

- Nesta prova, faça o que se pede, usando, caso deseje, os espaços para rascunho indicados no presente caderno. Em seguida, transcreva os textos para o **CADERNO DE TEXTOS DEFINITIVOS DA PROVA DISCURSIVA**, nos locais apropriados, pois **não será avaliado fragmento de texto escrito em local indevido**.
- Qualquer fragmento de texto além da extensão máxima de linhas disponibilizadas será desconsiderado. Também será desconsiderado o texto que não for escrito na **folha de texto definitivo** correspondente.
- No **Caderno de Textos Definitivos**, a presença de qualquer marca identificadora no espaço destinado à transcrição dos textos definitivos acarretará a anulação da sua prova discursiva.
- Em cada questão, ao domínio da modalidade escrita serão atribuídos até **7,50 pontos** e ao domínio do conteúdo serão atribuídos até **17,50 pontos**, dos quais até **0,85 ponto** será atribuído ao quesito apresentação (legibilidade, respeito às margens e indicação de parágrafos) e estrutura textual (organização das ideias em texto estruturado).

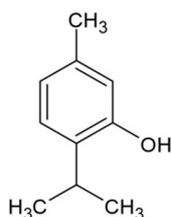
## -- PROVA DISCURSIVA --

### T06 – QUESTÃO 1

Os óleos essenciais são extraídos de plantas aromáticas, contêm diferentes estruturas químicas e, por isso, apresentam diferentes aromas. Atualmente, são utilizados para diversas aplicações farmacêuticas, cosméticas e até mesmo terapêuticas. Devido a essa demanda pelos óleos essenciais no mercado, o controle de qualidade dessas substâncias é imprescindível para detecção de falsificações e adulterações. Uma poderosa técnica analítica para verificar a identidade dos óleos é a espectrometria de massas.

Um substância presente em óleos essenciais é o timol, cuja estrutura química consta abaixo e que apresenta propriedades anti-inflamatórias, expectorantes, entre outras. Pela análise do espectro de massas do timol obtido por fonte de ionização por elétrons, os íons mais abundantes são:  $m/z$  135 Th e  $m/z$  77 Th. Esses íons indicam a perda de quais fragmentos da molécula? Forneça a estrutura e o nome dos radicais orgânicos.

Dados:  $^{12}\text{C}_6$ ,  $^1\text{H}_1$  e  $^{16}\text{O}_8$



**RASCUNHO**

1	
2	
3	
4	
5	
6	
7	
8	
9	
10	
11	
12	
13	
14	
15	
16	
17	
18	
19	
20	
21	
22	
23	
24	
25	
26	
27	
28	
29	
30	

**T06 – QUESTÃO 2**

Redija um texto dissertativo atendendo ao que se pede a seguir.

- 1 Aborde as principais características das seguintes fontes de ionização: ionização por elétrons (EI), ESI, APCI e MALDI. Descreva as principais características de polaridade e de volatilidade do analito para a escolha de cada uma dessas fontes de ionização.
- 2 Apresente as principais vantagens e desvantagens dos seguintes analisadores de espectrometria de massas: quadrupolo simples, *ion-trap* e *time of flight*. Cite as faixas de massas e de capacidade de resolução de cada um dos analisadores mencionados.
- 3 Proponha combinações de ionizadores e analisadores para as diferentes classes de produtos naturais.

**RASCUNHO**

1	
2	
3	
4	
5	
6	
7	
8	
9	
10	
11	
12	
13	
14	
15	
16	
17	
18	
19	
20	
21	
22	
23	
24	
25	
26	
27	
28	
29	
30	

**T06 – QUESTÃO 3**

Atualmente, há uma grande tendência de utilizar a espectrometria de massas aplicada às plataformas ômicas com ênfase nos estudos de metabolômica. Sabendo disso, discorra sobre o que é a metabolômica e sobre formas modernas de tratamento de dados *big data* gerados por espectrometria de massas. Em seu texto, explique como elas podem ser utilizadas em estudos de produtos naturais e como pode ser feita a conferência dos resultados a fim de gerar respostas confiáveis. Ainda, comente sobre o uso dos termos identificação e anotação, esclarecendo quando se deve utilizar cada um deles.

**RASCUNHO**

1	
2	
3	
4	
5	
6	
7	
8	
9	
10	
11	
12	
13	
14	
15	
16	
17	
18	
19	
20	
21	
22	
23	
24	
25	
26	
27	
28	
29	
30	

## T06 – QUESTÃO 4

Nos últimos anos, as ciências ômicas têm-se difundido, abrangendo diversas áreas das ciências. A metabolômica é uma área de pesquisa relativamente nova, focada no estudo das reações químicas envolvidas na manutenção das células e de organismos. Na área de produtos naturais, a metabolômica tem como foco a análise abrangente e quantitativa de metabólitos, incluindo aqueles derivados de produtos naturais, visando estudos de alterações metabólicas induzidas por produtos naturais, toxicidade relacionada a produtos naturais e identificação de produtos naturais biologicamente ativos. Nos estudos, uma das principais plataformas analíticas utilizadas na identificação e quantificação de espécies químicas é a espectrometria de massas, que é uma técnica potencial para medir a razão massa-carga ( $m/z$ ) de uma ou mais moléculas presentes em uma amostra, podendo ser usada para calcular a massa molecular exata dos componentes de uma mistura complexa.

Considerando que o texto acima tem caráter unicamente motivador, redija um texto dissertativo atendendo ao que se pede a seguir.

- 1 No processo de ionização, assim que os íons são produzidos em fase gasosa, a propriedade medida pelo analisador de massas é a relação massa/carga ( $m/z$ ), em vez da massa somente. Tendo em vista os tipos de analisadores de massas existentes e os respectivos princípios de análise, responda se as afirmações **a**, **b**, **c** e **d** abaixo são verdadeiras ou falsas, justificando sua resposta em relação àquelas julgadas falsas.
  - a) *Orbitrap* é baseado na frequência ciclôtrônica dos íons sob o efeito de um campo magnético.
  - b) Quadrupolo (Q) é baseado na trajetória dos íons em função do tempo.
  - c) *Ion-trap* (IT) é baseado na velocidade dos íons ao longo de determinado espaço.
  - d) Tempo de voo (ToF) é baseado na energia cinética dos íons em uma análise pulsada.
- 2 Em uma análise *target* de metabolômica, usando-se a fonte de ionização por elétrons (EI — *electron ionization*) em um sistema de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas, um composto-alvo desconhecido, contendo apenas hidrogênios e carbonos, tem o íon molecular  $M^+$  em  $m/z = 84$  u, com uma intensidade relativa de 31,3%. O íon  $M^+$  que contém um isótopo de carbono-13 tem uma intensidade relativa de 2,1%. A partir dessas informações, apresente a fórmula molecular desse composto, explicitando sua linha de raciocínio e possíveis cálculos utilizados.
- 3 Em relação às fragmentações de íons de compostos orgânicos em espectros de massas obtidos com fonte de ionização por elétrons (EI), responda qual dos compostos abaixo dará um íon molecular que tenha  $m/z$  igual a um número ímpar. Justifique sua resposta, citando a regra da espectrometria de massas que pode ser usada.
  - CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH
  - CH<sub>2</sub>BrCl
  - CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H
  - CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>
  - (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>C≡N

**RASCUNHO**

1	
2	
3	
4	
5	
6	
7	
8	
9	
10	
11	
12	
13	
14	
15	
16	
17	
18	
19	
20	
21	
22	
23	
24	
25	
26	
27	
28	
29	
30	