

AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES ADSORTIVAS DE QUITOSANAS OBTIDAS DE *Tenebrio molitor* E *Hermetia illucens*

Gabriel Salvador¹
Michael Ramos Nunes²

Resumo: Este trabalho avaliou a síntese e caracterização de quitosana a partir de larvas de *Hermetia illucens* (mosca-soldado-negro) e exúvias de *Tenebrio molitor* (tenébrio-comum), investigando a capacidade adsortiva de íons Cu^{2+} . A quitina da *H. illucens* foi obtida por meio dos processos sequenciais de desmineralização, desproteinização, despigmentação e desodorização; a quitina das exúvias de *T. molitor* foi empregada diretamente. Ambas foram convertidas em quitosana por desacetilação alcalina (NaOH 50%, 100 °C, 4 h). Os materiais foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), titulação potenciométrica, calorimetria diferencial de varredura (DSC) e adsorção de Cu^{2+} quantificada por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX). O FTIR confirmou a identidade estrutural das amostras como quitosana, com a presença das bandas características do biopolímero. Quanto ao grau de desacetilação, determinado por titulação potenciométrica, a *H. illucens* apresentou 46,6% $\pm$ 8,0%, na fronteira entre quitina e quitosana; o *T. molitor* apresentou fração insolúvel de 77,9% $\pm$ 3,8% (n = 3), evidenciando desacetilação parcial da quitina. As curvas de DSC exibiram pico endotérmico de desidratação em 139 °C (*T. molitor*) e 156 °C (*H. illucens*), com ausência de degradação exotérmica definida no *T. molitor* até 400 °C. Nos ensaios de adsorção, a quitosana de *H. illucens* alcançou q_e de 23,09 mg/g na maior concentração testada (5,0 mmol/L), contra 7,63 mg/g do *T. molitor*, diferença estatisticamente significativa pelo teste de Tukey (p < 0,05). Conclui-se que *H. illucens* constitui fonte promissora para obtenção de quitosana com potencial adsortivo, enquanto o processamento de *T. molitor* demanda otimização da desacetilação.

Palavras-Chave: Quitosana. Insetos. Adsorção. Íons cobre.

1 INTRODUÇÃO

A quitosana é um biopolímero natural obtido pela desacetilação alcalina da quitina, segundo polissacarídeo mais abundante na natureza, superado apenas pela celulose. Trata-se de um polímero linear formado majoritariamente por unidades de D-glucosamina, cuja proporção em relação às unidades remanescentes de N-acetilglucosamina define o chamado grau de desacetilação (GD). Suas propriedades distintivas, biocompatibilidade, biodegradabilidade, atoxicidade e atividade antimicrobiana, fundamentam aplicações em setores variados, como o biomédico, farmacêutico, alimentício, agrícola e de tratamento de efluentes (Oliveira, 2012; Triunfo et al., 2022).

A principal fonte comercial de quitosana são os resíduos da indústria pesqueira, em especial carapaças de crustáceos como camarões, caranguejos e siris (Battisti; Campana-Filho, 2008). Essa origem, contudo, apresenta limitações

¹ Acadêmico do curso de Engenharia Química do Instituto Federal de Santa Catarina do Câmpus Lages; salvagabriel2@gmail.com.

² Orientador – Docente do curso de Engenharia Química do Instituto Federal de Santa Catarina – Câmpus Lages; michael.nunes@ifsc.edu.br.

relevantes: sazonalidade da matéria-prima, concentração geográfica em áreas costeiras e variabilidade composicional, fatores que comprometem a reprodutibilidade e o custo do produto final (Triunfo et al., 2022). Nesse contexto, os insetos emergem como fonte alternativa promissora e ecologicamente viável. A criação em larga escala de espécies como a mosca-soldado-negro (*Hermetia illucens*) e o tenébrio-comum (*Tenebrio molitor*) encontra-se em plena expansão mundial, voltada à produção de ração animal e à gestão de resíduos orgânicos, gerando subprodutos ricos em quitina passíveis de reaproveitamento dentro de um modelo de economia circular (Vilella et al., 2018).

Estudos recentes têm investigado especificamente o potencial dessas duas espécies como fontes alternativas de quitosana. Sá (2024) reportou a extração e caracterização de quitina a partir de *H. illucens*, destacando seu alinhamento aos princípios da química verde. Schen et al. (2024), por sua vez, investigaram metodologias química e enzimática para obtenção de quitosana a partir de exúvias de *T. molitor*, demonstrando a viabilidade técnica da rota. Triunfo et al. (2022) caracterizaram comparativamente quitina e quitosana de *H. illucens*, validando suas propriedades para aplicações industriais.

A funcionalidade da quitosana depende criticamente de suas propriedades físico-químicas, das quais o GD é o parâmetro mais influente. O GD determina a solubilidade em meio ácido (apenas materiais com GD $\geq 50\%$ são considerados quitosana), a capacidade de quelação de cátions metálicos, a atividade antimicrobiana e a reatividade química para modificações posteriores (Oliveira, 2012). Sua determinação pode ser realizada por diferentes métodos analíticos.

Entre as aplicações mais relevantes da quitosana destaca-se sua capacidade de adsorção de metais pesados em efluentes aquosos. Os grupos amino ($-NH_2$) e hidroxila ($-OH$) da estrutura polimérica atuam como sítios ativos para a quelação de cátions metálicos divalentes, configurando o material como adsorvente promissor para íons como Cu^{2+} , Pb^{2+} e Cd^{2+} (Guinesi; Pessoa; Coutinho, 2007; Lucena et al., 2015). A remoção de cobre de efluentes é particularmente relevante por sua toxicidade e ampla ocorrência em águas residuárias industriais, motivando a busca contínua por adsorventes de baixo custo e origem renovável (Liu et al., 2023). No presente trabalho, foi avaliada a síntese de quitosana a partir de duas espécies de inseto com matéria-prima de natureza distinta: larvas inteiras de *H. illucens* (constituídas por exoesqueleto cuticular, corpo mole e tecidos internos) e exúvias de *T. molitor* (estruturas remanescentes do processo de ecdise, naturalmente enriquecidas em quitina). Caracterizou-se a estrutura química dos polímeros obtidos, identificando os grupos funcionais por FTIR e o comportamento térmico por DSC. O grau de desacetilação foi determinado por titulação potenciométrica, técnica de natureza quantitativa baseada na protonação dos grupos amino livres em meio ácido (Czechowska-Biskup et al., 2012). Por fim, foi avaliada a capacidade de adsorção de íons Cu^{2+} das quitosanas sintetizadas, analisando estatisticamente as diferenças observadas entre as duas espécies.

2 METODOLOGIA

2.1 Materiais e reagentes

Foram utilizadas duas matérias-primas distintas, obtidas de criadores locais em Lages-SC: larvas vivas de *Hermetia illucens* (mosca-soldado-negro) e exúvias secas de *Tenebrio molitor* (tenébrio-comum). Como referência analítica foi

empregada quitosana comercial (Sigma-Aldrich), obtida de carapaça de caranguejo, com grau de desacetilação mínimo de 75% informado pelo fabricante. Os reagentes utilizados nas etapas de extração, purificação, síntese e caracterização, todos de grau analítico (P.A.), incluíram: ácido clorídrico (Alphatec), hidróxido de sódio (Synth), etanol absoluto (Neon), hipoclorito de sódio (Synth) e sulfato de cobre (Synth). A água utilizada em todos os procedimentos foi deionizada.

2.2 Preparo das matérias-primas

As duas matérias-primas foram processadas de formas diferentes. As larvas de *Hermetia illucens* foram inicialmente fervidas, como medida de esterilização, e secas em estufa de circulação de ar a 30 °C por 48 horas, de modo a eliminar a umidade. As exúvias de *Tenebrio molitor* foram recebidas secas e isentas de tecidos moles, uma vez que correspondem ao exoesqueleto naturalmente liberado durante a muda do inseto; por essa razão, não foram submetidas às etapas de fervura e de secagem em estufa aplicadas às larvas. Concluídos esses tratamentos preliminares, específicos para a mosca-soldado-negro, ambos os materiais foram processados em moedor analítico até a obtenção de farinha homogênea, armazenada em sacos de polietileno sob refrigeração a 3 °C até o início das etapas de purificação.

Vale destacar que dada a natureza das exúvias de *T. molitor*, estruturas de exoesqueleto puro, naturalmente desprovidas de tecidos moles, gorduras e proteínas solúveis em proporções comparáveis às larvas inteiras, julgou-se desnecessária a execução do protocolo completo de purificação da quitina (seções 2.3.1 a 2.3.3) para essa amostra. Assim, as exúvias, após moagem, foram submetidas diretamente à etapa de desacetilação alcalina descrita na seção 2.4, sem passar pelas etapas de desmineralização, desproteinização, despigmentação e desodorização.

2.3 Extração e purificação da quitina

A obtenção da quitina de *H. illucens* seguiu o protocolo descrito por Oliveira (2012), com adaptações, compreendendo quatro etapas sequenciais: desmineralização, desproteinização, despigmentação e desodorização.

2.3.1 Desmineralização

A farinha foi suspensa em solução de HCl 1,0 mol/L na proporção de 10% (m/v), sob agitação magnética em temperatura ambiente, durante 1 hora. Após este período, o material foi filtrado em papel de filtro e lavado com água deionizada até pH neutro do filtrado. O material resultante foi seco em estufa a 30 °C, sendo denominado material desmineralizado (MD).

2.3.2 Desproteinização

O MD foi suspenso em solução de NaOH 1,0 mol/L na proporção de 10% (m/v). A mistura foi mantida sob agitação magnética em banho-maria a 65 °C por 3 horas. O pó resultante, denominado material desproteinizado, foi filtrado em papel quantitativo e lavado com água deionizada até a remoção completa de resíduos de NaOH.

2.3.3 Despigmentação e desodorização

O material desproteínizado foi inicialmente colocado em extrator Soxhlet, em contato com etanol absoluto por 24 horas, para remoção dos pigmentos residuais. Em seguida, foi ressuspensão em solução de hipoclorito de sódio (NaClO) 0,36% (v/v) na proporção de 10% (m/v) e mantido sob agitação a 30 °C por 2 horas, para a desodorização. O material foi então filtrado e seco em estufa a 80 °C por 4 horas, resultando na quitina purificada (QP).

2.4 Síntese da quitosana

Para a conversão da quitina em quitosana, a QP foi suspensa em solução de NaOH 50% (m/v), totalizando proporção de 1:5 (QP:NaOH). A mistura foi mantida em sistema de refluxo a 100 °C por 4 horas, sob agitação magnética constante. Após o término da reação, o produto foi filtrado em papel quantitativo e lavado com água deionizada até neutralização do filtrado. A quitosana obtida foi desidratada em estufa a 60 °C até peso constante e designada como quitosana sintetizada (QS).

2.5 Caracterização das amostras

2.5.1 Espectroscopia FTIR

A análise por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi empregada para a identificação dos grupos funcionais presentes nas amostras e para a confirmação estrutural da conversão de quitina em quitosana. As amostras, previamente secas em estufa e mantidas em dessecador, foram analisadas em espectrômetro Shimadzu IRSpirit (Shimadzu Corporation, Kyoto, Japão), equipado com o acessório de reflectância total atenuada de reflexão única QATR-S, dotado de prisma de diamante e ângulo de incidência de 45°. Os espectros foram registrados na região do infravermelho médio, na faixa de 4000 a 400 cm⁻¹, com resolução espectral de 2 cm⁻¹ e acúmulo de 45 varreduras por espectro. O controle do instrumento e o processamento dos espectros foram realizados no software LabSolutions IR (Shimadzu), e a atribuição das bandas de absorção aos respectivos grupos funcionais baseou-se na literatura especializada (Brugnerotto et al., 2001; Battisti; Campana-Filho, 2008; Triunfo et al., 2022).

2.5.2 Determinação do GD por titulação potenciométrica

A determinação quantitativa do grau de desacetilação foi conduzida por titulação potenciométrica em triplicata, conforme procedimento adaptado de Broussignac (1968) e descrito por Czechowska-Biskup et al. (2012). Uma vez que a titulação potenciométrica foi conduzida cerca de seis meses após a síntese das quitosanas, e considerando o caráter higroscópico do biopolímero que reabsorve umidade atmosférica ao longo do armazenamento, as amostras foram novamente secas em estufa a 50 °C até peso constante imediatamente antes da análise, e mantidas em dessecador até a pesagem. Em cada réplica, as soluções de NaOH e HCl utilizadas foram padronizadas, respectivamente, com biftalato de potássio (KHP) e com a solução de NaOH padronizada, resultando em concentrações reais de 0,0485 mol/L (NaOH) e 0,04973 mol/L (HCl).

Em cada réplica, aproximadamente 0,0500 g de quitosana foram pesados em balança analítica com resolução de 0,0001 g (massas reais: 0,0502; 0,0499 e 0,0504 g). Adicionaram-se 10,00 mL de HCl padronizado (0,04973 mol/L) com pipeta volumétrica e a mistura foi mantida sob agitação magnética em temperatura ambiente até dissolução do polímero. Adicionou-se então cerca de 10 mL de água deionizada para garantir a imersão do eletrodo do pHmetro. A titulação foi realizada com solução de NaOH (concentração nominal 0,05 mol/L; fator de correção 0,97 frente ao biftalato de potássio, resultando em concentração real $M = 0,0485$ mol/L), em incrementos de 0,5 mL nas regiões fora dos pontos de equivalência e de 0,05 a 0,2 mL nas zonas críticas (regiões de inflexão em torno de pH 4–5 e pH 8–9). Após cada adição, aguardou-se a estabilização do pH antes do registro do par ordenado (volume cumulativo, pH). A titulação prosseguiu até o estabelecimento de um platô alcalino estável em pH 11. A identificação dos pontos de inflexão (V_1 e V_2) foi realizada graficamente a partir dos máximos da primeira derivada (dpH/dV). O cálculo do GD seguiu a fórmula de Broussignac (1968), apresentada na Equação 1:

$$GD (\%) = [203,19 \cdot M \cdot (V_2 - V_1) / (m + 42 \cdot M \cdot (V_2 - V_1))] \times 100 \quad (1)$$

onde M é a concentração real da solução de NaOH (mol/L), V_1 e V_2 são os volumes nos pontos de inflexão (L), m é a massa exata da amostra (g), 203,19 g/mol é a massa molar da unidade acetilada (N-acetilglucosamina) e 42 g/mol é a diferença entre a massa molar da unidade acetilada e da desacetilada (D-glucosamina, 161 g/mol). Adotou-se a forma da equação derivada do balanço de massa formal do copolímero, com 203,19 g/mol no numerador; registra-se que a literatura também emprega a forma original de Broussignac (1968) com 161 g/mol, cuja implicação sobre o resultado, neste trabalho, favorece a forma com 203,19 g/mol, por decorrer da consistência algébrica do balanço de massa do copolímero.

2.5.3 Ensaio de solubilidade

Durante o preparo das amostras para a titulação potenciométrica (seção 2.5.2), observou-se que a quitosana de *T. molitor*, diferentemente da de *H. illucens*, não se dissolvia em HCl 0,05 mol/L mesmo após agitação prolongada, permanecendo dispersa na forma de partículas sólidas. Em razão dessa observação, conduziu-se ensaio específico de quantificação gravimétrica da fração insolúvel, em triplicata. Em cada réplica, aproximadamente 0,0500 g da amostra (massas reais: 0,0533; 0,0531 e 0,0505 g) foram dispersos em 10 mL de HCl 0,05 mol/L sob agitação magnética por 24 horas em temperatura ambiente. O conteúdo foi filtrado em papel-filtro quantitativo previamente pesado, e o resíduo retido foi lavado com três porções sucessivas de 5 mL de água deionizada. O conjunto papel-filtro mais resíduo foi seco em estufa a 60 °C até o peso constante. A fração insolúvel de cada réplica foi calculada pela Equação 2, e o resultado expresso como média $\pm$ desvio padrão.

$$\text{Fração insolúvel (\%)} = (m_{\text{resíduo}} / m_{\text{inicial}}) \times 100 \quad (2)$$

2.5.4 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

A análise térmica foi conduzida em equipamento DSC-60 (Shimadzu), sob atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 mL/min e taxa de aquecimento de 10 °C/min, na faixa de -30 a 400 °C. As amostras foram acondicionadas em cadinhos de alumínio e analisadas em massas distintas (Tenebrio: 9,630 mg; Hermetia: 8,520 mg; Comercial: 10,290 mg), o sinal bruto (mW) foi posteriormente normalizado pela massa de cada amostra, resultando em valores expressos em mW/mg, para permitir comparação direta entre as curvas. Seguiu-se a convenção do equipamento, com eventos endotérmicos no sentido negativo (energia absorvida) e exotérmicos no sentido positivo. As temperaturas de pico (T_{pico}) dos eventos endotérmico (desidratação) e exotérmico (degradação) foram extraídas dos extremos das curvas normalizadas, e a intensidade de cada evento foi quantificada pelo valor absoluto do fluxo de calor normalizado (mW/mg) no respectivo ponto de extremo.

2.5.5 Adsorção de Cu^{2+} e quantificação por EDX

A capacidade de adsorção de Cu^{2+} foi avaliada em ensaios de batelada, conforme procedimento descrito por Lucena et al. (2015). Foram preparadas soluções aquosas de sulfato de cobre (CuSO_4) nas concentrações iniciais de 1,0; 2,5 e 5,0 mmol/L (expressas em termos de Cu^{2+} , uma vez que o CuSO_4 se dissocia na proporção 1:1), em triplicata para cada combinação espécie × concentração, totalizando 18 ensaios independentes. Para a quitosana de *H. illucens*, 100 mg do adsorvente foram adicionados a 10 mL da solução-padrão; para a quitosana de *T. molitor*, em razão da menor disponibilidade de matéria-prima, foram empregados 50 mg do adsorvente em 5 mL de solução, mantendo-se constante a razão volume/massa em 0,1 L/g para garantir a comparabilidade entre as duas espécies. As suspensões foram mantidas sob agitação magnética constante por 24 horas em temperatura ambiente (~25 °C), assegurando o estabelecimento do equilíbrio de adsorção.

Decorrido o período de contato, as suspensões foram filtradas em papel-filtro quantitativo para separação do adsorvente sólido. A concentração residual de Cu^{2+} no filtrado foi quantificada por espectroscopia de energia dispersiva de raios X em equipamento EDX-7200 (Shimadzu), com curva de calibração construída a partir de soluções-padrão de CuSO_4 nas concentrações de 0,0005; 0,001; 0,0025; 0,005 e 0,01 mol/L. A capacidade de adsorção (q_e , em mg/g) e a eficiência de remoção (R , em %) foram calculadas pelas Equações 3 e 4, respectivamente:

$$q_e = \{[(C_0 - C_f) \cdot V \cdot MM_{\text{Cu}}] / m\} \times 1000 \quad (3)$$

$$R (\%) = [(C_0 - C_f) / C_0] \times 100 \quad (4)$$

Onde C_0 e C_f são as concentrações inicial e final de Cu^{2+} (mol/L), V é o volume da solução (L), MM_{Cu} é a massa molar do cobre (63,55 g/mol), m é a massa de adsorvente (g) e o fator 1000 converte o resultado de $\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ para $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$, unidade em que q_e é reportado.

2.5.6 Análise estatística

Os dados de capacidade de adsorção (q_e) foram submetidos à análise de variância (ANOVA) de dois fatores, considerando como fator A a espécie (*Tenebrio molitor* e *Hermetia illucens*) e como fator B a concentração inicial de Cu^{2+} (1,0; 2,5 e

5,0 mmol/L), com três réplicas por combinação. A significância dos efeitos principais e da interação foi avaliada ao nível de significância de 5% ($\alpha = 0,05$), considerando-se estatisticamente significativos os efeitos com $p < 0,05$. Quando detectados efeitos significativos, aplicou-se o teste post-hoc de Tukey HSD para identificação dos pares de médias diferentes entre si. Os cálculos estatísticos foram realizados em planilha Microsoft Excel (Microsoft Office Home and Business 2024) e no software OriginPro 2024.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A caracterização das quitosanas sintetizadas a partir de *Tenebrio molitor* e *Hermetia illucens* foi conduzida em quatro frentes complementares: identificação estrutural por espectroscopia FTIR, determinação do grau de desacetilação por titulação potenciométrica, análise do comportamento térmico por DSC e avaliação da capacidade adsorptiva frente a íons Cu^{2+} por EDX.

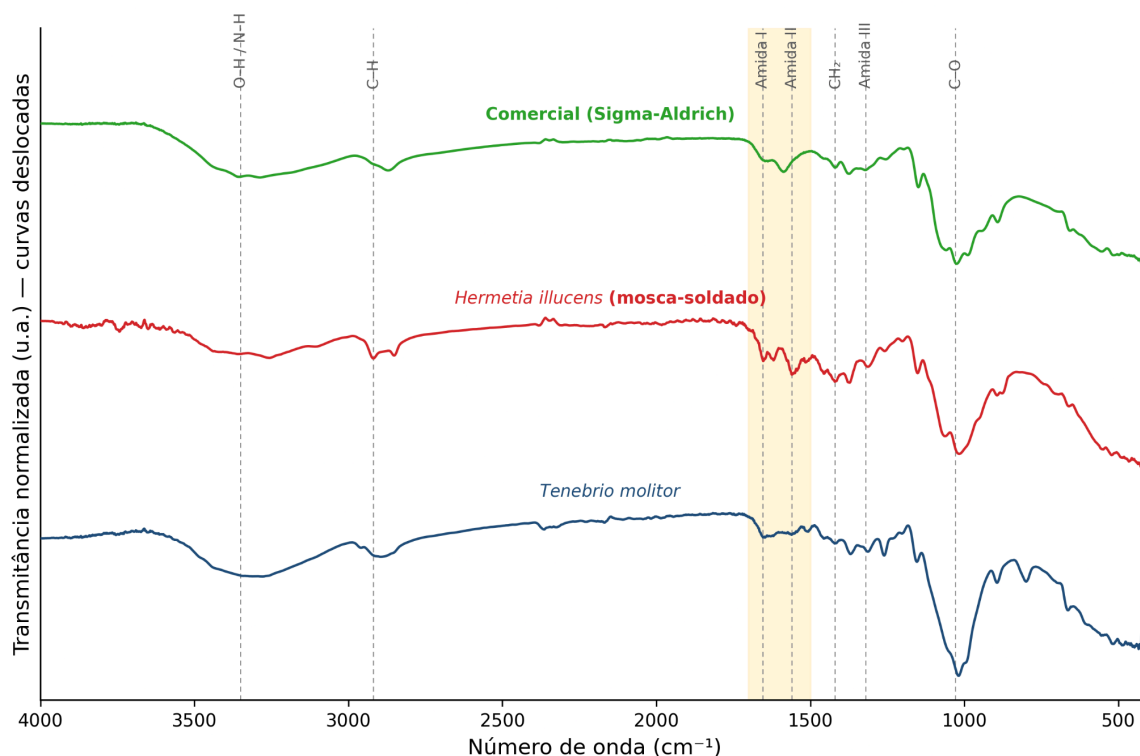
3.1 Análise estrutural por espectroscopia FTIR

A espectroscopia FTIR foi empregada para confirmar a identidade estrutural das amostras como quitosana. A presença simultânea das bandas de Amida I ($\sim 1655 \text{ cm}^{-1}$), Amida II ($\sim 1560 \text{ cm}^{-1}$) e Amida III ($\sim 1320 \text{ cm}^{-1}$), juntamente com as vibrações da estrutura sacarídica (~ 1150 , ~ 1070 , ~ 1030 e $\sim 895 \text{ cm}^{-1}$), confirma a identidade estrutural do biopolímero da família quitina/quitosana, atestando a integridade da cadeia β -1,4 e a presença dos grupos funcionais característicos (Brugnerotto et al., 2001). Cabe ressaltar, contudo, que os espectros de quitina e de quitosana de baixo grau de desacetilação são muito semelhantes, uma vez que diferem apenas na proporção relativa entre unidades acetiladas e desacetiladas; por essa razão, o FTIR isoladamente não permite quantificar o GD nem confirmar a ultrapassagem do limiar de 50% que define a quitosana, parâmetro que neste trabalho foi avaliado por titulação potenciométrica e por ensaio de solubilidade (Kasaai, 2008).

A Figura 1 apresenta os espectros sobrepostos das três amostras avaliadas, evidenciando o perfil característico do polímero em todas elas, com ligeiras variações na intensidade relativa das bandas, atribuíveis a diferenças no grau de desacetilação e na presença residual de água ligada. Cabe destacar que os espectros das duas quitosanas sintetizadas reproduzem o perfil da quitosana comercial de referência (Sigma-Aldrich), tanto no conjunto de bandas observadas quanto no padrão geral de absorções, com pequenas variações de posição esperadas para materiais de diferentes origens e graus de desacetilação.

Essa correspondência indica que a rota de síntese preservou a estrutura polimérica esperada e gerou materiais espectralmente compatíveis com a referência comercial. A confirmação de que o produto atingiu, de fato, o caráter de quitosana, e em que grau, depende das análises de desacetilação discutidas nas Seções 3.2 e 3.3, que revelam comportamento distinto entre as duas espécies.

Figura 1 – Espectros FTIR sobrepostos das quitosanas avaliadas



Fonte: Autoria própria (2026)

A Tabela 1 sistematiza as bandas observadas nas três amostras, com suas respectivas atribuições conforme a literatura especializada (Brugnerotto et al., 2001; Battisti; Campana-Filho, 2008; Triunfo et al., 2022). Mesmo com variações de intensidade entre as amostras, todas as bandas-chave da quitosana, Amida I em $\sim 1655 \text{ cm}^{-1}$, Amida II / deformação N-H em $\sim 1560\text{--}1590 \text{ cm}^{-1}$, CH_2 em $\sim 1420 \text{ cm}^{-1}$, Amida III em $\sim 1320 \text{ cm}^{-1}$ e banda glicosídica em $\sim 1030 \text{ cm}^{-1}$, encontram-se presentes nas três amostras.

Tabela 1 – Bandas de absorção identificadas e suas atribuições

Banda (cm^{-1})	Atribuição	Tenebrio	Hermetia	Comercial	Ref.
~ 3360	O-H + N-H (sobrepostos)	3281	3254	3288	a, b
~ 2925	C-H assimétrico (CH_2)	2888	2919	2871	a
~ 1655	Amida I ($\text{C}=\text{O}$ acetamida)	1653	1653	1653	a, c
$\sim 1550\text{--}1590$	Amida II (deformação N-H) / $-\text{NH}_2$ (amina primária)	1560	1559	1577	a, c
~ 1420	Deformação CH_2	1419	1419	1419	a
~ 1380	CH_3 simétrico (acetamida)	1374	1374	1375	a
~ 1320	Amida III ($\text{C}-\text{N}$ + N-H)	1313	1313	1321	a, b
~ 1150	C-O-C glicosídica	1155	1151	1149	a

Banda (cm ⁻¹)	Atribuição	Tenebrio	Hermetia	Comercial	Ref.
~1070	C-O do anel piranose	1056	1061	1058	a, c
~1030	C-O do álcool primário	1018	1017	1025	a, c
~895	Vibração β-1,4-glicosídica	894	894	893	a, c

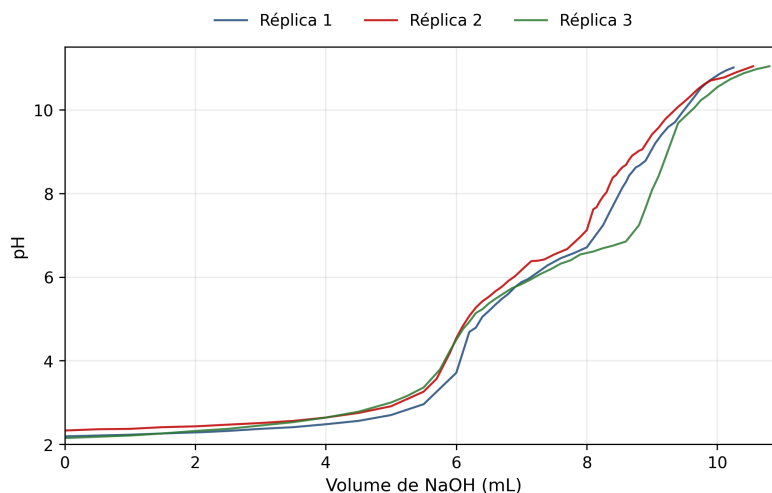
Fonte: Autoria própria (2026). a) Brugnerotto et al. (2001); b) Triunfo et al. (2022); c) Battisti e Campana-Filho (2008).

A coexistência das bandas de Amida I (~1655 cm⁻¹) e de deformação N-H (~1590 cm⁻¹) é característica de quitosanas, a primeira indicando a presença residual de grupos acetamida (unidades não desacetiladas), e a segunda evidenciando os grupos amino livres (-NH₂) resultantes da desacetilação. A intensidade relativa entre essas duas bandas correlaciona-se qualitativamente com o grau de desacetilação. Observa-se que, nas amostras de inseto, a banda associada aos grupos amino aparece em torno de 1560 cm⁻¹; embora atribuída à deformação angular de -NH₂, não se descarta sobreposição parcial com a banda de Amida II (deformação N-H da acetamida), coerente com a fração acetilada remanescente nas amostras de baixo grau de desacetilação. As bandas em ~1150, ~1070 e ~1030 cm⁻¹, atribuídas à estrutura sacarídica, e a banda em ~895 cm⁻¹, associada à ligação β-1,4-glicosídica, confirmam a integridade da cadeia polimérica; a banda em ~1070 cm⁻¹ manifesta-se como ombro do estiramento C-O em ~1030 cm⁻¹ nas três amostras, conforme verificado nos espectros experimentais.

3.2 Determinação do grau de desacetilação por titulação potenciométrica

A determinação quantitativa do GD foi conduzida por titulação potenciométrica em triplicata para a quitosana de *Hermetia illucens*, com as soluções de NaOH e HCl devidamente padronizadas. A amostra de *Tenebrio molitor* não pôde ser titulada por essa metodologia em razão de sua insolubilidade em meio ácido (discutida na Seção 3.3). As curvas de titulação obtidas para as três réplicas da *H. illucens* são apresentadas na Figura 2.

Figura 2 – Curvas de titulação potenciométrica (pH × volume de NaOH) das três réplicas da quitosana de *Hermetia illucens*



Fonte: Autoria própria (2026)

As curvas apresentam dois pontos de inflexão característicos, identificados pelos máximos da primeira derivada (dpH/dV): o primeiro, em torno de 5,8–6,0 mL (região de pH 4–5), corresponde à neutralização do excesso de HCl não consumido pela protonação dos grupos amino; o segundo, na faixa de 8,1–9,0 mL (região de pH 8–9), corresponde à neutralização dos grupos amino protonados ($-\text{NH}_3^+$) ligados à cadeia polimérica. A diferença entre esses volumes ($V_2 - V_1$) é proporcional à quantidade de grupos amino livres presentes na amostra. A Tabela 2 apresenta os volumes identificados, as massas e os valores de GD calculados pela fórmula de Broussignac.

Tabela 2 – Resultados da titulação potenciométrica da quitosana de *Hermetia illucens*

Réplica	Massa (g)	V_1 (mL)	V_2 (mL)	GD (%)
1	0,0502	6,00	8,50	44,6
2	0,0499	5,90	8,10	39,9
3	0,0504	5,80	9,00	55,4
Média	-	-	-	46,6 ± 8,0

Fonte: Autoria própria (2026)

O GD médio obtido foi de 46,6% ± 8,0% ($n = 3$; CV = 17,1%). Esse valor situa-se fronteira entre quitina e quitosana (Roberts, 1992): embora a média esteja ligeiramente abaixo do limiar de 50% convencionalmente adotado para distinguir os dois biopolímeros, a elevada dispersão entre as réplicas (desvio padrão de 8,0 pontos percentuais) faz com que o intervalo observado abranja valores tanto abaixo quanto acima desse limiar, posicionando o material sintetizado a partir de *H. illucens*, sob as condições de desacetilação empregadas (NaOH 50%, 100 °C, 4 h), efetivamente na fronteira entre quitina e quitosana.

O valor obtido é inferior à faixa relatada na literatura para quitosanas de *H. illucens* obtidas por rotas otimizadas (70-92%; Triunfo et al., 2022; Sá, 2024), o que sugere que uma única etapa de desacetilação não foi suficiente para alcançar elevados graus de conversão. Coerentemente com esse GD limítrofe, a quitosana de *H. illucens* apresentou solubilização apenas parcial e lenta em meio ácido durante o preparo das amostras, suficiente para viabilizar a titulação, mas longe da dissolução límpida e imediata esperada para quitosanas de elevado grau de desacetilação. Esse comportamento intermediário é consistente com um material em desacetilação parcial, no qual apenas a fração desacetilada se protona e solubiliza, enquanto a fração acetilada remanescente tende a permanecer pouco solúvel, situação que se manifesta de forma muito mais acentuada no *T. molitor* (Seção 3.3), cuja insolubilidade quase total reflete grau de desacetilação ainda menor.

Observa-se também que o coeficiente de variação entre as réplicas (17,1%) é relativamente elevado, refletindo a dificuldade de localização precisa do segundo ponto de inflexão. Essa dificuldade tem fundamento físico-químico: os grupos amino da quitosana apresentam pKa em torno de 6,5, e esse valor tende a aumentar à medida que o grau de desacetilação diminui, variando de aproximadamente 6,2, para quitosanas com GD elevado (~95%), até cerca de 6,5 para GD mais baixos (~73%), segundo dados de constantes de protonação relatados na literatura (Wang et al., 2006). Como a amostra deste trabalho apresenta GD ainda inferior a essa

faixa (~46,6%), espera-se um pKa na extremidade alta, o que torna a desprotonação dos grupos -NH_3^+ mais gradual e desloca o segundo ponto de equivalência para a região de pH 8–9, onde a transição da curva é intrinsecamente mais suave. Soma-se a isso o fato de que a quitosana tende a flocular e precipitar em pH alcalino, turvando a solução e dificultando ainda mais a detecção inequívoca do segundo ponto de equivalência, limitação reconhecida da titulação potenciométrica aplicada a esse biopolímero.

Outro fator que pode contribuir para a incerteza é o caráter higroscópico da quitosana, que pode reter umidade residual mesmo após secagem, superestimando a massa pesada e, conseqüentemente, subestimando o GD calculado.

3.3 Ensaio de solubilidade da quitosana de *Tenebrio molitor*

O ensaio de solubilidade da quitosana de *T. molitor* foi conduzido em triplicata. Após filtração em papel-filtro quantitativo previamente pesado e secagem a 60 °C até peso constante, obtiveram-se os resíduos insolúveis apresentados na Tabela 3. A fração insolúvel média foi de 77,9% $\pm$ 3,8% (n = 3; CV = 4,9%), com valores individuais variando de 73,4% a 80,4%.

Esse resultado confirma que as condições de desacetilação adotadas (NaOH 50%, 100 °C, 4 h) não foram capazes de solubilizar a maior parte da massa polimérica de *T. molitor* em meio ácido diluído, o que é coerente com a hipótese de desacetilação incompleta e constitui evidência direta da limitação observada nas demais técnicas de caracterização. O baixo coeficiente de variação entre as réplicas (4,9%) indica boa repetibilidade da determinação, conferindo robustez à estimativa.

Tabela 3 - Determinação da fração insolúvel da quitosana de *T. molitor* em HCl 0,05 mol/L (triplicata)

Réplica	Massa inicial (g)	Massa do resíduo seco (g)	Fração insolúvel (%)
1	0,0533	0,0425	79,7
2	0,0531	0,0390	73,4
3	0,0505	0,0406	80,4
Média	–	–	77,9 $\pm$ 3,8

Fonte: Autoria própria (2026)

Cabe registrar, como limitação, que o ensaio de fração insolúvel foi conduzido apenas para a *T. molitor*, cuja insolubilidade praticamente total motivou a análise. A determinação análoga para a *H. illucens*, ainda que sua solubilização parcial já a distinga qualitativamente, forneceria um parâmetro quantitativo direto de comparação entre as duas espécies, sendo recomendada em trabalhos futuros.

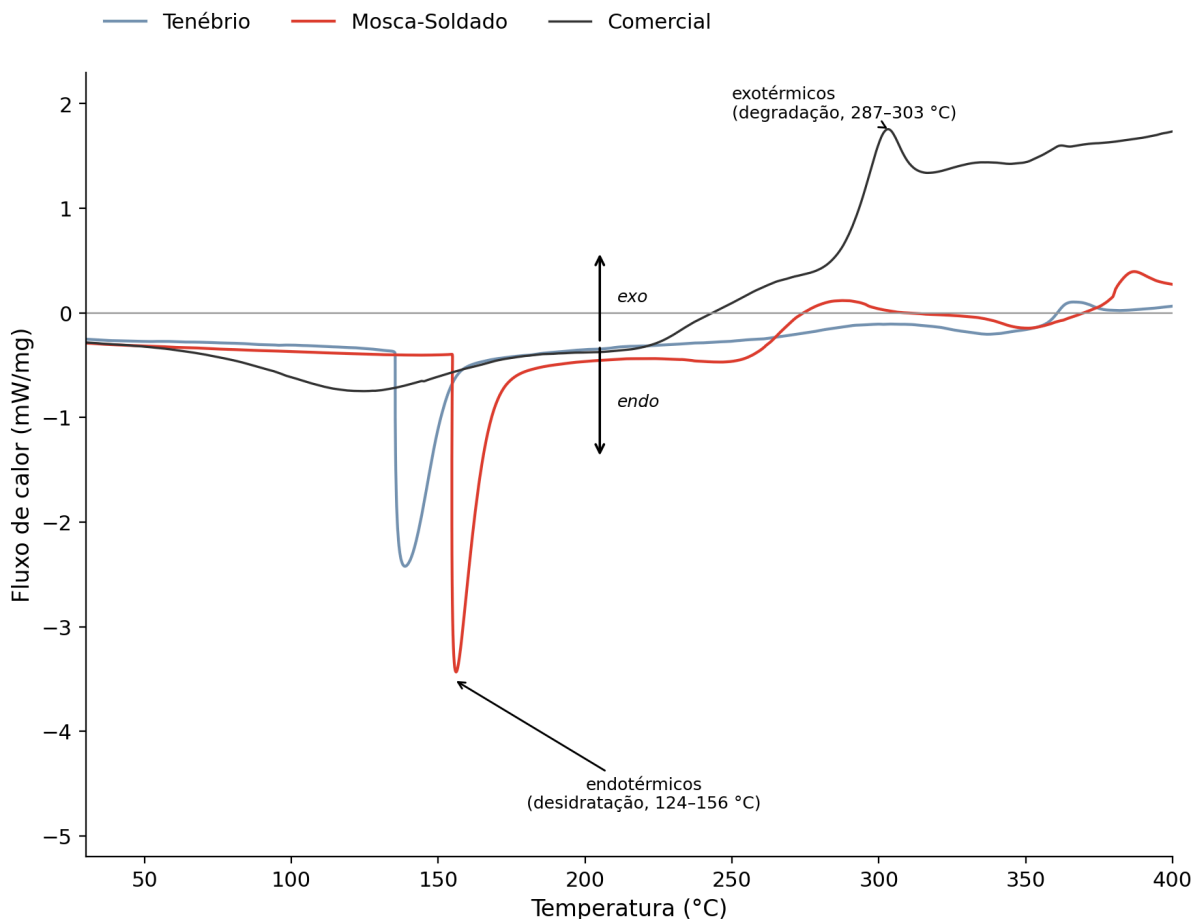
3.4 Análise térmica por DSC

O comportamento térmico das três quitosanas foi avaliado por calorimetria diferencial de varredura, na faixa de –30 a 400 °C e sob atmosfera inerte de nitrogênio; para permitir a comparação direta entre amostras de massas iniciais distintas, o sinal foi normalizado pela massa (mW/mg). Em quitosanas, esperam-se dois eventos característicos: um pico endotérmico de desidratação, entre 100 e 160 °C, associado à evaporação da água ligada aos grupos polares (-NH_2 e -OH), e um pico exotérmico de degradação, entre 280 e 310 °C, associado à decomposição da cadeia e dos grupos acetamida e amino (Kittur et al., 2002; Neto et al., 2005). A

discussão a seguir trata, nessa ordem, da desidratação e da degradação, sendo esta última a mais informativa quanto ao grau de desacetilação.

As curvas obtidas para as três amostras são apresentadas na Figura 3.

Figura 3 – Curvas DSC normalizadas (mW/mg) das três quitosanas.



Fonte: Autoria própria (2026). Sentido endotérmico para baixo (energia absorvida) e exotérmico para cima (energia liberada).

Todas exibiram o pico endotérmico de desidratação, a quitosana comercial em torno de 124 °C (-0,75 mW/mg), a de *T. molitor* em 139 °C (-2,42 mW/mg) e a de *H. illucens* em 156 °C (-3,43 mW/mg). O evento exotérmico de degradação, por sua vez, revelou comportamento marcadamente distinto entre elas: intenso e bem definido na comercial (~303 °C; +1,76 mW/mg), fraco na *H. illucens* (~287 °C; +0,12 mW/mg) e ausente na *T. molitor*, que não apresentou pico definido até 400 °C, exibindo apenas uma elevação gradual da linha de base, indício de decomposição distribuída ao longo de ampla faixa de temperatura, em vez de um evento único e localizado. Os parâmetros de cada amostra estão sumarizados na Tabela 4.

Tabela 4 – Parâmetros dos eventos térmicos observados por DSC

Amostra	Endo. desidratação T (°C)	Exo. degradação T (°C)	Intensidade relativa do exo
<i>Tenebrio molitor</i>	139	ausente	-
<i>Hermetia illucens</i>	156	287	fraco (+0,12 mW/mg)
Comercial Sigma-Aldrich	124	303	intenso (+1,76 mW/mg)

Fonte: Autoria própria (2026)

Quanto à desidratação, as três amostras retêm água ligada à matriz polimérica, confirmada pelo pico endotérmico na faixa de 124–156 °C, coerente com a presença de grupos polares -NH₂ e -OH e com a conhecida afinidade da quitosana pela água; a faixa observada é compatível com a literatura, que relata picos entre 125 e 150 °C, com valor de 144,6 °C para uma amostra de GD 79% (Kittur et al., 2002). A intensidade desse pico, contudo, não deve ser lida como indicador de grau de desacetilação: embora as amostras de inseto tenham exibido picos mais intensos que a comercial, essa intensidade reflete sobretudo a umidade residual presente no momento da análise, função do preparo e do armazenamento. De fato, como a retenção de água tende a aumentar com o GD, pela maior densidade de grupos hidrofílicos (Rinaudo, 2006), a menor intensidade da amostra comercial, apesar de seu maior GD, evidencia que esse evento é governado pela umidade residual e pela fração amorfa, e não pela quantidade de grupos amino.

Quanto à degradação, emerge a diferença mais significativa e estruturalmente informativa: a intensidade do pico exotérmico decresce nitidamente da comercial (+1,76 mW/mg) para a *H. illucens* (+0,12 mW/mg), sendo ausente na *T. molitor*. Antes de interpretar essa gradação, cabe uma consideração sobre a natureza térmica do evento. Embora a cisão das ligações da cadeia seja, isoladamente, endotérmica, pois consome energia para romper ligações covalentes, a decomposição da quitosana em torno de 300 °C é um processo global no qual reações exotérmicas concomitantes (desidratação dos anéis sacarídicos, condensação, reticulação e formação de resíduo carbonáceo) liberam mais energia do que a cisão absorve, resultando em fluxo de calor líquido exotérmico. Por isso, mesmo sob atmosfera inerte, a degradação da quitosana é descrita na literatura como evento predominantemente exotérmico (Kittur et al., 2002; Neto et al., 2005; Guinesi; Cavalheiro, 2006), o que respalda a interpretação aqui adotada.

Esclarecida a natureza do evento, sua intensidade torna-se informativa: a área e a intensidade do pico exotérmico correlacionam-se com o grau de acetilação/desacetilação da amostra, tendo sido inclusive propostas como método complementar para determinação do GD (Guinesi; Cavalheiro, 2006). Sob essa ótica, a resposta fraca ou ausente das amostras de inseto é coerente com seu menor grau de desacetilação efetivo, sobretudo na *T. molitor*. Soma-se a isso o fato de a estabilidade térmica ser função inversa do GD: materiais menos desacetilados, com maior fração de quitina cristalina nativa remanescente, são termicamente mais estáveis e deslocam a decomposição para temperaturas superiores (WanJun et al., 2009; Corazzari et al., 2015). Isso explica a ausência de pico definido na *T. molitor* até 400 °C, a elevada cristalinidade da α -quitina não convertida provavelmente desloca o evento de degradação para além da faixa instrumental analisada.

Essa regra, porém, não basta para explicar toda a ordem observada, pois a temperatura de decomposição resulta da interação entre GD, massa molar,

cristalinidade e pureza, e não do GD isoladamente. Ela se aplica sobretudo à quitina nativa altamente cristalina, como a α -quitina das exúvias, mas, entre as duas amostras já desacetiladas, a comercial (GD $\geq 75\%$) decompõe em temperatura superior (303 °C) à da *H. illucens* (287 °C; GD $\sim 47\%$), apesar de seu maior GD. Essa aparente inversão atribui-se ao fato de a comercial ser um material de elevada massa molar, alta pureza e maior ordenamento, ao passo que a quitosana de *H. illucens* sofreu desacetilação drástica em etapa única (NaOH 50%, 100 °C, 4 h), condição despolimerizante que reduz a massa molar e introduz defeitos, antecipando a degradação. Soma-se a incerteza do pico da *H. illucens*, muito fraco (+0,12 mW/mg) e próximo ao ruído da linha de base, o que recomenda cautela na comparação numérica direta.

Em síntese, o quadro térmico reforça a hipótese de desacetilação incompleta e remete à própria natureza das matérias-primas. As exúvias de *T. molitor* apresentam quitina nativa altamente cristalina, predominantemente α -quitina, organizada em folhas antiparalelas firmemente ligadas por pontes de hidrogênio (Sá, 2024), arranjo que limita o acesso do NaOH aos grupos acetamida durante a desacetilação. A quitina de larvas inteiras de *H. illucens*, ao contrário, tende a uma estrutura mais aberta, com proporção mista de α - e β -quitina, mais favorável à conversão (Triunfo et al., 2022). Sob a ótica dos fenômenos de transporte, a desacetilação alcalina é uma reação heterogênea sólido-líquido em que o íon hidróxido precisa difundir até os grupos acetamida no interior da partícula: rápida nas regiões amorfas, mas lenta nas cristalinas, onde o empacotamento denso das cadeias dificulta a difusão (Novikov et al., 2023). Assim, na α -quitina cristalina das exúvias, a conversão tende a estacionar após a desacetilação das frações amorfas mais acessíveis, o que é consistente com a insolubilidade observada (Seção 3.3) e com a fraca resposta térmica de degradação.

A essa limitação estrutural soma-se uma metodológica: diferentemente da *H. illucens*, a *T. molitor* não passou pelo protocolo de purificação da quitina (seção 2.2). Proteínas estruturais da cutícula, como as esclerotinas, que formam ligações cruzadas com as cadeias de quitina, além de sais e pigmentos residuais, podem ter atuado como barreiras adicionais ao acesso do hidróxido aos grupos acetamida internos. É possível, portanto, que a limitação do GD da *T. molitor* resulte da soma de dois fatores não dissociáveis com os dados disponíveis, a alta cristalinidade intrínseca da α -quitina e a presença de impurezas mantidas pela ausência de purificação, cuja contribuição relativa constitui uma limitação a ser endereçada em trabalhos futuros, por meio de um grupo de controle com exúvias purificadas sob o protocolo completo.

No conjunto, a análise térmica corrobora de forma independente o gradiente de desacetilação inferido pelas demais técnicas, comercial $> H. illucens > T. molitor$, e associa a limitação da *T. molitor* à cristalinidade de sua α -quitina nativa, oferecendo suporte à interpretação central do trabalho.

3.5 Capacidade de adsorção de Cu^{2+}

O desempenho adsorptivo das quitosanas frente ao Cu^{2+} foi avaliado por dois parâmetros complementares: a capacidade de adsorção (q_e), que quantifica a massa de metal retida por grama de adsorvente, e a eficiência de remoção (R), que expressa a fração do metal retirada da solução. Ambos foram determinados nas três concentrações iniciais, em triplicata, e submetidos à ANOVA de dois fatores seguida do teste de Tukey HSD ($\alpha = 0,05$). Discutem-se, a seguir, primeiro a capacidade de

adsorção e, na sequência, a eficiência de remoção. Os valores de q_e obtidos para as duas espécies estão reunidos na Tabela 5.

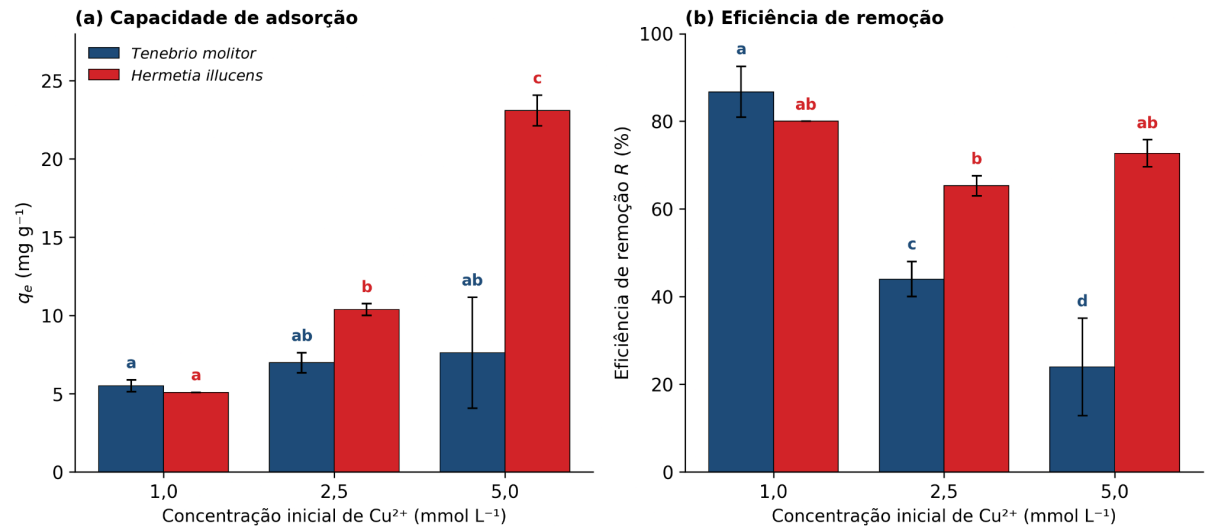
Tabela 5 – Capacidade de adsorção (q_e) de Cu^{2+} pelas quitosanas sintetizadas

C_0 (mmol/L)	<i>T. molitor</i> q_e (mg/g)	<i>H. illucens</i> q_e (mg/g)
1,0	$5,51 \pm 0,37^a$	$5,08 \pm 0^a$
2,5	$6,99 \pm 0,64^{ab}$	$10,38 \pm 0,37^b$
5,0	$7,63 \pm 3,54^{ab}$	$23,09 \pm 0,97^c$

Fonte: Autoria própria (2026). Valores expressos como média $\pm$ desvio padrão ($n = 3$). Letras sobrescritas indicam agrupamentos do teste de Tukey HSD ($\alpha = 0,05$); médias seguidas de mesma letra não diferem entre si. O desvio padrão nulo para a *H. illucens* em 1,0 mmol/L decorre da coincidência das três leituras de EDX da concentração residual (0,0002 mol/L), atribuível à resolução do método na faixa de baixas concentrações, e não representa ausência real de variabilidade experimental.

Em baixa concentração inicial (1,0 mmol/L), as duas quitosanas apresentaram q_e equivalentes ($\sim 5,0$ – $5,5$ mg/g), indicando que a pequena quantidade de Cu^{2+} disponível foi praticamente toda adsorvida pelos sítios polares dos polímeros. À medida que a concentração aumenta, contudo, o comportamento diverge de forma expressiva: enquanto a quitosana de *T. molitor* satura rapidamente — o q_e cresce apenas de 5,51 para 7,63 mg/g entre 1,0 e 5,0 mmol/L —, a de *H. illucens* responde de modo proporcional, atingindo 23,09 mg/g na maior concentração, valor cerca de três vezes superior. Esse contraste é evidenciado no painel (a) da Figura 4, que dispõe lado a lado a capacidade de adsorção e a eficiência de remoção das duas espécies.

Figura 4 – Capacidade de adsorção (q_e , painel a) e eficiência de remoção (R , painel b) das quitosanas em função da concentração inicial de Cu^{2+}



Fonte: Autoria própria (2026). Barras de erro: desvio padrão ($n = 3$). Em cada painel, letras distintas indicam diferença significativa pelo teste de Tukey HSD ($\alpha = 0,05$); as letras de cada painel referem-se a análises independentes.

Essa divergência foi confirmada estatisticamente. A ANOVA revelou efeitos altamente significativos ($p < 0,001$) da espécie, da concentração e da interação entre ambas; a significância da interação indica que o efeito da espécie sobre o q_e depende da concentração, ampliando-se conforme a carga de Cu^{2+} aumenta. O teste de Tukey (diferença mínima significativa de 4,21 mg/g) localizou essa diferença: em 5,0 mmol/L, a distância entre as espécies (15,46 mg/g) é significativa, enquanto em 1,0 e 2,5 mmol/L as diferenças, embora numericamente perceptíveis, não alcançam significância. As duas quitosanas são, portanto, indistinguíveis em baixa concentração e nitidamente distintas em concentração elevada, comportamento típico de adsorventes com capacidades máximas diferentes.

A superioridade adsorviva da *H. illucens* em concentrações intermediária e elevada é coerente com a maior disponibilidade de grupos amino livres ($-\text{NH}_2$) em sua estrutura, sítios reconhecidos como os principais responsáveis pela quelação de cátions metálicos divalentes (Lucena et al., 2015; Guinesi; Pessoa; Coutinho, 2007). O mecanismo predominante de captura do Cu^{2+} é a complexação por interação ácido-base de Lewis: o par de elétrons não-ligante do nitrogênio do grupo amino atua como base, doando densidade eletrônica para o orbital vazio do cátion metálico, com contribuição secundária dos grupos hidroxila ($-\text{OH}$) da cadeia (Nuhanović; Suljkanović; Mujanić, 2015; Guinesi; Pessoa; Coutinho, 2007). Quanto maior o grau de desacetilação efetivo, maior a densidade de grupos amino e, portanto, o número de sítios de coordenação disponíveis. Nesse sentido, a saturação precoce da *T. molitor* aponta para uma quantidade limitada de sítios ativos, comportamento esperado de um material de baixo grau de desacetilação e convergente com os achados de FTIR, DSC e solubilidade.

Sob a ótica da transferência de massa, esse contraste também encontra explicação. A adsorção em sistemas sólido-líquido ocorre em três etapas sequenciais: o transporte do íon até a superfície externa do adsorvente (difusão de filme), a difusão para o interior dos poros (difusão intrapartícula) e, por fim, a ligação ao sítio ativo (Suzuki, 1990). Na *H. illucens*, a estrutura mais amorfa e aberta facilita a difusão intrapartícula do Cu^{2+} até os sítios internos; já na *T. molitor*, o empacotamento cristalino denso restringe esse acesso, confinando a adsorção à superfície externa e favorecendo a saturação precoce.

A esse conjunto de fatores soma-se uma ressalva metodológica: como descrito na seção 2.2, a amostra de *T. molitor* não passou pelas etapas de desmineralização, desproteinização e despigmentação. Componentes residuais da cutícula, proteínas esclerotizadas, sais e pigmentos, podem ter ocupado ou bloqueado sítios de coordenação ($-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$), reduzindo artificialmente a capacidade medida. Assim, o baixo q_e da *T. molitor* reflete o desempenho do material tal como sintetizado, sem que se possa dissociar a contribuição da desacetilação incompleta da influência das impurezas remanescentes, o que reforça a recomendação de ensaios futuros com exúvias submetidas ao protocolo integral de purificação.

A eficiência de remoção, por sua vez, está sistematizada na Tabela 6 e no painel (b) da Figura 4.

Tabela 6 – Eficiência de remoção (R) de Cu²⁺ pelas quitosanas sintetizadas

C ₀ (mmol/L)	<i>T. molitor</i> R (%)	<i>H. illucens</i> R (%)
1,0	86,7 ± 5,8 ^a	80,0 ± 0,0 ^{ab}
2,5	44,0 ± 4,0 ^c	65,3 ± 2,3 ^b
5,0	24,0 ± 11,1 ^d	72,7 ± 3,1 ^{ab}

Fonte: Autoria própria (2026). Valores expressos como média ± desvio padrão (n = 3). Letras sobrescritas indicam agrupamentos do teste de Tukey HSD ($\alpha = 0,05$) aplicado independentemente às eficiências de remoção; médias seguidas de mesma letra não diferem entre si.

Um aspecto adicional merece destaque ao se comparar o perfil da eficiência de remoção (R) das duas espécies, também submetida à ANOVA de dois fatores e ao teste de Tukey HSD ($\alpha = 0,05$; diferença mínima significativa de 15,4 pontos percentuais). Na *T. molitor*, R decresce de forma significativa e monotônica com o aumento da concentração (86,7% → 44,0% → 24,0%; letras a, c, d), padrão clássico de saturação progressiva dos sítios. Já a *H. illucens* mantém R estatisticamente constante em toda a faixa (80,0% → 65,3% → 72,7%): nenhuma das diferenças entre concentrações é significativa e, em particular, a aparente queda em 2,5 mmol/L e a recuperação em 5,0 mmol/L (14,7 e 7,3 pontos percentuais) situam-se abaixo do HSD crítico de 15,4 pontos percentuais, enquadrando-se na margem de erro experimental e não configurando um comportamento a ser interpretado mecanisticamente. Entre as espécies, a diferença torna-se significativa já a partir de 2,5 mmol/L, um passo antes do observado para o q_e.

Em conjunto, os dois parâmetros convergem para a mesma conclusão: a quitosana de *H. illucens* não apenas apresenta maior capacidade de adsorção, como sustenta elevada eficiência de remoção mesmo sob cargas crescentes de Cu²⁺, enquanto a de *T. molitor* esgota rapidamente seus poucos sítios ativos. Esse desempenho posiciona a *H. illucens* como o adsorvente mais promissor entre os materiais avaliados.

4 CONCLUSÕES

Este trabalho avaliou a viabilidade da síntese de quitosana a partir de duas espécies de inseto, *Hermetia illucens* (larvas inteiras) e *Tenebrio molitor* (exúvias), e investigou a capacidade adsorptiva dos materiais obtidos frente a íons cobre (II), em comparação com uma amostra comercial de referência. A caracterização multitécnica (FTIR, titulação potenciométrica, DSC e EDX) e o tratamento estatístico (ANOVA dois fatores e teste de Tukey) permitiram extrair as seguintes conclusões.

A análise por FTIR confirmou, para as três amostras, a presença das bandas estruturais características do biopolímero quitina/quitosana, amida I (~1655 cm⁻¹), amida II / deformação N-H da amina primária (~1560–1590 cm⁻¹) e vibrações da estrutura sacarídica, atestando a integridade da cadeia polimérica. Por não discriminar o grau de desacetilação, a técnica foi tratada como confirmação estrutural complementar, cabendo à titulação potenciométrica e ao ensaio de solubilidade a distinção efetiva entre quitina e quitosana.

A determinação oficial do GD foi obtida por titulação potenciométrica em triplicata, exclusivamente para a quitosana de *H. illucens*, resultando em 46,6% ±

8,0%. Devido à elevada dispersão entre as réplicas, esse valor situa o material na fronteira entre quitina e quitosana, indicando que as condições de desacetilação adotadas (NaOH 50%, 100 °C, 4 h) não garantiram, de forma consistente, o GD desejável para uma quitosana de elevada qualidade. A amostra de *T. molitor* não pôde ser titulada por essa metodologia em razão de sua insolubilidade em meio ácido, evidência empírica direta de conversão ainda mais limitada.

A análise por DSC, conduzida na faixa de -30 a 400 °C, revelou que as três amostras apresentam pico endotérmico de desidratação entre 124 e 156 °C. A diferença mais informativa, contudo, encontra-se no evento exotérmico de degradação: a quitosana comercial apresentou pico intenso e bem definido em 303 °C, a de *H. illucens* um pico fraco em 287 °C, enquanto a de *T. molitor* não apresentou pico exotérmico definido até 400 °C. Como a intensidade do evento exotérmico de degradação correlaciona-se com o grau de desacetilação da amostra (Guinesi; Cavalheiro, 2006), essa gradação é coerente com o GD decrescente entre as amostras.

Os ensaios de adsorção mostraram diferença estatisticamente significativa entre as duas espécies, especialmente na maior concentração inicial avaliada (5,0 mmol/L), na qual a quitosana de *H. illucens* atingiu q_e de 23,09 mg/g, aproximadamente três vezes superior à de *T. molitor* (7,63 mg/g). A ANOVA de dois fatores confirmou efeitos altamente significativos da espécie, da concentração e da interação entre esses fatores, e o teste de Tukey identificou diferença significativa apenas na maior concentração testada.

A convergência das evidências aponta para duas conclusões centrais. Primeira, as condições de desacetilação adotadas não foram capazes de produzir uma quitosana de qualidade plena a partir de nenhuma das duas espécies, o que se manifesta de forma mais branda na *H. illucens* (GD no limiar, adsorção moderada) e de forma mais severa no *T. molitor* (insolubilidade, adsorção limitada e perfil térmico atípico). Segunda, a diferença entre as duas espécies, mantidas as mesmas condições reacionais, é coerente com a natureza distinta das matérias-primas, quitina larval mista (α e β) na *H. illucens* versus α -quitina altamente cristalina nas exúvias de *T. molitor*, e com a consequente limitação difusional imposta pelo empacotamento cristalino denso, que restringe o acesso do íon hidróxido aos grupos acetamida internos.

Como trabalhos futuros, pretende-se realizar a otimização das condições de desacetilação especificamente para cada espécie (maior concentração de NaOH, tempo prolongado, ciclos sucessivos ou rotas auxiliares como pré-tratamento por ultrassom ou desacetilação enzimática), e da medida direta da cristalinidade das matérias-primas por difração de raios X, que permitiria confirmar quantitativamente a hipótese de que a maior cristalinidade da α -quitina das exúvias é a causa da desacetilação limitada. Quanto ao objetivo geral proposto, a capacidade de adsorção de Cu^{2+} das quitosanas das duas fontes foi efetivamente avaliada e quantificada, evidenciando desempenho marcadamente superior da *H. illucens*. A despeito das limitações identificadas, a quitosana sintetizada a partir de *H. illucens* mostrou-se um adsorvente funcional para íons Cu^{2+} , removendo até 86,7% do cobre em solução nas condições avaliadas e atingindo capacidade de adsorção de 23,09 mg/g, da mesma ordem de grandeza de quitosanas convencionais reportadas na literatura. Esse resultado reforça o potencial dessa fonte alternativa de inseto no contexto da economia circular e da remediação ambiental, ao agregar valor a um subproduto da criação de insetos atualmente sem destinação industrial.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Campus Lages do Instituto Federal de Santa Catarina (IFSC) e aos Laboratórios Multiusuário de Santa Catarina pela infraestrutura laboratorial que viabilizaram a realização deste trabalho. Agradecimentos à Universidade do Planalto Catarinense (Uniplac) por meio dos Laboratórios Multiusuários por disponibilizar o uso de equipamentos, em especial o calorímetro diferencial de varredura (DSC) empregado nas análises térmicas.

REFERÊNCIAS

- BATTISTI, M. V.; CAMPANA-FILHO, S. P. Obtenção e caracterização de α -quitina e quitosanas de cascas de *Macrobrachium rosenbergii*. *Química Nova*, v. 31, n. 8, p. 2014–2019, 2008.
- BROUSSIGNAC, P. Chitosan: a natural polymer not well known by the industry. *Chimie et Industrie, Génie Chimique*, v. 99, n. 9, p. 1241–1247, 1968.
- BRUGNEROTTO, J. et al. An infrared investigation in relation with chitin and chitosan characterization. *Polymer*, v. 42, n. 8, p. 3569–3580, 2001.
- CORAZZARI, I. et al. Advanced physico-chemical characterization of chitosan by means of TGA coupled on-line with FTIR and GCMS: thermal degradation and water adsorption capacity. *Polymer Degradation and Stability*, v. 112, p. 1–9, 2015.
- CZECHOWSKA-BISKUP, R. et al. Determination of degree of deacetylation of chitosan – comparison of methods. *Progress on Chemistry and Application of Chitin and Its Derivatives*, v. XVII, p. 5–20, 2012.
- GUINESI, L. S.; CAVALHEIRO, É. T. G. The use of DSC curves to determine the acetylation degree of chitin/chitosan samples. *Thermochimica Acta*, v. 444, n. 2, p. 128–133, 2006.
- GUINESI, L. S.; PESSOA, J. C.; COUTINHO, A. P. C. Adsorção de íons cobre(II) pela quitosana usando coluna em sistema sob fluxo hidrodinâmico. *Química Nova*, v. 30, n. 4, p. 809–814, 2007.
- KASAAI, M. R. A review of several reported procedures to determine the degree of N-acetylation for chitin and chitosan using infrared spectroscopy. *Carbohydrate Polymers*, v. 71, n. 4, p. 497–508, 2008.
- KITTUR, F. S. et al. Characterization of chitin, chitosan and their carboxymethyl derivatives by differential scanning calorimetry. *Carbohydrate Polymers*, v. 49, n. 2, p. 185–193, 2002.
- LIU, Y. et al. Removal of copper ions from wastewater: a review. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, v. 20, n. 5, art. 3885, 2023.

LUCENA, A. P. et al. Adsorção de íons Cu(II) em quitosana: avaliação de parâmetros cinéticos e de equilíbrio. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 10, n. 1, p. 24–31, 2015.

NETO, C. G. T. et al. Thermal analysis of chitosan based networks. *Carbohydrate Polymers*, v. 62, n. 2, p. 97–103, 2005.

NOVIKOV, V. Y. et al. Mechanism of heterogeneous alkaline deacetylation of chitin: a review. *Polymers*, v. 15, n. 7, art. 1729, 2023.

NUHANović, M.; SULJKANOVIĆ, M.; MUJANIĆ, A. Adsorption of Cu(II) ions onto chitosan from aqueous solutions. *Bulletin of the Chemists and Technologists of Bosnia and Herzegovina*, v. 44, p. 47–52, 2015.

OLIVEIRA, V. A. de. *Obtenção e caracterização de quitosana a partir de resíduos da indústria pesqueira*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) — Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2012.

RINAUDO, M. Chitin and chitosan: properties and applications. *Progress in Polymer Science*, v. 31, n. 7, p. 603–632, 2006.

ROBERTS, G. A. F. *Chitin Chemistry*. Londres: Macmillan, 1992.

SÁ, L. R. V. de. *Síntese e caracterização de quitina obtida a partir de Hermetia illucens alinhada à química verde*. Trabalho de Conclusão de Curso — Engenharia Química, Instituto Federal de Santa Catarina, Lages, 2024.

SCHEN, S. R. et al. Extração e caracterização de quitosana a partir de exúvias de *Tenebrio molitor* por rotas química e enzimática. *Brazilian Journal of Development*, v. 10, n. 2, p. 1–18, 2024.

SUZUKI, M. *Adsorption Engineering*. Tóquio: Kodansha; Amsterdã: Elsevier, 1990.
TRIUNFO, M. et al. Characterization of chitin and chitosan derived from *Hermetia illucens*, a further step in a circular economy process. *Scientific Reports*, v. 12, art. 6613, 2022.

VILELLA, R. C. et al. Biopolímeros obtidos a partir de insetos: uma revisão sobre suas aplicações na indústria. *Brazilian Journal of Animal and Environmental Research*, v. 1, n. 1, p. 87–98, 2018.

WANG, Q. Z. et al. Protonation constants of chitosan with different molecular weight and degree of deacetylation. *Carbohydrate Polymers*, v. 65, n. 2, p. 194–201, 2006.

WANJUN, T. et al. Effect of the degree of deacetylation on the thermal decomposition of chitin and chitosan nanofibers. *Carbohydrate Polymers*, v. 78, n. 4, p. 838–842, 2009.