e influenciar o governo estadunidense contra autoridades brasileiras, causando prejuízos exclusivos a elas.
- (C) ter deixado o Brasil com destino incerto e influenciar o governo estadunidense contra autoridades brasileiras, causando prejuízos para o país como um todo.
- (D) ter deixado o Brasil com destino incerto e influenciar os governos estrangeiros contra autoridades brasileiras, causando prejuízos para a economia do Brasil.
- (E) ter deixado o Brasil com destino incerto e influenciar os governos estrangeiros contra autoridades brasileiras, causando prejuízos exclusivos a elas e aos seus familiares próximos.

25

Uma determinada Unidade da USP que exerce formação profissional em área específica demonstra o interesse de contratar um docente com experiência profissional comprovada e que atue em alguma profissão correlata, por entender que tal situação pode contribuir para a formação de seus alunos. Com base no Estatuto da USP, tal intenção poderá ser garantida, desde que a Unidade

- (A) requeira, sem necessidade de apresentar justificativa, a alteração do regime da vaga aos órgãos competentes da reitoria.
 - (B) disponibilize a vaga em regime de dedicação exclusiva e nenhum candidato se inscreva.
 - (C) disponibilize a vaga em regime de dedicação exclusiva e nenhum candidato seja habilitado ao final do certame.
 - (D) disponibilize a vaga em regime de dedicação exclusiva e nenhum candidato se inscreva ou, caso haja inscritos, nenhum seja habilitado ao final do certame.
 - (E) comprove que a contratação nos moldes descritos atende aos interesses da USP.
- 

26

A autonomia universitária não é uma forma de isolamento entre a Universidade e a sociedade. Nos termos do Estatuto e do Regimento Geral da USP, isso é percebido, EXCETO, pela participação de representantes indicados

- (A) pelas Secretarias de Economia e Planejamento e da Fazenda para comporem o Grupo de Planejamento Setorial.
 - (B) pela Assembleia Legislativa e pela Presidência da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado para comporem o Conselho Consultivo.
 - (C) pelo corpo discente para compor o Grupo de Planejamento Setorial.
 - (D) pelas Classes Trabalhadoras do Estado para compor o Conselho Universitário.
 - (E) pela Federação da Agricultura do Estado para compor o Conselho Universitário.
- 

27

Com base no Regimento Geral da USP, é correto afirmar que as bancas examinadoras dos concursos para a carreira docente são

- (A) compostas por 4 membros, sendo certo que o Presidente não possui direito de voto.
- (B) indicadas sempre pelas Congregações das Unidades, diretamente.
- (C) formadas, sempre, por Professores Titulares, sendo a maioria deles da própria USP.
- (D) formadas, sempre, por examinadores de mesma ou inferior titulação que a dos candidatos inscritos.
- (E) indicadas após o término do período de inscrições para evitar conflito de interesses.

28

Considere o Microsoft Excel do Microsoft 365 (Office 365 PT-BR) e funções em português (separador de argumentos “;”). Em uma coluna de notas (B2:B101), é necessário contar quantas são maiores ou iguais a 7. Assinale a alternativa que apresenta a função que resolve essa necessidade.

- (A) =CONT.VALORES(B2:B101)
 - (B) =CONT.SE(B2:B101; ">=7")
 - (C) =SOMASE(B2:B101; ">=7")
 - (D) =PROCV(7; B2:B101; 1; VERDADEIRO)
 - (E) =TEXTO(B2:B101; "0")
- 

29

No Microsoft PowerPoint do Microsoft 365 (Office 365 PT-BR), é necessário que a apresentação exiba o mesmo logotipo em todos os *slides*. Assinale a alternativa que apresenta a forma mais eficiente de aplicar e manter esse elemento de forma integral.

- (A) Copiar e colar o logotipo manualmente em cada slide da apresentação.
 - (B) Duplicar o primeiro slide com logotipo e usar as cópias como modelo.
 - (C) Aplicar uma Transição e marcar “Aplicar a todos” para replicar o logotipo nos slides.
 - (D) Alterar o Tema e usar uma opção “Incluir logotipo”.
 - (E) Abrir Exibir > Slide Mestre; inserir o logotipo no mestre/layout e fechar o modo Mestre.
- 

30

No Microsoft Word do Microsoft 365 (PT-BR), é necessário que o documento tenha um sumário automático que se atualize sempre que os títulos forem alterados (inseridos, renomeados ou reordenados). Assinale a alternativa que apresenta o procedimento correto para esta necessidade.

- (A) Inserir quebras de página antes de cada título, aumentar o tamanho da fonte e usar tabuladores para desenhar as linhas do sumário.
- (B) Aumentar manualmente o tamanho da fonte dos títulos e desenhar linhas com o tabulador.
- (C) Aplicar estilos “Título 1, Título 2, ...” aos cabeçalhos e inserir o Sumário em Referências -> Sumário (atualizando com F9 quando necessário).
- (D) Aplicar um Tema ao documento e selecionar “Gerar sumário pelos tamanhos de fonte” (atualizando com F9 quando necessário).
- (E) Transformar as páginas em imagens e inserir uma lista numerada no início.

31

Com relação às equações de Bloch, é correto afirmar:

- (A) Permitem calcular teoricamente os tempos de relaxação spin-rede e spin-spin.
- (B) Permitem calcular teoricamente o valor da magnetização de um sistema de spins em equilíbrio termodinâmico na presença de campo magnético externo.
- (C) Descrevem a evolução temporal da magnetização para sistemas com spin $I > \frac{1}{2}$ em amostras sólidas.
- (D) Descrevem a evolução temporal da magnetização unicamente durante a aplicação de pulsos de radiofrequência.
- (E) Descrevem a evolução temporal da magnetização causada pelos campos magnéticos e pelos processos de relaxação.

32

O tempo de relaxação spin-spin T_2 pode ser descrito como um parâmetro que descreve o tempo

- (A) característico de evolução da magnetização num experimento de inversão-recuperação.
- (B) de perda de coerência de fase da componente transversal da magnetização.
- (C) de retorno ao equilíbrio termodinâmico para um sistema de spins perturbado por um pulso de radiofrequência.
- (D) necessário para a magnetização ficar orientada perpendicularmente ao campo magnético estático aplicado.
- (E) necessário para a magnetização ficar orientada antiparalela ao campo magnético estático aplicado.

33

Um experimento de RMN de alta resolução em um núcleo de spin $\frac{1}{2}$ é realizado em uma amostra diamagnética que possui tempos de relaxação T_1 e T_2 . O sistema magneto-sonda possui uma inhomogeneidade de campo da ordem de ΔI . Nessas condições, a largura das linhas espectrais observadas é da ordem de

- (A) $T_2^{-1} + \Delta I$.
- (B) ΔI .
- (C) $T_1^{-1} + \Delta I$.
- (D) T_1^{-1} .
- (E) T_2^{-1} .

34

Na figura 1 está representado o espectro de 1H da pirimidina. Observam-se três grupos de ressonâncias, identificados como A, B e C. A figura 2 mostra, em detalhe, o grupo de ressonâncias C. Na tabela estão identificadas as posições e intensidades das ressonâncias, e sobre os espectros são mostradas as separações em Hz entre linhas adjacentes.

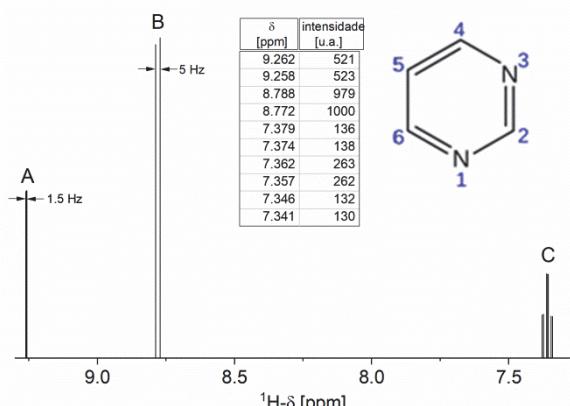


Figura 1

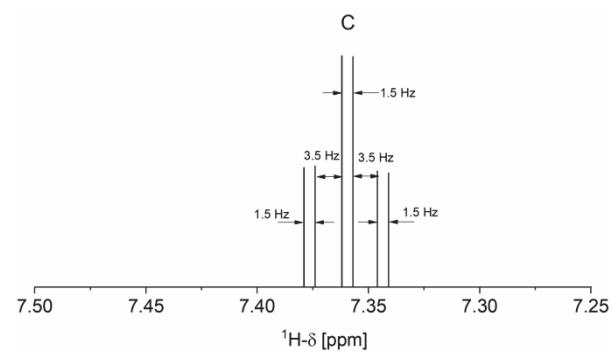


Figura 2

Qual é a atribuição correta das ressonâncias com os 1H da molécula, linha ↔ posição 1H , de acordo com a identificação numérica no esquema da estrutura (figura 1)?

- (A) A ↔ 5, B ↔ 4,6, C ↔ 2.
- (B) A ↔ 5, B ↔ 2, C ↔ 4,6.
- (C) A ↔ 2, B ↔ 5, C ↔ 4,6.
- (D) A ↔ 4,6, B ↔ 5, C ↔ 2.
- (E) A ↔ 2, B ↔ 4,6, C ↔ 5.

35

Considere os 1H vizinhais em fragmentos moleculares do tipo H-XC-H com ângulo diedro ϕ , sendo X = N ou C. Com relação ao acoplamento 3J entre esses dois 1H vizinhais, é correto afirmar:

- (A) O acoplamento é sempre zero quando X = N.
- (B) O acoplamento tem uma dependência oscilatória com ϕ .
- (C) O acoplamento inverte o sinal dependendo de ϕ ser maior ou menor que 90° .
- (D) O acoplamento varia linearmente com ϕ entre 0° e 90° .
- (E) O acoplamento é independente de ϕ .

36

Uma amostra possui duas linhas de ressonância no espectro de ^1H nas posições δ_1 e δ_2 medidas em ppm. Os sinais correspondem a dois ^1H sujeitos à interação de desvio químico diferente. São coletados dois espectros de ^1H -RMN dessa amostra em espectrômetros operando com campos magnéticos B_0 diferentes, onde as frequências de Larmor de ^1H são, respectivamente, 300 MHz e 600 MHz. Sobre esses experimentos, é correto afirmar:

- (A) Os valores de δ_1 e δ_2 medidos em cada campo são diferentes.
- (B) Os valores da diferença de frequência entre as linhas, $v_1 - v_2$ expressas em Hz, são iguais em ambos experimentos.
- (C) Os valores da diferença de desvio entre as linhas, $\delta_1 - \delta_2$ expressas em ppm, são iguais em ambos experimentos.
- (D) A sensitividade em ambos os experimentos é a mesma.
- (E) O experimento em campo B_0 maior possui mais sensitividade à custa de sacrificar resolução.

37

Deseja-se adquirir espectros de ^{13}C -RMN com resolução de 1 Hz/ponto em uma janela espectral de 100 ppm em um espectrômetro com campo magnético tal que a frequência de Larmor de ^{13}C é de 100 MHz. O número de pontos no FID mais próximo para satisfazer essas condições é

- (A) 4096.
- (B) 8000.
- (C) 16000.
- (D) 20000.
- (E) 32768.

38

Um critério para definir a condição de pulso *hard* assume que a intensidade do campo de radiofrequência seja pelo menos oito vezes maior que o offset até a linha de ressonância considerada. Um espectrômetro opera em um campo magnético tal que a frequência de Larmor dos prótons é de 600 MHz. O transmissor é ajustado para irradiar em 5 ppm. Se deseja aplicar um pulso de $\pi/2$ *hard* para todas as ressonâncias de ^1H entre 0 ppm e 10 ppm, com a mínima potência suficiente para satisfazer essa condição. A duração do pulso $\pi/2$ que melhor se adapta a essas condições é de

- (A) 16 μs .
- (B) 10 μs .
- (C) 8 μs .
- (D) 5 μs .
- (E) 3 μs .

39

Deseja-se programar uma sequência de spin-eco de Hahn de acordo com o esquema de temporização $p_1-\tau_1-p_2-\tau_2-\text{DE}$, onde τ_1 e τ_2 são tempos de espera, p_1 é a duração do pulso $\pi/2$, p_2 é a duração do pulso π e DE é o tempo de espera para ativação do receptor após o último evento programado. Qual é o valor correto de DE para iniciar a aquisição do sinal de RMN a partir do topo do eco?

- (A) $\tau_1 - \tau_2 + p_1 / 2$.
- (B) $\tau_1 - \tau_2 - p_1 / 2$.
- (C) $\tau_1 - \tau_2 + p_1$.
- (D) $\tau_1 - \tau_2 - p_1$.
- (E) $\tau_1 - \tau_2 + p_1 (3/2)$.

40

Para certa sonda de RMN operando em um espectrômetro de 600 MHz, verifica-se rotineiramente que o pulso π de ^1H tem duração de 8 μs , testado numa amostra padrão em certas condições experimentais predeterminadas. No entanto, em uma outra oportunidade, é verificado que a duração desse pulso passou para 16 μs , na mesma amostra e sob as mesmas condições experimentais. Foi verificado que o *shimming* do magneto e a sintonia da sonda encontram-se em condições ótimas. Dentre as hipóteses a seguir, qual é a causa mais provável dessa mudança?

- (A) O receptor encontra-se em uma condição de baixo ganho.
- (B) O sistema transmissor/amplificador está fornecendo uma potência maior do que a esperada sobre a bobina.
- (C) O sistema transmissor/amplificador está fornecendo uma potência menor do que a esperada sobre a bobina.
- (D) A amostra sofreu um processo de contaminação ou degradação que duplicou o tempo de relaxação spin-rede.
- (E) A amostra sofreu um processo de contaminação ou degradação que diminuiu pela metade o tempo de relaxação spin-rede.

41

Com relação ao desvio químico de ^1H , é correto afirmar:

- (A) Os ^1H ligados a C de anéis benzênicos experimentam um aumento da blindagem magnética, causada pela corrente de elétrons em anel.
- (B) Os prótons aldeídicos experimentam aumento da blindagem magnética quando a ligação C=O está orientada paralela ao campo aplicado.
- (C) A magnitude da eletronegatividade dos grupos ligados direta ou indiretamente ao H causam aumento da blindagem magnética do próton.
- (D) Os prótons alcinos (por exemplo, em acetileno) experimentam diminuição da blindagem devido à circulação de elétrons π .
- (E) A blindagem magnética em ^1H é de tipo diamagnética.

42

Que tipo de informação é obtida a partir de um típico experimento de COSY (RMN)?

- (A) Os picos cruzados nos espectros de COSY correspondem a átomos de carbono conectados por uma ligação dupla C=C.
- (B) Os picos cruzados em espectros COSY correspondem a acoplamentos heteronucleares entre ^1H - ^{13}C .
- (C) Os picos cruzados em espectros COSY correspondem a acoplamentos homonucleares entre ^1H - ^1H .
- (D) Os picos cruzados em espectros COSY correspondem a átomos de carbono conectados por uma ligação simples C-C.
- (E) Os picos cruzados em espectros COSY correspondem a átomos de hidrogênio diretamente conectados ao átomo carbono.

46

Qual o valor mínimo do tempo de relaxação (d1) para um experimento de RMN de ^1H quantitativo e qual experimento pode ser usado para determinar o valor mínimo de d1?

- (A) O valor mínimo de d1 deve ser igual ao maior tempo de relaxação longitudinal (T1) de qualquer hidrogênio na amostra e o experimento que pode ser utilizado é o de DOSY.
- (B) O valor mínimo de d1 é 5 vezes o tempo de relaxação longitudinal (T1) mais longo de qualquer hidrogênio na amostra e o experimento que pode ser utilizado é o de Spin-echo.
- (C) O valor mínimo de d1 é 5 vezes o tempo de relaxação longitudinal (T1) mais longo de qualquer hidrogênio na amostra e o experimento que pode ser utilizado é a inversão de recuperação.
- (D) O valor mínimo de d1 deve ser igual ao tempo de relaxação longitudinal (T1) de qualquer hidrogênio na amostra e o experimento que pode ser utilizado é o de TROSY.
- (E) O valor mínimo de d1 é 5 vezes o tempo de relaxação transversal (T2) mais longo de qualquer hidrogênio na amostra e o experimento que pode ser utilizado é o de Spin-echo.

43

O espectro de RMN de ^1H de uma dada amostra em meio de DMSO-d6 apresenta um sinal residual do solvente em 2,5 ppm como um quinteto (1:2:3:2:1). Qual espécie química contribui para o aparecimento desse sinal?

- (A) $\text{CD}_3\text{-SO-CD}_3$.
- (B) $\text{CH}_2\text{D-SO-CD}_3$.
- (C) $\text{CH}_3\text{-SO-CD}_3$.
- (D) $\text{CHD}_2\text{-SO-CD}_3$.
- (E) $\text{CH}_3\text{-SO-CH}_3$.

44

Quantas linhas são esperadas no espectro de RMN de ^{13}C do solvente CDCl_3 ?

- (A) 2.
- (B) 1.
- (C) 4.
- (D) 3.
- (E) 5.

45

Quantos sinais são esperados no espectro de RMN de ^{13}C do 1,4-dihidroxibenzeno?

- (A) 6.
- (B) 3.
- (C) 2.
- (D) 1.
- (E) 5.

47

O experimento de ROESY revela qual tipo de informação?

- (A) Acoplamento escalar (J) entre átomos.
- (B) Proximidade espacial entre átomos.
- (C) Anisotropia do deslocamento químico do sinal observado.
- (D) Conexão por ligação química entre átomos.
- (E) Coeficientes de difusão translacional das espécies presentes em solução.

48

O espectro de RMN de ^1H obtido para uma amostra se apresenta caracterizado por linhas largas. Como podemos distinguir se essa característica do espectro ocorre por processos de troca ou por uma baixa homogeneidade do campo magnético (*shimming*)?

- (A) Observando-se a qualidade do sinal da referência (por exemplo TSP-d4).
- (B) Executando um experimento de RMN 2D.
- (C) Repetindo a medida após aumentar o número de varreduras; se as linhas permanecerem largas, é devido à troca.
- (D) Aumentando a concentração da amostra; se as linhas ficarem mais intensas, trata-se de problema de homogeneidade.
- (E) Aumentando a temperatura da amostra; se as linhas ficarem mais estreitas, o alargamento é devido à troca química; se permanecerem largas, o problema é de “*shimming*”.

49

O experimento típico de DEPT emprega sequências de pulsos complexas, nas quais o atraso dos pulsos e o ângulo de rotação são ajustados de forma específica, resultando na geração de quatro subespectros distintos (DEPT-45, DEPT-90 e DEPT-135). Cada um desses subespectros fornece informações complementares e valiosas para a elucidação estrutural. Assim, a combinação dos experimentos de RMN 1D de ^{13}C com NOE e DEPT permite obter as seguintes informações:

- (A) O espectro 1D de ^{13}C usando NOE é sensível a todos os núcleos de ^{13}C da amostra, incluindo-se carbono quaternário. O experimento DEPT-90 fornece sinal apenas de grupos CH, enquanto o DEPT-45 e o DEPT-135 fornecem sinais dos grupos CH, CH₂ e CH₃, sendo que os grupos CH₂ aparecem como picos negativos no DEPT-135.
- (B) O espectro 1D de ^{13}C usando NOE é sensível apenas a núcleos de ^{13}C diretamente ligados a ^1H . O experimento DEPT-90 fornece sinal de grupos CH e de carbonos quaternários, enquanto o DEPT-45 e o DEPT-135 fornecem sinais dos grupos CH, CH₂ e CH₃, sendo que os grupos CH₂ aparecem como picos negativos no DEPT-135.
- (C) O espectro 1D de ^{13}C usando NOE é sensível a todos os núcleos de ^{13}C da amostra incluindo-se carbono quaternário. O experimento DEPT-90 fornece sinal de grupos CH e carbonos quaternários, enquanto o DEPT-45 e o DEPT-135 fornecem sinais dos grupos CH, CH₂ e CH₃, sendo que os grupos CH₂ aparecem como picos negativos no DEPT-135.
- (D) O espectro 1D de ^{13}C usando NOE é sensível a todos os núcleos de ^{13}C da amostra incluindo-se carbono quaternário. O experimento DEPT-90 fornece sinal apenas de grupos CH, enquanto o DEPT-45 e o DEPT-135 fornecem sinais dos grupos CH₂ e CH₃, sendo que os grupos CH₂ aparecem como picos negativos no DEPT-135.
- (E) O espectro 1D de ^{13}C usando NOE é sensível a todos os núcleos de ^{13}C da amostra incluindo-se carbono quaternário. O experimento DEPT-90 fornece sinal de carbonos quaternários e de grupos CH, enquanto o DEPT-45 e o DEPT-135 fornecem sinais dos grupos CH₂ e CH₃, sendo que os grupos CH₂ aparecem como picos negativos no DEPT-135.

50

Qual técnica de RMN é mais útil para estudar proteínas grandes (>30 kDa), reduzindo a relaxação transversal?

- (A) SOFAST-HMQC.
- (B) DOSY.
- (C) NOESY.
- (D) EXSY.
- (E) TROSY.

51

Qual método de relaxação em RMN é frequentemente usado para investigar dinâmicas conformacionais na escala de microssegundos a milissegundos?

- (A) COSY
- (B) INADEQUATE.
- (C) HSQC.
- (D) HMBC
- (E) J-resolved.

52

A diferença entre COSY e TOCSY é:

- (A) TOCSY mostra distâncias interatômicas e COSY os acoplamentos internucleares.
- (B) TOCSY mostra os acoplamentos internucleares e COSY os acoplamentos homonucleares.
- (C) COSY é destinado a observar o núcleo de ^{13}C e TOCSY para observar o núcleo de ^1H .
- (D) COSY identifica os acoplamentos entre hidrogênios que estão adjacentes em um sistema de spin, enquanto TOCSY detecta todos os hidrogênios em um mesmo sistema de spin.
- (E) COSY depara o deslocamento químico e acoplamento em espectros de hidrogênio e TOCSY detecta todos os hidrogênios em um mesmo sistema de spin.

53

Qual é a principal vantagem de usar uma Sonda Criogênica (*CryoProbe*) em espectroscopia de RMN?

- (A) Aumenta a resolução do espectro, estreitando as linhas espetrais.
- (B) Aumenta a intensidade do campo magnético principal do espetrômetro.
- (C) Diminui drasticamente o ruído térmico nos componentes eletrônicos da sonda, resultando em um grande aumento na relação sinal-ruído (S/N), em geral proporciona uma melhora de 4 vezes na sensibilidade.
- (D) Permite que a amostra seja resfriada a temperaturas criogênicas, solidificando-a para análise de estado sólido.
- (E) Acelera o tempo de relaxamento T1 dos núcleos, permitindo uma repetição mais rápida dos pulsos.

54

Um experimento quantitativo de RMN de ^1H foi executado para determinar a quantidade de álcool isopropílico em uma solução de D_2O . O maleato de sódio na concentração de 0,01 mol/L foi utilizado como padrão interno. A integral obtida do sinal de ressonância do maleato (cis-butenedioato) foi de 40. O sinal de ressonância do díbulo do isopropanol em 1,45 ppm produziu uma integral de 120. Qual a concentração de isopropanol na amostra?

- (A) 0,01 mol/L.
- (B) 0,03 mol/L.
- (C) 0,33 mol/L.
- (D) 0,003 mol/L.
- (E) 0,1 mol/L.

**55**

Em experimentos de RMN de ^1H quantitativo, qual das alternativas descreve corretamente o impacto da escolha entre pulsos de 90° e 30° ?

- (A) Pulsos de 30° oferecem o mesmo tempo de relaxação e exigem metade do número de transientes em relação ao pulso de 90° , mantendo a relação sinal/ruído.
- (B) Pulsos de 90° são menos precisos que os de 30° , embora exijam menor tempo de aquisição para mesma precisão.
- (C) Pulsos de 30° requerem menor tempo de relaxação e, apesar de fornecerem metade da resposta de sinal, precisam de quatro vezes mais transientes para alcançar a mesma relação sinal/ruído que um pulso de 90° .
- (D) A escolha do ângulo de pulso afeta diretamente os resultados quantitativos obtidos.
- (E) Pulsos de 90° devem ser evitados em análises quantitativas por fornecerem menor resposta de sinal em comparação com pulsos de 30° .

**56**

RMN ^1H 1D (unidimensional) para metabolômica sofre com uma limitação considerável. Qual é a principal vantagem do uso da espectroscopia de RMN 2D J-resolvida (JRES) em análise metabólica?

- (A) O tempo de aquisição do JRES é significativamente menor, permitindo uma análise mais rápida das amostras.
- (B) O JRES aumenta a sensibilidade do experimento, eliminando a necessidade de funções de janela que reduzem o ruído.
- (C) O JRES dispersa as ressonâncias sobrepostas em uma segunda dimensão, separando o deslocamento químico e o acoplamento J para reduzir o congestionamento espectral.
- (D) O método JRES corrige completamente as linhas de forma com torção de fase (*phase-twisted lineshapes*), resultando em uma quantificação absoluta livre de erros.
- (E) O JRES fornece espectros que são independentes do pH da amostra, tornando a preparação da amostra mais simples.

57

O experimento de STD-NMR tem limitações relacionadas à afinidade do ligante. Qual alternativa descreve corretamente uma dessas limitações?

- (A) Ligantes com afinidade muito alta ($K_\text{D} < 10^{-8}$ M) produzem sinais de STD muito fortes, saturando o detector.
- (B) Ligantes com afinidade muito alta (k_{off} baixo) não se dissociam rápido o suficiente para transferir a saturação para a solução, resultando em nenhum efeito de STD observável.
- (C) Ligantes com afinidade muito fraca ($K_\text{D} > 10^{-3}$ M) permanecem no receptor por muito tempo, causando relaxamento da magnetização.
- (D) O experimento funciona igualmente bem para todas as afinidades de ligantes, sem limitações.
- (E) A saturação transferida para ligantes de afinidade fraca causa um alargamento tão grande dos sinais de que eles se tornam indetectáveis.

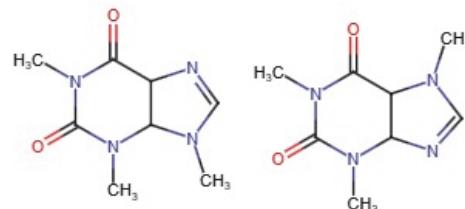
**58**

Qual é o propósito principal de registrar um espectro de "off-resonance" em um experimento de STD-NMR?

- (A) Saturar diretamente os ligantes de alta afinidade.
- (B) Servir como um espectro de referência onde nem o ligante nem o receptor são afetados pela saturação.
- (C) Aumentar a taxa de troca entre ligantes livres e complexados.
- (D) Determinar a constante de dissociação (K_D) do complexo.
- (E) Anular completamente os sinais do receptor no espectro final.

**59**

Qual o experimento de RMN mais conveniente para reconhecer os isômeros da xantina, cujas estruturas moleculares são apresentadas a seguir?



- (A) $^1\text{H}, ^{15}\text{N}$ HMBC.
- (B) ^1H RMN 1D convencional combinado com um experimento com 1D ^{13}C RMN.
- (C) $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ HMBC.
- (D) ^1H DOSY.
- (E) NOESY.

60

A expressão e preparo de proteínas enriquecidas com ^{15}N é a forma mais simples e barata de marcação isotópica de proteínas. A proteína é produzida por expressão em bactérias, as quais são cultivadas em meio mínimo suplementado com cloreto de amônio- ^{15}N ($^{15}\text{NH}_4\text{Cl}$) e glicose do tipo selvagem (wt). Qual a aplicação dessa proteína e quais experimentos específicos podem ser realizados para fornecer informação estrutural de proteínas e peptídeos?

- (A) Essa é uma forma muito comum de marcação e permite a atribuição direta dos átomos de ^1H , ^{13}C e ^{15}N , tanto do esqueleto polipeptídico quanto das cadeias laterais, utilizando espectros de tripla ressonância. Uma alta proporção dessas atribuições é necessária para que se possa calcular a estrutura da proteína com precisão.
- (B) Permite a atribuição do esqueleto polipeptídico e do C β de proteínas com experimentos de HNCACB e HN(CO)CACB. Permite também atribuir os grupos metila de Ala, Leu, Val, Ile, Met e Ala, e então usar esses sítios para ajudar a sondar a estrutura e a dinâmica da proteína.
- (C) Permite a execução de experimentos de tripla-resonância HNCO, HN(CA)CO, HNCA, HN(CO)CA, HNCACB e CBCA(CO)NH que viabilizam a atribuição direta dos átomos de ^1H , ^{13}C e ^{15}N , tanto do esqueleto polipeptídico quanto das cadeias laterais, utilizando espectros de tripla ressonância.
- (D) Permite experimentos padrão de HSQC e experimentos de dinâmica usando a proteína marcada com ^{15}N , bem como medir os acoplamentos dipolares residuais (RDCs) N-H. Se a proteína for comparativamente pequena (< ~150 aminoácidos), permite atribuir as ressonâncias do esqueleto polipeptídico de ^1H e ^{15}N usando experimentos de ^{15}N -NOESY e ^{15}N -TOCSY.
- (E) Permite experimentos de HCCH-TOCSY and HCCH-COSY para a atribuição direta dos átomos de ^1H , ^{13}C e ^{15}N , tanto do esqueleto polipeptídico quanto das cadeias laterais.

Questão dissertativa

A Ressonância Magnética Nuclear (RMN) consolidou-se como um método primário em Química Analítica. Esse *status*, que garante a determinação de valores de pureza e concentração com alta exatidão e rastreabilidade metrológica, impulsionou seu crescente emprego em diversas áreas. Há um destaque especial para seu uso em análises metabólicas e, na indústria farmacêutica, para a determinação da pureza de Insumos Farmacêuticos Ativos (IFAs) e o teor de impurezas, sem a necessidade de construção de uma curva de calibração com o analito alvo.

Uma das grandes vantagens da RMN de ^1H quantitativa (^1H -qNMR) é sua fácil integração aos protocolos de análise qualitativa já existentes. A transição da análise qualitativa para a quantitativa exige pouco esforço adicional, focando-se principalmente no estabelecimento de condições experimentais rigorosas para garantir a validade dos resultados.

Dessa forma, estabeleça um fluxo de trabalho especificando os cuidados experimentais (preparo de amostra, seleção do padrão interno, e principais parâmetros instrumentais) para garantir que condições quantitativas sejam garantidas e demonstrando como é executado o cálculo de concentração do analito na amostra.

Instruções:

- As respostas deverão ser redigidas de acordo com a norma padrão da língua portuguesa.
- Escreva com letra legível e não ultrapasse o espaço de linhas disponíveis da folha de respostas.
- Receberão nota zero textos que desrespeitarem os direitos humanos e textos que permitirem, por qualquer modo, a identificação do(a) candidato(a).

RASCUNHO

NÃO SERÁ
CONSIDERADO
NA CORREÇÃO

RASCUNHO

NÃO SERÁ
CONSIDERADO
NA CORREÇÃO



Universidade de São Paulo



Concurso DRH USP Dezembro 2025

Especialista de Laboratório (especialidade: Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de proteínas e pequenas moléculas)

Edital RH N° 066/2025

PROVA ERM			
01	A	31	E
02	B	32	B
03	E	33	A
04	B	34	E
05	B	35	B
06	C	36	C
07	C	37	D
08	D	38	B
09	E	39	A
10	D	40	C
11	B	41	E
12	C	42	C
13	B	43	D
14	A	44	D
15	D	45	C
16	D	46	C
17	C	47	B
18	D	48	A
19	B	49	A
20	B	50	E
21	E	51	D
22	B	52	D
23	E	53	C
24	A	54	A
25	E	55	C
26	C	56	C
27	E	57	B
28	B	58	B
29	E	59	C
30	C	60	D



Universidade de São Paulo



vencerás pela
educação

RH nº 066/2025

Especialista de Laboratório
(especialidade: Espectroscopia de
ressonância magnética nuclear de
proteínas e pequenas moléculas)



QUESTÃO DISSERTATIVA

RESPOSTA ESPERADA

Fluxo de Trabalho para Análise 1H-qNMR

A seleção de um padrão interno (PI) adequado é o primeiro passo essencial em uma análise quantitativa por RMN. O PI ideal não precisa ser estruturalmente relacionado ao analito, mas deve atender a alguns critérios fundamentais. Primeiramente, deve apresentar alta pureza, rastreabilidade, e estabilidade, sendo quimicamente inerte, de baixa volatilidade e, preferencialmente, possuir características de um padrão analítico primário, como o ftalato ácido de potássio. Compostos muito voláteis, como o tetrametilsilano (TMS) não são recomendados por não oferecerem estabilidade quantitativa devido a perdas por sua alta volatilidade. Além disso, o PI deve apresentar um espectro de RMN limpo, preferencialmente com um único singuleto, em uma região livre de sobreposição com os sinais do analito. Também é desejável que possua propriedades físicas semelhantes às do analito, especialmente em termos de solubilidade, e apresente tempos de relaxação T1 adequados para permitir uma quantificação precisa e exata.

O preparo e o manuseio da amostra são etapas igualmente críticas. O analito e o padrão interno devem ser pesados com exatidão, dissolvidos em um solvente deuterado apropriado, preferencialmente não volátil, e transferidos para o tubo de RMN garantindo-se que toda a parte crítica da sonda seja preenchida com a amostra. A amostra precisa estar livre de partículas sólidas, pois a presença de material particulado pode comprometer a homogeneidade do campo magnético ("shimming"). Recomenda-se ainda que a aquisição seja realizada sem rotação da amostra, de modo a evitar a formação de bandas laterais de rotação, que podem interferir na detecção de sinais de baixa intensidade e comprometer a integração do sinal.

A configuração adequada dos parâmetros instrumentais é determinante para a obtenção de resultados quantitativos confiáveis. O "shimming" deve ser cuidadosamente ajustado para garantir boa forma de linha e alta resolução espectral, em geral aceita-se a largura de linha para o TSP-d4 ou TMS de até 1 Hz. Caso a amostra apresente sinal residual de solvente muito elevado, por exemplo água, uma sequência de presaturação do solvente deve ser empregada, em geral NOESY 1D com presat. Antes da coleta de dados, é recomendável o uso de dois a quatro pulsos iniciais ("dummy pulses") para que o sistema atinja o equilíbrio ("steady-state"). O ganho do receptor ("receiver gain") deve ser ajustado de forma a utilizar de maneira eficiente o conversor analógico-digital, uma vez que ele possui uma faixa dinâmica limitada, evitando o transbordamento do sinal ("clipping" do FID), que distorce o espectro e compromete a análise quantitativa. O tempo de repetição — definido como a soma do tempo de aquisição (AT) e do atraso de relaxação (d1) deve ser, com pulso de 90°, no mínimo cinco vezes maior que o maior tempo de relaxação longitudinal (T1) dos hidrogênios presentes na amostra. Isso garante uma recuperação de magnetização superior a 99%, condição essencial para a quantificação direta. O valor de T1 para a amostra pode ser determinado experimentalmente por meio da sequência de pulsos de Inversão-Recuperação.

A janela espectral deve ser selecionada para que compreenda todos os sinais da amostra adicionando-se uma regional adicional de ao redor de 2 ppm para as regiões de campo alto e baixo com a finalidade de compensar atenuações de sinal comuns no final da janela espectral "roll-off". Uma vez selecionado a janela espectral é importante posicionar o offset da frequência do transmissor no centro da janela espectral.

A largura do pulso de RF deve corresponder a 90°, uma vez que esse ângulo proporciona a máxima intensidade de sinal em uma única varredura. Idealmente, devemos usar o ângulo de Ernst calculado para cada amostra (em função do maior valor de T1 presente na amostra) para determinar a largura do pulso a ser empregado para corresponder ao pulso de 90°. O tempo de aquisição (AT) precisa ser suficientemente longo para garantir boa resolução digital, sendo

recomendados valores entre 2 e 4 segundos. O número de varreduras deve ser escolhido de modo a atingir uma razão sinal-ruído (S/N) elevada; para que a integral seja precisa dentro de $\pm 1\%$ do valor real, é necessário um S/N de cerca de 250. Mesmo para amostras concentradas, recomenda-se a coleta de pelo menos oito varreduras ($n_s = 8$), a fim de minimizar artefatos espectrais.

O processamento e a análise dos dados devem ser realizados com o mesmo rigor. A aplicação de funções de apodização, como o decaimento exponencial, melhora a razão sinal-ruído sem comprometer a resolução, enquanto o “zero-filling” pode ser usado para aumentar a resolução digital. Correções de fase e de linha de base são indispensáveis para garantir uma linha de base plana e próxima de zero, condição essencial para a exatidão da integração. As regiões de integração devem ser cuidadosamente definidas, considerando que picos Lorentzanos apresentam caudas longas — uma região de 16 Hz em cada lado de um pico com 0,5 Hz de largura a meia altura inclui aproximadamente 99% de sua área.

Por fim, a concentração do analito é calculada em relação ao padrão interno, utilizando a proporcionalidade direta entre a área integrada, o número de núcleos equivalentes e a concentração molar do PI, permitindo assim uma determinação quantitativa precisa e reproduzível segundo a equação abaixo.

$$[\text{amostra}] = (A_{\text{amostra}}/A_{\text{padrão}}) \times (N_{\text{padrão}}/N_{\text{amostra}}) \times [\text{padrão}]$$

Onde,

A_{amostra} = concentração analítica do analito alvo na amostra.

A_{amostra} = área da integral do sinal do analito.

$A_{\text{padrão}}$ = área da integral do sinal do padrão interno.

N_{amostra} = número de hidrogênios (núcleos) que geram o sinal do analito integrado.

$N_{\text{padrão}}$ = Número de hidrogênios (núcleos) que geram o sinal do padrão interno integrado.

$[\text{padrão}]$ = concentração analítica do padrão interno.

CRITÉRIOS DE CORREÇÃO

- **Critério 1:** Completude e abrangência dos conceitos (0 a 3 pontos):

Faixa de nota	Critério
3	Todos os conceitos principais são abordados com profundidade e detalhamento.
2	A maioria dos conceitos principais é abordada, mas pode faltar algum detalhe ou profundidade.
1	Alguns conceitos principais são abordados, mas a explicação é superficial ou incompleta.
0	Pouco ou nenhum conceito relevante é abordado.

- **Critério 2:** Domínio e aprofundamento dos conceitos (0 a 3 pontos):

Faixa de nota	Critério
3	A resposta é precisa, com informações corretas e bem explicadas.
2	A resposta é em sua maioria precisa, mas pode conter alguns pequenos erros ou imprecisões.
1	A resposta contém várias imprecisões ou erros conceituais, mas a ideia geral é compreensível.
0	A resposta está incorreta e confusa.

- **Critério 3:** Aplicação prática / exemplificação dos conceitos (0 a 3 pontos):

Faixa de nota	Critério
3	A resposta faz uma excelente conexão entre os conceitos teóricos e suas aplicações práticas.
2	A resposta faz boas conexões entre teoria e prática, mas pode ser aprimorada com mais exemplos ou detalhes.
1	A conexão entre teoria e prática é mencionada, mas é superficial ou pouco clara.
0	A resposta não aborda a aplicação prática e não apresenta exemplos dos conceitos.

- **Critério 4:** Clareza e Coerência (0 a 1 ponto):

Faixa de nota	Critério
1	O texto é extremamente claro e coerente, apresentando uma explicação lógica e bem estruturada dos conceitos.
0,5	O texto é claro e coerente, com algumas pequenas falhas na estrutura ou na explicação.
0	O texto é compreensível, mas apresenta várias falhas na clareza ou na coerência que dificultam a compreensão total.