



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA  
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"  
REITORIA

CONCURSO PÚBLICO

## 002. PROVA OBJETIVA

### ASSISTENTE DE SUPORTE ACADÊMICO IV

ÁREA DE ATUAÇÃO: QUÍMICA, GEOQUÍMICA E ESPECTROMETRIA  
DE MASSAS DE ALTA RESOLUÇÃO

- ◆ 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 **03**:

A felicidade invadiu de tal modo nosso imaginário cultural que se tornou uma presença excessiva em nosso cotidiano – atualmente é raro passarmos um dia inteiro sem ouvir ou ler alguma coisa sobre ela. Uma simples busca na internet resulta em centenas de milhares de ocorrências do termo “felicidade”. O mesmo vale para o número de postagens que as pessoas compartilham todos os dias nas redes sociais. Esse cenário revela que a felicidade vem desempenhando um papel fundamental na compreensão corriqueira que temos de nós mesmos e do mundo. É uma noção que nos parece e soa tão familiar que já nem pensamos nela – seria estranho ousar questioná-la.

Não apenas a frequência e a onipresença das ocorrências da palavra “felicidade” aumentaram radicalmente nas últimas décadas: o modo como entendemos a felicidade também passou por uma transformação drástica. Já não a relacionamos ao destino ou a circunstâncias particulares – ausência de problemas, corolário de uma vida plena, ou então mero prêmio de consolação para os pobres de espírito. Hoje ela costuma ser vista como algo passível de ser engendrado pela força de vontade; resultado do treino de nossa força interior e nosso eu autêntico; única meta que faz a vida valer a pena; o padrão pelo qual devemos medir o valor de nossa biografia, o tamanho de nossos sucessos e fracassos; e a dimensão de nosso desenvolvimento psíquico e emocional.

A felicidade passou a ser a encarnação da imagem ideal contemporânea do bom cidadão.

(Edgar Cabanas e Eva Illouz.

*Happycracia – fabricando cidadãos felizes*, 2022. Adaptado)

**01.** De acordo com o texto, atualmente a felicidade é considerada

- (A) consequência de múltiplos eventos não planejados e parte de um amplo conjunto de objetivos pessoais.
- (B) resultado da experiência propiciada por inúmeros fracassos individuais e objetivo plenamente alcançável.
- (C) condição para a construção de uma biografia exitosa e resultado de acontecimentos imprevisíveis.
- (D) critério determinante para atribuição de valor à história de um indivíduo e resultado de seu esforço pessoal.
- (E) recurso fundamental para a superação das adversidades da vida e objetivo exclusivo da maioria dos indivíduos.

**02.** Assinale a alternativa na qual se empregou palavra em sentido figurado.

- (A) “A felicidade invadiu de tal modo nosso imaginário cultural...” (1º parágrafo)
- (B) “... é raro passarmos um dia inteiro sem ouvir ou ler alguma coisa sobre ela.” (1º parágrafo)
- (C) “... resulta em centenas de milhares de ocorrências do termo ‘felicidade’.” (1º parágrafo)
- (D) “... ocorrências da palavra ‘felicidade’ aumentaram radicalmente nas últimas décadas...” (2º parágrafo)
- (E) “Já não a relacionamos ao destino ou a circunstâncias particulares...” (2º parágrafo)

**03.** Em “É uma noção que nos parece e soa tão familiar que já nem pensamos nela – seria estranho ousar questioná-la.” (1º parágrafo), o travessão pode ser substituído, sem prejuízo ao sentido original, por

- (A) ao passo que.
- (B) já que.
- (C) portanto.
- (D) contudo.
- (E) não obstante.

**04.** A norma-padrão de emprego da vírgula e de colocação pronominal foi respeitada em:

- (A) Nos dias atuais, não é raro que se ouça, em diferentes contextos e com muita frequência, a palavra “felicidade”.
- (B) Em alguns espaços, se defende que a utilização da palavra “felicidade”, nos meios de comunicação, vem aumentando.
- (C) Não existiam, nas décadas passadas, muitas das ideias que hoje divulgam-se acerca do que se entende por felicidade.
- (D) Frequentemente se aborda, sob diversos aspectos a questão da felicidade, e daquilo que se deve fazer para alcançá-la.
- (E) Há pesquisadores, que têm-se dedicado, a pesquisas sobre as transformações pelas quais passa a noção de felicidade.

Leia o texto a seguir para responder às questões de **05 a 09**:

Descobri a América Latina em Paris, nos anos sessenta. Até então, eu era um jovem peruano que, além de ler os escritores do meu próprio país, lia quase exclusivamente escritores norte-americanos e europeus. Com exceção de algumas celebridades, como Pablo Neruda, não conhecia nenhum outro escritor hispano-americano e jamais pensava na América Latina, naquela época, como uma comunidade cultural, e sim como um arquipélago de países muito pouco relacionados entre si.

Que ela era algo muito diferente disso, aprendi em Paris, cidade que, nos anos sessenta, transformou-se na capital da literatura latino-americana. Com efeito, a maioria dos escritores mais importantes dessa região do mundo tinha vivido em Paris, ou passado por essa cidade, e os que não o faziam, de todo modo acabavam sendo descobertos, traduzidos e divulgados na França, graças ao que a América Latina reconhecia e começava a ler os seus próprios escritores.

Os anos sessenta foram exultantes. A América Latina passou a estar no centro da atualidade graças à Revolução Cubana, às guerrilhas e aos mitos e ficções que estas puseram em circulação. Ao mesmo tempo, descobriu-se a existência da literatura latino-americana – uma literatura nova, rica, pujante e inventiva, que experimentava novas maneiras de contar histórias e almejava libertar a linguagem narrativa tradicional.

O meu descobrimento da América Latina, naqueles anos, levou-me a ler seus poetas, historiadores e romancistas, a me interessar pelo seu passado e seu presente, a viajar por todos os seus países e a viver os seus problemas e suas lutas políticas como se fossem meus. Desde então, comecei a me sentir, acima de tudo, um latino-americano. Continuei a sê-lo no decurso de todos esses anos e assim será nos anos que ainda me restam.

(Mario Vargas Llosa. *Saberes e utopias*, 2009. Adaptado)

**05.** Segundo o texto, em Paris o autor pôde

- (A) reconhecer a centralidade da produção literária europeia na legitimação internacional dos escritores latino-americanos.
- (B) perceber que a projeção da literatura latino-americana decorria de processos políticos revolucionários e não de questões estéticas.
- (C) abandonar definitivamente o interesse por autores europeus, substituindo-o pela dedicação à literatura latino-americana.
- (D) compreender que a identidade cultural latino-americana se constituía na verdade de forma integrada, e não fragmentada.
- (E) concluir que a noção de América Latina como unidade cultural era artificial, construída por interesses editoriais europeus.

**06.** O intenso contato do autor com aspectos culturais e históricos da América Latina levou-o a

- (A) relativizar a legitimidade das guerrilhas como forma de ação política na região.
- (B) defender a necessidade de maior integração cultural entre os países latino-americanos.
- (C) reconhecer-se como parte de uma identidade latino-americana mais ampla.
- (D) interessar-se por processos políticos europeus em diálogo com a América Latina.
- (E) adotar uma postura crítica em relação às narrativas tradicionais sobre a América Latina.

**07.** No trecho do 3º parágrafo “... uma literatura nova, rica, **pujante e inventiva...**”, os termos destacados são, respectivamente, sinônimos de

- (A) bonita e original.
- (B) genuína e autêntica.
- (C) moderna e intensa.
- (D) diferente e genuína.
- (E) forte e engenhosa.

**08.** Considere os trechos a seguir:

- “Até **então**, eu era um jovem peruano...” (1º parágrafo)
- “... estar no centro da atualidade **graças à Revolução Cubana...**” (3º parágrafo)
- “... e **assim** será nos anos que **ainda** me restam.” (4º parágrafo)

As expressões destacadas apresentam, correta e respectivamente, circunstâncias de

- (A) intensidade, causa, consequência e tempo.
- (B) tempo, causa, modo e tempo.
- (C) modo, meio, afirmação e modo.
- (D) intensidade, meio, consequência e modo.
- (E) tempo, finalidade, afirmação e intensidade.

09. Assinale a alternativa em que a expressão destacada pode ser substituída pela palavra apresentada, sem prejuízo à norma-padrão de concordância verbal.

- (A) "... a maioria dos escritores mais importantes dessa região do mundo **tinha** vivido em Paris..." (2º parágrafo) – tinham
- (B) "... uma literatura nova, rica, pujante e inventiva, que **experimentava** novas maneiras de contar histórias..." (3º parágrafo) – experimentavam
- (C) "O meu descobrimento da América Latina, naqueles anos, **levou-me** a ler seus poetas, historiadores..." (4º parágrafo) – levaram-me
- (D) "... viajar por todos os seus países e a viver os seus problemas e suas lutas políticas como se **fossem** meus." (4º parágrafo) – fosse
- (E) "Continuei a lê-lo no decurso de todos esses anos e assim será nos anos que ainda me **restam**." (4º parágrafo) – resta

10. Assinale a alternativa que preenche, correta e respectivamente, as lacunas do texto em conformidade com a norma-padrão.

Aquele que fica \_\_\_\_\_ distância dos livros recebe \_\_\_\_\_ perda de alguma coisa, enquanto o que se aproxima deles sente que tem algo a ganhar. O primeiro teme se confrontar \_\_\_\_\_ uma carência, \_\_\_\_\_ tenta se livrar com todas as suas forças. O segundo acredita que, por meio dos livros, e em particular da literatura, poderá, ao contrário, apaziguar \_\_\_\_\_ medos.

(Michèle Petit. *Os jovens e a leitura* – uma nova perspectiva, 2013. Adaptado)

- (A) a ... à ... por ... na qual ... a seus
- (B) à ... a ... com ... a qual ... a seus
- (C) a ... à ... em ... a qual ... seus
- (D) a ... à ... em ... na qual ... a seus
- (E) à ... a ... com ... da qual ... seus

11. O valor A era 22 e passou a ser 15,95. O valor B era 410 e passou a ser 241,08.

Qual é a diferença entre a taxa de redução do valor B e a taxa de redução do valor A?

- (A) 32%
- (B) 26,4%
- (C) 18,2%
- (D) 13,7%
- (E) 9,5%

12. Um livro foi impresso em duas edições diferentes, sendo que o texto da primeira dessas edições continha 432 páginas, todas com 48 linhas de impressão. Cada linha de texto da segunda edição era exatamente igual às linhas da primeira edição, mas o espaçamento entre elas era tal que cada página continha apenas 24 linhas de impressão.

Seja P a razão entre o número de linhas de cada página da primeira edição e o respectivo número de páginas e S essa mesma razão em relação à segunda edição, qual é a diferença, em valor absoluto, entre P e S?

- (A) 2
- (B)  $\frac{1}{3}$
- (C)  $\frac{1}{6}$
- (D)  $\frac{1}{9}$
- (E)  $\frac{1}{12}$

13. Pedro resolveu comprar livros, lê-los e guardá-los. Seu plano era comprar, no primeiro dia de cada mês, um livro novo, que leria durante aquele mês e guardaria. Colocou seu plano em prática no dia 1º de janeiro de 2022, e, no dia 1º de março de 2022, ele tinha consigo um livro com 2 meses de posse, outro livro com um mês de posse e um terceiro livro, que acabara de comprar, com zero mês de posse. A média aritmética simples do tempo de posse, em meses, desses três livros era, nesse dia, igual a 1 mês.

Continuando dessa maneira, a média aritmética simples do tempo de posse, em meses, de seus 28 livros, em 1º de abril de 2024, era igual a

- (A) 15,5.
- (B) 14.
- (C) 13,5.
- (D) 13.
- (E) 12,5.

14. Considere a seguinte afirmação:

Se as passagens estão caras e a demanda é alta, então não viajo ou mudo o destino.

Uma negação lógica dessa afirmação é:

- (A) As passagens estão caras e a demanda é alta e viajo e não mudo o destino.
- (B) Se viajo ou não mudo o destino, então as passagens não estão caras e a demanda não é alta.
- (C) Viajo ou não mudo o destino ou as passagens não estão caras ou a demanda não é alta.
- (D) Se viajo e não mudo o destino, então as passagens não estão caras ou a demanda não é alta.
- (E) As passagens não estão caras e a demanda não é alta, ou viajo e não mudo o destino.

15. Observe a sequência a seguir, criada com um padrão lógico, na qual o elemento 70 é o 13º elemento:

...; 70; 77; 80; 88; 90; 99; 100; 110; 121; 130; 143; 150; 165; ...

Nomeando por F a soma do 5º elemento com o 7º elemento e G o 30º elemento, qual é a razão  $\frac{F}{G}$ ?

- (A)  $\frac{1}{6}$
- (B)  $\frac{1}{5}$
- (C)  $\frac{1}{4}$
- (D)  $\frac{1}{3}$
- (E)  $\frac{1}{2}$

**R A S C U N H O**

## LEGISLAÇÃO

16. Acerca dos princípios fundamentais previstos na Constituição Federal Brasileira, assinale a alternativa correta.

- (A) Os poderes Legislativo, Executivo e Judiciário são harmônicos e dependentes entre si.
- (B) A República Federativa do Brasil buscará a integração econômica, política, social e cultural dos povos da América Latina, visando à formação de uma comunidade latino-americana de nações.
- (C) O poder emana do povo, que o exerce exclusivamente por meio de representantes eleitos pelo voto secreto e obrigatório, vedando-se seu exercício direto.
- (D) Constituem objetivos fundamentais da República Federativa do Brasil o repúdio ao terrorismo e ao racismo.
- (E) A República Federativa do Brasil rege-se nas suas relações internacionais, dentre outros princípios, por meio da promoção do bem de todos, sem preconceitos de origem, raça, sexo, cor, idade e quaisquer outras formas de discriminação.

17. No que diz respeito aos Direitos e Garantias Fundamentais previstos na Constituição Federal Brasileira, é correto afirmar que

- (A) as normas definidoras dos direitos e garantias fundamentais devem obedecer a *vacatio legis* e têm aplicação, em regra, 45 (quarenta e cinco) dias após a sua publicação.
- (B) os direitos e garantias expressos na Constituição Federal Brasileira excluem outros decorrentes dos tratados internacionais em que a República Federativa do Brasil seja parte em razão da sua independência.
- (C) os tratados e convenções internacionais sobre direitos humanos que forem aprovados, em cada Casa do Congresso Nacional, em dois turnos, por três quintos dos votos dos respectivos membros, serão equivalentes às emendas constitucionais.
- (D) é assegurado, independentemente de lei, o direito à proteção dos dados pessoais, desde que nos meios digitais.
- (E) o Brasil não se submete à jurisdição de Tribunal Penal Internacional ainda que tenha manifestado adesão em razão da soberania nacional.

18. O Município de Rio Pequeno do Sul e o Município de Rio Pequeno do Norte estavam passando por dificuldades econômicas. Por tal razão, a população propôs aos prefeitos que os municípios se fundissem, passando a se chamar Rio Pequeno.

Diante da situação hipotética, assinale a alternativa correta de acordo com o disposto na Constituição Federal Brasileira.

- (A) Desde a promulgação da Constituição Federal Brasileira de 1988, não é mais possível a criação, a incorporação, a fusão ou o desmembramento de municípios.
- (B) Os prefeitos poderão fundir os municípios, mas a decisão deverá ser referendada pela população dos municípios envolvidos no prazo de 30 (trinta) dias.
- (C) Os municípios poderão se fundir, desde que mediante aprovação por Lei Federal.
- (D) É possível a fusão dos municípios desde que a fusão esteja dentro do período determinado por Lei Complementar Federal e, dentre outros requisitos, que haja consulta prévia da população dos municípios envolvidos mediante plebiscito.
- (E) Seria possível a fusão dos municípios desde que mediante a realização de estudo de viabilidade municipal e aprovação da maioria absoluta dos habitantes dos dois municípios maiores de 16 (dezesseis) anos.

**19.** A saúde é direito de todos e dever do Estado, garantido mediante políticas sociais e econômicas que visem à redução do risco de doença e de outros agravos e ao acesso universal e igualitário às ações e serviços para sua promoção, proteção e recuperação.

Acerca do tema, previsto na Constituição Federal, assinale a alternativa correta.

- (A) Compete ao Sistema Único de Saúde (SUS), dentre outras atribuições, fiscalizar e inspecionar alimentos, compreendido o controle de seu teor nutricional, bem como bebidas e águas para consumo humano.
- (B) A assistência à saúde é livre à iniciativa privada, sendo vedada a destinação de recursos públicos para auxílios ou subvenções às instituições privadas ainda que sem fins lucrativos.
- (C) Em regra, é permitida a participação direta ou indireta de empresas ou capitais estrangeiros na assistência à saúde no País.
- (D) Os agentes comunitários de saúde e os agentes de combate às endemias terão também, em razão dos riscos inerentes às funções desempenhadas, aposentadoria especial e, somado aos seus vencimentos, adicional de periculosidade.
- (E) Lei federal instituirá pisos e tetos salariais profissionais nacionais para o enfermeiro, o técnico de enfermagem, o auxiliar de enfermagem e a parteira, a serem observados por pessoas jurídicas de direito público e de direito privado.

**20.** João, servidor da Unesp, é analista de informática pelo regime jurídico autárquico e cometeu uma infração no exercício de sua função.

Considerando o disposto no Regimento Geral da Unesp, é correto afirmar que João poderá sofrer a seguinte pena disciplinar:

- (A) advertência, a ser aplicada pelo Diretor de Departamento e de Divisão.
- (B) repreensão, a ser aplicada pelo Presidente do Grupo Administrativo.
- (C) multa, a ser aplicada pelo Presidente do Grupo Administrativo.
- (D) suspensão, a ser aplicada pelo Diretor de Departamento e de Divisão.
- (E) demissão, a ser aplicada pelo Reitor.

## CONHECIMENTOS ESPECÍFICOS

**Obs.:** A Tabela Isotópica e a Tabela Periódica encontram-se ao final deste caderno.

**21.** Apesar de o tampão fosfato ser um clássico em cromatografia, qual é o motivo de seu uso não ser recomendado em análises de HPLC-MS?

- (A) O tampão fosfato não é volátil, causando variações na pressão do sistema e afetando a estabilidade no analisador do espectrômetro de massas.
- (B) O tampão fosfato não é volátil e causa acúmulo de sais na fonte de ionização, provocando supressão de íons e contaminação do espectrômetro de massas.
- (C) O tampão fosfato reage com a fase estacionária, gerando produtos secundários que interferem na separação cromatográfica.
- (D) A presença de íons fosfato aumenta a condutividade elétrica da solução, tornando a ionização por *electrospray* mais eficiente.
- (E) O tampão fosfato degrada rapidamente no ionizador do espectrômetro de massas produzindo subprodutos que afetam a análise do espectro de massas.

**22.** Na técnica de ionização por *electrospray*, usa-se uma combinação de água e um solvente orgânico, como acetonitrila, no eluente da cromatografia líquida de alta eficiência.

Assim sendo, assinale a alternativa que explica corretamente o papel de cada componente na formação do *electrospray*.

- (A) A água fornece condutividade elétrica e mantém os analitos solúveis, enquanto a acetonitrila favorece a dessolvatação dos íons para o *electrospray*.
- (B) A água atua como solvente para analitos polares, enquanto a acetonitrila aumenta a constante dielétrica, intensificando a separação de carga e melhorando a eficiência da ionização.
- (C) A água promove fragmentação controlada dos analitos, enquanto a acetonitrila estabiliza as gotículas carregadas durante o processo de nebulização.
- (D) A água e a acetonitrila têm funções redundantes. Ambas são utilizadas para dissolver a molécula que se deseja analisar.
- (E) A água auxilia na fragmentação molecular dos analitos, enquanto a acetonitrila promove a formação de íons múltiplos para análise de massas.

**23.** Em condições normais de operação de um espectrômetro de massas, sem contaminação e com o analito puro, o pico mais intenso do espectro de massas, chamado pico-base, nem sempre corresponde ao íon molecular.

Em face do exposto, assinale a alternativa que explica corretamente o motivo predominante para essa observação.

- (A) O íon molecular, de maior massa, apresenta menor aceleração e energia cinética de impacto que os fragmentos, resultando em menor intensidade relativa no detector.
- (B) O processo de análise no espectrômetro de massas favorece íons com menor massa/carga, independentemente da abundância real.
- (C) O pico-base corresponde ao íon mais estável termodinamicamente, sendo independente do processo de fragmentação.
- (D) Fragmentação intensa da molécula na fonte de ionização faz com que um fragmento seja mais abundante que o íon molecular.
- (E) Aplicação de baixa voltagem para ionização não é capaz de formar íon molecular suficiente, e o maior pico é da molécula neutra.

**24.** Está sendo analisado por espectrometria de massas por ionização eletrônica um composto orgânico desconhecido volátil e termicamente estável, puro e sem contaminação. O espectro apresenta um íon moléculas em  $m/z$  146 e um pico  $M+1$  em  $m/z$  147 com intensidade relativa de 7,47%. Um pico  $M+2$  com baixa intensidade também é observado. Sabe-se, por meio dos resultados de análise elementar, que essa molécula é composta apenas pelos elementos C, H, N e O.

Com base nos dados fornecidos, assinale a alternativa que indica corretamente o número de átomos de nitrogênio e a estimativa do número de átomos de carbono.

- (A) Número par de nitrogênios e aproximadamente 6 carbonos.
- (B) Número ímpar de nitrogênios e aproximadamente 6 carbonos.
- (C) Número ímpar de nitrogênios e aproximadamente 7 carbonos.
- (D) Número par de nitrogênios e aproximadamente 7 carbonos.
- (E) Número ímpar de nitrogênios e aproximadamente 8 carbonos.

25. Considere que, durante um experimento de espectrometria de massas de alta resolução, obteve-se um sinal em  $m/z$  28, observado em um espectro de um gás contendo monóxido de carbono ( $\text{CO}^+$ ) e traços de diborano ( $\text{B}_2\text{H}_6^+$ ).

Com base nesses dados, assinale a alternativa que indica o poder de resolução mínimo necessário para distinguir os dois picos, bem como o tipo de analisador adequado.

- (A)  $R \approx 0,01$ ; quadrupolo unitário.
- (B)  $R \approx 1000$ ; triplo quadrupolo.
- (C)  $R \approx 70$ ; orbitrap.
- (D)  $R \approx 100$ ; tempo de voo.
- (E)  $R \approx 500$ ; orbitrap.

26. Uma proteína produzida em *G. diazotrophicus* apresenta massa molecular de 55kDa e ponto isoelétrico (pI) igual a 6,2. Após a lise celular, deseja-se purificar o extrato proteico produzido.

Qual é a condição adequada para a purificação da proteína ao utilizar uma resina aniônica forte e eluente gradiente de NaCl?

- (A) Tampão acetato pH = 5,0. Em pH abaixo do pI, a proteína está carregada positivamente e interage com o trocador aniônico, sendo eluída com aumento de NaCl.
- (B) Tampão acetato pH = 5,0. Em pH abaixo do pI, a proteína está carregada negativamente e interage com o trocador aniônico, sendo eluída com diminuição de NaCl.
- (C) Tampão fosfato pH = 6,0. É mais adequado realizar a separação em pH próximo ao pI para não haver desnaturação da proteína e ter maior eficiência na separação.
- (D) Tampão Tris-HCl pH = 7,5. Em pH acima do pI a proteína está carregada negativamente, ligando-se à resina aniônica e sendo eluída por aumento da força iônica.
- (E) Tampão Tris-HCl pH = 7,5. Em pH acima do pI a proteína está carregada positivamente, ligando-se à resina aniônica e sendo eluída pela diminuição da força iônica.

27. Um laboratório de toxicologia forense recebe três amostras para quantificação de fármacos por LC-MS/MS:

- I. Plasma sanguíneo lipidêmico para determinação de benzodiazepínicos em concentração de ng/mL.
- II. Tecido hepático homogeneizado para determinação de opioides.
- III. Urina para triagem ampla de drogas e metabólitos em concentração de  $\mu\text{g/mL}$ .

Considerando os requisitos de sensibilidade, seletividade e compatibilidade com a fase móvel do LC-MS, assinale a alternativa que associa corretamente cada amostra à técnica de preparo adequada.

- (A) I: *dilute-and-shoot*;  
II: extração líquido-líquido;  
III: extração em fase sólida.
- (B) I: extração líquido-líquido;  
II: extração em fase sólida reversa;  
III: precipitação de proteínas com acetonitrila.
- (C) I: precipitação de proteínas com acetonitrila;  
II: *dilute-and-shoot*;  
III: extração em fase sólida de troca iônica mista.
- (D) I: extração em fase sólida;  
II: extração líquido-líquido seguido de etapa de limpeza;  
III: *dilute-and-shoot*.
- (E) I: *dilute-and-shoot*;  
II: precipitação de proteínas com acetonitrila;  
III: extração líquido-líquido.

28. O HPLC opera em condições de alta pressão, para forçar o solvente através da coluna que contém partículas pequenas que permitem a separação dos analitos em alta resolução. Quando acoplado com um espectrômetro de massas, este é utilizado como detector das frações obtidas.

Quanto à parte instrumental do HPLC, assinale a alternativa correta.

- (A) A contribuição da difusão de Eddy para a altura do prato é diretamente proporcional à velocidade linear da fase móvel.
- (B) O efeito da redução do diâmetro das partículas da fase estacionária é linearmente e inversamente proporcional à pressão requerida para realizar a análise.
- (C) A redução do diâmetro das partículas da fase estacionária permite operar em velocidades lineares mais altas, sem perda significativa de eficiência.
- (D) A eficiência de uma coluna de HPLC é inversamente proporcional à velocidade linear do solvente em toda a extensão da faixa operacional.
- (E) O tempo de retenção de um analito em fase reversa apresenta uma proporcionalidade direta com a altura equivalente a um prato teórico.

29. O espalhamento dinâmico de luz (DLS) é uma técnica amplamente utilizada para analisar suspensões coloidais. Um pesquisador analisou uma suspensão coloidal e obteve uma distribuição de tamanho estreita e unimodal. No entanto, medidas complementares por microscopia eletrônica revelaram uma heterogeneidade significativa no tamanho das partículas.

Diante o exposto, assinale a alternativa que explica corretamente as diferenças dos resultados entre as duas análises.

- (A) O DLS não é capaz de detectar partículas pequenas, pois o coeficiente de difusão é independente do raio hidrodinâmico em sistemas polidispersos.
- (B) A técnica de imagem superestima a polidispersidade, pois não considera o movimento browniano das partículas em solução.
- (C) O DLS fornece uma distribuição de tamanho ponderada pela intensidade da luz espalhada, fazendo com que populações maiores dominem o sinal.
- (D) O DLS mede diretamente o tamanho geométrico das partículas, enquanto técnicas de imagem por microscopia medem o tamanho hidrodinâmico levando à divergência dos resultados.
- (E) A discrepância ocorre porque, ao preparar a amostra para a microscopia eletrônica, as partículas agregam-se e não é possível distinguir o tamanho delas.

30. A escolha técnica de ionização em espectrometria de massas é fundamental para obtenção de informações estruturais e determinação da massa molecular de um composto. Diferentes métodos apresentam graus distintos de fragmentação e são adequados para diferentes tipos de analitos.

Considere que pesquisador deseje analisar proteínas intactas de massa molecular entre 5 e 20 kDa presentes em uma matriz complexa, contendo altas concentrações de sais e proteínas celulares, e assinale a alternativa que apresenta a técnica de ionização mais adequada para essa análise.

- (A) Ionização por dessorção por *electrospray* (DESI), pois permite a análise direta de superfícies biológicas sem preparo, gera íons monocarregados e possui alta tolerância a contaminantes iônicos da matriz clínica.
- (B) MALDI (*Matrix-Assisted Laser Ionization Desorption*), devido a sua robustez frente a interferentes e à capacidade de gerar íons monocarregados que produzem uma impressão molecular única.
- (C) Ionização por *electrospray* (ESI), pois promove ionização controlada de múltiplos estados de carga facilitando a identificação de proteínas complexas sem a necessidade de purificação prévia.
- (D) Ionização química (CI), por promover uma ionização suave através de reações íon- moléculas, sendo ideal para determinação estrutural de biomoléculas termicamente sensíveis.
- (E) Impacto eletrônico (EI), pois a alta energia dos elétrons (~70 eV) garante a ionização reprodutível das macromoléculas, facilitando a comparação dos dados com o banco de dados espectrais.

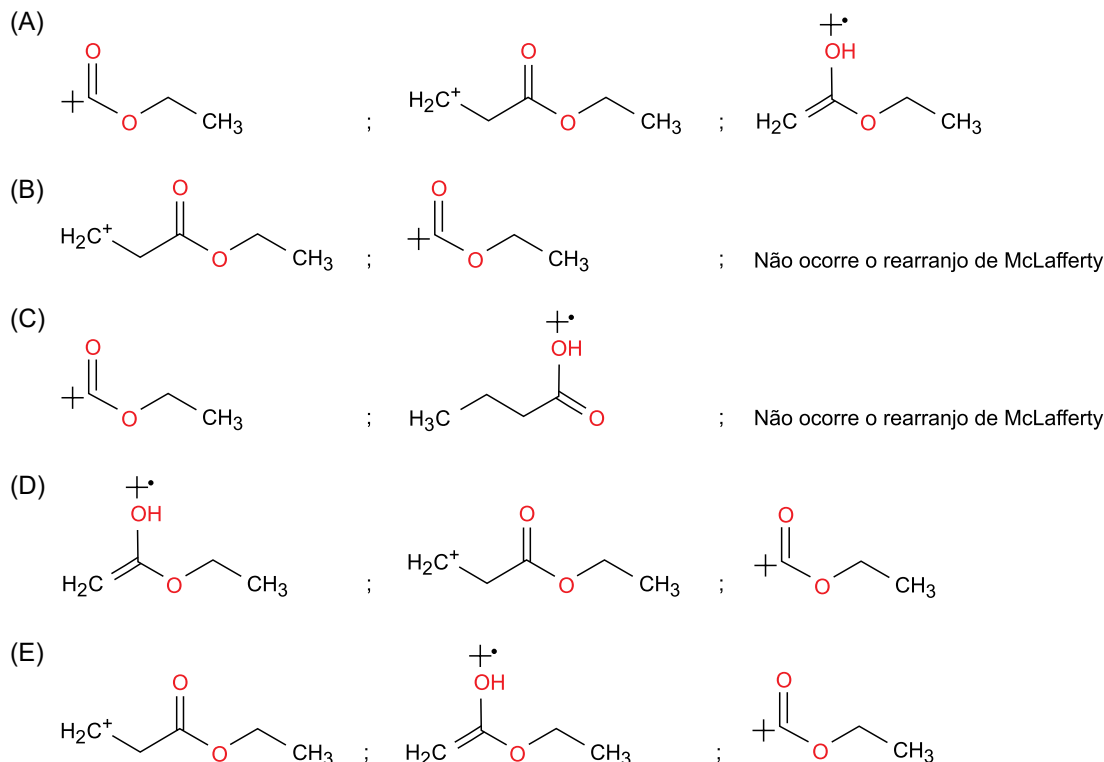
31. Um pesquisador desenvolve um método por cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas (GC-MS) para quantificação de um pesticida organoclorado em matriz alimentar, operando em modo SIM com íon de quantificação ( $m/z$  183) e dois íons de qualificação ( $m/z$  285 e  $m/z$  220). Durante a análise de uma amostra real, o íon de quantificação apresenta sinal adequado dentro da faixa de calibração, mas a razão entre os íons de qualificação e o íon de quantificação difere 35% em relação à referência.

Em face do exposto, assinale a alternativa que apresenta a interpretação adequada.

- (A) O resultado é válido para quantificação, mas a confirmação de identidade deve ser realizada por uma segunda técnica analítica, pois o GC-MS em modo SIM não possui capacidade confirmatória intrínseca para matrizes complexas.
- (B) A variação na razão iônica é causada pela saturação do detector no canal do íon de quantificação, que reduz artificialmente o denominador da razão calculada e exige rediluição da amostra.
- (C) A variação na razão iônica indica a presença de interferente co-eluído, que contribui para o sinal de um ou mais íons monitorados, comprometendo a confirmação de identidade do composto.
- (D) O resultado indica que o método deve ser re-operado em modo *full scan* para calcular a razão iônica com maior precisão espectral, pois o modo SIM monitora apenas íons selecionados e não permite avaliar a pureza dos picos cromatográficos.
- (E) A variação é aceitável pois íons de qualificação apresentam naturalmente maior variabilidade de resposta que íons de quantificação em modo SIM, independentemente da complexidade da matriz.

32. Foi realizada a análise do decanoato de etila por espectrometria de massas por impacto de elétrons (EI). Sabe-se que ésteres podem sofrer fragmentações características, incluindo clivagens em diferentes posições da cadeia carbônica.

Assim sendo, assinale a alternativa que apresenta, correta e respectivamente, os principais fragmentos que são altamente característicos para esse composto no que se refere às clivagens  $\alpha$ ,  $\gamma$  e ao rearranjo de McLafferty.



33. Um pesquisador deseja purificar uma proteína recombinante presente em um lisado celular bruto. A proteína de interesse possui massa molecular de 60 kDa, ponto isoelétrico (pI) de 6,5 e foi expressa com uma cauda de histidina para facilitar a purificação. O objetivo é obter uma amostra altamente purificada, adequada para análise estrutural e, posteriormente, armazená-la a longo prazo.

Assinale a alternativa que apresenta a sequência adequada para a purificação e armazenamento da proteína.

- (A) Centrifugação e recolher o sobrenadante; cromatografia de exclusão por tamanho; cromatografia de troca iônica; cromatografia de afinidade; armazenamento a 4 °C.
- (B) Centrifugação e recolher o precipitado; cromatografia de afinidade; cromatografia de exclusão por tamanho; armazenamento em tampão fisiológico e glicerol a -20 °C.
- (C) Centrifugação e recolher o sobrenadante; precipitação com sulfato de amônio; diálise; armazenamento a -80 °C.
- (D) Centrifugação e recolher o precipitado; cromatografia de troca iônica; cromatografia de exclusão por tamanho; armazenamento em tampão fisiológico e glicerol a -20 °C.
- (E) Centrifugação e recolher o sobrenadante; cromatografia de afinidade; cromatografia de troca iônica; cromatografia de exclusão por tamanho; adição de glicerol e armazenamento a -80 °C.

34. Uma nanopartícula lipídica carregando um fármaco possui potencial Zeta de -45 mV em tampão fosfato pH = 7,4 e em solução salina de NaCl com concentração de 10 mmol L<sup>-1</sup>. O pesquisador deseja avaliar a estabilidade coloidal do sistema em condições fisiológicas simuladas (pH = 7,4, [NaCl] = 150 mmol L<sup>-1</sup>).

Assinale a alternativa correta com relação ao comportamento esperado do potencial Zeta e a suas implicações.

- (A) O potencial Zeta permanecerá em -45 mV, pois é uma propriedade intrínseca da superfície da nanopartícula independentemente da composição do meio.
- (B) O aumento da força iônica comprimirá a dupla camada elétrica, reduzindo a magnitude do potencial Zeta e indicando menor estabilidade coloidal nas condições fisiológicas.
- (C) O aumento da força iônica aumentará o potencial Zeta em magnitude, pois a maior concentração de contra-íons intensifica o potencial elétrico no plano de cisalhamento.
- (D) O potencial Zeta irá se tornar positivo em força iônica fisiológica, pois os cátions monovalentes do tampão neutralizam preferencialmente as cargas negativas da superfície.
- (E) A redução do potencial Zeta em força iônica fisiológica indica agregação imediata da nanopartícula, pois qualquer valor acima de -30 mV é insuficiente para a manutenção da estabilidade coloidal.

35. Em espectrometria de massas de compostos orgânicos contendo o grupo carbonila, diferentes vias de fragmentação podem ocorrer. Assim sendo, assinale a alternativa correta quanto aos processos de fragmentação observados para o ácido decanoico.
- (A) A clivagem  $\alpha$  envolve a transferência de um hidrogênio da posição  $\gamma$  e resulta na formação de um alceno neutro e um íon estabilizado.
- (B) O rearranjo de McLafferty envolve a clivagem na ligação adjacente ao grupo carbonila, sem a migração de hidrogênio, formando íons radicais.
- (C) A clivagem  $\alpha$  ocorre com a ruptura da ligação adjacente ao grupo carbonila, enquanto o rearranjo de McLafferty envolve a migração de um hidrogênio  $\gamma$ .
- (D) Os principais mecanismos de fragmentação de compostos orgânicos carbonílicos requerem a presença de hidrogênio na posição  $\gamma$  para ocorrerem.
- (E) A clivagem  $\alpha$  é uma etapa subsequente ao rearranjo de McLafferty, pois é necessária a transferência do hidrogênio  $\alpha$  para direcionar a ruptura da ligação e estabilizar o produto.
36. No que se refere ao desenvolvimento de métodos analíticos para a quantificação de traços em matrizes ambientais ou biológicas complexas sob eluição em gradiente, é correto afirmar que o detector com menor limite de detecção e maior robustez frente aos interferentes de matriz é o seguinte:
- (A) detector de índice de refração, operando com fonte de luz estabilizada termicamente, pois a compensação das variações de temperatura permite seu uso em condições de gradiente sem comprometimento da linha base.
- (B) detector de arranjo de diodos de alta resolução, pois o monitoramento simultâneo de múltiplos comprimentos de onda permite discriminar o sinal do analito dos interferentes de matriz com base no perfil espectral.
- (C) detector de fluorescência com varredura programada de múltiplos pares de excitação e emissão, pois a alta seletividade espectral e sensibilidade superior ao UV eliminam a necessidade de preparo de amostra extensivo mesmo em matrizes complexas.
- (D) detector de espectrometria de massas de triplo quadrupolo, operando em modo de monitoramento de reação selecionada, pois a dupla seleção de massa e o uso de padrão interno isotopicamente marcado conferem seletividade e correção de efeito de matriz.
- (E) detector de ultravioleta com monocromadores de alta resolução, pois a seleção precisa do comprimento de onda ótimo para cada analito minimiza a contribuição espectral dos interferentes de matriz ao sinal medido.
37. A operação de um espectrômetro de massas exige a manutenção do regime de alto vácuo (geralmente entre  $10^{-5}$  e  $10^{-8}$  torr) em diversas regiões do instrumento.
- Assinale a alternativa que apresenta a principal razão física para a manutenção do alto vácuo no analisador e no detector.
- (A) O vácuo é necessário para reduzir o ponto de ebulição dos analitos na fonte de ionização, facilitando a transição da fase líquida para a gasosa, sem a degradação térmica das moléculas.
- (B) A manutenção do vácuo visa aumentar o caminho médio livre dos íons, minimizando colisões com moléculas de gases residuais que causariam dispersão de energia e mudanças de trajetória.
- (C) O regime de alto vácuo é fundamental para resfriar os filamentos da fonte de ionização por impacto eletrônico, impedindo que o calor excessivo degrade os íons formados por meio de emissão termoiônica.
- (D) O vácuo é necessário para assegurar que a energia cinética dos íons seja dissipada uniformemente, permitindo que o analisador filtre as massas com base na resistência ao movimento imposta pelo campo magnético residual.
- (E) O vácuo atua na proteção do detector impedindo que íons residuais de carga oposta neutralizem íons analitos durante o trajeto até o detector, fenômeno denominado recombinação iônica.
38. Assinale a alternativa correta com relação aos processos de quantificação elementar por meio da análise elementar (CHNS/O).
- (A) A detecção e quantificação dos gases gerados ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{N}_2$ ) são realizadas preferencialmente por um detector de ionização em chama, por possuir maior sensibilidade e ser amplamente utilizado em sistemas de cromatografia gasosa.
- (B) O cadinho de estanho atua como suporte inerte, evitando reações secundárias entre a amostra e o oxigênio antes da zona de combustão, garantindo uma ignição lenta e controlada.
- (C) A etapa de combustão *flash* para a análise de CHNS é realizada sob fluxo contínuo de um gás inerte, para evitar reações secundárias indesejadas entre os produtos de combustão e os componentes do reator antes da zona de detecção.
- (D) A combustão da amostra deve ocorrer de forma lenta e gradual, garantindo que a liberação dos gases de oxidação ocorra em equilíbrio térmico com o forno do reator e minimizando a perdas por volatilização.
- (E) Após a combustão rápida em altas temperaturas ( $\sim 1000$  °C), o reator de redução preenchido com cobre metálico converte  $\text{NO}_x$  gerados em  $\text{N}_2$  e remove o excesso de  $\text{O}_2$  residual, garantindo a integridade do sinal no detector.

39. Com relação à eletroforese capilar, assinale a alternativa correta.

- (A) O aquecimento por efeito Joule e o gradiente de temperatura gerados são mais significativos para tubos capilares de diâmetro menor, pois a relação entre área superficial e volume de dissipação de calor é menos favorável.
- (B) A mobilidade eletroforética é diretamente proporcional ao raio hidrodinâmico das moléculas, de modo que os íons maiores migram mais rapidamente sob o campo elétrico aplicado.
- (C) A cromatografia líquida de alta performance apresenta maior eficiência de separação que a eletroforese capilar, pois o perfil de fluxo laminar da fase móvel contribui para o estreitamento das bandas cromatográficas.
- (D) Em comparação à cromatografia líquida, a eletroforese capilar apresenta contribuição mais significativa do termo de transferência de massa da equação de van Deemter, devido à ausência de fase estacionária.
- (E) A mobilidade eletroosmótica é proporcional à densidade de carga da superfície e diminui em condições de pH mais baixo e alta força iônica.

40. A eficiência analítica em Eletroforese Capilar (CE) é frequentemente expressa pelo número de pratos teóricos (N), assim como na cromatografia líquida de alta performance.

Sobre os fatores que determinam a eficiência e a resolução na CE, é correto afirmar:

- (A) o número de pratos teóricos é diretamente proporcional ao coeficiente de difusão das moléculas e aumenta com o aumento da temperatura.
- (B) o fator de separação em CE é definido como a razão entre as mobilidades de duas espécies a serem separadas, determinando a seletividade de separação independentemente da eficiência da coluna.
- (C) mantendo-se o campo elétrico constante, o aumento do comprimento do capilar não incrementa N, pois a maior distância percorrida é compensada pelo aumento proporcional na voltagem.
- (D) o aumento da voltagem aplicada reduz a eficiência da separação devido ao maior tempo de migração das espécies e ao alargamento de banda resultante.
- (E) a resolução em CE aumenta proporcionalmente com o quadrado de N e linearmente com a diferença entre as mobilidades eletroforéticas dos analitos.

TABELA ISOTÓPICA

Elemento	Número de massa	Massa (Da)	Abundância (% átomo)
H	1	1,007825	99,988
	2	2,01410	0,012
B	10	10,01294	19,9
	11	11,00931	80,1
C	12	12 (exato)	98,93
	13	13,00335	1,07
N	14	14,00307	99,632
	15	15,00011	0,368
O	16	15,99491	99,757
	17	16,99913	0,038
	18	17,99916	0,205
F	19	18,99840	100
P	31	30,97376	100
S	32	31,97207	94,93
	33	32,97146	0,76
	34	33,96787	4,29
	36	35,96708	0,02



