



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"

CÂMPUS DE BAURU
FACULDADE DE CIÊNCIAS

CONCURSO PÚBLICO

002. PROVA OBJETIVA

ASSISTENTE DE SUPORTE ACADÊMICO IV

ÁREA DE ATUAÇÃO: CROMATOGRAFIA E ESPECTOMETRIA DE MASSAS

- ◆ Você recebeu sua folha de respostas, este caderno, contendo 40 questões objetivas, e o caderno de prova dissertativa.
- ◆ Confira seus dados impressos na capa deste caderno e na folha de respostas.
- ◆ Quando for permitido abrir o caderno, verifique se está completo ou se apresenta imperfeições. Caso haja algum problema, informe ao fiscal da sala para a devida substituição desse caderno.
- ◆ Leia cuidadosamente todas as questões e escolha a resposta que você considera correta.
- ◆ Marque, na folha de respostas, com caneta de tinta preta, a letra correspondente à alternativa que você escolheu.
- ◆ A duração das provas objetiva e dissertativa é de 4 horas, já incluído o tempo para o preenchimento da folha de respostas e para a transcrição das respostas definitivas.
- ◆ Só será permitida a saída definitiva da sala e do prédio após transcorridas 3 horas do início das provas.
- ◆ Deverão permanecer em cada uma das salas de prova os 3 últimos candidatos, até que o último deles entregue suas provas, assinando termo respectivo.
- ◆ Ao sair, você entregará ao fiscal o caderno de prova dissertativa, a folha de respostas e este caderno.
- ◆ Até que você saia do prédio, todas as proibições e orientações continuam válidas.

AGUARDE A ORDEM DO FISCAL PARA ABRIR ESTE CADERNO.

Nome do candidato

RG

Inscrição

Prédio

Sala

Carteira

CONHECIMENTOS GERAIS

LÍNGUA PORTUGUESA

Leia o texto a seguir para responder às questões de **01** a **05**:

“Passou em Engenharia na Federal. Está com a vida feita.”
“Coitado, entrou numa faculdade caça-níqueis. Vai enriquecer um ‘tubarão do ensino’ e vai se dar mal.”

Essas frases são fictícias, mas representam percepções entranhadas no nosso imaginário. A primeira descreve o caminho incensado e vitorioso de um jovem bem-nascido. A segunda refere-se aos milhões de criaturas, bem mais modestas, que precisam trabalhar para pagar uma faculdade noturna de duvidosa reputação. Dinheiro perdido, pois ficarão infelizes, subempregados ou desempregados.

Sobre sua infelicidade não me arrisco a especular. Porém, sucesso ou fracasso profissional se mede. E temos os números. A partir dos anos 60, alastra-se uma sequência de estudos tentando medir os rendimentos daqueles que cursaram este ou aquele nível de educação. Pelo mundo afora, ficou claro: quem tem mais escolaridade ganha mais. Aplicando aos gastos com educação o mesmo que se faz com capital físico, podemos calcular as taxas de retorno. Demonstrou-se que são maiores do que aquelas de investimentos em negócios. E, a despeito do rápido crescimento do ensino superior, esse diploma continua sendo um excelente investimento.

Tais resultados progressivamente se tornaram conhecidos. Porém, como nosso modelo de universidade pública é extravagante e caro, não houve e não haverá recursos para ser replicado. Daí a expansão fenomenal da rede privada, matriculando hoje 80% dos alunos.

Salário futuro tem algo de loteria, um diploma nunca produz 100% de vencedores. Sorte e geografia contam, bem como outros fatores. De fato, fracassam até mesmo alguns dos mais brilhantes graduados das mais celebradas universidades. Não obstante, mostram os números, quem passou quatro anos numa faculdade, mesmo que não seja das melhores, tem uma probabilidade elevada de sucesso.

Portanto, está equivocado quem proclama ser má ideia entrar numa faculdade, ainda que seja fraca. Na loteria do destino, as cartas estão marcadas, favorecendo quem decidiu passar mais tempo estudando, não importa onde.

Tenho sérias críticas quanto ao que se ensina e como se ensina na maioria dessas faculdades. Sobretudo porque há desencontro com o perfil dos seus alunos. Sem custar mais, poderiam ser muito melhores. Ainda assim, estão oferecendo um poderoso canal de mobilidade ascendente. São muitos os vitoriosos e poucos os fracassados.

(Claudio de Moura Castro, “Coitado, entrou numa faculdade ruim”, 03.08.2025. Disponível em: www.estadao.com.br. Adaptado)

- 01.** A partir das ideias expostas no texto sobre a relação entre sucesso profissional e formação em nível superior, é correto afirmar que o autor
- (A) rechaça a ideia de que pagar para fazer uma faculdade pode ser um instrumento de ascensão social.
 - (B) entende que, para se ganhar bem em um trabalho, fatores fortuitos não pesam, mas sim o esforço intelectual empregado.
 - (C) contraria visões pessimistas de que realizar um ensino superior de baixa qualidade seja um investimento ruim.
 - (D) defende a necessidade de ampliação do ensino superior público, para aumentar as chances de sucesso dos brasileiros.
 - (E) elenca as razões que têm levado os detratores do ensino superior privado ao fracasso profissional.
- 02.** As frases apresentadas no 1º parágrafo do texto dizem respeito a
- (A) uma imaginação verossímil calcada em concepções populares sobre o ensino superior.
 - (B) um estereótipo resultante do comportamento de jovens que ingressam na graduação.
 - (C) um preconceito infundado de que faculdades particulares descuidam de seus clientes.
 - (D) uma idealização que tem correspondência fidedigna com a formação universitária.
 - (E) uma construção fantasiosa para ilustrar a homogeneidade do ensino superior brasileiro.
- 03.** Assinale a alternativa em que o vocábulo em destaque foi empregado em sentido próprio.
- (A) “Coitado, entrou numa faculdade caça-níqueis. Vai enriquecer um ‘**tubarão** do ensino’ e vai se dar mal.” (1º parágrafo)
 - (B) Essas frases são fictícias, mas representam percepções **entranhadas** no nosso imaginário. (2º parágrafo)
 - (C) A primeira descreve o caminho **incensado** e vitorioso de um jovem bem-nascido. (2º parágrafo)
 - (D) De fato, fracassam até mesmo alguns dos mais **brilhantes** graduados das mais celebradas universidades. (5º parágrafo)
 - (E) Portanto, está **equivocado** quem proclama ser má ideia entrar numa faculdade, ainda que seja fraca. (6º parágrafo)

04. No trecho “**Não obstante**, mostram os números, quem passou quatro anos numa faculdade, **mesmo que** não seja das melhores, tem uma probabilidade elevada de sucesso.” (5º parágrafo), pode-se afirmar sobre as expressões em destaque que

- (A) a primeira estabelece relação de sentido de oposição; enquanto a segunda, de comparação.
- (B) a primeira estabelece relação de sentido de concessão; enquanto a segunda, de causa.
- (C) a primeira estabelece relação de sentido de conclusão; enquanto a segunda, de comparação.
- (D) ambas estabelecem relação de sentido de concessão.
- (E) ambas estabelecem relação de sentido de causa.

05. Assinale a alternativa em que a expressão em destaque pode ser substituída pelo que está entre colchetes, mantendo-se a norma-padrão de colocação pronominal.

- (A) Sobre sua infelicidade não **me arrisco** [arrisco-me] a especular. (3º parágrafo)
- (B) Porém, sucesso ou fracasso profissional **se mede** [mede-se]. (3º parágrafo)
- (C) **Demonstrou-se** [Se demonstrou] que são maiores do que aquelas de investimentos em negócios. (3º parágrafo)
- (D) Tais resultados progressivamente **se tornaram** [tornaram-se] conhecidos. (4º parágrafo)
- (E) Tenho sérias críticas quanto ao que **se ensina** [ensina-se] e como se ensina... (7º parágrafo)

06. Está em conformidade com a norma-padrão de regência verbal e nominal a frase:

- (A) Muitos entram nas universidades, mas poucos chegam formar-se em um curso de nível superior.
- (B) Jovens que aspiram a um diploma buscam uma forma de consegui-lo no ensino público ou privado.
- (C) O êxito profissional a que muitos almejam não é garantido pela formação universitária, mas é facilitado por ela.
- (D) Independentemente do país observado, é evidente de que estudar mais permite ter salários melhores.
- (E) O investimento com a própria educação tem mostrado um retorno mais garantido do que com certos negócios.

Leia o texto a seguir para responder às questões de 07 a 09:

Jean Cocteau aconselhava aos jovens escritores que fizessem a seguinte invocação: livrai-me, Senhor, de escrever o livro esperado.

Na verdade, o livro esperado é uma tentação muito veemente. Há um estilo esperado, há um ritmo esperado, há imagens esperadas, adjetivos esperados. Há sobretudo ideias, sentimentos e emoções ansiosamente esperados. Em resumo, quer nos círculos em que os *best-sellers* triunfam, quer nas rodas intelectuais mais requintadas, há, em cada época, um conjunto de necessidades ideais ou estilísticas que configuram as obras antes que elas sejam escritas. Escrevê-las, o que é um certo modo plagiá-las, é tornar-se imediatamente um contemporâneo. O contemporâneo não precisa entregar-se ao hábito de pensar: tudo está pensado para ele. Não precisa encontrar a sua forma, o seu estilo: ambos estão feitos. O contemporâneo, entretanto, é um ser de excepcional habilidade: tem um invejável faro, um instinto apurado. Ele equaciona o seu problema pessoal nos seguintes termos: produzir a obra que não seja uma cópia de outra qualquer, mas que obtenha resultados idênticos àqueles conseguidos por este ou aquele livro já consagrado manifestamente.

Outra questão se coloca diante do contemporâneo: para acertar mais de cheio no alvo, ele deve distinguir o seu público. E ele o escolhe entre a meia dúzia de grupos que reconhece, separadamente, a meia dúzia de escritores mais expressivos ou mais aclamados. Em outras palavras, o contemporâneo visa penetrar clandestinamente numa freguesia alheia, obtendo para si um pouco dos aplausos que um escritor mais antigo monopoliza totalmente. Sendo esperto, ele consegue imediatamente atrair a simpatia de um grupo, um grupo inexoravelmente convicto de suas ideias morais, estéticas e políticas.

(Paulo Mendes Campos, “Os contemporâneos”, 27.10.1946. Disponível em: <https://cronicabrasileira.org.br>. Adaptado)

07. Está em conformidade com o que foi afirmado no texto e com a norma-padrão de pontuação a frase:
- (A) O autor do texto considera que, há expectativas em torno de um livro, as quais devem ser evitadas pelo bom escritor.
 - (B) A adequação a um determinado padrão de escrita – ansiada pelos mais jovens –, é uma exigência para um livro vender bem.
 - (C) O autor dito contemporâneo equilibra bem sua obra, para que não seja um plágio evidente nem um fracasso de vendas.
 - (D) Os escritores mais velhos conseguem escapar, mais facilmente da tentação de usurparem o que é uma produção alheia.
 - (E) A expectativa gerada em torno de um livro tem mais a ver com um desejo do mercado; do que com o ideal literário.
08. Assinale a alternativa em que o vocábulo em destaque pode ser substituído por **firmemente**, mantendo-se o sentido do trecho.
- (A) Há sobretudo ideias, sentimentos e emoções **ansiosamente** esperados. (2º parágrafo)
 - (B) Escrevê-las, o que é um certo modo plagiá-las, é tornar-se **imediatamente** um contemporâneo. (2º parágrafo)
 - (C) ... resultados idênticos àqueles conseguidos por este ou aquele livro já consagrado **manifestamente**. (2º parágrafo)
 - (D) ... o contemporâneo visa penetrar **clandestinamente** numa freguesia alheia... (3º parágrafo)
 - (E) ... um grupo **inexoravelmente** convicto de suas ideias morais, estéticas e políticas. (3º parágrafo)
09. É possível substituir o vocábulo destacado pelo que está entre colchetes, mantendo-se o sentido e a norma-padrão de concordância, na frase:
- (A) Há sobretudo ideias, sentimentos e emoções ansiosamente **esperados** [aguardadas]. (2º parágrafo)
 - (B) Em resumo, quer nos círculos em que os *best-sellers* triunfam, quer nas rodas intelectuais mais **requintadas** [refinados]... (2º parágrafo)
 - (C) ... **há** [existem], em cada época, um conjunto de necessidades ideais ou estilísticas que configuram as obras antes que elas sejam escritas. (2º parágrafo)
 - (D) ... produzir a obra que não seja uma cópia de outra qualquer, mas que **obtenha** [angariem] resultados idênticos... (2º parágrafo)
 - (E) ... obtendo para si um pouco dos aplausos que um escritor mais antigo **monopoliza** [detêm] totalmente. (3º parágrafo)
10. Uma obra corresponde _____ uma criação autoral, podendo ser inédita ou não, mas, quando ela é muito similar _____ de outro autor, considera-se que há plágio, crime sujeito _____ punições severas, como prisão, caso se conclua que o suposto autor infringiu _____ lei.
- As lacunas do texto são preenchidas, correta e respectivamente, por:
- (A) a ... a ... a ... à
 - (B) a ... à ... a ... a
 - (C) à ... a ... à ... a
 - (D) à ... a ... às ... à
 - (E) à ... à ... as ... a

11. A senha de uma porta com fechadura eletrônica é o número resultante do cálculo da expressão:

$$\left((16^2)^{\frac{1}{4}} + (16^3)^{\frac{1}{6}} \right)^{\frac{2}{3}} + \left(\left((16^2)^{\frac{1}{4}} + (16^3)^{\frac{1}{6}} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right) \cdot \left(\left((16^2)^{\frac{1}{4}} + (16^3)^{\frac{1}{6}} \right)^{\frac{2}{3}} + 1 \right)$$

A senha dessa fechadura é um valor que pertence ao intervalo de números entre

- (A) 9 e 15.
- (B) 15 e 21.
- (C) 21 e 27.
- (D) 27 e 33.
- (E) 33 e 39.

12. Em 2023, o preço de um produto sofreu um aumento de 8% sobre seu preço original. Em 2024, o mesmo produto aumentou 15% e terminou o ano a R\$ 55,89. A partir dessas informações, é correto afirmar que o preço original desse produto era

- (A) R\$ 41,00.
- (B) R\$ 42,30.
- (C) R\$ 43,70.
- (D) R\$ 45,00.
- (E) R\$ 45,80.

13. Considere o triângulo ABC a seguir, que representa o contorno de um terreno cujas medidas são: AB = 130 m; BD = 120 m e BC = 150 m:

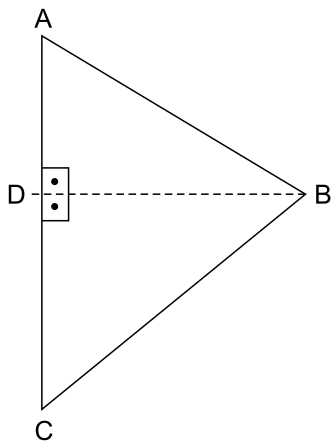


Figura fora de escala

Da área total do terreno, $\frac{3}{8}$ estão reservados para edificações e $\frac{2}{5}$ estão reservados para estacionamentos e calçadas. O restante da área será destinada à jardinagem, que ocupará uma área de

- (A) 5.250 m².
- (B) 5.040 m².
- (C) 3.150 m².
- (D) 1.890 m².
- (E) 945 m².

R A S C U N H O

14. O setor de inovação e o de vendas de uma empresa contam, respectivamente, com 15 e 9 funcionários. Com idades menores do que 30 anos, o setor de inovação possui 8 funcionários e o de vendas possui 5.

Para compor a comissão de planejamento estratégico dessa empresa, a diretoria convocará 2 funcionários de cada um desses setores e a escolha será por meio de um sorteio.

A probabilidade de que os 4 sorteados tenham menos do que 30 anos é um valor entre

- (A) 2% e 4%
- (B) 4% e 6%
- (C) 6% e 8%
- (D) 8% e 10%
- (E) 10% e 12%

15. A sequência numérica a seguir foi criada com um padrão lógico aritmético.

7, 8, 9, 8, 10, 12, 10, 13, 16, 13, 17, 21, 17, 22, 27, 22, 28, 34, ...

Seja F o 24º elemento, G o 28º elemento e H o 35º elemento. O resultado da expressão numérica $F + G - H$ é igual a

- (A) 30.
- (B) 29.
- (C) 25.
- (D) 21.
- (E) 18.

R A S C U N H O

16. Considere que John é inglês e Maria é brasileira, que são casados e moraram em São Paulo durante dez anos. No entanto, mudaram-se para Londres, na Inglaterra, e lá tiveram uma filha, Rose, que não foi registrada em repartição brasileira. Após completar 18 (dezoito) anos, Rose se mudou para o Brasil com o fim de empreender e agora, passados cinco anos de residência ininterrupta no Município de Ilha Solteira, deseja concorrer ao cargo de prefeita no referido município.

Com base na situação hipotética apresentada e no disposto na Constituição Federal, é correto afirmar:

- (A) se John não tiver nenhuma condenação penal, ele deve ser considerado como brasileiro naturalizado.
- (B) Rose será considerada brasileira naturalizada após comprovar residência ininterrupta no Brasil por dez anos e fluência na língua portuguesa.
- (C) se o casamento de John e Maria tiver ocorrido no Brasil e houver comprovação de que John possui fluência na língua portuguesa, ele deve ser considerado como brasileiro naturalizado.
- (D) se Rose optar pela nacionalidade brasileira, ela será considerada como brasileira nata, podendo concorrer ao cargo de prefeita, se preenchidos os demais requisitos.
- (E) como é brasileira naturalizada, Rose poderá concorrer ao cargo de Prefeita de Ilha Solteira, desde que tenha vinte e cinco anos completos e preencha os demais requisitos.

17. Suponha que o Estado X deixou de entregar, aos Municípios, receitas tributárias fixadas na Constituição, dentro dos prazos estabelecidos em lei, bem como suspendeu o pagamento da dívida fundada por três anos consecutivos, sem se verificar qualquer motivo de força maior.

Com relação ao disposto na Constituição Federal, é correto afirmar que a União

- (A) tem o dever de decretar a intervenção federal, a qual depende de provimento pelo Supremo Tribunal Federal e de representação formulada pelo Procurador-Geral da República.
- (B) poderá decretar a intervenção federal e, cessados os motivos da intervenção, as autoridades afastadas de seus cargos a estes voltarão, salvo impedimento legal.
- (C) não poderá decretar a intervenção federal, pois a intervenção é possível após a suspensão do pagamento da dívida fundada por pelo menos cinco anos consecutivos.
- (D) poderá decretar a intervenção federal, desde que tenha havido requerimento de pelo menos um terço dos municípios atingidos pelas medidas.
- (E) deverá decretar a intervenção federal e, se o Congresso Nacional não estiver funcionando, far-se-á convocação extraordinária, no prazo de quarenta e oito horas.

18. Suponha que Marcos e Alice acabaram de ser admitidos, por meio de processo seletivo público, como agente comunitário de saúde e agente de combate às endemias, respectivamente.

Considerando o relato e o disposto na Constituição Federal, é correto afirmar que

- (A) o vencimento de Marcos não poderá ser inferior a dois salários mínimos, enquanto o de Alice deverá ser de um salário mínimo.
- (B) tanto Marcos quanto Alice terão aposentadoria especial e, somado aos seus vencimentos, adicional de insalubridade.
- (C) Marcos terá direito à aposentadoria especial, mas somente Alice receberá mensalmente adicional de insalubridade e ambos receberão, pelo menos, três salários mínimos.
- (D) os vencimentos de Marcos e Alice serão pagos com recursos consignados no orçamento geral do Estado, com dotação própria, mas não exclusiva.
- (E) tanto Marcos quanto Alice terão direito à aposentadoria especial e vencimentos que correspondem a, pelo menos, cinco salários mínimos, mas não receberão adicional de insalubridade.

19. Considere que Letícia é aluna da Unesp e, por estar passando por problemas familiares, não tem conseguido estudar com regularidade, o que ocasionou sua reprovação duas vezes consecutivas, por Jorge, professor da disciplina Biologia Celular, no curso de Zootecnia.

Com base na situação apresentada e no disposto no Regimento Geral da Unesp, é correto afirmar:

- (A) deverá ser aberta uma sindicância para investigar a conduta de Jorge, pois não é permitido reprovar a mesma aluna duas vezes consecutivas na mesma disciplina.
- (B) para Letícia ter sido reprovada, significa que ela não atingiu a nota mínima, que é de 6 pontos, ou não obteve a frequência exigida, que é de, pelo menos, 80% (oitenta por cento) das atividades escolares programadas.
- (C) a regulamentação assegurará à Letícia o direito de ter uma banca especial indicada pelo Conselho de Departamento.
- (D) em face do baixo desempenho de Letícia, a matrícula dela na Unesp será automaticamente suspensa por seis meses.
- (E) como Letícia foi reprovada duas vezes consecutivas, pelo mesmo professor e na mesma disciplina, ela deverá passar por uma avaliação oral, formada por professores indicados pelo Diretor do Departamento.

20. Suponha que Marta é aluna da Unesp e, por incidir em infração disciplinar, a ela foi aplicada a pena de suspensão, da qual ela teve ciência na data de hoje, por meio da publicação da decisão.

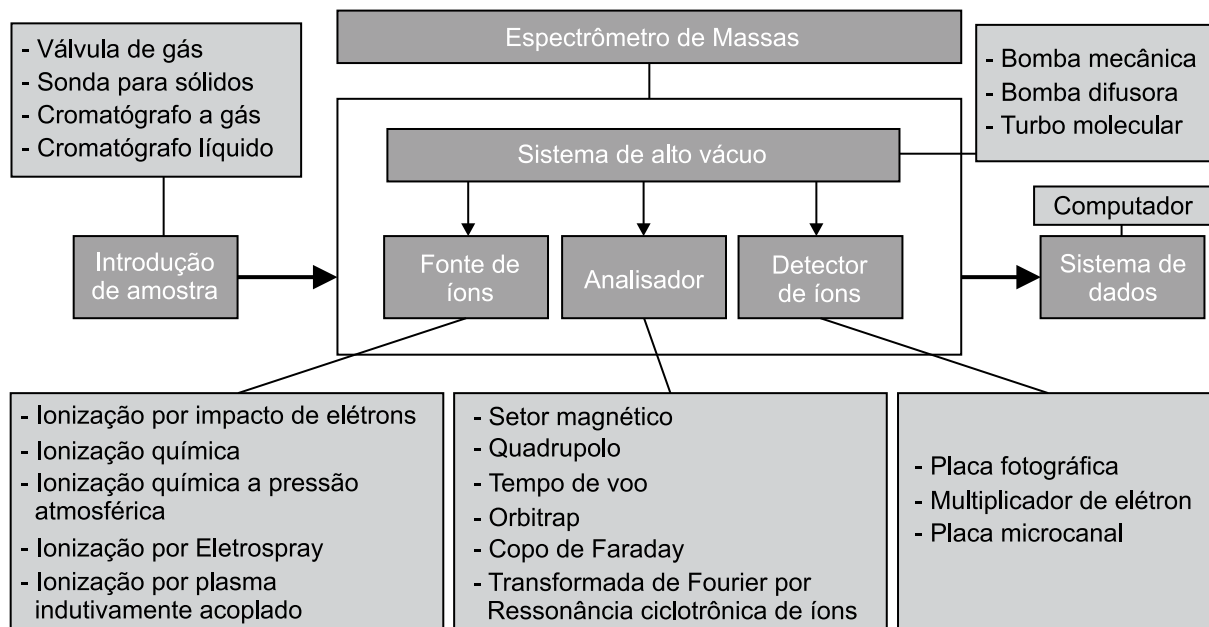
A partir da situação apresentada e no disposto do Regimento Geral da Unesp, é correto afirmar:

- (A) o registro da sanção aplicada constará no histórico escolar de Marta, em campo específico denominado "Infrações".
- (B) a pena de suspensão de Marta deverá ser aplicada pelo Reitor, sob pena de anulação.
- (C) para ser aplicada a pena de suspensão, a infração disciplinar ocorreu extracampus.
- (D) Marta poderá recorrer ao órgão colegiado superior competente no prazo de até 08 (oito) dias, contado da ciência da decisão.
- (E) será cancelado do prontuário de Marta o registro da suspensão se, no prazo de um ano da aplicação, ela não incorrer em reincidência.

CONHECIMENTOS ESPECÍFICOS

21. A cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massas (GC-MS) é uma técnica valiosa, empregada para separar e identificar compostos com as seguintes características: voláteis e semivoláteis, termicamente estáveis e apolares ou moderadamente polares. Com base nisso, assinale a alternativa que melhor descreve o preparo de uma amostra de água em que se deseja analisar compostos fenólicos.
- (A) Compostos fenólicos podem ser injetados diretamente no GC-MS a partir da amostra de água, sem necessidade de qualquer tratamento, pois são suficientemente voláteis e apolares.
 - (B) A extração em fase sólida (SPE) deve ser evitada para compostos fenólicos, pois ela promove degradação térmica dos analitos durante o processo.
 - (C) A derivatização dos fenóis com reagentes como BSTFA – N, O-bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamida – é uma estratégia adequada para aumentar a volatilidade e a estabilidade térmica desses compostos em GC-MS.
 - (D) A análise direta da amostra aquosa por GC-MS com coluna apolar é a abordagem mais adequada, já que a água atua como solvente ideal e os fenóis não interferem com a fase estacionária.
 - (E) A análise de fenóis por GC-MS dispensa qualquer tipo de preparo de amostra, pois os compostos fenólicos são termicamente estáveis e não interagem com a fase estacionária da coluna.
22. *Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization* (MALDI) é uma técnica de ionização amplamente utilizada em espectrometria de massas devido à sua capacidade de analisar moléculas de alto peso molecular com alta sensibilidade e baixa fragmentação. Sobre a aplicação da MALDI, é correto afirmar que
- (A) é tipicamente acoplada à cromatografia a gás, pois permite a separação eficiente de compostos moderadamente polares e voláteis.
 - (B) utiliza um feixe de laser de infravermelho para ionizar diretamente moléculas no estado gasoso, sendo mais adequada para compostos inorgânicos voláteis.
 - (C) é frequentemente acoplada a espectrômetros de massas com analisadores tipo Orbitrap, mas sua aplicação é limitada a amostras líquidas injetadas por difusão direta.
 - (D) pode ser combinada com a separação por eletroforese em gel bidimensional (2D-PAGE), sendo amplamente utilizada na análise de proteínas e peptídeos em estudos de proteômica.
 - (E) é restrita à análise de compostos orgânicos pequenos e voláteis, que não requerem preparo de amostra nem condições de vácuo.
23. A espectrometria de massas está relacionada com o estudo de partículas carregadas, que podem ser íons atômicos ou moléculas ionizadas, geradas por diferentes técnicas. Assinale a alternativa que apresenta a correta definição da técnica de ionização relacionada.
- (A) *Chemical Ionization* (CI) é uma forma de ionização suave, realizada sob pressão atmosférica, utilizando um plasma frio para gerar espécies carregadas, sendo indicada para amostras em solução.
 - (B) *Atmospheric Pressure Photoionization* (APPI) é adequada para compostos altamente polares, pois utiliza fótons de alta energia, capazes de ionizar preferencialmente grupos funcionais com afinidade eletrônica elevada.
 - (C) *Electron Ionization* (EI) é compatível com amostras líquidas injetadas diretamente no espectrômetro de massas, sendo ideal para compostos macromoleculares.
 - (D) *Desorption Electrospray Ionization* (DESI) permite a ionização direta de amostras em superfícies sólidas, em pressão atmosférica, sendo especialmente útil para análises de tecidos biológicos ou superfícies não tratadas.
 - (E) *Atmospheric Pressure Chemical Ionization* (APCI) realiza a ionização por meio de laser pulsado de infravermelho e é especialmente indicada para amostras gasosas ionizadas diretamente por foto-dessorção.

24. Observe a imagem a seguir para responder à questão:



(Oscar Vega-Bustillos e Marcelo Redigolo. *Princípios e aplicações da espectrometria de massas*. Adaptado)

A figura esquemática apresentada as partes constituintes de um espectrômetro de massas e seus complementos, bem como as diferentes técnicas possíveis para cada componente. Assinale a alternativa que indica o **erro** apresentado na figura.

- (A) Copo de Faraday não é um analisador de massas.
 (B) Setor magnético não é um analisador de massa.
 (C) Multiplicador de elétrons não é um detector de íons.
 (D) Ionização por plasma indutivamente acoplado não é uma fonte de íons.
 (E) Placa fotográfica não é um detector de íons.

25. Além da calibração externa com padrões certificados dos analitos de interesse de uma análise, o cromatógrafo a gás acoplado à espectrometria de massas tandem (GC-MS/MS) possui uma calibração interna, que deve ser realizada periodicamente. Essa calibração recebe o nome de autotune e é realizada com o padrão de perfluorotributilamina (PFTBA). A esse respeito, assinale a alternativa correta.

- (A) O PFTBA é utilizado para calibrar os tempos de retenção dos compostos no GC, garantindo sua separação adequada no modo *Multiple Reaction Monitoring* (MRM).
 (B) O autotune com PFTBA permite otimizar automaticamente os três quadrupolos (Q1, q2 e Q3), incluindo os parâmetros de colisão no quadrupolo central.
 (C) O PFTBA fornece fragmentos característicos que servem para calibrar e ajustar parâmetros do analisador de massas, principalmente nos quadrupolos Q1 e Q3, responsáveis pela seleção dos íons.
 (D) A fragmentação do PFTBA simula as reações de colisão em q2, sendo essencial para calibrar os parâmetros de energia de colisão para cada transição iônica específica.
 (E) A eficiência do autotune com PFTBA depende do tipo de coluna cromatográfica utilizada, sendo recomendada para colunas polares devido à maior afinidade com compostos fluorados.

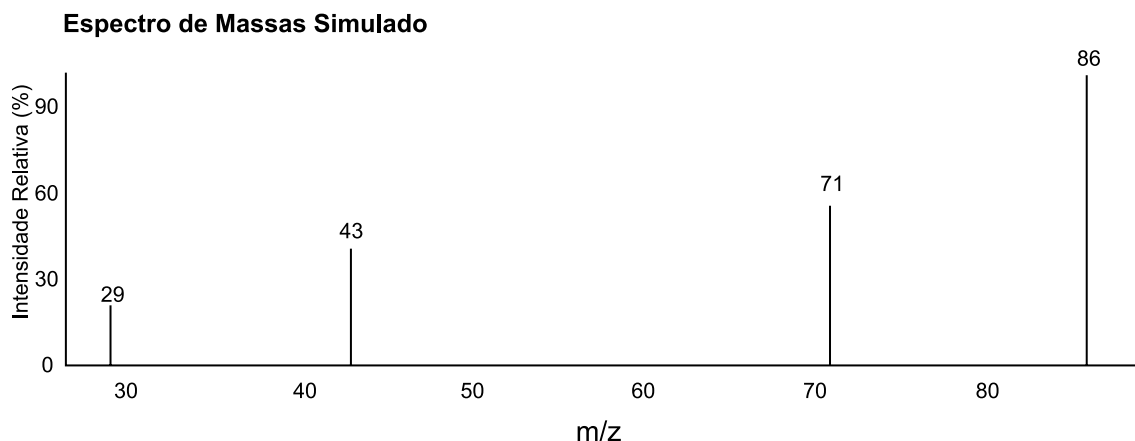
26. No desenvolvimento de um método analítico em cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas (LC-MS/MS) para análise de pesticidas em frutas, o analista utilizou ESI, como fonte de ionização e operando no modo *Multiple Reaction Monitoring* (MRM). Assinale a alternativa correta para otimizar a qualidade analítica dos dados.

- (A) A utilização do modo MRM limita a sensibilidade do sistema, sendo recomendada apenas para triagem qualitativa.
 (B) O uso de um solvente altamente salino na fase móvel melhora a ionização por ESI, aumentando o sinal do analito.
 (C) A escolha de uma transição m/z 300 \rightarrow m/z 300 no modo MRM indica que não ocorreu fragmentação do íon precursor, invalidando a análise quantitativa.
 (D) A aplicação de curvas de calibração utilizando áreas de transições MRM específicas permite a quantificação seletiva, mesmo em matrizes complexas, desde que o método esteja validado.
 (E) O uso do modo *full scan* (varredura total) em LC-MS/MS é preferível no modo MRM para quantificação de traços, pois oferece maior seletividade e menor ruído de fundo.

27. Técnicas hífenadas com GC-MS (cromatografia a gás e espectrometria de massas) exige cuidados específicos para garantir a integridade da separação cromatográfica e a eficiência de detecção espectrométrica. Considerando os princípios de funcionamento de cada técnica e a interface entre elas, assinale a alternativa correta.
- (A) O acoplamento GC-MS é possível porque o espectrômetro de massas opera em condições de alta pressão, compatíveis com a pressão de saída da coluna capilar.
 - (B) O GC separa compostos líquidos a temperatura ambiente e os injeta diretamente no analisador de massas, que registra suas massas moleculares sem necessidade de ionização.
 - (C) A interface entre GC e o MS deve manter o vácuo necessário para o funcionamento do espectrômetro, permitindo a transferência eficiente dos analitos na fase gasosa.
 - (D) A utilização de gases reagentes na cromatografia a gás permite aumentar a sensibilidade da detecção no espectrômetro de massas.
 - (E) O espectrômetro de massas realiza a separação dos analitos com base em sua volatilidade, complementando a separação realizada pelo GC com base na massa molecular.
28. Sobre a definição da espectrometria de massas (EM), é correto afirmar que se trata de uma técnica analítica que qualifica e quantifica
- (A) átomos e moléculas por meio da relação massa/carga (m/z) dos íons de analitos no estado gasoso.
 - (B) moléculas por meio da relação massa/carga (m/z) dos íons de analitos no estado gasoso.
 - (C) átomos por meio da relação massa/carga (m/z) dos íons de analitos no estado gasoso.
 - (D) átomos e moléculas por meio da relação massa/carga (m/z) dos íons de analitos no estado líquido.
 - (E) átomos e moléculas por meio da relação carga/massa (z/m) dos íons de analitos no estado gasoso.
29. Resultados reportados em artigos científicos, dissertações e teses ou por laboratórios prestadores de serviços devem ser obtidos por métodos analíticos devidamente validados, ou seja, o método deve atender a diversos parâmetros, como seletividade, linearidade, limite de detecção e quantificação, exatidão, precisão, robustez e recuperação, definidos por guias internacionais ou nacionais, como Anvisa e Inmetro. Considerando esses parâmetros, assinale a alternativa correta.
- (A) A seletividade de um método em um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas (GC-MS) é considerada adequada quando o tempo de retenção do analito for igual ao do padrão em branco, mesmo que haja coeluição de compostos na matriz.
 - (B) A linearidade deve ser avaliada visualmente, e, se o coeficiente de correlação (r^2) for superior a 0,95, o método é considerado linear, sem necessidade de se realizar a análise de resíduos.
 - (C) O limite de quantificação (LQ) pode ser definido como a menor concentração com sinal três vezes superior ao ruído, desde que a precisão não ultrapasse 20% de desvio padrão relativo (RSD).
 - (D) A exatidão deve ser realizada por recuperação do analito adicionado à matriz, e os valores aceitáveis ficam entre 70% e 120%, conforme as concentrações analisadas.
 - (E) A precisão intermediária deve ser avaliada em triplicata no mesmo dia e pelo mesmo analista, variando o instrumento cromatográfico.
30. É de suma importância garantir a qualidade analítica dos resultados gerados em uma análise química. Em análises quantitativas por cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas tandem (LC-MS/MS), faz-se uso de padrões internos e *surrogate standard* com essa finalidade. Assinale a alternativa correta em relação a essas duas aplicações.
- (A) O padrão interno é um composto estruturalmente diferente do analito, adicionado às amostras brutas e utilizado para avaliar a recuperação absoluta do método.
 - (B) O *surrogate standard* é um composto idêntico ao analito, preferencialmente marcado isotopicamente, utilizado para a construção de curva de calibração externa.
 - (C) O padrão interno deve ser adicionado a todas as amostras e padrões analíticos em concentração constante, sendo usado para corrigir variações de injeção, extração e ionização.
 - (D) O uso de *surrogate standard* em LC-MS/MS dispensa a construção de curva de calibração, pois a resposta relativa entre o analito e *surrogate* é suficiente para quantificação direta.
 - (E) O padrão interno é utilizado em métodos qualitativos e deve ser removido antes da injeção no sistema para evitar interferência no espectro de massas.

31. Uma análise em cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas em tandem (LC-MS/MS) requer um cuidadoso preparo da amostra a ser analisada com vista a obter parâmetros adequados de sensibilidade, reprodutibilidade e exatidão do método analítico. Com relação aos efeitos associados à interface com a fonte de ionização, assinale a alternativa que apresenta uma afirmação correta sobre preparo de amostra.
- (A) A diluição da amostra é recomendada em LC-MS/MS para matrizes biológicas, pois reduz o risco de supressão de ionização sem comprometer significativamente a sensibilidade analítica.
- (B) A derivatização química prévia é comumente empregada em LC-MS/MS para aumentar a volatilidade dos compostos, resultando em uma melhora da resolução dos picos cromatográficos.
- (C) A técnica de extração em fase sólida (SPE) pode ser empregada para remoção seletiva de interferentes, concentrando o analito e minimizando efeitos de matriz.
- (D) O uso de proteínas desnaturadas como matriz é desejável na análise de fármacos por LC-MS/MS, pois aumenta a disponibilidade dos analitos para ionização por ESI.
- (E) A filtragem da amostra por membranas hidrofílicas elimina interferentes insolúveis que causam efeitos de matriz em LC-MS/MS, dispensando outras etapas de purificação ou limpeza da amostra.
32. Butanoato de etila ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_3$) é analisado por espectrometria de massas utilizando impacto de elétron (EI) como fonte de ionização. No espectro de massas obtido, observou-se um pico intenso de m/z 58 e o íon molecular foi observado em m/z 86 com baixa intensidade.
- Avalie os mecanismos de fragmentação propostos para a obtenção do fragmente m/z 58 e assinale a alternativa correta.
- I. Cisão α (alfa) ao grupo carbonila com perda de etanol.
- II. Rearranjo de McLafferty, típico de compostos com carbonilas.
- III. Perda de radical etiloxila ($\cdot\text{OCH}_2\text{CH}_3$), gerando um cátion acila.
- IV. Ruptura homolítica entre carbono e oxigênio do grupo éster, gerando um íon radical instável.
- (A) Apenas os mecanismos I e IV são compatíveis com o pico m/z 58.
- (B) Apenas o mecanismo II justifica a formação do fragmento observado.
- (C) Os mecanismos I, II e III são possíveis para a formação de m/z 58, sendo o II o mais característico.
- (D) O fragmento de m/z 58 é incompatível com qualquer mecanismo clássico de fragmentação por EI.
- (E) Apenas o mecanismo III é compatível, sendo o McLafferty inviável para cadeias saturadas.
33. O uso de canabidiol pela indústria farmacêutica cresceu significativamente devido à comprovação das propriedades terapêuticas desse composto, sendo adotado em tratamento para distúrbios neurológicos, inflamatórios e de ansiedade. Uma análise de um padrão puro de canabidiol (CBD) por espectrometria de massas tandem (MS/MS) com ionização por electrospray (ESI) apresentou como íon precursor $[\text{M}+\text{H}]^+ = m/z$ 315 e fragmentos de m/z 179, 193 e 259.
- Considerando que a fragmentação ocorreu pela dissociação induzida por colisão (CID), assinale a alternativa correta para cada fragmento observado.
- (A) m/z 193 – perda da cadeia lateral pentílica; m/z 259 – perda de CO e H_2O ; m/z 179 – perda de isopreno.
- (B) m/z 193 – fragmento fenólico estável após ruptura da cadeia lateral; m/z 259 – perda de 56 u.m.a (C_4H_8) por cisão da cadeia isoprenoide; m/z 179 – perda de unidade terpênica ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}$).
- (C) m/z 193 – perda metila do anel fenólico; m/z 259 – perda de água e metila; m/z 179 – fragmento terpênico ciclizado.
- (D) m/z 193 – fragmento terpênico isolado; m/z 259 – perda do grupo metoxi; m/z 179 – fragmento contendo cadeia pentílica intacta.
- (E) m/z 193 – fragmento ressonante após rearranjo de McLafferty; m/z 259 – perda de 18 u.m.a.; m/z 179 – íon radical instável do anel fenólico.

34. O espectro de massas de um composto está diretamente ligado à forma como o analito foi ionizado pela fonte de íons adotada, ou seja, um espectro de massas gerado por impacto de elétron será diferente de um espectro gerado por ionização química para um mesmo composto. A figura a seguir apresenta um espectro de massas fictício de um composto orgânico obtido por impacto de elétrons.



Com relação a esse espectro de massas, assinale a alternativa correta.

- (A) O pico 86 representa o íon molecular ($M^{+\cdot}$), e os picos subsequentes são fragmentos resultantes da perda de radicais alquila.
- (B) O pico 43 representa o íon molecular, enquanto os demais são fragmentos.
- (C) A abundância do pico m/z 86 indica formação de um fragmento altamente estável, característico da clivagem por EI em cadeias saturadas.
- (D) O pico 71 representa um fragmento isotópico formado pela presença de átomos de cloro ou bromo, explicando sua proximidade com m/z 86.
- (E) O pico 86 representa um fragmento abundante (íon base), e o íon molecular pode estar ausente ou ter baixa intensidade devido à fragmentação excessiva.
35. A presença de microplásticos no meio ambiente tem sido reportada em diversos trabalhos acadêmicos, colocando em pauta legislações para diminuição do uso de produtos plásticos descartáveis. Como consequência, a demanda por técnicas analíticas para determinação de microplásticos em diferentes matrizes tem aumentado. Com relação a técnicas analíticas empregadas para essa análise, assinale a alternativa correta.
- (A) Py-GC/MS – converte os microplásticos em fragmentos gasosos ionizáveis, sendo a identificação feita com base em íons moleculares intactos dos polímeros originais.
- (B) Py-GC/MS permite a identificação de microplásticos pela geração de produtos de degradação térmica característicos de cada tipo de polímero, como estireno, tolueno ou acetofenona.
- (C) A ionização por electrospray (ESI) é a mais adequada para análise direta de microplásticos em sólidos ambientais, dispensando qualquer etapa de preparo térmico ou químico.
- (D) A espectrometria de massas por tempo de voo (TOF/MS) apresenta baixa sensibilidade para detectar fragmentos voláteis gerados a partir de polímeros pirolisados.
- (E) LC/MS identifica microplásticos com boa resolução após completa dissolução dos polímeros em solventes orgânicos.
36. A espectrometria de massas possui um papel importante na área da saúde, sendo uma técnica analítica bastante precisa em diagnósticos clínicos. Entre as técnicas mais utilizadas estão LC-MS/MS, MALDI-TOF e HRMS. Com base nisso, assinale a alternativa correta.
- (A) MALDI-TOF é amplamente empregada na identificação de microrganismos em fluidos biológicos, como hemoculturas, com base no perfil peptídico.
- (B) A análise de fármacos em fluido cerebrospinal é inviável por LC-MS/MS devido à baixa concentração e ao elevado efeito matriz.
- (C) A espectrometria de massas por tempo de voo (TOF) apresenta baixa resolução para aplicações clínicas em biomarcadores de doenças neurodegenerativas.
- (D) A análise de proteínas em plasma é preferencialmente realizada por espectrometria de massas com ionização por impacto de elétrons, devido à alta eficiência na geração de íons moleculares intactos de alto peso molecular.
- (E) A detecção de metabólitos polares em urina é geralmente feita por espectrometria de massas com ionização por MALDI, que oferece sensibilidade adequada para compostos hidrossolúveis em solução líquida.

37. O Brasil é um dos maiores consumidores de agrotóxicos e a detecção de resíduos desses compostos em alimentos é um critério fundamental para a aceitação de produtos agrícolas no mercado internacional. Nesse contexto, o uso de técnicas analíticas modernas, como a espectrometria de massas acoplada à cromatografia, é essencial para assegurar a conformidade com os limites máximos de resíduos (LMRs) estabelecidos por agências reguladoras.

Nesse contexto, suponha que um laboratório analisa, por espectrometria de massas acoplada a técnicas cromatográficas, resíduos de diferentes classes de agrotóxicos com lotes de morango para exportação, obtendo os seguintes resultados:

Pesticida	Classe química	Concentração (mg/kg)	LMR (UE)	Técnica
Imidacloprido	Neonicotinoide	0,48	0,5	LC-MS/MS
Clorpirifós	Organofosforado	0,22	0,01	GC-MS/MS
Mancozebe	Ditiocarbamato	Não detectado	2,0	GC-MS/MS

Com base nas informações da tabela, assinale a alternativa correta.

- (A) A análise de imidacloprido por GC-MS/MS seria mais adequada, já que compostos polares respondem melhor a detector de espectrometria de massas acoplado à cromatografia a gás.
- (B) Compostos voláteis e termicamente estáveis, como o clorpirifós, são preferencialmente analisados por GC-MS/MS, enquanto compostos polares, como o imidacloprido, são analisados por LC-MS/MS.
- (C) O uso de GC-MS/MS para todos os compostos é o mais indicado, pois a espectrometria de massas acoplada à cromatografia líquida é limitada pelo elevado efeito matriz para este tipo de análise.
- (D) Mancozebe é um composto muito volátil, o que explica sua não detecção.
- (E) A detecção de agrotóxicos não exige conhecimento da estrutura química dos compostos, já que qualquer técnica cromatográfica é suficiente.

38. O acoplamento da cromatografia líquida à espectrometria de massas foi um processo muito complexo devido à incompatibilidade entre o fluxo da fase móvel do LC e as condições de alto vácuo da MS. Avanços tecnológicos permitiram a consolidação das técnicas LC-MS e LC-MS/MS como ferramenta analítica essencial em áreas como farmacologia, toxicologia, metabolômica e controle de qualidade.

Assinale a alternativa que apresenta corretamente a solução que possibilitou o desenvolvimento da LC-MS e da LC-MS/MS.

- (A) A fonte de ionização ESI possibilitou a formação de radicais livres a partir da nebulização de compostos apolares provenientes da coluna do LC.
- (B) A introdução de solventes orgânicos com baixa polaridade foi essencial para o funcionamento de ESI, uma vez que a ionização ocorre por colisão de íons com elétrons em alta energia.
- (C) A fonte APCI possibilitou a ionização dos analitos diretamente na fase líquida, sem necessidade de vaporização prévia, sendo ideal para biomoléculas de alto peso molecular.
- (D) A fonte ESI permitiu a formação de múltiplas cargas, viabilizando a análise de macromoléculas por analisadores com faixa limitada de m/z.
- (E) A fonte APCI possibilitou a formação de íons multicarregados para análises de moléculas altamente polares e ionizáveis como nucleotídeos e peptídeos.

39. O espectrômetro de massas é composto essencialmente por uma fonte de íons, analisador de massas e pelo detector de íons. Diferentes técnicas foram desenvolvidas para exercer o papel desses três compartimentos. Em relação aos diferentes tipos de analisadores de massas, é correto afirmar que

- (A) os filtros de massas quadrupolo e o ion trap utilizam a estabilidade do caminho dos íons como meio de separação para discriminar as suas massas de acordo com a razão m/z. A estabilidade dos íons no quadrupolo é tridimensional e no ion trap é bidimensional.
- (B) a estabilidade do movimento dos íons dentro do ion trap depende diretamente dos parâmetros "a" e "q" da equação de Mathieu, que são parâmetros adimensionais relacionados a frequência e tempo.
- (C) a detecção de íons no quadrupolo ocorre pela indução de corrente sem a ejeção deles, permitindo a detecção simultânea de múltiplos íons com diferentes razões m/z.
- (D) a detecção dos íons no Orbitrap se baseia no movimento dos íons orbitando em torno de um eletrodo central sob um campo eletrostático, a frequência de oscilação axial dos íons é proporcional à razão m/z e detectada por imagem de corrente.
- (E) o analisador de massas QTrap combina funcionalidade de quadrupolo e armadilha linear de íons (LIT). A operação com o LIT permite acúmulo de íons para aumento da sensibilidade analítica.

40. Para que a análise ocorra dentro de um espectrômetro de massas, a amostra deve estar na forma de íons ou moléculas carregadas positivamente. Assinale a alternativa que apresenta a fonte de íons e sua correta definição.
- (A) Ionização por impacto de elétron – uma gota da solução a ser analisada é carregada por um campo elétrico por meio do qual é dessolvatada, gerando gotas menores e com densidade de carga maior.
 - (B) Ionização química – um jato de solvente carregado eletricamente é direcionado à superfície da amostra, promovendo a dessorção e a ionização direta de compostos na fase sólida.
 - (C) Electrospray – os elétrons são gerados pela reação química da molécula a ser analisada com os íons de um gás reagente na mesma fonte de íons.
 - (D) Ionização química à pressão atmosférica – utiliza um gás reagente ionizado sob pressão muito superior à do analisador de massas para transferir carga às moléculas do analito por meio de reações de troca de próton, em fase gasosa.
 - (E) Ionização de dessorção por electrospray – os elétrons são gerados por um filamento aquecido que colide com a molécula a ser analisada, gerando os fragmentos.

