

SHEYLA JOSELINE ANGULO VARGAS, VÍCTOR LUDGARDO ÁLVAREZ
TOHALINO, MARIO ALBERTO RAMOS CHÁVEZ, RODOLFO ROQUE
PÉREZ MÉNDEZ, HARRY RICARDO YUCRA CONDORI

LÍQUIDOS IÓNICOS PRÓTICOS

PARÁMETROS FISCOQUÍMICOS Y
TECNOLOGÍAS VERDES PARA LA
RECUPERACIÓN DE QUERATINA EN
FIBRAS DE ALPACA



IDEOs

Centro de Investigación
y Producción Científica

Líquidos Iónicos Próticos

Parámetros Fisicoquímicos y Tecnologías Verdes para la Recuperación de Queratina en Fibras de Alpaca

Editor



Sheyla Joseline Angulo Vargas

 <https://orcid.org/0000-0003-3703-1962>

sangulov@unsa.edu.pe

Universidad Nacional de San Agustín, Arequipa – Perú

Víctor Ludgardo Álvarez Tohalino

 <https://orcid.org/0000-0001-8354-932X>

vtohalino@unsa.edu.pe

Universidad Nacional de San Agustín, Arequipa – Perú

Mario Alberto Ramos Chávez

 <https://orcid.org/0000-0002-8104-8641>

mramosch@unsa.edu.pe

Universidad Nacional de San Agustín, Arequipa – Perú

Rodolfo Roque Pérez Méndez

 <https://orcid.org/0000-0002-4864-6148>

rperezm@unsa.edu.pe

Universidad Nacional de San Agustín, Arequipa – Perú

Harry Ricardo Yucra Condori

 <https://orcid.org/0000-0003-3407-4940>

hyucrac@unsa.edu.pe

Universidad Nacional de San Agustín, Arequipa – Perú

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN.....	5
CAPÍTULO I	8
CAPÍTULO II.....	12
2.1. Industria alpaquera	14
2.1.1. <i>Productividad</i>	15
2.1.2. <i>Empresas en la región</i>	18
2.2. Características químicas del pelo	19
2.2.1. <i>Queratina</i>	19
2.3. Líquidos iónicos	21
2.3.1. <i>Líquidos Iónicos Próticos (PIL)</i>	23
2.3.2. <i>Líquidos Iónicos Apróticos (AIL)</i>	25
2.3.3. <i>Otras subclases de líquidos iónicos</i>	26
2.3.4. <i>Propiedades</i>	27
2.3.5. <i>Aplicaciones y perspectivas</i>	28
CAPÍTULO III	31
3.1. Problema de investigación.....	32
3.2. Hipótesis	32
3.3. Objetivos.....	32
3.3.1. <i>Objetivo general</i>	32
3.3.2. <i>Objetivos específicos</i>	32
3.4. Técnicas, instrumentos y materiales de verificación	33
3.4.1. <i>Material de partida</i>	33
3.4.2 <i>Materiales, reactivos y equipos</i>	33
3.5. Metodología.....	34
3.5.1. <i>Síntesis de Líquidos iónicos próticos</i>	34
3.5.2. <i>Tratamiento de la fibra de alpaca</i>	36
3.5.3. <i>Hidrólisis de fibra de alpaca</i>	36
3.5.4. <i>Caracterización del líquido iónico prótico</i>	37
3.5.5. <i>Espectroscopia infrarroja (FT-IR)</i>	38

3.5.6.	<i>Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN)</i>	38
3.5.7.	<i>Separación de la mezcla queratina- líquido iónico prótico</i>	38
3.5.8.	<i>Cuantificación de queratina</i>	38
CAPÍTULO IV		41
4.1.	Síntesis de líquidos iónicos próticos	41
4.2.	Recolección y tratamiento de la fibra de Vicugna pacos (alpaca).....	46
4.3.	Ensayos de disolución de fibras de Vicugna pacos (alpaca)	47
4.4.	Caracterización de líquidos iónicos próticos	50
4.5.	Características físico químicas de líquidos iónicos próticos	51
4.6.	Espectroscopia infrarroja (FT-IR) de líquidos iónicos próticos.....	53
4.7.	Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de líquidos iónicos próticos	57
4.8.	Ecotoxicidad y biodegradabilidad de líquidos iónicos próticos.....	64
4.9.	Parámetros óptimos de disolución de fibras de Vicugna pacos (alpaca).....	66
4.9.1.	<i>Temperatura</i>	66
4.9.2.	<i>Tiempo</i>	67
4.10.	Separación y recuperación de la mezcla queratina – líquidos iónicos próticos....	70
4.11.	Porcentaje de recuperación de queratina de fibra de <i>Vicugna pacos</i> (alpaca)	70
4.12.	Destilación y reutilización del líquido iónico prótico	72
4.13.	Cuantificación de proteínas totales a partir de fibras de Vicugna pacos (alpaca)	73
4.13.1.	<i>Método de Biuret</i>	74
4.13.2.	<i>Método de Bradford</i>	76
CONCLUSIONES		81
BIBLIOGRAFÍA		83

INTRODUCCIÓN

El estudio de las fibras naturales ha cobrado un creciente interés en las últimas décadas, no solo por su valor económico y cultural, sino también por el potencial que poseen en aplicaciones científicas, biomédicas e industriales. En este contexto, la queratina, una proteína fibrosa que constituye el componente estructural de pelos, plumas, uñas y fibras animales, se presenta como un recurso de gran relevancia. Su particular resistencia mecánica, insolubilidad en agua y elevada estabilidad frente a agentes químicos han limitado durante mucho tiempo las técnicas para su extracción y aprovechamiento, aunque en la actualidad se cuenta con nuevos enfoques que permiten superar estas dificultades (Hayes et al., 2015; Binnemans, 2005).

Tradicionalmente, la obtención de queratina se ha intentado mediante métodos convencionales que incluyen el uso de disolventes orgánicos, agentes reductores o procesos alcalinos y oxidativos. Sin embargo, estas estrategias presentan limitaciones importantes, como el bajo rendimiento, la degradación parcial de la proteína y la generación de subproductos contaminantes que impactan negativamente en el medio ambiente (Binnemans, 2007; Dupont, de Souza, & Suarez, 2002; Lei, Dai, & Chen, 2014). Este panorama ha impulsado la búsqueda de alternativas más eficientes y sostenibles, entre las cuales los líquidos iónicos han despertado un interés particular. Estos compuestos, conformados enteramente por cationes y aniones, poseen propiedades singulares como baja presión de vapor, estabilidad térmica y gran capacidad de disolver biopolímeros complejos, lo que los convierte en candidatos idóneos para el tratamiento de fibras queratínicas (Oliveira et al., 2016; Andersson & Ridings, 2014; Baghbanian & Farhang, 2013).

Dentro de la amplia familia de líquidos iónicos, los próticos han destacado en los últimos años por su facilidad de síntesis, bajo costo relativo y capacidad de establecer interacciones específicas con las cadenas polipeptídicas de la queratina. Estudios recientes han demostrado que su empleo favorece la disrupción de los puentes de hidrógeno y de las uniones disulfuro presentes en la estructura de la proteína, facilitando su solubilización y recuperación sin causar daños severos a sus propiedades fundamentales (Harrap & Heymann,

1951; Haumann & Riisager, 2008; Moschovi et al., 2012). De esta manera, los líquidos iónicos próticos no solo permiten un proceso más limpio y eficiente, sino que se enmarcan en la tendencia global hacia tecnologías verdes y de bajo impacto ambiental (Mumford et al., 2015; Pinkert et al., 2009).

El interés por la queratina no se limita únicamente a su estudio como macromolécula, sino también a las múltiples aplicaciones que derivan de su recuperación. Gracias a su biocompatibilidad y biodegradabilidad, la queratina extraída se ha utilizado en campos tan diversos como la medicina regenerativa, la liberación controlada de fármacos, la elaboración de materiales compuestos, la cosmética y el tratamiento de aguas residuales (Plaquet et al., 2008; Ranke et al., 2007; Anouti et al., 2010). Estos usos otorgan un valor agregado significativo a las fibras animales que de otra manera serían descartadas, al mismo tiempo que contribuyen a un modelo de economía circular y sostenible (Sharma et al., 2016; Devlin, 2004).

En este marco, la fibra de alpaca (*Vicugna pacos*) adquiere un lugar central. El Perú es reconocido como el principal productor mundial de fibra de alpaca, con una participación superior al 80 % en el mercado internacional, lo que constituye no solo un activo económico sino también un patrimonio cultural vinculado a las comunidades altoandinas (Bulaj, 2005; Cardamone, 2010). No obstante, la industria textil asociada enfrenta un problema recurrente: un porcentaje considerable de la fibra obtenida no cumple con los estándares de calidad exigidos para su comercialización, ya sea por su diámetro, color, presencia de impurezas o deterioro durante el proceso de esquila. Estas fibras de bajo valor o “no aptas para el mercado” suelen ser desaprovechadas, generando pérdidas económicas y acumulación de desechos (Ghosh et al., 2014).

La valorización de estas fibras residuales mediante la recuperación de queratina representa, por tanto, una oportunidad estratégica para transformar un pasivo en un recurso con alto potencial. El uso de líquidos iónicos próticos como agentes de solubilización y extracción se presenta como una alternativa innovadora y sustentable frente a los métodos tradicionales, ofreciendo mejores rendimientos, reducción de contaminantes y una proteína

con propiedades funcionales que pueden ser aprovechadas en diversas industrias (Wang & Cao, 2012).

El presente libro se propone, en consecuencia, analizar y determinar los parámetros fisicoquímicos óptimos que favorecen la hidrólisis y recuperación de queratina a partir de fibras de alpaca no aptas para el mercado, empleando líquidos iónicos próticos como medio de tratamiento. La intención no es únicamente profundizar en la comprensión de los mecanismos moleculares implicados, sino también abrir una vía práctica de aprovechamiento para un recurso natural subutilizado. En un escenario donde convergen la biotecnología, la sostenibilidad y la innovación productiva, esta propuesta busca aportar tanto al conocimiento académico como al desarrollo de soluciones aplicadas que vinculen ciencia, industria y sociedad.

CAPÍTULO I

REFERENTES TEÓRICOS

En los últimos años, distintos grupos de investigación han concentrado sus esfuerzos en estudiar la factibilidad de la disolución de plumas (Mumford et al., 2015; Pinkert et al., 2009; Plaquevent et al., 2008) y de lana (Hirao et al., 2000) mediante el uso de líquidos iónicos, demostrando que es posible extraer la queratina presente en estos subproductos considerados residuos, a través de un método de alta eficiencia que permite la recuperación de esta proteína con elevado valor agregado (Pinkert et al., 2009; Plaquevent et al., 2008). Los líquidos iónicos (IL), reconocidos como disolventes de nueva generación por su carácter ecológico, se han consolidado como una alternativa prometedora para la disolución de polímeros naturales. En este campo, se han evaluado distintos líquidos iónicos hidrosolubles basados en imidazolio, de entre los cuales el compuesto [Bmim]Cl ha mostrado la mayor capacidad de solubilidad, convirtiéndose así en el más estudiado para la extracción de queratina. Durante el proceso, la incorporación de Na_2SO_3 resulta determinante, ya que este compuesto contribuye a la ruptura de los enlaces disulfuro de las cadenas polipeptídicas de las moléculas de queratina presentes en las plumas mediante la formación de $\text{R-SSO}_3\text{Na}$. A su vez, la adición de agua favorece la solubilidad del Na_2SO_3 y reduce la viscosidad de la solución, optimizando así la eficiencia del procedimiento.

Los resultados observados mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) han mostrado cómo la estructura superficial de la pluma se destruye durante el proceso de solubilización, permitiendo la liberación de la queratina hacia la fase líquida. Posteriormente, al añadir agua, la proteína puede separarse fácilmente, ya que los líquidos iónicos son miscibles con ella, mientras que la queratina no lo es, lo que conduce a su precipitación como sólido, susceptible de ser filtrado. Finalmente, el líquido residual se somete a destilación para eliminar el exceso de agua, posibilitando la recuperación y la reutilización tanto del líquido iónico como del Na_2SO_3 . Las condiciones óptimas de extracción han sido determinadas en una concentración de 20% en peso de agua en la mezcla líquido iónico-agua, 10% en peso

de Na_2SO_3 en la fase líquida, una relación 20:1 entre líquido y pluma, temperatura de 90 °C y un tiempo de reacción de 60 minutos; bajo estos parámetros, se alcanza una tasa de disolución del 96,7% de las plumas y un rendimiento de queratina del 75,1% (Mumford et al., 2015).

Otros trabajos han explorado la extracción de queratina a partir de plumas de pollo empleando líquidos iónicos hidrofóbicos, destacando el 1-hidroxietil-3-metilimidazolio bis(trifluorometanosulfonil)amida ([HOEMIm][NTf₂]). En este caso, la queratina extraída mostró una alta solubilidad en agua, mientras que el líquido iónico permaneció inmiscible, lo que facilitó la separación de la proteína mediante la simple adición de agua. Se evaluaron factores como el tipo de líquido iónico, la incorporación de NaHSO_3 , así como la temperatura y el tiempo de reacción, determinándose que las condiciones más favorables correspondían a una proporción en masa pluma/ NaHSO_3 de 1:1, una relación pluma/líquido iónico de 1:40, a 80 °C durante cuatro horas. Bajo este procedimiento, el rendimiento máximo de queratina alcanzó aproximadamente un 21%, sin que se registraran pérdidas significativas tras la reutilización del líquido iónico durante cinco ciclos consecutivos, con una tasa de recuperación cercana al 95% en cada proceso. Estos hallazgos confirman la alta eficiencia de [HOEMIm][NTf₂] como catalizador y disolvente en la disolución de plumas, además de su ventaja añadida de ser fácilmente reciclable debido a su carácter hidrofóbico (Pinkert et al., 2009).

Paralelamente, investigaciones en camélidos sudamericanos han permitido profundizar en la influencia de la nutrición sobre las características de la fibra de alpaca. En un estudio realizado con doce machos adultos se evaluó el impacto de distintos niveles de alimentación —equivalentes a 0,67 (bajo) y 2,0 (alto) veces los requerimientos de mantenimiento— a lo largo de seis semanas, tras las cuales los regímenes fueron intercambiados durante un periodo adicional. Las muestras obtenidas revelaron que un mayor nivel de alimentación incrementaba de manera significativa tanto el peso de fibra limpia como la tasa de crecimiento de la fibra, mientras que el rendimiento y el diámetro medio no mostraron diferencias estadísticamente relevantes. Los cálculos efectuados evidenciaron que el incremento de peso de fibra atribuible a la mejor alimentación respondía a aumentos

simultáneos en longitud y diámetro; sin embargo, a diferencia de lo observado en ovinos — donde la relación longitud/diámetro se mantiene relativamente estable bajo diferentes condiciones nutricionales—, en la alpaca la nutrición ejerce una influencia proporcionalmente mayor en la longitud que en el diámetro de la fibra (Plaquevent et al., 2008).

A la par de estos avances, se ha señalado que la síntesis de líquidos iónicos próticos puede llevarse a cabo mediante procedimientos relativamente simples y de menor costo en comparación con los líquidos apróticos, lo que supone beneficios tanto económicos como ambientales (Mumford et al., 2015; Bonhôte et al., 1996; Bagno et al., 2005). Este aspecto resulta de gran relevancia para la industria textil, la cual, por razones económicas, continúa utilizando procesos de teñido tradicionales que demandan grandes volúmenes de agua y un alto consumo de aditivos químicos con efectos contaminantes severos. Frente a este escenario, se han desarrollado investigaciones orientadas a utilizar líquidos iónicos como único aditivo en el teñido de fibras como lana, poliéster y algodón, empleando colorantes dispersos. Destaca en particular el empleo del líquido iónico 1-(2-hidroxietil)-3-metilimidazolio cloruro, que ha mostrado resultados sobresalientes en procesos de teñido isotérmico a 95 °C, garantizando una coloración eficiente de la lana y el poliéster incluso en sistemas abiertos y sin necesidad de agentes auxiliares, logrando además la completa absorción del colorante en el baño. Estos resultados abren la posibilidad de reciclar los baños de teñido y resaltan los beneficios tanto ambientales como económicos derivados de la sustitución de múltiples aditivos convencionales por un único líquido iónico (Hirao, Sugimoto, & Ohno, 2000).

En el campo de los biomateriales, la queratina derivada de plumas y lana ha emergido como una fuente de materia prima altamente prometedora, al tratarse de un poliamida biodegradable que ofrece ventajas significativas en términos de biocompatibilidad frente a los materiales sintéticos derivados del petróleo. Un estudio reciente reportó la disolución de lana cruda en líquido iónico 1-butil-3-metilimidazolio cloruro a temperaturas comprendidas entre 120 y 180 °C, obteniéndose queratinas regeneradas tras su coagulación en agua. El análisis comparativo entre la queratina regenerada y la lana cruda evidenció una disminución

notable en el contenido de cisteína conforme se elevaba la temperatura, junto con desórdenes en la estructura secundaria de las proteínas. Asimismo, la queratina regenerada a 180 °C mostró mejores propiedades de procesamiento térmico y reveló una morfología de red fibrosa densa en la superficie transversal de las películas obtenidas mediante moldeo por compresión. Estos hallazgos plantean un camino innovador para la conversión de materiales queratínicos en bioresinas con aplicaciones industriales, aunque aún se requieren esfuerzos adicionales para lograr que sean procesables por fusión de manera semejante a los polímeros sintéticos tradicionales (Bonhôte et al., 1996).

Finalmente, es importante señalar que la reutilización de los líquidos iónicos empleados en estos procesos ha demostrado ser viable, dado que no sufren alteraciones en su composición química como consecuencia de la manipulación de sus propiedades físicas (Mumford et al., 2015) ni pérdidas significativas en su rendimiento tras varios ciclos de uso (Plauevent et al., 2008). Esta característica refuerza la pertinencia de su empleo no solo por la eficiencia técnica alcanzada, sino también por la sostenibilidad que representan en comparación con los disolventes convencionales.

CAPÍTULO II

CONCEPTUALIZACIONES TEÓRICAS

En el mundo, el Perú ocupa un lugar privilegiado al ser el primer productor de alpacas y vicuñas, y el segundo en llamas, después de Bolivia. Estos camélidos representan no solo un recurso pecuario de gran importancia económica, sino también un elemento central en la identidad cultural de las comunidades altoandinas. El aprovechamiento sostenible de estos recursos y la aplicación de programas de mejora genética de los camélidos (además de vacunos, ovinos y caprinos) constituyen uno de los principales retos para el país, ya que se consideran como los medios más efectivos de lucha contra la pobreza rural y la inseguridad alimentaria, problemas que afectan a numerosas comunidades campesinas que dependen directamente de la cría y explotación de estas especies ganaderas para su subsistencia y desarrollo socioeconómico (Dupont, de Souza, & Suarez, 2002).

La industria textil, tanto a nivel nacional como internacional, reconoce a la fibra de alpaca como una de las llamadas fibras especiales, debido a sus características únicas de suavidad, brillo y capacidad de aislamiento térmico. Por este motivo, las prendas confeccionadas con ella se clasifican dentro del segmento de artículos de lujo (Dupont, de Souza, & Suarez, 2002; Lei, Dai, & Chen, 2014). La calidad de la fibra está fuertemente determinada por la localización corporal del vellón: es más fina y larga en las zonas de la espalda, el dorso y los flancos, mientras que tiende a ser más gruesa y corta en las extremidades y la cabeza (Dupont et al., 2002; Lei et al., 2014; Oliveira et al., 2016; Andersson & Ridings, 2014). Este factor anatómico obliga a los productores y a la industria a realizar procesos rigurosos de clasificación y selección, lo cual incide directamente en el valor económico de la fibra obtenida.

No obstante, el problema principal y más serio que enfrenta actualmente la cadena productiva de los camélidos sudamericanos es el progresivo deterioro genético de alpacas y llamas. Esta situación se debe en gran medida al inadecuado manejo del ganado y, sobre todo,

a la alarmante consanguinidad que se produce en hatos pequeños. Dicho fenómeno genera consecuencias negativas como malformaciones congénitas, disminución en la vitalidad de los animales y altos porcentajes de ejemplares “pintados”. Además, se produce un deterioro significativo en la calidad de la fibra, con un incremento de fibras gruesas y la aparición de huarizos (cruzas no deseadas) que tienen escaso valor económico, lo cual repercute de manera directa en los ingresos de los pequeños productores y, en consecuencia, en la sostenibilidad de la actividad ganadera altoandina (Egashira et al., 1995; Oliveira et al., 2016).

La presencia de fibras de baja calidad constituye una dificultad adicional para la industria textil. Este tipo de fibra genera pérdidas económicas, pues debe mezclarse con otras fibras naturales o sintéticas para alcanzar un valor comercial aceptable. En otros casos, es destinada a usos secundarios de menor rentabilidad o, en el peor de los escenarios, simplemente desechada, generando además impactos ambientales negativos asociados al desperdicio de recursos (Binnemans, 2007; Dupont et al., 2002; Lei et al., 2014; Oliveira et al., 2016; Andersson & Ridings, 2014)

Ante esta problemática, la investigación científica y tecnológica ha comenzado a explorar formas innovadoras de reutilizar estos recursos descartados, con el propósito de reinsertarlos en la cadena de valor y contribuir a la economía circular en el sector. En este contexto, los líquidos iónicos han surgido como una alternativa prometedora.

Los líquidos iónicos se han convertido en un tema de gran interés en la última década, debido a sus propiedades únicas y atractivas para una amplia variedad de aplicaciones físicas, químicas y biológicas (Zhang et al., 2006; Harrap & Heymann, 1951; Haumann & Riisager, 2008; Moschovi et al., 2012). Estos compuestos, que consisten en sales líquidas a temperatura ambiente, poseen características que los diferencian notablemente de los disolventes tradicionales. Entre ellas destacan su baja volatilidad, lo que los hace prácticamente no emisores de compuestos orgánicos volátiles, su carácter no inflamable, su estabilidad química y térmica, así como su notable capacidad de solubilizar distintos tipos de materiales, incluyendo polímeros naturales (Mumford et al., 2015; Pinkert et al., 2009). Gracias a estas

cualidades, los líquidos iónicos han recibido el reconocimiento internacional como materiales verdes y sostenibles, con un enorme potencial de aplicación en procesos industriales, en la investigación biotecnológica y en la valorización de residuos de origen animal y vegetal.

2.1. Industria alpaquera

El Perú concentra aproximadamente el 87% de la población mundial de alpacas, lo que lo convierte en el país con mayor producción y diversidad genética de esta especie (Binnemans, 2007). La relevancia de la alpaca en el contexto andino no se limita únicamente a su presencia simbólica en la cultura ancestral, sino que constituye un eje fundamental de la economía de subsistencia y, en tiempos modernos, de la economía de exportación. La crianza y aprovechamiento de la alpaca han sido históricamente actividades esenciales para las comunidades altoandinas, pues su fibra —comúnmente llamada de manera errónea “lana”—, junto con la carne y otros subproductos, conforman un sustento económico y alimenticio vital.

Uno de los aspectos que explica la centralidad de esta especie en la economía rural es su extraordinaria capacidad de adaptación a las condiciones adversas de las grandes alturas, que oscilan entre los 3,800 y 4,700 m.s.n.m. (Binnemans, 2007). En estos ecosistemas de puna, donde la disponibilidad de recursos agrícolas es limitada, la alpaca y la llama logran aprovechar extensas áreas de pastizales naturales que, de otro modo, permanecerían subutilizadas. A ello se suma la milenaria habilidad del poblador andino para domesticar, manejar y transformar estos recursos, convirtiendo a la fibra en un insumo de gran valor para la industria textil.

La fibra de alpaca se obtiene del pelo que cubre a la especie *Vicugna pacos* (conocida anteriormente como *Lama pacos*) y proviene principalmente de dos razas reconocidas: la Huacaya y la Suri. La primera, Huacaya, se caracteriza por tener un vellón voluminoso, esponjoso y de apariencia similar a la lana de oveja, lo que la hace ideal para tejidos cálidos y de mayor resistencia. La segunda, Suri, presenta fibras largas, lisas y sedosas que cuelgan en mechas, otorgando un acabado brillante y elegante a las prendas elaboradas con ella.

Ambas razas ofrecen una amplia paleta de colores naturales que incluye blancos, beige, cafés, grises y negros, los cuales presentan a su vez múltiples tonalidades y combinaciones, aspecto que les confiere un alto atractivo en la industria textil contemporánea y que reduce la necesidad de procesos de teñido.

El potencial de la industria alpaquera peruana es, por tanto, estratégico no solo desde una perspectiva cultural y social, sino también en términos económicos. La fibra de alpaca es considerada uno de los recursos textiles más finos del mundo, debido a su suavidad, resistencia, capacidad térmica y ligereza, cualidades que la ubican en un mercado exclusivo y de alto valor agregado. En las últimas décadas, el Perú ha buscado consolidar la posición de este recurso en la industria de la moda internacional, apostando por la certificación de calidad, la innovación en procesos de transformación y la articulación con marcas de lujo. Sin embargo, la cadena productiva aún enfrenta retos significativos vinculados con la mejora de procesos de esquila, clasificación y tratamiento de la fibra, así como con la formalización del trabajo de los productores altoandinos, quienes son los principales custodios de este patrimonio biológico y cultural.

2.1.1. Productividad

Existen diversos factores que influyen tanto en la cantidad como en la calidad de la producción de fibra en camélidos sudamericanos, los cuales suelen clasificarse en dos grandes grupos: factores medioambientales externos y factores genéticos o internos. Los factores externos que modifican la respuesta productiva en alpacas incluyen principalmente la alimentación (Dupont et al., 2002; Plaquevent et al., 2008), considerada determinante para garantizar un adecuado aporte nutricional que permita el crecimiento y la regeneración del vellón; la locación geográfica o lugar de pastoreo (Ranke et al., 2007), que define la disponibilidad y calidad de los recursos forrajeros; y, en el caso del peso del vellón, adquieren especial relevancia la frecuencia y época de esquila (Binnemans, 2007; Dupont et al., 2002; Anouti et al., 2010), así como la precipitación pluvial (Sharma et al., 2016), dado que estas variables afectan directamente la disponibilidad de pasturas y, por ende, la condición corporal de los animales. En contraste, diversos estudios han señalado que la altitud no ejerce una influencia significativa ni sobre la cantidad ni sobre la calidad de la fibra (Dupont et al., 2002;

Devlin, 2004), a pesar de que podría suponerse lo contrario debido a las condiciones extremas de los Andes.

Por otro lado, entre los factores internos que inciden en las características productivas destacan aquellos vinculados al animal mismo, como el sexo, la edad, la raza, la sanidad, el estado fisiológico, la condición corporal y el color del vellón (Bulaj, 2005; Cardamone, 2010; Ghosh et al., 2014). Por ejemplo, se ha observado que las alpacas jóvenes suelen producir fibras más finas, mientras que en animales adultos tiende a incrementarse el diámetro del pelo. Asimismo, la sanidad juega un papel fundamental, ya que enfermedades parasitarias o deficiencias nutricionales pueden afectar negativamente tanto la cantidad de vellón producido como su uniformidad. Del mismo modo, el estado fisiológico (preñez, lactancia) repercute en la disponibilidad de nutrientes destinados a la producción de fibra, lo que genera variaciones interindividuales.

En el marco normativo peruano, el Instituto Nacional de Defensa de la Competencia y de la Protección de la Propiedad Intelectual (INDECOPI) establece mediante resolución las Normas Técnicas Peruanas (NTP) para la categorización y clasificación de la fibra de alpaca. Dichas normas permiten estandarizar criterios de calidad y comercialización, constituyéndose en un referente tanto para productores como para la industria textil. De acuerdo con estas disposiciones, la fibra de alpaca se clasifica en seis categorías, que consideran principalmente el micronaje (diámetro de la fibra en micrómetros) y la longitud (en milímetros) (Tabla 1).

Tabla 1: Clasificación de la fibra de alpaca (micronaje y longitud)

CATEGORÍA	MICRONAJE (μm)	LONGITUD (mm)
Alpaca baby	≤ 23.0	≥ 65
Alpaca fleece	23.1-26.5	≥ 70
Alpaca médium flecce	26.6-29.0	≥ 70

Alpaca huarizo	29.1-31.5	≥ 70
Alpaca gruesa	>31.5	≥ 70
Alpaca corta	-	20-50

Fuente: PNTP 231.301

Figura 1: Clasificación de fibra de alpaca.



En términos de volumen, la producción anual de fibra de alpaca en el Perú alcanza aproximadamente 6.4 millones de kilogramos, de los cuales más del 50% corresponde a calidades inferiores (huarizo y gruesas), mientras que cerca del 35% pertenece a la categoría fleece y apenas un 8% corresponde a baby alpaca, considerada como la fibra de mayor calidad y, por lo tanto, de mayor valor en el mercado. El resto de la producción se distribuye entre fibras cortas y mermas, que incluyen materiales no utilizables como paja, tierra y otros desperdicios (Binnemans, 2007). Esta distribución evidencia un desafío estructural para la industria alpaquera, que debe enfrentar una oferta concentrada en fibras de menor calidad, lo que reduce la competitividad en mercados internacionales que priorizan fibras finas y uniformes.

2.1.2. Empresas en la región

En este contexto, la industria textil de fibra de camélidos ha logrado consolidar importantes empresas altamente especializadas y tecnificadas en el procesamiento y exportación de productos derivados de la fibra de alpaca y llama. Sin embargo, es importante señalar que históricamente esta industria ha estado desligada de la producción pecuaria, lo que no permitió establecer una adecuada articulación productiva que favorezca mejores ingresos para los productores y comunidades alpaqueras, generando así una brecha en la cadena de valor (Binnemans, 2007).

La concentración de estas industrias se encuentra principalmente en la ciudad de Arequipa, considerada la capital mundial de la fibra de alpaca. En esta región se ubica un conglomerado textil que ha alcanzado un notable nivel tecnológico, posicionándose como el más avanzado de Sudamérica y uno de los referentes a nivel internacional. Esta condición contrasta con las limitaciones que aún persisten en la producción primaria, donde la crianza de alpacas continúa enfrentando problemas de baja productividad, informalidad y limitado acceso a innovación. Entre las principales empresas que integran este clúster destacan Grupo Inca, Michell & Cía., Sarfatty y PROMPEX, las cuales se caracterizan por su capacidad de abastecer a mercados globales y competir en sectores de alta exigencia de calidad (Dupont, 2004).

En términos generales, tanto en Perú como en Bolivia, se elaboran productos terminados con diseños y modelos propios, orientados a nichos de **alta moda**. Estas industrias han sabido aprovechar las excelentes características de las fibras especiales de camélidos andinos, principalmente alpaca, para insertarse en circuitos de consumo exclusivos en Europa, Norteamérica y Asia, sin dejar de atender el mercado nacional. El prestigio de la fibra de alpaca se ha convertido en un sello de identidad cultural y un recurso estratégico para el posicionamiento del Perú en la industria textil internacional (Binnemans, 2007).

No obstante, persiste una debilidad estructural en el sector: la mayoría de industrias de fibra de camélidos en Bolivia y Perú aún concentran su comercio en la exportación de materia prima en estado semiprocado, tales como tops, hilados o telas. Este modelo

representa hasta un 70 % de las ventas, lo que reduce significativamente la capacidad de negociación frente a los compradores internacionales. En consecuencia, los precios se establecen en los mercados de destino y no en las zonas de producción, limitando los márgenes de ganancia de los productores y afectando la sostenibilidad de la cadena productiva en su conjunto (Binnemans, 2007).

2.2. Características químicas del pelo

El pelo es una proteína compuesta de varios aminoácidos. La queratina del pelo es un polímetro natural que presenta una composición química elemental: 50% de carbono, 16% de nitrógeno, 3.7% de azufre, 7% de hidrógeno y 23.5% de oxígeno. La fibra de alpaca se diferencia por tener un mayor contenido de azufre, 4.19% 22.

Tabla 2: Composición de la fibra de alpaca⁵

COMPOSICIÓN	ALPACA
Fibra (%)	75-82
Suciedad y material vegetal (%)	3-10
Agua (%)	12
Sudor (%)	1
Grasa (%)	1-3

El porcentaje de fibra (Tabla 2), varía de acuerdo a la raza del animal así tenemos que en alpaca Huacaya color el porcentaje oscila entre 85-95%, mientras que en la alpaca Huacaya 68-88% y en la raza Suri 75-90% 23.

2.2.1. Queratina

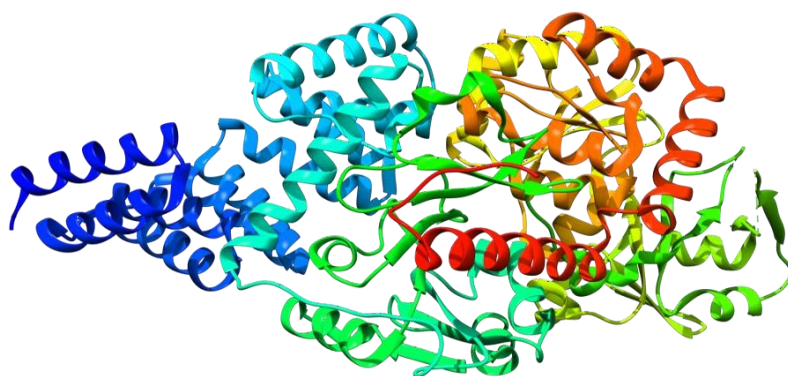
La queratina es una proteína fibrosa simple que se caracteriza por estar compuesta únicamente por α -aminoácidos, lo que la diferencia de otras proteínas con estructuras más complejas. Desde el punto de vista funcional, se ubica en el grupo de las proteínas estructurales, ya que cumple un rol esencial en la conformación y resistencia de diversos

tejidos animales. Esta proteína se encuentra ampliamente distribuida en el organismo, particularmente en el pelo, las uñas, las plumas, el algodón y la lana, donde otorga rigidez, flexibilidad y durabilidad a dichas estructuras biológicas.

Su organización molecular se basa en cadenas polipeptídicas dispuestas en forma de α -hélices paralelas, que se enrollan hacia la derecha, generando fibras de alta resistencia mecánica. Estas fibras, además, se estabilizan por la formación de puentes disulfuro, derivados del alto contenido de cisteína presente en la mayoría de las queratinas (Greaves & Drummond, 2008). Esta característica confiere a la proteína una notable solidez, que la convierte en un material biológico de gran importancia tanto en sistemas naturales como en aplicaciones industriales.

Asimismo, cabe destacar que la queratina no es una proteína uniforme, sino que existen diferentes tipos de acuerdo con el tejido donde se localiza y la función que desempeña. En general, se distinguen las queratinas blandas, presentes en el cabello o la lana, y las queratinas duras, localizadas en estructuras como uñas, cuernos y plumas, siendo estas últimas aún más ricas en cisteína y, por lo tanto, más resistentes. Debido a estas propiedades, la queratina ha despertado interés en diversos campos, desde la biología estructural hasta la biotecnología, donde se emplea en la elaboración de productos cosméticos, textiles y biomateriales de alto valor añadido (Greaves & Drummond, 2008).

Figura 2: Estructura de una de las formas de queratina



2.3. Líquidos iónicos

Hace poco más de un siglo, el químico alemán Paul Walden realizó un hallazgo que resultaría determinante para la química moderna: descubrió que una sal pura, el nitrato de etilamonio (EAN), podía permanecer en estado líquido a temperatura ambiente, algo que hasta ese momento parecía inconcebible. Antes de dicho descubrimiento, se asumía que los iones sólo podían dar lugar a líquidos al ser disueltos en un disolvente molecular, pero no se pensaba en la posibilidad de que los mismos iones formaran un líquido por sí solos (Rashid et al., 2016; Santos et al., 2014). El EAN presentaba características sorprendentes: era un líquido claro, incoloro e inodoro, con una densidad propia de los sólidos ($1,21 \text{ g cm}^{-3}$) y una viscosidad relativamente alta. Sin embargo, la propiedad más relevante observada por Walden fue su conductividad eléctrica, evidencia clara de que se trataba de un medio constituido esencialmente por aniones y cationes móviles, lo cual marcaba una diferencia radical frente a los líquidos moleculares convencionales (Santos et al., 2014; Adam et al., 2014).

A partir de sus observaciones, Walden concluyó que la naturaleza iónica del EAN explicaba su inusual comportamiento. Su razonamiento se apoyaba en estudios previos que ya sugerían una relación directa entre la viscosidad, la densidad y la conductividad molar de soluciones electrolíticas acuosas. De esta manera, Walden se convirtió en pionero en la concepción del campo de las sales líquidas, abriendo las puertas a una línea de investigación que se consolidaría con el tiempo. Aunque existían informes anteriores sobre materiales similares con puntos de fusión cercanos a la temperatura ambiente, fue este descubrimiento el que marcó el inicio formal del estudio de los líquidos iónicos (Santos et al., 2014; Hou et al., 2013).

El progreso en este campo ha sido notable. Durante las últimas tres décadas, la investigación en líquidos iónicos (IL) ha experimentado un crecimiento exponencial, no sólo en cantidad de publicaciones, sino también en la diversidad de aplicaciones que abarcan prácticamente todas las ramas de la química y disciplinas afines. Lo que comenzó como un interés restringido a la electroquímica y a la síntesis orgánica, hoy se ha convertido en un

campo interdisciplinario que involucra a químicos, físicos, biólogos, ingenieros y científicos de materiales. En la actualidad, los IL son objeto de estudio no sólo por su versatilidad, sino también por sus vínculos con la llamada química verde, ya que su naturaleza permite integrarlos a procesos industriales con un menor impacto ambiental (Hoerning et al., 2016; Renda et al., 2016; Watanabe, Nakayama et al., 2016; Watanabe, Doi et al., 2016; Russina et al., 2015; Singh et al., 2015).

En términos generales, los líquidos iónicos se definen como sales cuyo punto de fusión se encuentra por debajo de los 100 °C (Xiao et al., 2014). En el artículo original sobre el EAN, Walden los describió como “sales libres de agua que se funden a temperaturas relativamente bajas, alrededor de 100 °C”. Esta definición fue posteriormente reafirmada en un taller de la OTAN realizado en Creta en el año 2000, con el fin de unificar criterios y dar un marco conceptual claro a este joven campo de investigación (Santos et al., 2014). La necesidad de una definición precisa radica en que, a lo largo del tiempo, diversos compuestos semejantes fueron denominados en la literatura con términos como “sales fundidas”, “electrolitos líquidos puros”, “sales líquidas”, “ionóforos” o incluso “sales fundidas a temperatura ambiente”, lo que generaba confusión y falta de consenso (Santos et al., 2014; Watanabe et al., 2016; Talavera-Prieto et al., 2014).

La clave de que estas sales puedan existir en estado líquido a temperatura ambiente se encuentra en su estructura química. En los líquidos iónicos, la selección específica del anión y del catión permite desestabilizar la fase cristalina sólida, impidiendo la formación de estructuras ordenadas y favoreciendo, en cambio, la permanencia en estado líquido. No existen reglas universales para su diseño, pero en términos generales, se logra mediante el balance entre la simetría de los iones y la intensidad de las interacciones iónicas. Esta enorme flexibilidad estructural explica por qué los IL constituyen una familia de compuestos tan variada y adaptable.

En cuanto a su clasificación, aunque es común intentar organizarlos en función de la estructura química del anión o del catión, en la práctica esto resulta complejo debido a la gran cantidad de posibles combinaciones y similitudes con otros compuestos. Una clasificación

más operativa distingue entre líquidos iónicos próticos y apróticos, en función de su capacidad de actuar como donadores o aceptores de protones, respectivamente (Santos et al., 2014; Adam et al., 2014). Esta diferenciación no sólo es conceptual, sino que también tiene implicancias directas en sus aplicaciones: los líquidos iónicos próticos han cobrado especial relevancia en procesos de hidrólisis, extracción y disolución de biopolímeros, mientras que los apróticos se utilizan ampliamente en síntesis y catálisis, donde se requiere estabilidad frente a la transferencia de protones.

En síntesis, los líquidos iónicos representan una clase de compuestos con propiedades únicas —baja volatilidad, estabilidad térmica y química, alta solubilidad y conductividad— que han despertado un interés creciente por su potencial en áreas tan diversas como la electroquímica, la biotecnología, la ingeniería de materiales y, especialmente, la industria textil y biomédica, donde se explora su uso como disolventes verdes para la recuperación de proteínas como la queratina.

2.3.1. Líquidos Iónicos Próticos (PIL)

Los líquidos iónicos próticos (PIL, por sus siglas en inglés) se forman a partir de la transferencia de un protón de un ácido de Brønsted hacia una base de Brønsted, como se ilustra en la Figura 3. Este proceso origina una serie de características que los distinguen de los líquidos iónicos apróticos (AIL). En particular, todos los PIL poseen al menos un protón disponible para la formación de enlaces de hidrógeno, presentan una presión de vapor no despreciable y, en algunos casos, son destilables, es decir, alcanzan su punto de ebullición antes de su descomposición térmica (Adam et al., 2014). Estas propiedades hacen que los PIL sean más sencillos y económicos de preparar que otras clases de líquidos iónicos, ya que su síntesis no genera subproductos.

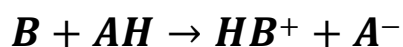


Figura 3: Formación de PIL a través de la transferencia protónica de ácido Bronsted (A) a una base Bronsted (B)

El grado de transferencia de protones puede optimizarse mediante el empleo de ácidos y/o bases de mayor fortaleza, lo que incrementa la fuerza impulsora del proceso. Los valores de pKa constituyen una referencia de la facilidad con la que un protón será transferido del ácido a la base. Sin embargo, debe considerarse que los valores de pKa suelen estar determinados en soluciones acuosas y no siempre resultan aplicables en medios no acuosos (Adam et al., 2014). En cuanto a los cationes más empleados en PIL, estos incluyen iones amonio primario, secundario o terciario, iones imidazolio mono- o disustituidos, caprolactama y iones guanidinio, como se muestra en la Figura 4 (Adam et al., 2014).

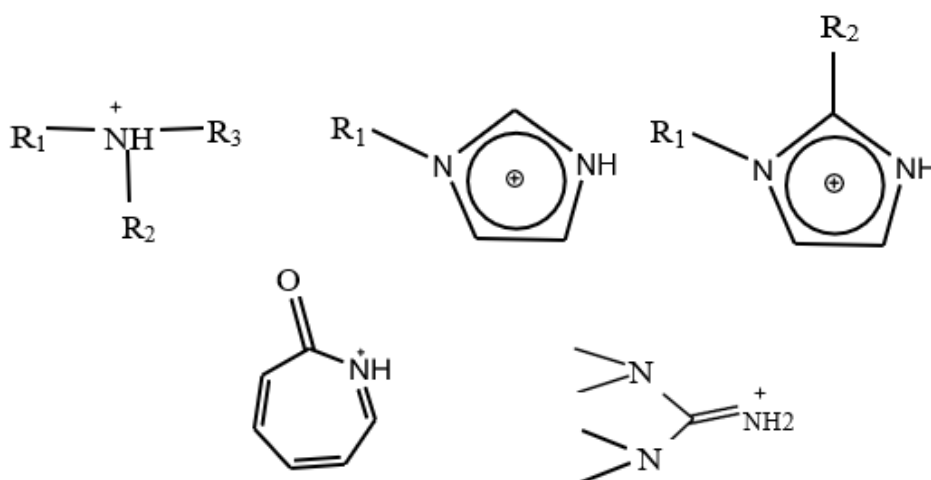


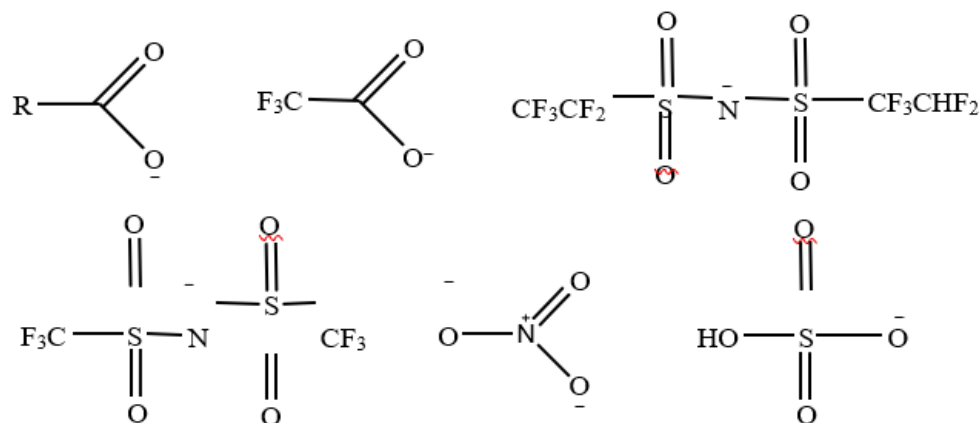
Figura 4: Cationes representativos usados en PIL

Es importante señalar que no se incluyen en la figura la amplia variedad de iones heterocíclicos nitrogenados que también pueden emplearse como cationes. El anillo de imidazol, por ejemplo, admite sustituciones en diferentes posiciones de los carbonos, siempre que el nitrógeno cargado positivamente conserve un protón.

En lo que respecta a los aniones, existe igualmente una amplia diversidad de opciones, entre las cuales destacan: carboxilatos (ácidos orgánicos), aniones inorgánicos como el nitrato o el hidrógeno sulfato, así como aniones fluorados tales como bis(trifluorometanosulfonil)imida (TFSI), ácido trifluoroacético (TFA), bis(perfluoroetilsulfonil)imida (BETI), tetrafluoroborato y hexafluorofosfato. Los ejemplos

más comunes se ilustran en la Figura 5 (Adam et al., 2014).

Figura 5: Aniones representativos usados en PIL



2.3.2. Líquidos Iónicos Apróticos (AIL)

Los líquidos iónicos apróticos (AIL, por sus siglas en inglés) constituyen una clase versátil de disolventes que, a diferencia de los líquidos iónicos próticos (PIL), no presentan una característica estructural común definida. Esta ausencia de uniformidad estructural se debe a que abarcan una amplia variedad de combinaciones entre cationes y aniones, lo que otorga a los AIL una gran diversidad de propiedades fisicoquímicas y aplicaciones potenciales. Algunos de estos sistemas iónicos poseen la capacidad de formar enlaces de hidrógeno gracias a la presencia de grupos funcionales donadores o aceptores de protones, mientras que otros carecen de esta característica, lo que modifica de manera sustancial su polaridad, viscosidad y capacidad de solvatación (Santos et al., 2014; Greaves & Drummond, 2008; Losetty et al., 2016; Ji et al., 2014).

En términos de síntesis, los AIL presentan un proceso de obtención generalmente más costoso y complejo que el de los PIL, ya que con frecuencia requieren reacciones multietapa para unir covalentemente los grupos funcionales que constituyen los cationes o aniones de interés. Este carácter sintético más elaborado repercute en un mayor valor agregado de los AIL, pero también en un control más fino de sus propiedades, lo que resulta particularmente

relevante para aplicaciones especializadas en campos como la catálisis, la electroquímica y los procesos de separación (Santos et al., 2014; Watanabe et al., 2016; Yoshizawa et al., 2003; MacFarlane et al., 2006; Nuthakki et al., 2007).

Una de las ventajas más destacadas de los AIL es que, en la mayoría de los casos, muestran una estabilidad térmica y electroquímica superior a la de los PIL. Esta característica se debe, en gran medida, a la fortaleza de los enlaces covalentes que conforman sus iones y a la ausencia de protonación-desprotonación dinámica, lo que disminuye la susceptibilidad a procesos de degradación a altas temperaturas o bajo potenciales eléctricos extremos. Gracias a esta estabilidad, los AIL se han consolidado como candidatos atractivos para el diseño de sistemas de almacenamiento y conversión de energía, tales como baterías de litio, supercondensadores o celdas de combustible, así como en la síntesis de materiales avanzados y en la disolución de polímeros recalcitrantes (Santos et al., 2014; Greaves & Drummond, 2008; Losetty et al., 2016; Ji et al., 2014; Yoshizawa et al., 2003; MacFarlane et al., 2006; Nuthakki et al., 2007).

En conjunto, los AIL representan una de las áreas de mayor innovación dentro de la investigación en líquidos iónicos, ya que su flexibilidad estructural y su robustez fisicoquímica permiten ajustar sus propiedades a requerimientos tecnológicos muy específicos, ampliando su potencial más allá de lo que ofrecen los líquidos iónicos próticos tradicionales.

2.3.3. Otras subclases de líquidos iónicos

Además de los líquidos iónicos próticos (PIL) y apróticos (AIL), la literatura especializada reporta la existencia de diversas **subclases de líquidos iónicos (ILs)** que se distinguen por sus características estructurales o funcionales particulares. Entre ellas, se encuentran los **líquidos iónicos quirales**, que contienen un centro quiral en su estructura y resultan de gran interés en síntesis asimétrica, catálisis enantioselectiva y separación de enantiómeros, debido a su capacidad para inducir quiralidad en sistemas químicos. Por otro lado, los **líquidos iónicos magnéticos** incorporan átomos o grupos paramagnéticos en su composición, lo que les confiere propiedades de respuesta a campos magnéticos externos y

abre aplicaciones en áreas como fluidos magnetorreológicos, separación magnética y almacenamiento de información.

Asimismo, se han desarrollado **líquidos iónicos divalentes**, en los cuales uno de los iones presenta una carga doble, aumentando la densidad de carga y, en consecuencia, la interacción electrostática dentro del sistema. Estos presentan potencial para mejorar la conductividad iónica y la estabilidad térmica en comparación con los ILs monovalentes. También existen los **líquidos iónicos poliméricos**, que incorporan restos poliméricos o grupos polimerizables en su estructura, otorgando la posibilidad de formar redes macromoleculares con propiedades mecánicas reforzadas y aplicaciones en membranas, recubrimientos y electrolitos sólidos.

Finalmente, otra subclase destacada corresponde a los **líquidos iónicos fluorados**, que incluyen restos de fluorocarbono. Este tipo de ILs combina la baja polarizabilidad y elevada estabilidad química del flúor con las propiedades iónicas del sistema, lo que les confiere alta hidrofobicidad, resistencia química y utilidad en procesos de separación de fases, síntesis en medios no convencionales y como lubricantes de alto desempeño.

En conjunto, estas subclases amplían de manera significativa el rango de propiedades físicoquímicas y aplicaciones potenciales de los líquidos iónicos, consolidándolos como una familia versátil de compuestos con un rol estratégico en el diseño de materiales avanzados y procesos sostenibles en química verde, catálisis, electroquímica y ciencia de materiales (26).

2.3.4. Propiedades

Pureza: Los líquidos iónicos (IL) suelen contener impurezas como agua, halogenuros, sales orgánicas residuales y compuestos orgánicos no reaccionados. Estas sustancias pueden acumularse con facilidad, afectando tanto las propiedades disolventes del sistema como la actividad de biocatalizadores empleados en los procesos químicos, por lo que es fundamental considerar su presencia al evaluar el rendimiento de los IL (Watanabe et al., 2016; Noda et al., 2003; Xu et al., 2003).

Polaridad: Aunque comúnmente se describen como disolventes altamente polares

debido a su naturaleza iónica, la polaridad de los IL es un fenómeno más complejo. Este parámetro, que no debe confundirse con la hidrofiliidad, carece de una escala universal de medición y varía considerablemente en función de la estructura específica del ión constituyente (Watanabe, Doi et al., 2016; Noda et al., 2003; Xu et al., 2003).

Propiedades disolventes y miscibilidad: Los IL permiten disolver una amplia variedad de compuestos en concentraciones suficientes para llevar a cabo reacciones químicas. Sus propiedades disolventes difieren notablemente de las de líquidos moleculares simples (atómicos, diatómicos o apróticos), mostrando, sin embargo, similitudes con líquidos polares próticos como la acetonitrila (ACN), la N-metilpirrolidona o el metanol (Watanabe, Doi et al., 2016; Noda et al., 2003; Xu et al., 2003; Chhotaray & Gardas, 2014; Zhou et al., 2005; Allen et al., 1985; Govinda et al., 2013; Hirao & Ohno, 2000).

Estabilidad y viscosidad: En términos generales, los IL son altamente estables. Por ejemplo, los líquidos iónicos basados en dialquilimidazolio, de uso extendido, presentan estabilidad térmica hasta temperaturas cercanas a los 300 °C. No obstante, suelen exhibir una viscosidad superior a la de los disolventes moleculares convencionales, la cual se incrementa con la longitud de la cadena alquílica, entre otros factores, limitando así la difusión de especies químicas (Xu et al., 2003).

Aspectos verdes de los líquidos iónicos: Uno de los principales impulsores en el desarrollo de IL ha sido su potencial como alternativas sostenibles frente a los disolventes orgánicos volátiles tradicionales. Gracias a su baja presión de vapor y su versatilidad estructural, se han considerado como candidatos prometedores para procesos más respetuosos con el medio ambiente (Xiao et al., 2014; Chhotaray & Gardas, 2014; Zhou et al., 2005).

2.3.5. Aplicaciones y perspectivas

Los líquidos iónicos próticos (ILP) han demostrado un gran potencial en múltiples áreas de la ciencia y la tecnología. Dentro de sus aplicaciones más relevantes se encuentran la cromatografía, la síntesis orgánica, la electroquímica y la producción de materiales

energéticos como explosivos. Asimismo, resultan particularmente valiosos en aquellos contextos donde la disponibilidad de un protón es esencial, como en ciertos procesos biológicos y en el desarrollo de medios conductores de protones (Renda et al., 2016; Yoshizawa et al., 2003; Zhou et al., 2005; Allen et al., 1985; Govinda et al., 2013).

Una de las perspectivas más prometedoras se encuentra en el ámbito de la biocatálisis y la biotecnología. Diversos estudios han señalado que los líquidos iónicos apróticos polares pueden servir como medios para la disolución y conversión de compuestos de difícil manejo en disolventes orgánicos convencionales, tales como proteínas, polisacáridos y carbohidratos complejos, facilitando su transformación y aumentando la eficiencia de las reacciones (Xu et al., 2003). Esta característica abre la posibilidad de utilizar los ILP en la industria farmacéutica, en la producción de biocombustibles a partir de biomasa lignocelulósica y en el diseño de nuevos procesos de valorización de residuos biológicos.

Otro aspecto de interés es la gran versatilidad en la preparación de nuevos líquidos iónicos próticos. El número prácticamente ilimitado de combinaciones ácido-base disponibles permite diseñar estructuras con propiedades ajustadas a necesidades específicas, tales como mayor estabilidad térmica, mejor conductividad iónica o mayor capacidad de solubilización de biomoléculas (Adam et al., 2014). Gracias a ello, los ILP se consolidan como una nueva clase de disolventes con un amplio espectro de aplicaciones.

Finalmente, cabe resaltar que los ILP comparten en común su elevada polaridad y la capacidad de establecer enlaces de hidrógeno, lo cual los convierte en sistemas particularmente atractivos para procesos donde la interacción molecular desempeña un papel central. En consecuencia, se proyecta que en los próximos años los ILP no solo tendrán un papel creciente en síntesis y catálisis, sino también en campos estratégicos como la ingeniería de materiales avanzados, la biomedicina y las tecnologías energéticas sostenibles (Renda et al., 2016; Yoshizawa et al., 2003; Xu et al., 2003; Zhou et al., 2005; Allen et al., 1985; Govinda et al., 2013).

El análisis realizado en este capítulo permite comprender la importancia estratégica de la industria alpaquera en el Perú, no solo como actividad económica de alto valor en el

mercado internacional, sino también como un medio fundamental de sustento para comunidades andinas dedicadas a la crianza de camélidos sudamericanos. La problemática asociada a la calidad de la fibra, el deterioro genético del hato y las limitaciones de la cadena productiva evidencian que el aprovechamiento sostenible de los recursos alpaqueros exige intervenciones que combinen avances científicos con prácticas de manejo responsables. En este contexto, la incorporación de tecnologías como los líquidos iónicos se presenta como una alternativa novedosa y de gran potencial para mejorar la valorización de fibras de baja calidad, que de otro modo serían desechadas, contribuyendo así a la sostenibilidad y competitividad del sector.

Asimismo, la revisión de los fundamentos teóricos sobre la queratina y las propiedades de los líquidos iónicos ha permitido establecer una base conceptual sólida que justifica su aplicación en la investigación. La versatilidad de los líquidos iónicos, su estabilidad térmica, su carácter verde y su capacidad de disolver biomoléculas complejas, abren un campo de posibilidades para la recuperación y reutilización de fibras descartadas. De este modo, el capítulo cierra estableciendo un puente entre el contexto socioeconómico de la industria alpaquera y las innovaciones químicas emergentes, preparando el terreno para el estudio experimental que se desarrolla en el capítulo siguiente.

CAPÍTULO III

APLICACIÓN EN EL CASO DE ESTUDIO

El desarrollo de tecnologías sostenibles para la transformación y aprovechamiento de fibras naturales representa actualmente un desafío relevante tanto en el ámbito científico como en el industrial. El uso de disolventes orgánicos convencionales en los procesos de hidrólisis y recuperación de proteínas estructurales, como la queratina, genera serias limitaciones debido a su toxicidad, inflamabilidad y efectos contaminantes. Esta problemática cobra especial importancia en sectores vinculados a la producción textil, donde se busca incrementar la eficiencia en el tratamiento de fibras sin comprometer la salud de los trabajadores ni el equilibrio ambiental. En este contexto, los líquidos iónicos próticos (ILP) emergen como una alternativa de gran interés, dado que poseen propiedades singulares como baja volatilidad, alta estabilidad térmica y capacidad para establecer interacciones de puentes de hidrógeno, lo que los convierte en medios promisorios para la disolución de biopolímeros.

En el caso particular de la fibra de alpaca (*Vicugna pacos*), uno de los recursos más representativos del patrimonio productivo andino, su aprovechamiento integral enfrenta limitaciones tecnológicas asociadas a la recuperación de queratina. Esta proteína, de alto valor agregado, tiene aplicaciones potenciales en la biomedicina, la industria cosmética y la producción de biomateriales. Sin embargo, su extracción eficiente requiere condiciones fisicoquímicas que permitan superar la alta resistencia estructural de la fibra. Bajo estas consideraciones, el presente capítulo se centra en el estudio de los parámetros críticos para la hidrólisis y recuperación de queratina mediante el uso de ILP, planteando una propuesta metodológica que busca no solo optimizar el rendimiento del proceso, sino también aportar a la consolidación de alternativas sostenibles en el sector textil peruano.

3.1. Problema de investigación

Determinación de los parámetros físico químicos óptimos para la hidrólisis y recuperación de fibras de alpaca mediante el uso de líquidos iónicos próticos.

3.2. Hipótesis

Dado que el uso de disolventes comunes, como los disolventes orgánicos, es un problema ambiental, de salud y seguridad, de mucha importancia en la actualidad; es probable que, mediante el uso de líquidos iónicos próticos como alternativa a los disolventes tradicionales, se pueda determinar los parámetros fisicoquímicos necesarios para la recuperación de queratina presente en fibras de Vicugna pacos (alpaca).

3.3. Objetivos

3.3.1. Objetivo general

Determinar los parámetros físico químicos óptimos (temperatura, tiempo, velocidad de agitación) para la recuperación de queratina de fibra de Vicugna pacos (alpaca), mediante el uso de líquidos iónicos próticos

3.3.2. Objetivos específicos

- Sintetizar y caracterizar el líquido iónico prótico para propósitos de hidrólisis de fibras de Vicugna pacos (alpaca).
- Evaluar la capacidad de disolución de queratina de fibra de Vicugna pacos (alpaca) mediante la utilización de líquidos iónicos próticos.
- Optimizar el proceso de disolución de fibra de Vicugna pacos (alpaca) y el líquido iónico prótico.
- Cuantificar la queratina obtenida en el proceso de disolución de la fibra de Vicugna pacos (alpaca).

3.4. Técnicas, instrumentos y materiales de verificación

3.4.1. Material de partida

Para los ensayos de hidrolisis de fibra de alpaca, se recolectará material de desecho de las empresas presentes en la ciudad, tales como MICHELL & CIA S.A. e INCALPACA.TPX S.A.

3.4.2 Materiales, reactivos y equipos

1. Materiales

- Sistema de reflujo
- Termómetro
- Plancha de calentamiento
- Soportes y pinzas
- Material de vidrio: Balón de tres bocas, adaptadores, buretas, vasos de precipitado, pipetas, probetas, entre otros.

2. Reactivos:

- Dietanolamina, 99.0%, Merck
- Trietanolamina, 99.0%, Merck
- Dietilamina, 99.5%, Sigma
- N,N- dimetiletanolamina, 9.5% P.A Sigma Aldrich
- Ácido fórmico, 98.0-100.0% P.A Loba-Chemie
- Ácido acético glacial, 100.0%, Merck

- Ácido fosfórico 88% Merck
- Ioduro de potasio, Merck
- Sulfato de cobre, Merck
- Metanol PA, Merck
- Tartrato de sodio y potasio, Merck
- Azul de Comassie G-250
- Etanol absoluto, Merck

3. Equipos

- Centrifuga Thermo IEC Centra CL2
- Equipo EASYPURE II
- Viscosímetro Brookfield
- Potenciómetro Orion 525-A
- Conductímetro Orion 162
- Balanza analítica Pioner Ohaus

3.5. Metodología

3.5.1. Síntesis de Líquidos iónicos próticos

Para la síntesis de líquidos iónicos próticos, se utilizará un balón de tres bocas, equipado con: un termómetro, una bureta y la tercera boca será clausurada para evitar contaminaciones.

Se colocará dentro del balón la amina, utilizada según sea el caso, en el volumen correspondiente a 0.1mol, que para la dietanolamina es 12mL, a la cual se le agregará el volumen correspondiente al ácido, utilizado según sea el caso; por ejemplo, para el ácido acético es 6mL. Mantener la mezcla en agitación constante por espacio de 1 hora¹². Este procedimiento es el mismo para los ocho líquidos iónicos próticos que se utilizarán en esta investigación. Cabe mencionar que, los ácidos y bases utilizados para la síntesis se utilizaron sin purificación adicional. La reacción esperada en la síntesis de líquidos iónicos próticos se muestra en la Figura 6.

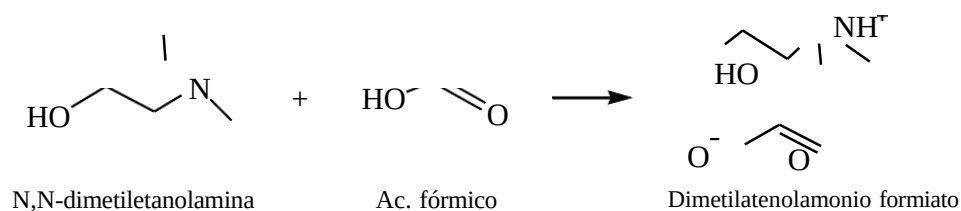


Figura 6: Síntesis de líquido iónico prótico (formiato de dimetiletanolamonio)

Una vez que la reacción se llevó a cabo, se procedió a un proceso de calentamiento del producto a una temperatura de 160°C, en condiciones de agitación constante por un periodo de 2 horas, asegurando de esta forma el término de la reacción(ver Figura 7). Para eliminar el exceso de alguno de los reactivos, se realizó a un calentamiento adicional por un lapso de 1 hora, a una temperatura de 200°C.

Figura 7. Síntesis de líquidos iónicos próticos, 2 h agitación constante



3.5.2. Tratamiento de la fibra de alpaca

Lavar la fibra de alpaca las veces necesarias para eliminar todas las impurezas presentes en la misma, principalmente grasa, paja, excremento, tierra, entre otros; este lavado se realizará con detergente neutro. Una vez que se consiga una muestra limpia, se homogenizará la misma, para lo cual se procederá a cortar la fibra de alpaca en pequeñas porciones.

Una vez que se tienen pequeñas porciones de fibra, se realizará la eliminación de toda el agua presente en la misma, para lo cual se utilizará una estufa a 50 ° C durante 18 horas.

3.5.3. Hidrólisis de fibra de alpaca

La hidrólisis de la fibra de alpaca, previamente limpia y seca, se realizará en un matraz de fondo redondo de dos bocas, equipado con un condensador de reflujo, añadiendo pequeñas porciones de fibra de alpaca hasta que la fibra adicionada no pueda ser vista, el procedimiento se realiza en agitación constante a una temperatura determinada; que en el caso de esta investigación varía en un rango de 95 a 155°C. El tiempo necesario para la hidrólisis de cada porción de fibra deberá ser anotado, así mismo, se deberá mantener un control constante en la variación de la coloración del líquido iónico prótico utilizado en cada ensayo de disolución

hasta encontrar las condiciones óptimas del proceso.

3.5.4. Caracterización del líquido iónico prótico

Para caracterizar los líquidos iónicos próticos sintetizados se realizarán mediciones de pH, conductividad, viscosidad y densidad.

a) pH

En el caso de la medida de pH, primero realizar la verificación operacional del potenciómetro de trabajo, utilizando para ello los buffers pH 4, 7 y 10. Colocar las muestras a ser analizadas en tubos de 50 mL y realizar la lectura correspondiente, teniendo cuidado de que el electrodo se encuentre correctamente sumergido dentro de la solución (posición vertical) y anotar la lectura respectiva.

b) Conductividad

Para realizar la medida de conductividad, se verifica el equipo utilizando para ello la solución patrón de 1413 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Una vez realizado este procedimiento, proceder sumergiendo el electrodo de forma que el bulbo se halle correctamente sumergido y anotar la lectura correspondiente.

c) Viscosidad

Para la medida de viscosidad, nivelar la burbuja del equipo, configurar la velocidad adecuada, insertar la aguja correspondiente (2, 3, 4, 5, etc.), ingresar la aguja a la muestra en forma oblicua para evitar la formación de burbujas en la muestra y así, no obstaculizar la lectura, posicionar la aguja en forma vertical y colocarla en el nivel correspondiente y anotar la lectura.

d) Densidad

Para la medida de densidad, utilizar un picnómetro de 24. 373 mL, colocar el líquido iónico prótico y calentar a 25 C; una vez que se llegue a esta temperatura, pesar el picnómetro

y anotar la lectura. Realizar los cálculos necesarios para obtener el valor de densidad correspondiente.

3.5.5. Espectroscopia infrarroja (FT-IR)

Los espectros infrarrojos fueron llevados a cabo con un espectrofotómetro FTIR Nicolet 8700, cuyo rango de fiabilidad es en la región del infrarrojo mediano ($4000 - 400\text{cm}^{-1}$), resolución de 4cm^{-1} , en cada corrida se realizaron un total de 75 barridas utilizando un detector DTGS. Las muestras líquidas o semilíquidas fueron preparadas en forma de película sobre ventanas de ioduro de cesio.

3.5.6. Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

Los espectros de RMN- ^1H y RMN- ^{13}C fueron tomados en un espectrómetro de 300 MHz. Los desplazamientos químicos se presentan en ppm en la escala de δ , y la constante de acoplamiento está dada en Hz., las corridas de RMN se llevaron a cabo para todos los líquidos iónicos próticos sintetizados. Los solventes utilizados fueron cloroformo deuterado y dimetilsulfóxido.

3.5.7. Separación de la mezcla queratina- líquido iónico prótico

Con el fin de obtener queratina regenerada la mezcla queratina – líquidos iónicos próticos, se lavó tres veces con metanol y sometida a centrifugación a 6000 rpm por 5 minutos luego de cada lavado y se recolectó el precipitado en placas Petri. Una vez realizado el procedimiento anterior las muestras fueron llevadas a la estufa a $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 1 hora.

3.5.8. Cuantificación de queratina

Realizar un espectro de absorción a cada una de las muestras de disolución, para todas las temperaturas de trabajo, para lo cual se midió 2mL de muestra, esta se colocó en tubos eppendorf y fue centrifugada (Thermo IEC Centra CL2) por 10 minutos a 5000 rpm. Se tomó el sobrenadante y se realizó un barrido en el Espectrofotómetro Cary 60 UV-vis.

En este trabajo de investigación se utilizarán dos técnicas colorimétricas para

cuantificar proteínas totales, ya que no se cuenta con una metodología específica para queratina. Estos son el método de Biuret y el método de Bradford.

a) Preparación de reactivos

– Reactivo de Biuret

Para la preparación de 200 mL del reactivo de Biuret, disolver 0.3 g de CuSO_4 y 1.2 g de tartrato de Na y K en 100 mL de agua destilada. Posteriormente añadir 60 mL de NaOH al 10% y 5 mL de IK (0.4 g en 10 mL), finalmente llevar a volumen con agua destilada. La solución final que tiene un color celeste intenso y translúcido se guardó en un frasco plastificado.

– Reactivo de Bradford

Para la preparación de 200 mL del reactivo de Bradford, pesar 20 mg del reactivo azul Comassie G-250, adicionar 20 mL de H_3PO_4 al 88% y 10 mL de etanol absoluto. Llevar a volumen, filtrar y guardar en frasco ámbar en oscuridad, la solución tiene una coloración inicial marrón tenue.

– Preparación de las curvas de calibración

Para la elaboración de las curvas de calibración, preparar soluciones madre de 5000 y 500 ppm con albúmina de suero bovino (BSA). Luego calcular el volumen de las alícuotas necesarias para obtener concentraciones de 100, 250, 500, 750 y 1000 ppm en el caso del método de Biuret y 25, 50, 75, 100 y 150 ppm para el método de Bradford. Realizar este procedimiento se realizó por triplicado.

Adicionar a cada fiola 1 mL del reactivo correspondiente, observar el cambio de coloración (en el caso del método de Biuret, dejar reaccionar durante 30 minutos) y realizar la lectura de absorbancia a 545 nm para el método de Biuret y a 595 nm para el método de Bradford.

b) Lectura de muestras

Para la lectura de las muestras tomar 400 μL , adicionar 1 mL del reactivo de Biuret y llevar a 3 mL. En el caso del método de Bradford tomar 20 μL , adicionar 1 mL del reactivo de Bradford recientemente preparado y llevar a 2 mL. Proceder a la lectura de absorbancia en las longitudes de onda mencionadas anteriormente.

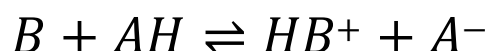
CAPÍTULO IV

HALLAZGOS Y DISCUSIÓN CRÍTICA

Se procedió a sintetizar los Líquidos Iónicos Próticos (PILs), propuestos en nuestra investigación, mediante neutralización ácido - base según el procedimiento descrito en los artículos de referencia, como se detalla a continuación:

4.1. Síntesis de líquidos iónicos próticos

La síntesis de líquidos iónicos próticos procedió a través de la neutralización ácido – base, que consiste en la transferencia de un protón desde un ácido de Brønsted hasta una base del mismo tipo (Hayes et al., 2015; Oliveira et al., 2016; Baghbanian & Farhang, 2013; Sharma et al., 2014; Rashid et al., 2016; Santos et al., 2014; Adam et al., 2014; Hou et al., 2013; Hoerning et al., 2016; Renda et al., 2016; Watanabe, Nakayama et al., 2016; Watanabe, Doi et al., 2016; Russina et al., 2015; Singh et al., 2015) (Esquema 1), ocasionando la cesión de al menos un protón, el cual es capaz de promover puentes de hidrógeno (Oliveira et al., 2016; Sharma et al., 2016; Hou et al., 2013; Watanabe, Nakayama et al., 2016; Watanabe, Doi et al., 2016; Russina et al., 2015).



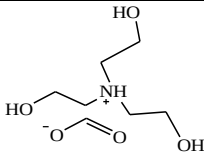
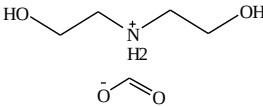
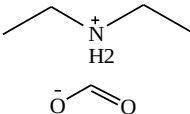
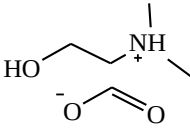
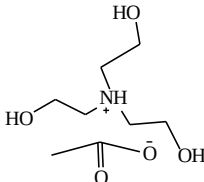
Esquema 1: Formación de líquidos iónicos próticos a través de la transferencia protónica de ácido Bronsted (A) a una base Bronsted (B)

Se sintetizaron ocho líquidos iónicos próticos (Tabla 1) por el método de neutralización; la base fue colocada inicialmente en un balón de tres bocas equipado con: un embudo de goteo, termómetro y la tercera boca fue clausurada para evitar contaminación. Se añadió gota a gota una cantidad equimolar del ácido, sobre el recipiente que contenía la base, la mezcla se mantuvo en agitación constante durante una hora. En la Tabla 1, se halla resumida la información de los nombres químicos, las estructuras químicas esperadas, el

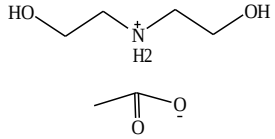
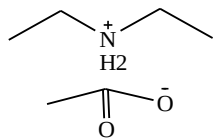
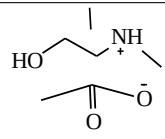
estado físico a temperatura ambiente de cada uno de los líquidos iónicos próticos respectivamente y finalmente la coloración de la sal resultante. Tres de los líquidos iónicos próticos, presentaron estado sólido a temperatura ambiente, estos fueron: formiato de trietanolamonio ([TEOA][HCOO]), acetato de trietanolamonio ([TEOA][CH₃COO]) y acetato de dietilamonio ([DEA][CH₃COO]), todos los líquidos iónicos próticos restantes presentaron estado líquido a temperatura ambiente. La coloración que presentaron, fue variada desde un color blanco para el [TEOA][HCOO], hasta un color caramelo oscuro en el caso de [TEOA][CH₃COO].

Tabla 1

Nombre, estructura, estado y apariencia de líquidos iónicos sintetizados

PILs	Estructura	Abreviatura	Estado	Apariencia
Formiato de trietanolamonio		[TEOA][HCOO]	Sólido	Cristales blancos
Formiato de dietanolamonio		[DEOA][HCOO]	Líquido	Cristales amarillo pálido
Formiato dietilamonio		[DEA][HCOO]	Líquido	Color caramelo
Formiato de dimetiletanolamina		[DMEA][HCOO]	Líquido	Color ligeramente amarillento
Acetato de trietanolamonio		[TEOA][CH ₃ COO]	Sólido	Cristales caramelo oscuro

Líquidos Iónicos Próticos: Parámetros Fisicoquímicos y Tecnologías Verdes para la Recuperación de Queratina en Fibras de Alpaca

Acetato de dietanolamonio		[DEOA][CH ₃ COO]	Líquido	Color caramelo claro
Acetato de dietilamonio		[DEA][CH ₃ COO]	Sólido	Color caramelo claro
Acetato de dimetiletanolamina		[DMEA][CH ₃ COO]	Líquido	Color amarillo pálido

Adicionalmente, la temperatura fue controlada mediante un baño de hielo, debido a que la reacción de neutralización presentó exotermicidad^{34,35} en todos los casos (aproximadamente de 60°C a más), como se puede apreciar en la Figura 1.

Figura 1: Incremento de la temperatura al entrar en contacto el ácido y la amina, en la síntesis de PIL, alrededor de 60°C



El producto obtenido fue sometido a un calentamiento adicional por lapso de 1 hora, a una temperatura de 200°C, con el fin de eliminar el posible exceso de alguno de los

reactivos (ver Figura 2). Una vez culminada la síntesis de líquidos iónicos próticos se evaluó sus principales características, particularmente en lo respecta a la transferencia de protones como se detalla a continuación.



Figura 2. Síntesis de líquidos iónicos próticos, 2 h agitación constante

Debido a que la síntesis de líquidos iónicos próticos se basa en un método de neutralización ácido-base (Hou et al., 2013; Talavera-Prieto et al., 2014), que conduce a la transferencia de protones desde el ácido a la base. Cuando se presenta un equilibrio, fundamentalmente en una transferencia protónica, la base retorna el protón al ácido y viceversa (Sharma et al., 2016), siendo considerado una transferencia incompleta del protón. Para evitar este tipo de equilibrio, la literatura nos indica que se debe seleccionar el par ácido-base con una diferencia de pK_a mayor a 4 (Sharma et al., 2016; Greaves & Drummond, 2008; Greaves & Drummond, 2008).

En la Tabla 2, podemos observar el ΔpK_a de los ocho líquidos iónicos próticos sintetizados en nuestra investigación, el que presentó una diferencia de pK_a mayor fue el [DEA][HCOO], por lo tanto, de acuerdo a lo referido líneas arriba, debiera presentar una transferencia completa del protón. Por el contrario, el [TEOA][CH₃COO] presentó la menor diferencia de pK_a , por lo que la transferencia protónica fue incompleta.

Tabla 2

Diferencia de pK_a de los líquidos iónicos próticos sintetizados

PILs SINTETIZADOS	$\Delta^c pK_a$
[TEOA][HCOO]	4.009
[DEA][HCOO]	7.049
[DEOA][HCOO]	5.129
[DMEA][HCOO]	5.509
[TEOA][CH ₃ COO]	3.004
[DEA][CH ₃ COO]	6.044
[DEOA][CH ₃ COO]	4.129
[DMEA][CH ₃ COO]	4.504

^c los valores de pK_a fueron tomados de tablas de constantes

Con respecto a las características organolépticas de los líquidos iónicos próticos sintetizados, como se observa en la Tabla 1, podemos destacar que tanto la coloración como el estado físico que presentaron fue muy variable; por ejemplo, se obtuvo cristales blanquecinos en el caso del [TEOA][HCOO] y un líquido espeso, ligeramente amarillento cuando nos referimos al [DMEA][HCOO].

En la mayoría de los casos, los artículos científicos en lo que refiere a líquidos iónicos próticos, no realizan informe de las características organolépticas para sus productos sintetizados. Sin embargo; tenemos que, el producto de la síntesis del acetato de etilamonio es un líquido espeso, incoloro y transparente; mientras que el acetato de propilamonio es un líquido espeso, transparente o ligeramente amarillo (Hou et al., 2013), en el caso del nitrato de N-butil-(N-hidroxietil) amonio y el trifluoro acetato de N-butil-(N-hidroxietil) amonio la

mezcla de reacción cambió de incoloro a un líquido amarillento y viscoso (Losetty et al., 2016). En nuestro caso cinco productos de síntesis presentan características muy similares; es decir, son líquidos, tienden a ser más espesos que los reactivos iniciales y presentan coloraciones amarillentas.

De acuerdo al trabajo realizado por investigadores australianos, el producto final de la síntesis de [DMEA][HCOO] es un líquido incoloro (Ghosh et al., 2014), pudiendo tener una ligera variación por efecto de impurezas; nuestro producto de síntesis para el mismo líquido iónico prótico, presentó una ligera coloración “amarillo pálido”, lo que puede ser explicado por una potencial presencia de impurezas en alguno de los reactivos, estando en concordancia con el grupo de investigación australiano.

4.2. Recolección y tratamiento de la fibra de Vicugna pacos (alpaca)

La fibra de Vicugna pacos (alpaca) que fue utilizada en el presente proyecto se adquirió de la empresa distribuidora Pitata SAC, Arequipa, Perú. La muestra correspondía a la categoría de fibra corta de acuerdo a la clasificación dada por el Instituto Nacional de Defensa de la Competencia y de la Protección de la Propiedad Intelectual (INDECOPI), raza *Huacaya* color blanco.

Para obtener una fibra sin impurezas, se sometió a un tratamiento de lavado en forma reiterada con detergente neutro, para así eliminar los contaminantes presentes en la misma (grasa, paja, tierra, excremento, etc.). Una vez limpia la muestra, se cortó en pequeños segmentos de fibra y se secó en estufa a 50 °C durante 18 horas (ver Figura 3).

Figura 3. Fibra corta de *Vicugna pacos* (alpaca) Raza *huacaya* lavada y secada en estufa a 50° C por 18 h



4.3 Ensayos de disolución de fibras de *Vicugna pacos* (alpaca)

Se llevaron a cabo pruebas preliminares de disolución de la fibra de *Vicugna pacos* (alpaca) con el sistema que se presenta en la Figura 4, se utilizó 5mL de líquido iónico prótico sintetizado y 10mg de fibra, la mezcla fue sometida a dos temperaturas, por un periodo máximo de 7 horas a condición de agitación constante.

Figura 4. Disolución de fibra corta de *vicugna pacos* (alpaca)



Raza *huacaya* (lavada y secada en estufa por 18 h) en [DEOA][HCOO].

Los resultados de las pruebas de disolución realizadas se presentan en la Tabla 3, donde se muestra la temperatura de disolución (se tomaron dos temperaturas, 115 y 140°C), tiempo de disolución y solubilidad de la fibra de *Vicugna pacos* (alpaca). Para el caso de [TEOA][HCOO], [DEA][HCOO], [TEOA][CH₃COO] y [DEA][CH₃COO] no se presentó

actividad de disolución de la fibra de *Vicugna pacos* (alpaca), a pesar de haber sido sometidos hasta el tiempo límite de disolución. Los líquidos iónicos próticos que presentaron actividad de disolución fueron en orden de mayor a menor solubilidad fueron [DMEA][HCOO] > [DEOA][HCOO] > [DEOA][CH₃COO], [DMEA][CH₃COO] con valores de 10 > 5 > 4 = 4, respectivamente. Los líquidos iónicos próticos [DMEA][HCOO] y [DEOA][HCOO] presentaron un tiempo de disolución de la fibra de *Vicugna pacos* (alpaca) de 3 horas.

Tabla 3

Pruebas de disolución para todos los líquidos iónicos próticos sintetizados

PILs	Tiempo ^a	Solubilidad ^b	Solubilidad ^c
[TEOA][HCOO]	>7	-	-
[DEA][HCOO]	>7	-	-
[DEOA][HCOO]	3	5	5
[DMEA][HCOO]	3	10	10
[TEOA][CH ₃ COO]	>7	-	-
[DEA][CH ₃ COO]	>7	-	-
[DEOA][CH ₃ COO]	5	4	4
[DMEA][CH ₃ COO]	5	4	4

^a (horas), ^b (mg fibra/mL líquidos iónicos próticos) a 115°C, ^c (mg fibra/mL líquidos iónicos próticos) a 140°C

Sin embargo; estas pruebas preliminares muestran que la solubilidad puede realizarse a menor tiempo (3 horas) que lo reportado en la bibliografía (23). En la Figura 5, se puede apreciar la disolución completa de la fibra de *Vicugna pacos* (alpaca) utilizando [DMEA][HCOO], ya que a simple vista no se observó restos del soluto. Así mismo, la

cantidad de fibra hidrolizada en nuestra investigación es menor que la reportada en trabajos similares, que tienen como materia prima la queratina de la plumas (150mg/g)(23); así como, los que utilizan como disolventes líquidos iónicos apróticos para extraer queratina a partir de plumas de pavo (39), probablemente debido la diferencia de composición en los tipos de materias primas utilizadas para cada investigación.



Figura 5. Queratina disuelta en [DMEA][HCOO], 3 horas de agitación, 140°C.

A 115°C, ninguna de las muestras presentó capacidad de disolución, cuando incrementamos la temperatura a 140°C, pudimos observar que cuatro de los líquidos iónicos próticos presentaron capacidad de disolución de la fibra de *Vicugna pacos* (alpaca).

La combinación del incremento de temperatura y la agitación aumentan el superficie activa de los polímeros y de esta forma pueden ser accesibles al solvente perdiendo los puentes de hidrógeno y probablemente la ruptura de puentes disulfuro.

Por efecto de las pruebas preliminares, la investigación continuó con los dos líquidos iónicos próticos que presentaron la mayor solubilidad, estos fueron: formiato de dimetiletanolamina [DMEA][HCOO] y formiato de dietanolamina [DEOA][HCOO]. Por lo que, se procedió a la síntesis de estos líquidos iónicos próticos a mayor escala, manteniendo la relación equimolar, el producto obtenido se muestra en la Figura 6.



Figura 6: [DMEA][HCOO] y [DEOA][HCOO] sintetizados a mayor escala

4.4. Caracterización de líquidos iónicos próticos

La característica más resaltante de los líquidos iónicos próticos es su ionicidad así tenemos que, idealmente la transferencia de protones es completa del ácido a la base, de manera que las únicas especies individuales presentes son el catión y el anión resultante. En realidad, existe la probabilidad de que la transferencia de protones sea incompleta, lo que resultará en la presencia de especies de ácidos y bases neutras (24).

Hasta el momento no existe ningún método "estándar" para la determinación de la ionicidad de los líquidos iónicos próticos, ni una clasificación en lo que debería considerarse "líquidos iónicos próticos puros". Por ello se han utilizado diferentes técnicas para proporcionar información sobre la ionicidad de estos, incluyendo RMN, cambios en las propiedades térmicas en función de la estequiometría, la espectroscopia de IR y la conductividad iónica en la forma de un diagrama de Walden (24,40-44). Estas técnicas generalmente dan una medida cualitativa de la naturaleza iónica de los líquidos iónicos próticos.

Asimismo, se han reportado que varias propiedades fisicoquímicas de líquidos iónicos próticos se correlacionan con la ΔpK_a (24,32,40,41); es decir que, a mayor sea esta diferencia el líquido iónico prótico será considerado ideal.

4.5. Características físico químicas de líquidos iónicos próticos

Los parámetros físico químicos analizados fueron pH, densidad, viscosidad y conductividad para los líquidos iónicos próticos seleccionados anteriormente; para lo cual, se utilizó en el caso de la medida de pH el Potenciómetro Orion 525-A, que cuenta con un rango de medición de 0 a 14 y una resolución de 0.001. Para la medida de conductividad se utilizó el Conductímetro Orion 162, con un rango de medición de 0 a 199 $\mu\text{S}/\text{cm}$, resolución de 0.1 $\mu\text{S}/\text{cm}$; ambos equipos fueron previamente verificados para su correcto funcionamiento. Para la medida de viscosidad se utilizó el Viscosímetro Brookfield DV2T a 120 rpm, aguja número 4. En el caso de la determinación de densidad la lectura se realizó en la balanza analítica Pioneer Ohaus a 25°C utilizando un picnómetro con un volumen de 24.373 mL, tal como se muestra en la Figura 7.



Figura 7: Instrumentos de medición utilizados en la lectura de pH, conductividad, viscosidad y densidad para [DMEA][HCOO] y [DEOA][HCOO]

Los resultados de las pruebas de caracterización físicoquímica se muestran en la Tabla 4, se realizaron lecturas por triplicado de todos los parámetros.

Tabla.4.:

Características fisicoquímicas de líquidos iónicos próticos

Parámetros	[DMEA][HCOO]	[DEOA][HCOO]
pH	7.603 ± 0.006	7.203 ± 0.006
Conductividad ^a	4.847 ± 0.006	1.353 ± 0.008
Densidad ^b	1.095 ± 0.000	1.092 ± 0.000
Viscosidad ^c	110.0 ± 0.034	158.3 ± 0.053

^a (μS/cm), ^b (g/mL), ^c (cP)

En cuanto a la densidad en relación al ΔpK_a , podemos observar en nuestra investigación que en el caso de [DEOA][HCOO] el $\Delta pK_a = 5.129$, y para [DMEA][HCOO] $\Delta pK_a = 5.509$, aunque ambos contienen el mismo anión pero diferente catión, el volumen molecular del [DEOA][HCOO] es mayor que el del [DMEA][HCOO], el ΔpK_a parece seguir el sentido contrario del volumen molecular, esto se halla en concordancia con observaciones realizadas para líquidos iónicos próticos que mantienen el mismo anión pero diferentes cationes, el autor (Chhotaray, et al. 2014) nos manifiesta que cuando esto se presenta la densidad va en sentido contrario del ΔpK_a , esto mismo podemos observar al comparar la densidad con respecto de la ΔpK_a .

Así mismo, los líquidos iónicos próticos estudiados tienen densidades que guardan relación con los valores reportados para el formiato de etilamonio con un valor de 1.039g/mL, propionato de etilamonio con 1.018g/mL, formiato de etanolamina 1.184g/mL, acetato de etanolamina con 1.176g/mL(24), formiato de dimetiletilendiamina con 1.030g/mL (Mumford et al., 2015).

La densidad de los compuestos depende del tipo de aniones y cationes, tamaño y forma de los iones y las interacciones ión – ión. Generalmente, un mayor tamaño de aniones conduce a una mayor densidad y un volumen más grande del catión orgánico conduce a una menor densidad (Anouti et al., 2010; Losetty et al., 2016; Zhou et al., 2005; Allen et al.,

1985).

La longitud de la cadena del radical alquilo también tiene un efecto en las propiedades de los líquidos iónicos próticos, de acuerdo con investigaciones previas (Moschovi et al., 2012; Mumford et al., 2015; Chhotaray & Gardas, 2014; Govinda et al., 2013), la densidad y la velocidad del sonido disminuyen; mientras que, la viscosidad aumenta al incrementarse la longitud de la cadena alquilo en el lado catiónico. Lo que guarda relación en nuestra investigación, ya que en el caso del [DEOA][HCOO] al tener un radical alquilo más complejo, en el lado catiónico, presenta mayor viscosidad que el [DMEA][HCOO].

La conductividad de los líquidos iónicos próticos parece ser que se rige por su movilidad iónica y tiene un comportamiento similar a la viscosidad (Hirao & Ohno, 2000; Bonhote et al., 1996; Bagno et al., 2005; Zhou & Tatsumi, 2004). Los iones más pequeños con pocas interacciones inter iónicas muestran altos valores de conductividad y viceversa. Por ejemplo, en un estudio realizado en el trifluoro acetato de N-butil-(N-hidroxietil) y el nitrato de N-butil-(N-hidroxietil) amonio la conductividad del trifluoro acetato muestra una disminución más significativa que el nitrato, debido a la menor movilidad y la desigualdad en el tamaño del anión (38). Esta relación guarda concordancia con los valores obtenidos en esta investigación; tal es así que, el [DMEA][HCOO] al tener como catión a la dimetiletanolamina, un ión de menor volumen molecular que la dietanolamina, presenta un valor mayor de conductividad (4.847 $\mu\text{S}/\text{cm}$).

El radical hidroxilo presente en la cadena lateral catiónica tiene un efecto pronunciado sobre todas las propiedades experimentales, debido al potencial puente de hidrógeno que pudiera encontrarse adicionalmente, además de las interacciones de Coulomb y Van der Waals (Greaves & Drummond, 2008; Chhotaray & Gardas, 2014).

4.6 Espectroscopia infrarroja (FT-IR) de líquidos iónicos próticos

Todos los líquidos iónicos próticos fueron enviados para su análisis mediante FT-IR, en el Laboratorio de Materiales del Instituto Mexicano del Petróleo, con la colaboración de

la Dra. Natalya Likanova Victoronova. Los líquidos iónicos próticos de mejor desempeño, se analizarán a continuación los cuales son: [DMEA] [HCOO] y [DEOA] [HCOO].

Para el [DMEA] [HCOO], es necesario observar en el espectro de FT-IR las señales correspondientes a los grupos funcionales principales, como es el carboxilo (suma del grupo carbonilo y grupo hidroxilo), la identificación de la amina cuaternaria, el grupo hidroxilo del etanol, como los grupos metilo. En la Figura 8, podemos observar que el pico que se halla marcado en la elipse de color rojo, con el número 1, presenta una longitud de onda entre 1020 – 1220 cm^{-1} , según tablas esta vibración corresponde a la interacción entre un átomo de carbono y un nitrógeno, que pueden ser aminas primarias, secundarias, terciarias o cuaternarias, normalmente esta vibración suele indicarse como una interacción $\text{sp}^3\text{-sp}^3$ entre el carbono y nitrógeno.

Con la presencia del pico entre las longitudes de onda 3200 – 3500 cm^{-1} , podríamos concluir en forma contundente que nos hallamos en presencia de una amina cuaternaria, pero en nuestro espectro, aunque tenemos la señal en la elipse 5 que corresponde a la vibración entre un enlace nitrógeno – hidrógeno, esta se halla solapada por la señal del grupo hidroxilo (elipse 4), con una banda intensa y ancha entre las longitudes de 2400 – 3300 cm^{-1} , probablemente debido a un enmascaramiento por efecto esteárico de los sustituyentes de la amina.

Para el grupo carbonilo se presenta en la elipse 2, en el rango de longitud de onda entre 1550 – 1650 cm^{-1} , con una banda en 1613 cm^{-1} , confirmando la presencia del anión formiato. Los grupos metilo estarán caracterizados por las vibraciones carbono – hidrógeno, esta señal la podemos encontrar en la elipse 3, con un rango en la longitud de onda entre 2800 – 3000 cm^{-1} , estas señales encontradas en el espectro de FT-IR, nos confirman los grupos funcionales esperados para nuestro líquido iónico prótico (Losetty et al., 2016; Chhotaray & Gardas, 2014; Álvarez et al., 2010).

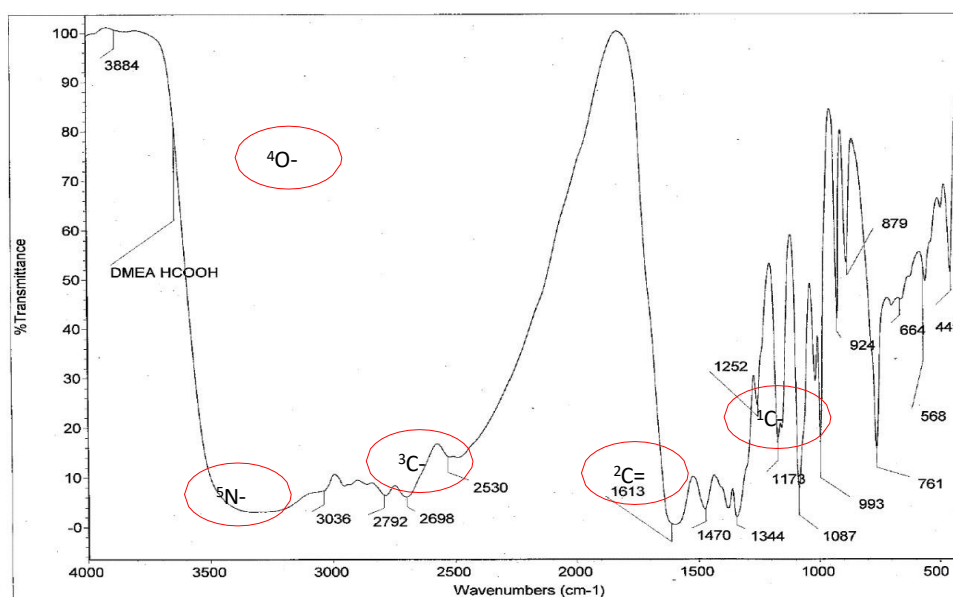


Figura 8: Espectro FT-IR de [DMEA] [HCOO]

Para el caso del [DEOA][HCOO], se debería esperar las señales correspondientes a los grupos funcionales como el carboxilo (suma de las funciones carbonilo e hidroxilo), la identificación de la amina cuaternaria, el grupo hidroxilo del etanol, y una fuerte señal acoplada de los hidrógenos enlazados al nitrógeno. El espectro para el [DEOA][HCOO] se muestra en la Figura 9, en ella podemos hallar con la elipse 1, la señal correspondiente a la vibración del enlace carbono nitrógeno, característico para sistemas sp^3-sp^3 , el cual presenta un pico muy característico en 1339 cm^{-1} , en este caso la elipse 5, nos muestra claramente la presencia de enlaces nitrógeno hidrogeno a una longitud de onda entre $3200 - 3500\text{ cm}^{-1}$, con un pico en 3479 cm^{-1} , lo que nos indica en forma contundente la presencia de este tipo de enlace, debido a la estructura, los dos hidrógenos que se hallan unidos al nitrógeno, pueden estar generando esta característica señal.

El grupo carbonilo, en la Figura 9 se halla claramente representado por una banda intensa en la longitud de onda de 1598 cm^{-1} (elipse 2), con la presencia de la banda ancha entre $2400 - 3300\text{ cm}^{-1}$, correspondiente al grupo hidroxilo (elipse 4), podemos concluir la existencia del anión. Adicionalmente, los enlaces carbono hidrógeno vibran en la región $2600 - 3000\text{ cm}^{-1}$, correspondientes a los grupos CH_2 propios del etanol como se aprecia en la elipse 3.

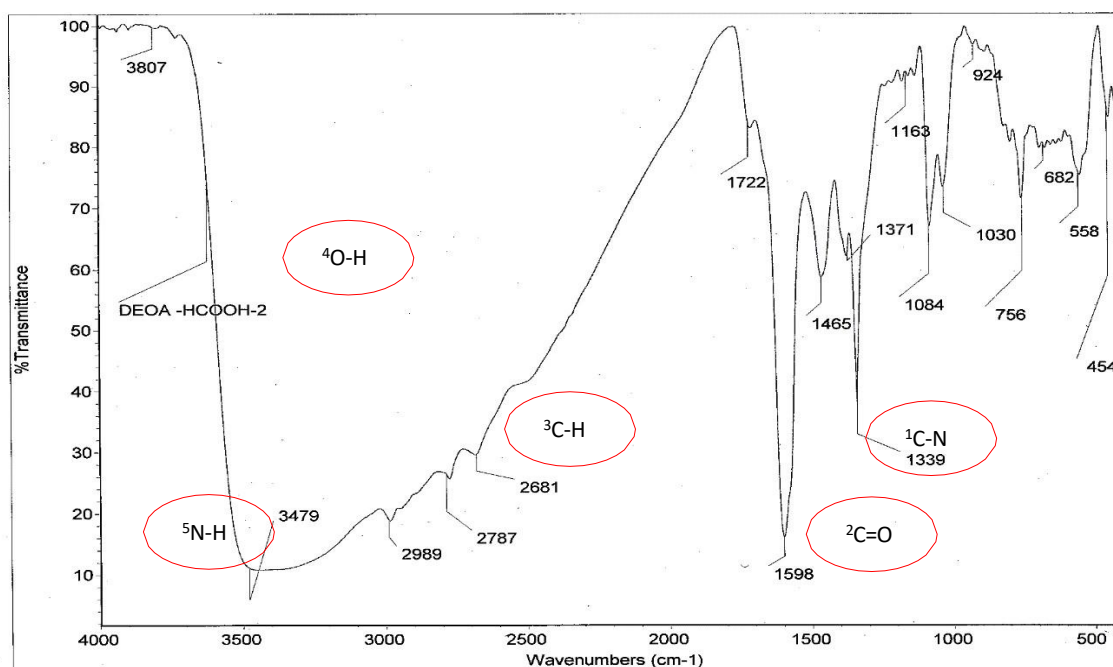


Figura 9: Espectro FT-IR de [DEOA] [HCOO]

Las señales obtenidas para los espectros FT-IR, están en concordancia con las reportadas en la literatura, tal es el caso de la banda en el rango de 3500 – 3200cm⁻¹, muestra el estiramiento del enlace N-H_{17,26,34,54},O-H_{17,26,34,45}; mientras que la banda alrededor de 1600 cm⁻¹ confirma la presencia del carbonilo_{17,26,34,54}. Para el caso del estiramiento del enlace C-N la banda característica se encuentra entre 1220 – 1020cm⁻¹ _{26,38}, lo cual también se halla reflejado en nuestro espectros.

En el anexo 1, depositamos la información de los espectros de FT-IR para los demás líquidos iónicos próticos sintetizados en el presente trabajo de investigación. En todos ellos encontramos las mismas características descritas líneas arriba para los dos líquidos iónicos próticos de mejor desempeño en la disolución de la fibra de Vicugna pacos (alpaca), lo que nos hace suponer que, al presentar todos los grupos funcionales esperados, son los líquidos iónicos próticos que esperábamos sintetizar.

4.7. Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de líquidos iónicos próticos

Todos los líquidos iónicos próticos fueron enviados para su análisis mediante RMN-¹H y RMN-¹³C, al Laboratorio de Materiales del Instituto Mexicano del Petróleo, con la colaboración de la Dra. Natalya Likanova Victoronova. Los líquidos iónicos próticos de mejor desempeño, se analizarán a continuación los cuales son: [DMEA][HCOO] y [DEOA][HCOO].

El espectro de RMN-¹H del [DMEA] [HCOO], teóricamente deberíamos esperar una señal singlete que integres a 6 debido a los grupos metilo, un singlete que integra a uno, debido al hidrógeno que protona al nitrógeno, un singlete que integra a uno, correspondiente al protón unido al grupo carboxilo, un triplete y un cuarteto que integren a dos protones cada uno, correspondientes al CH₂ de la cadena alifática del alcohol y una última señal singlete que integra a uno, correspondiente al hidrógeno del grupo hidroxilo.

En la Figura 10, se muestra el espectro, con las señales en: 2.771(S), 3.069(T), 3.880(Q), 8.534(S) y 9.270(S), aparentemente solo poseemos 5 señales, pero revisando la literatura, podemos notar que el protón del hidroxilo y el protón de la amina cuaternaria se han solapado por lo que la señal de 9.270 a pesar de ser un singlete es un poco más ancha de lo normal. En la cual observamos que se ha producido la transferencia completa de protones en todo el líquido iónico prótico sintetizado, por la ausencia de la señal correspondiente al protón del hidroxilo del grupo carboxílico, también sabemos que ΔpK_a es mayor que 417,24 como condición previa para la transferencia de protones completa.⁵³

En la Figura 11, se presenta el RMN-¹³C, deberíamos esperar cuatro señales correspondientes a los tipos de carbono presentes en nuestra estructura, y esto es corroborado en forma positiva en: 43.47: 56.49: 60.05: 169.25, claramente se observa lo esperado, es más con la presencia de la señal en 169.25 queda confirmada la presencia del formiato.

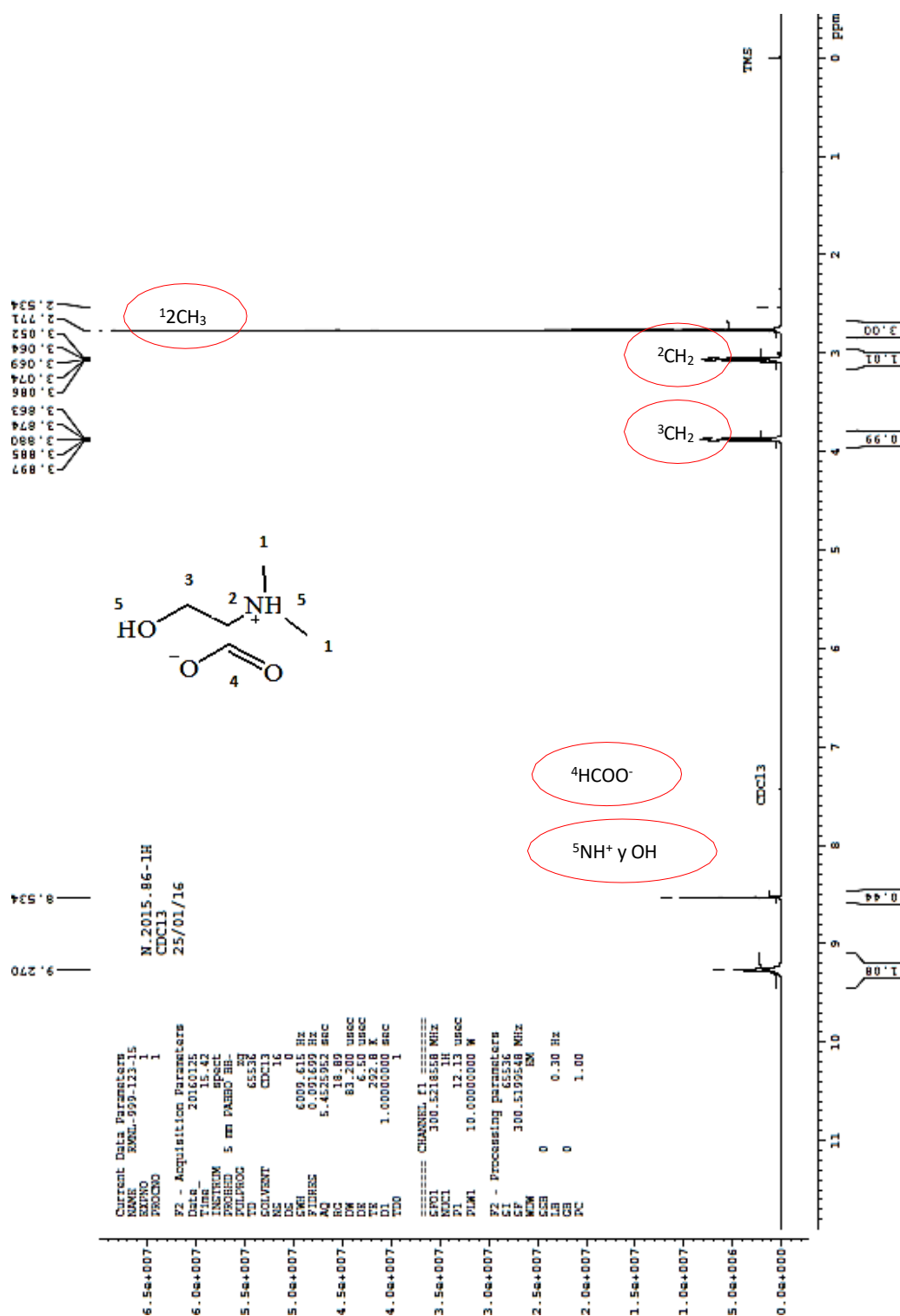


Figura 10: Espectro RMN-¹H de [DMEA] [HCOO]

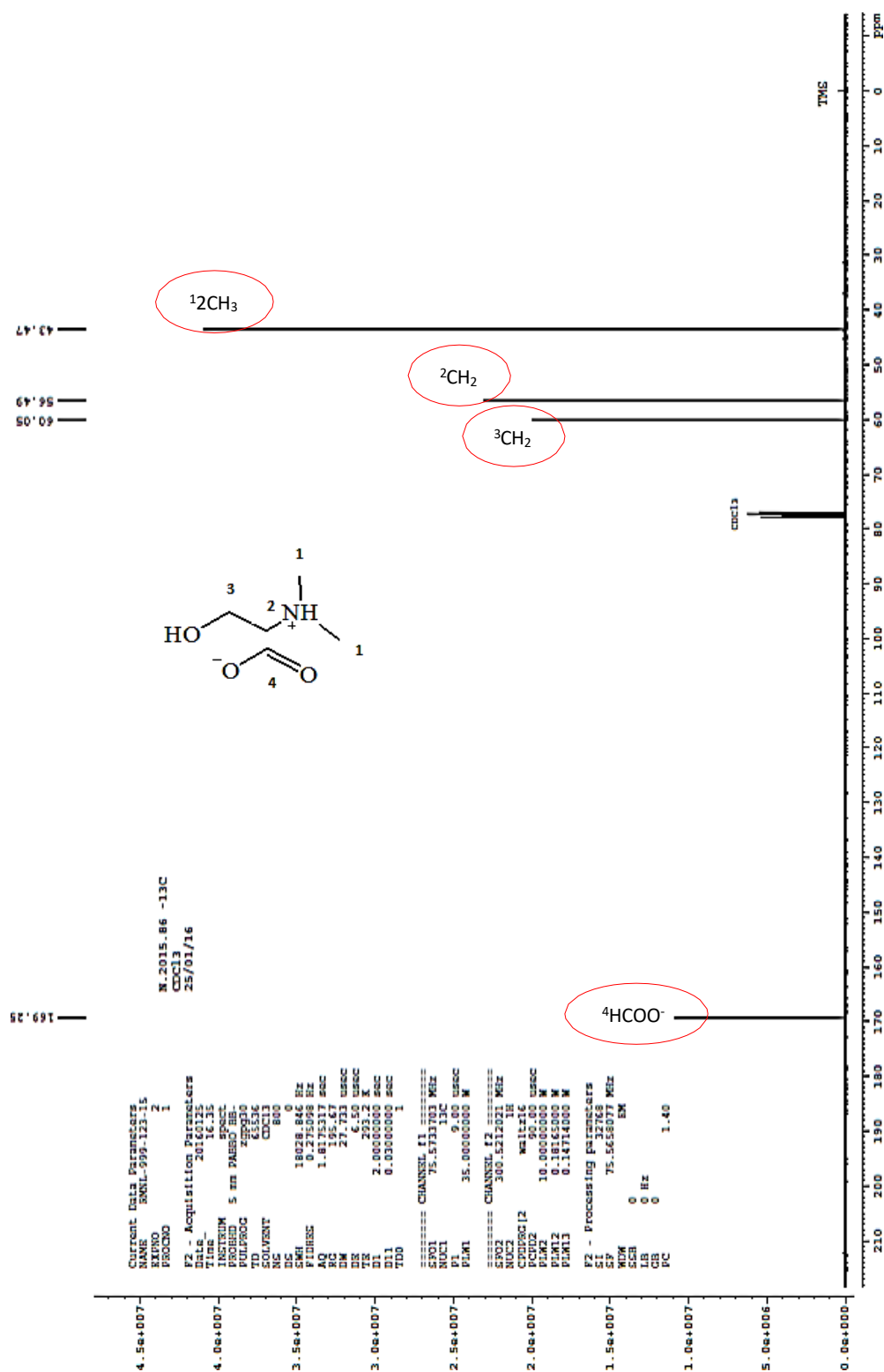


Figura 11: Espectro RMN- ^{13}C de [DMEA][HCOO]

Cuando obtuvimos el espectro de RMN-1H para el [DEOA][HCOO], deberíamos esperar dos señales tripletes que integren cada una a cuatro protones, correspondientes a los CH₂ de los carbonos del etanol, una señal singlete que integre a dos debido a los grupos hidroxilo del etanol, una señal singlete que integre a dos, debido a los hidrógenos que protonan al nitrógeno y una señal adicional singlete que integre a uno correspondiente al protón del formiato.

Desde el espectro de RMN-1H presentado en la Figura 12, el protón unido al átomo de carbono del formiato, presenta su señal característica en 8.528 ppm en forma de singlete, los protones de la amina cuaternaria unidas al nitrógeno, exhiben una señal singlete a 9.187 ppm que integran a dos protones lo que es esperado para nuestra estructura, en el rango de 3.097 – 3.940 ppm podemos observar una señal de cuádruplete, correspondiente a los grupos hidroxilo del etanol, a pesar de que este hidrógeno solo debería presentar una señal singlete, el cuádruplete es aceptado debido a la doble señal duplete correspondiente a la interacción del protón del hidroxilo con los protones del grupo amino en número de dos, por la libre rotación que presentan, un sextuplete en el rango de 3.117 – 3.219 ppm correspondiente al grupo CH₂ del etanol cercano al grupo amino, que al estar en libre rotación observa un ambiente incrementado por efecto del protón del hidroxilo y de los unidos al nitrógeno, generando la señal múltiple, en la región de 1.311 – 1.359 ppm tenemos un triplete correspondiente al grupo CH₂ del átomo de carbono más cercano al grupo hidroxilo.

Aunque el espectro de protones presenta múltiples corrimientos en las señales esperadas, esto podemos atribuirlo a la presencia del anión como del protón adicional en la amina cuaternaria.

Del espectro de RMN-13C, que se presenta en la Figura 13, podemos observar cinco señales, las cuales pueden ser asociadas a los diferentes tipos de átomos de carbono con ambientes diferentes. En 168.87 ppm tenemos la señal del carbono del grupo formiato, 56.32:54.66:47.59:8.60 ppm estas cuatro señales corresponden a los carbonos CH₂ del etanol, pero por efecto de la posición asimétrica del anión los ambientes a cada uno de los átomos de carbono se hacen diferentes, por lo que obtenemos este tipo de respuesta.

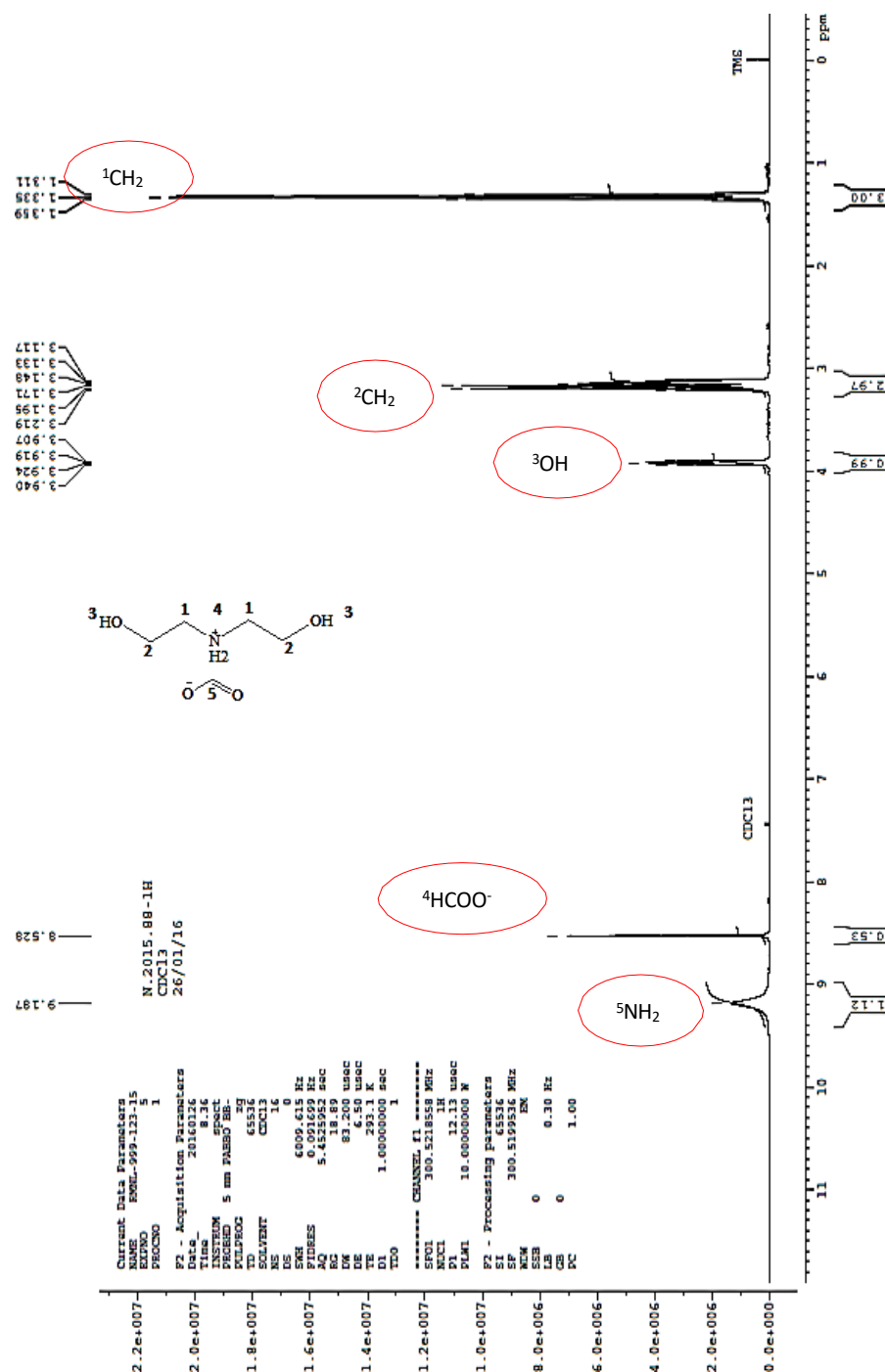


Figura 12: Espectro RMN-¹H de [DEOA] [HCOO]

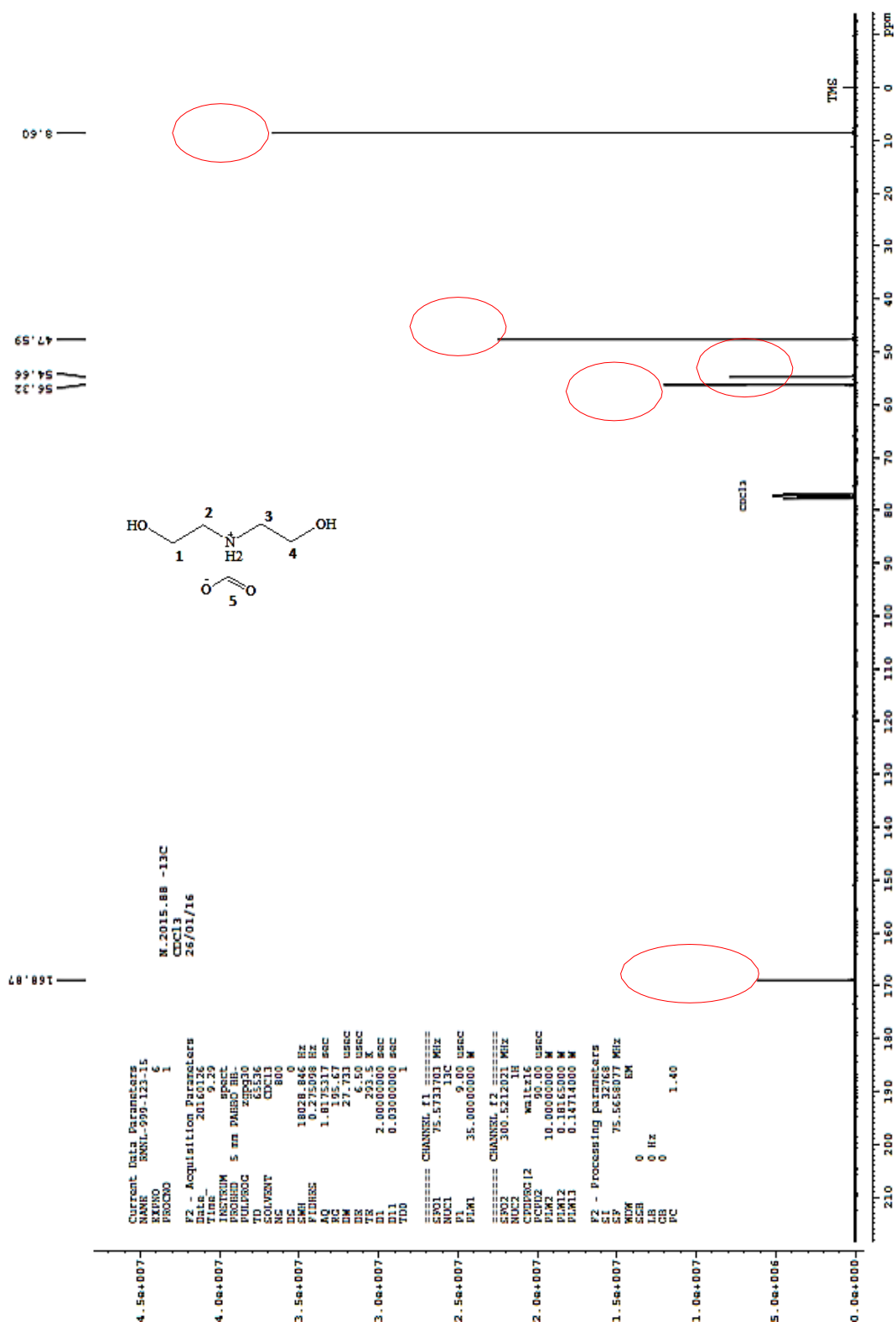


Figura 13: Espectro RMN-¹³C de [DEOA][HCOO]

En lo que respecta a la caracterización de líquidos iónicos próticos por RMN-1H, en la literatura se hallan reportadas las señales que corresponden al formiato de piridinio (Álvarez et al., 2010) y formiato de propilamonio (Singh et al., 2015), los cuales están formados por el mismo anión con el que se trabajó en nuestra investigación, el protón que corresponde al anión formiato tiene una señal singlete a 8.16 y 8.46 respectivamente, que integran a uno; este valor es muy similar al obtenido para los líquidos iónicos próticos [DMEA][HCOO] y [DEOA][HCOO] sintetizados en este estudio, que presentan la misma señal singlete en 8.534ppm y 8.528ppm.

De la misma forma en la investigación realizada por Idris et al (Ghosh et al., 2014); se presenta las señales que corresponden a los espectros RMN-1H y RMN-13C para el [DMEA][HCOO], en las cuales se observan que los desplazamientos reportados para los protones de la amina cuaternaria y del etanol, poseen una señal singlete a 9.39ppm, un valor muy cercano al encontrado en nuestra investigación (9.270ppm); así mismo, la señal que integra al protón del anión formiato es un singlete a 8.42ppm, valor similar al nuestro (8.534ppm). En cuanto a las señales que integran a los grupos CH₂, de la cadena alifática del alcohol, se tiene un cuarteto a 3.78ppm y un triplete que integra a dos protones a 2.94ppm, en nuestro caso las mismas señales se hallan a 3.880ppm y 3.069ppm. Por último, el singlete que integra a seis protones de los grupos CH₃, presenta un desplazamiento a 2.65ppm, en nuestro caso esta señal se encuentra a 2.771ppm.

En lo que respecta a los espectros de RMN-13C, las señales que la literatura reporta para el [DMEA][HCOO] (168.4, 60.3, 56.3 y 43.4) (23) y para el [DMEA][CH₃COO] (177.98, 60.90, 57.15, 43.92, 22.69) (17), son muy similares a las encontradas en este trabajo (169.25, 60.05, 56.49 y 43.47). Para el caso del [DEOA][HCOO], la señal que representa al carbono del anión formiato tiene un desplazamiento a 184,855, en nuestro caso se halla a 168.87; las señales que corresponden a los carbonos CH₂ del etanol se encuentran a 56.1, 48.755; lo que se encuentra en oposición al espectro que se realizó en nuestra investigación ya estas señales se hacen se desdoblan para darnos un numero de cuatro a 56.32, 54.66, 47.59, 8.60; probablemente debido a que, presentan diferentes ambientes en la molécula; aunque también podría atribuirse esta característica, a la frecuencia del equipo utilizado en cada caso.

En el anexo 2 podemos encontrar los espectros RMN-1H y RMN-13C para los líquidos iónicos próticos sintetizados que no mostraron los resultados esperados en la disolución de fibra de Vicugna pacos (alpaca).

4.8 Ecotoxicidad y biodegradabilidad de líquidos iónicos próticos

Los líquidos iónicos próticos son un grupo bastante nuevo y prometedor de moléculas con una amplia variedad de posibles estructuras, así como usos (Pinkert et al., 2009; Plaquevent et al., 2008; Lang et al., n.d.; Welton, 1999). Son considerados potencialmente “verdes”, pero su impacto sobre el medio ambiente no se ha estudiado lo suficiente, especialmente cuando se trata de ecotoxicidad en suelos, donde podemos encontrar puntos de vista muy diversos de los distintos grupos de investigación (Álvarez et al., 2010; van Rantwijk & Sheldon, 2007).

En los reportes científicos, encontramos estudios comparativos de la ecotoxicidad de suelos por parte de los líquidos iónicos próticos (derivados de aminas alifáticas y ácidos orgánicos) y líquidos iónicos apróticos (imidazolio sustituido y cloruro de piridinio) hacia tres especies de plantas terrestres (*Allium cepa*, *Lolium perenne* y *Raphanus sativus*) y microorganismos del suelo que participan en la transformación de carbono y nitrógeno. Los líquidos iónicos próticos no han mostrado ningún efecto tóxico en la mayoría de las pruebas realizadas. Los valores de DL50 para los líquidos iónicos próticos son varios órdenes de magnitud más bajos que los líquidos iónicos apróticos en todas las pruebas realizadas (Peric et al., 2014).

Además, hemos hallado estudios de la biodegradabilidad y toxicidad de los líquidos iónicos próticos, encontrando que el alargamiento de la cadena alquílica tiende a aumentar el impacto negativo de los líquidos iónicos próticos hacia los organismos y los sistemas biológicos en estudio. De acuerdo con estos resultados, el acetato de metiletanolamina y pentanoato de metiletanolamina; son los líquidos iónicos próticos menos y más tóxicos, respectivamente (Oliveira et al., 2016). Los líquidos iónicos próticos parecen tener un potencial de biodegradación en el suelo, mientras que líquidos iónicos apróticos exhiben

efectos inhibidores hacia la actividad de la microbiota⁵⁹.

Estos hallazgos indican que los líquidos iónicos próticos pueden ser considerados menos tóxicos y más seguros para el medio ambiente a nivel de suelos que los líquidos iónicos apróticos (Álvarez et al., 2010; Peric et al., 2014). Aunque mientras más compleja es la amina utilizada mayor es la toxicidad (Álvarez et al., 2010; Peric et al., 2014).

En cuanto a la toxicidad acuática estudios recientes demuestran que los líquidos iónicos próticos (formiato de 2-hidroxietanolamina, butanoato de 2- hidroxietanolamina, formiato de 2-hidroxi dietanolamina, acetato de 2- hidroxi dietanolamina, propionato de 2- hidroxi dietanolamina, butanoato de 2- hidroxi dietanolamina, isobutanoato de 2- hidroxi dietanolamina, pentanoato de 2- hidroxi dietanolamina, butanoato de 2- hidroxi trietanolamina y pentanoato de 2- hidroxi trietanolamina) tienen valores de DL50 por encima de 100mg/L, lo que demuestra que no tienen ninguna toxicidad a nivel acuático (60).

De estas investigaciones se puede deducir que, en general, los líquidos iónicos apróticos con estructura molecular más compleja tienen una mayor tendencia a causar efectos tóxicos en los organismos acuáticos que los líquidos iónicos próticos que tienen un menor tamaño molecular y estructura relativamente más simple.

La evaluación comparativa de riesgos, mostró que los líquidos iónicos próticos en términos de toxicidad, así como en términos de biodegradabilidad, son mucho más seguros que los líquidos iónicos apróticos. Este hecho, junto con su bajo costo de producción, síntesis simple y posibles aplicaciones, sugiere que tienen un potencial perfil “más verde”, entre otros líquidos iónicos y una buena perspectiva para un uso más amplio (Peric et al., 2013).

En el caso de nuestra investigación, el anión formiato presenta una estructura simple y tamaño molecular menor; de igual forma, la dimetiletanolamina y la dietanolamina son cationes que no tiene gran complejidad; por lo que, podríamos asumir según la información presentada líneas arriba, que no deberían causar efectos tóxicos en sistemas terrestres y acuáticos.

4.9. Parámetros óptimos de disolución de fibras de Vicugna pacos (alpaca)

4.9.1. Temperatura

Para determinar los parámetros óptimos de disolución de fibra de Vicugna pacos (alpaca), se consideraron las mismas condiciones utilizadas en las pruebas preliminares (matraz de fondo redondo de tres bocas equipado con un condensador de reflujo), el proceso se llevó a cabo en un rango entre 95°C y 155°C.

La solubilidad de la fibra de Vicugna pacos (alpaca) se obtuvo mediante la adición sucesiva de porciones de 10mg de fibra de Vicugna pacos (alpaca) para cada uno de los líquidos iónicos próticos seleccionados cuyo volumen base fue de 5mL; la adición procedió cuando la fibra de Vicugna pacos (alpaca) inicial no podía ser observada a simple vista, todo esto acompañado de agitación mecánica constante a 200 rpm, cada ensayo tuvo una duración de 270 minutos. La temperatura se definió en un rango de variación de 10°C, entre cada conjunto de pruebas.

Para el caso de [DEOA] [HCOO], el incremento de la temperatura no tuvo efecto en la capacidad de disolución de fibra de Vicugna pacos (alpaca), como se puede apreciar en la Figura 14, línea roja. Cuando analizamos la estructura de este líquido iónico prótico, podemos observar claramente que los grupos hidroxilo del etanol le confieren una mayor polaridad, lo que nos hace suponer que probablemente la naturaleza de los enlaces en la fibra de Vicugna pacos (alpaca), son más susceptibles a disolventes de baja polaridad.

El comportamiento de la disolución, en el caso de [DMEA] [HCOO], en el rango de 95 – 105°C, no observamos un incremento de la disolución, a la temperatura de 115°C, observamos un ligero incremento, siendo realmente sustancial la variación desde 125°C hacia adelante, llegando a la región de máxima disolución a 145°C, por encima de dicha temperatura la disolución no varía, como se puede apreciar en la Figura 14, líneas azules.

La coloración de la disolución es apreciable en una directa relación, ya que a menores disoluciones la coloración fue amarillo pálido, y se fue oscureciendo a medida que

incrementaba la disolución, esto también fue reportado cuando se disolvió queratina de plumas (39).

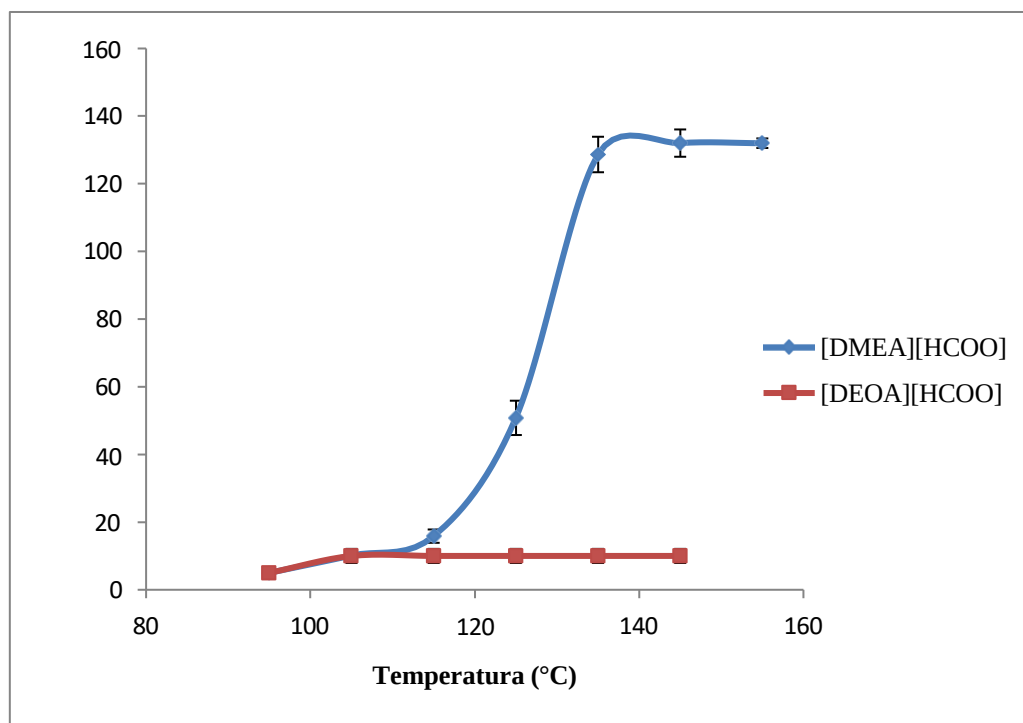


Figura 14: Cantidad de fibra de *Vicugna pacos* (alpaca) disuelta en función de la temperatura, 270 minutos con agitación constante de 200 rpm

Con el líquido iónico prótico de mejor respuesta de disolución, la temperatura óptima se encuentra en el rango de 135 – 145°C. Además, si consideramos el gasto energético que supone el incremento en 10°C más al rango promedio, la aplicación más rentable sería la de menor temperatura (135 – 145°C).

4.9.2. Tiempo

En la Figura 15; podemos apreciar, para el caso del [DMEA] [HCOO] un incremento en la disolución de fibra de *Vicugna pacos* (alpaca) conforme transcurre el tiempo, línea azul. En el intervalo de 60 a 240 minutos, se observa un incremento exponencial de disolución de fibra, hasta llegar a un máximo de disolución (132mg) el cual, fue obtenido en 270 minutos; pasado este tiempo, la cantidad de fibra disuelta permaneció constante; por lo que, los

ensayos concluyeron en 330 minutos.

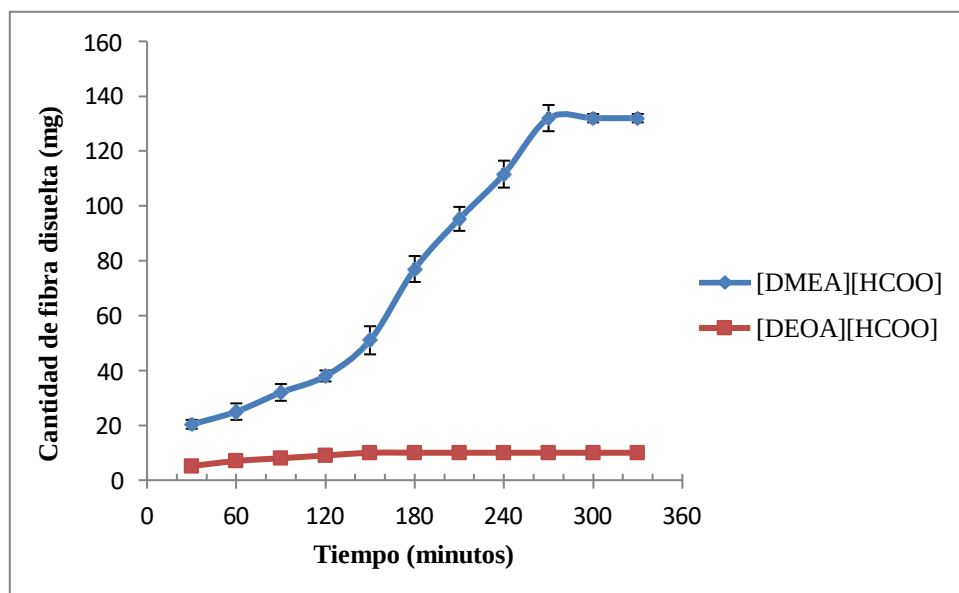


Figura 15: Cantidad de fibra de *Vicugna pacos* (alpaca) disuelta en función de la tiempo, 145°C, agitación constante de 200 rpm

Para el caso del [DEOA] [HCOO], ver línea roja Figura 15, el incremento del tiempo no tuvo un mayor efecto en la cantidad de fibra de *Vicugna pacos* (alpaca) disuelta; tal es así, que al cabo de 330 minutos y con solo 10mg de fibra disuelta, se dieron por concluidas las pruebas para este líquido iónico prótico.

Por lo tanto, el tiempo óptimo de disolución para el líquido iónico prótico de mejor respuesta ([DMEA] [HCOO]), es 270 minutos; con lo que se ha logrado disolver 132mg de fibra de *Vicugna pacos* (alpaca).

Los parámetros óptimos de disolución reportados en la literatura son muy diversos; así tenemos, cuando se hace uso de una mezcla de líquidos iónicos apróticos como el cloruro de imidazol, sulfito de sodio y agua se puede extraer rápidamente la queratina de las plumas de aves, el método es de alta eficiencia no sólo para el tratamiento de las plumas de desecho, sino también para la recuperación de queratina de alto valor con un tiempo de extracción de 60 minutos a 90°C³⁹. En cambio, si la mezcla se realiza con sulfito ácido de sodio la

disolución máxima se obtuvo a 80°C durante 4 horas (Wang & Cao, 2012). Mientras que otros estudios demuestran que la temperatura de disolución tiene un impacto significativo en las características fisicoquímicas de los materiales a base de queratina regenerada. Cuando la temperatura se incrementa de 120 a 180 °C, el contenido de cistina en la queratina se reduce drásticamente resultando ventajoso con respecto al tratamiento térmico de la queratina como se demuestra en el moldeo por compresión (Ghosh et al., 2014).

Si consideramos la cinética de los procesos de disolución, como se aprecia en la Figura 14, la disolución de fibra de Vicugna pacos (alpaca) para el [DMEA] [HCOO] tiene una cinética de primer orden y en el caso del [DEOA] [HCOO] el comportamiento de los datos nos indica que tienen una cinética de orden cero; por lo tanto, la disolución de fibra de Vicugna pacos (alpaca) se rige por las siguientes ecuaciones, según sea el caso:

- Orden 0, con respecto al [DEOA][HCOO]

$$[A] = [A]_0 - kt$$

- Orden 1, con respecto al [DMEA] [HCOO]

$$[A] = [A]_0 e^{kt}$$

De acuerdo a las observaciones anteriores, los parámetros óptimos de disolución de fibra de Vicugna pacos (alpaca) fueron: 145°C, durante 4.5 horas y manteniendo agitación constante a 200rpm. Con estos parámetros se ha logrado disolver 132mg de fibra en 5mL de [DMEA] [HCOO]. Este valor es similar a lo reportado para la disolución de plumas con líquidos iónicos próticos (Idris et al., 2014). Sin embargo, este valor es más bajo que la solubilidad en líquidos iónicos apróticos en los cuales se disolvió plumas en presencia de NaHSO (Wang & Cao, 2012).

4.10 Separación y recuperación de la mezcla queratina – líquidos iónicos próticos

En la Figura16, podemos observar el proceso seguido para obtener queratina recuperada (lavado, centrifugado y secado), en la imagen de la derecha se observa la queratina recuperada y seca, luego de ser separada del [DMEA] [HCOO]. Este proceso se realizó para todas las temperaturas de trabajo con el fin de calcular el porcentaje de recuperación en cada caso.

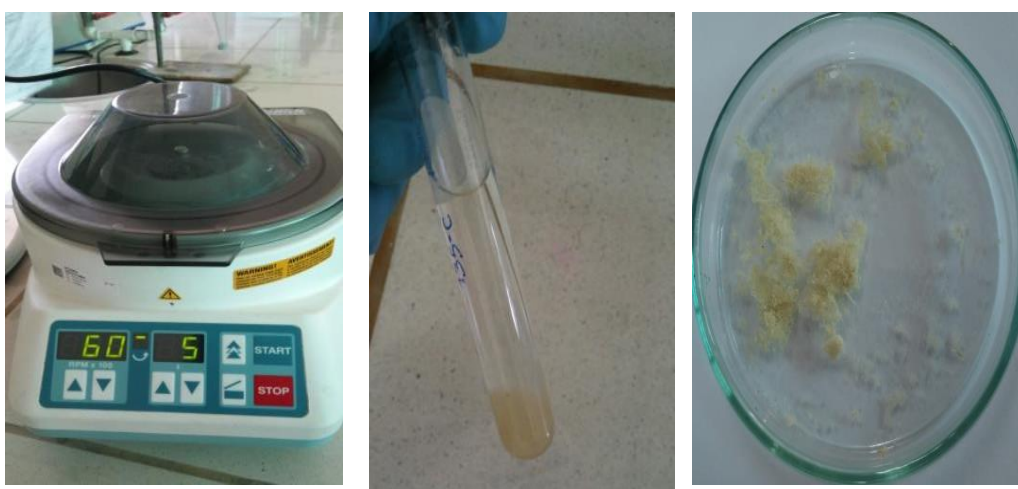


Figura 16: Proceso de obtención de queratina recuperada, luego del lavado con metanol, centrifugado y secado

La mezcla del líquido iónico prótico y metanol, fue colectada en un vaso de precipitado, para estudiar su posible reutilización. El uso de metanol en el proceso de recuperación, es fundamentalmente para disminuir la polaridad del medio y de esta forma lograr que la proteína precipite.

4.11 Porcentaje de recuperación de queratina de fibra de *Vicugna pacos* (alpaca)

Para determinar el porcentaje de recuperación de queratina regenerada se utilizó el método gravimétrico, mediante la cual se logró determinar que a 145°C se obtiene el mayor

porcentaje de recuperación, tal como se muestra en la Figura 17, podemos observar un mayor incremento en el rango de 125°C a 135°C. Así mismo, cabe mencionar que en el intervalo de 135°C a 155°C el porcentaje de recuperación es muy similar.

Ya que el objetivo principal de esta investigación es determinar las condiciones óptimas para la disolución de queratina de fibra de *Vicugna pacos* (alpaca), el mayor rendimiento que es 47.19% se logró a la temperatura de 145°C.

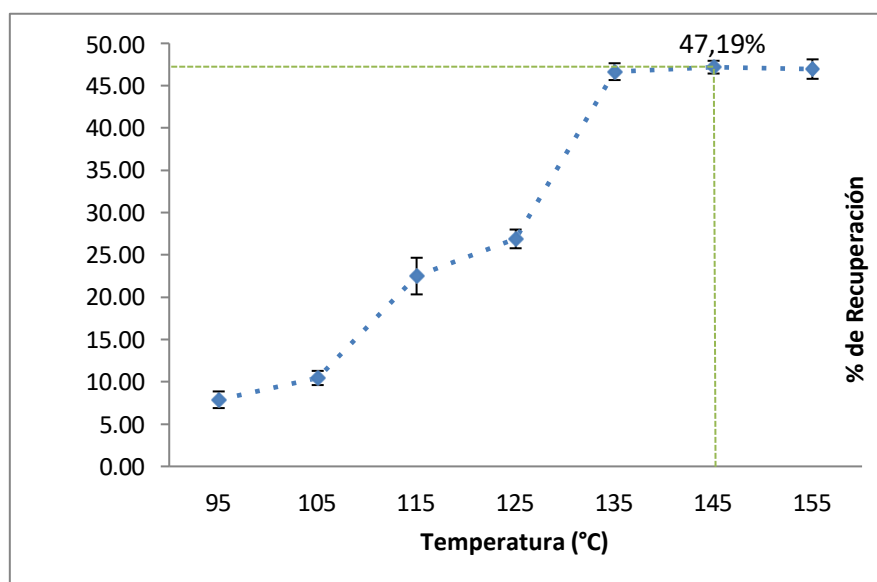


Figura 17: Efecto de la temperatura en el porcentaje de recuperación de queratina a partir de fibra de *Vicugna pacos* (alpaca)

Si bien, el porcentaje de recuperación obtenido (47.19%) es menor que el reportado por otros investigadores, que utilizan líquidos iónicos apróticos como el cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio para la disolución de lana oveja (57%) (Ghosh et al., 2014) o como los que utilizan mezclas de: líquidos iónicos apróticos y Na_2SO_3 para la disolución de plumas de pavo (75.10%) (Ji et al., 2014), líquidos iónicos apróticos y NaHSO_3 para la disolución de plumas de pollo (21%) (Wang & Cao, 2012). La variación, se debe fundamentalmente a que la fibra de *Vicugna pacos* (alpaca) se diferencia de estas matrices, por tener un mayor contenido de azufre, 4.19% (Eysaguirre, 2012; Fortunati et al., 2015).

4.12 Destilación y reutilización del líquido iónico prótico

Una propiedad realmente útil de muchos líquidos iónicos próticos es que son fácilmente destilables, siempre y cuando la temperatura de descomposición sea mayor que la de ebullición. Cuando la temperatura de descomposición es menor que la de ebullición, el mecanismo procede a través de una simple transferencia de protones que retorna del catión al anión para reformar el ácido y la base original (Greaves & Drummond, 2008).

Los líquidos iónicos próticos que son adecuados para la destilación comprometen su ionicidad, sabemos que una fuerte transferencia protónica es esencial para la buena ionicidad (Greaves & Drummond, 2008); mientras que, por el contrario, la destilación requiere un anión débilmente básico; de lo contrario, el líquidos iónico prótico se someterá a la descomposición antes de hervir.

La mezcla de [DMEA] [HCOO] fue destilada a 70°C para remover todo el metanol presente, tal como se muestra en la Figura 18. En la literatura recomiendan una doble destilación fraccionada, sin embargo, en nuestra investigación no se pudo obtener una recuperación efectiva.

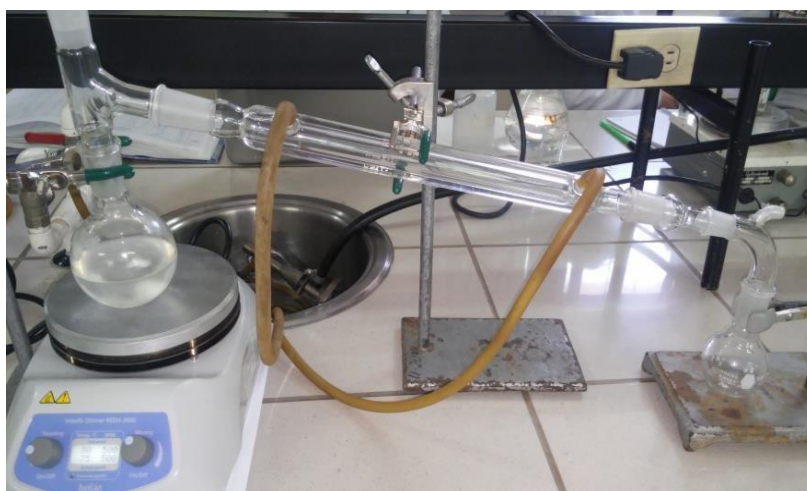


Figura 18: Destilación de la mezcla líquidos iónicos próticos-metanol, 70 °C

Luego del proceso de destilación descrito líneas arriba, se realizaron pruebas que indiquen la posible reutilización de los líquidos iónicos próticos, siguiendo el mismo

esquema presentando en la Figura 4. Este proceso se realizó a las condiciones óptimas que fueron determinadas anteriormente (145°C a 200 rpm); sin embargo, no se obtuvieron los resultados esperados y se decidió dar por finalizado los ensayos luego de aproximadamente 3 horas de mantener el sistema de disolución.

4.13 Cuantificación de proteínas totales a partir de fibras de Vicugna pacos (alpaca)

Debido a no contar con una técnica específica para queratina, se optó por cuantificar las proteínas totales; se tomó esta determinación ya que fundamentalmente la fibra de Vicugna pacos (alpaca), está constituida por la proteína queratina.

En primer lugar, se realizó un espectro de absorción a cada una de las muestras de disolución, en todas las temperaturas de trabajo, obteniendo la longitud de onda de máxima absorbancia a 280nm, como se muestra en la Figura 19, que corresponde a proteínas totales y una absorbancia máxima de 1.368.

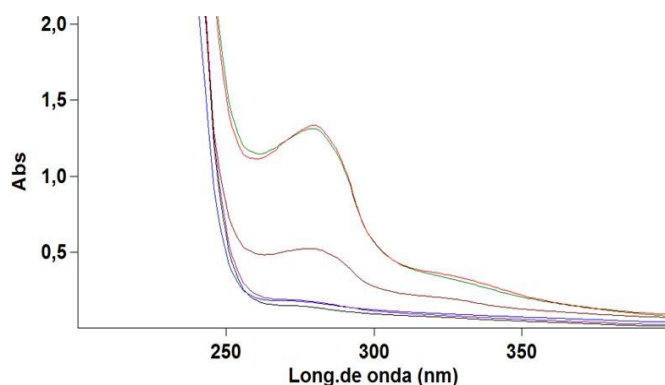


Figura 19: Espectros de absorbancia de la disolución de fibra de Vicugna pacos (alpaca) en [DMEA][HCOO] en un intervalo de temperaturas de 95 a 145°C

En la Figura 19, del espectro se observa un aumento en la absorbancia conforme al incremento en la temperatura en el proceso de disolución. De acuerdo a todos los ensayos de disolución realizados, la coloración de la mezcla se intensifica con la adición de mayor cantidad de fibra de Vicugna pacos (alpaca) disuelta en el líquido iónico prótico. Por tanto,

era de esperar que los sistemas tratados a mayores temperaturas, presentaran mayor absorbancia.

Además, se decidió utilizar dos métodos colorimétricos para la cuantificación de proteínas totales debido a su bajo costo y sencillez; para lo cual, se preparó una curva de calibración con albúmina de suero bovino (BSA) y se determinó la concentración de proteína total.

4.13.1. Método de Biuret

En la Figura 20, podemos apreciar de derecha (blanco, el primer tubo) a izquierda (1000 ppm, el sexto tubo) el cambio de coloración de celeste a morado, debido a la formación de un complejo coloreado entre el Cu^{2+} y los grupos NH de los enlaces peptídicos en medio básico. El séptimo tubo, es nuestra muestra problema, que se realizó para poder verificar la respuesta positiva al reactivo de Biuret.



Figura 20: Variación de coloración, método de Biuret

En la Figura 21, se observa el coeficiente de regresión lineal (r^2), el cual tiene un valor de 0.9994; este valor está muy cercano a la unidad por lo que podemos afirmar que existe una buena correlación entre la concentración de proteína y la respuesta del equipo.

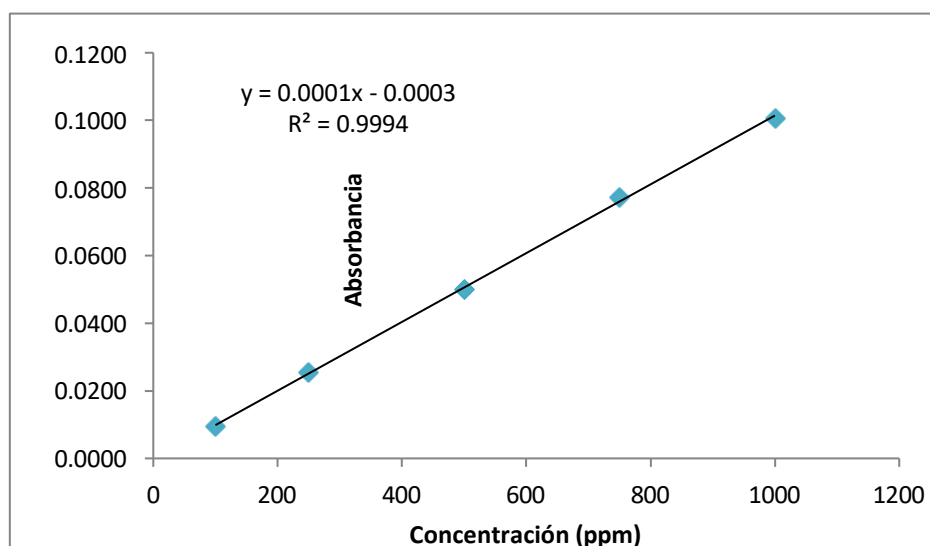


Figura 21: Curva de calibración método de Biuret

Lectura de muestras

Para la lectura de las muestras se tomaron 400 μ L para cada temperatura de trabajo, a estas se adicionaron 1mL del reactivo de Biuret y se enrazó a 3mL. Las muestras se analizaron por triplicado y los resultados se muestran en la Figura 22. Se aprecia claramente que, la concentración de proteínas totales se incrementa conforme aumenta la temperatura llegando a un máximo de 7725ppm el cual corresponde a 145°C, que es la temperatura óptima de disolución determinada en el punto 5.

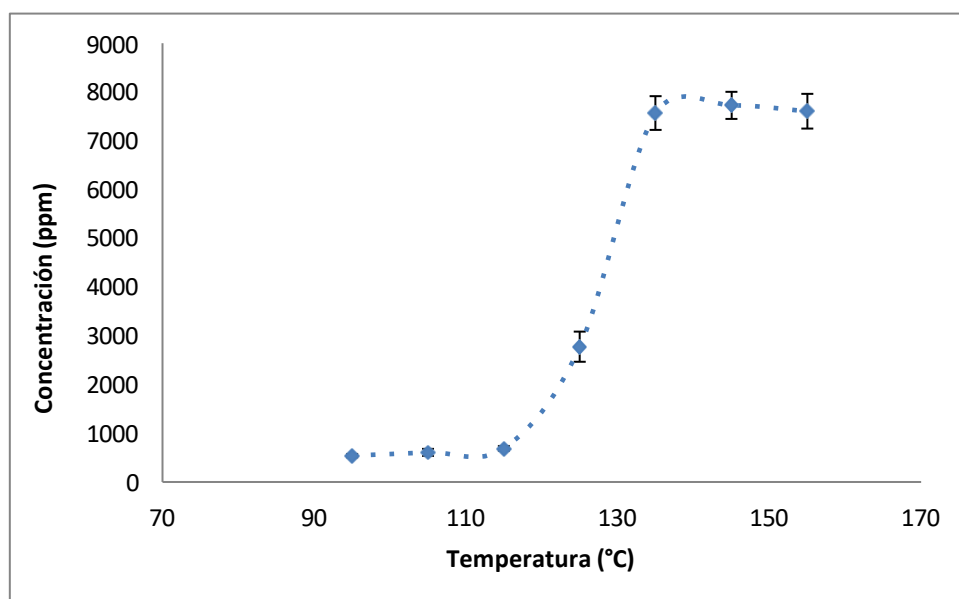


Figura 22: Concentración de proteína total en función a la temperatura, método de Biuret

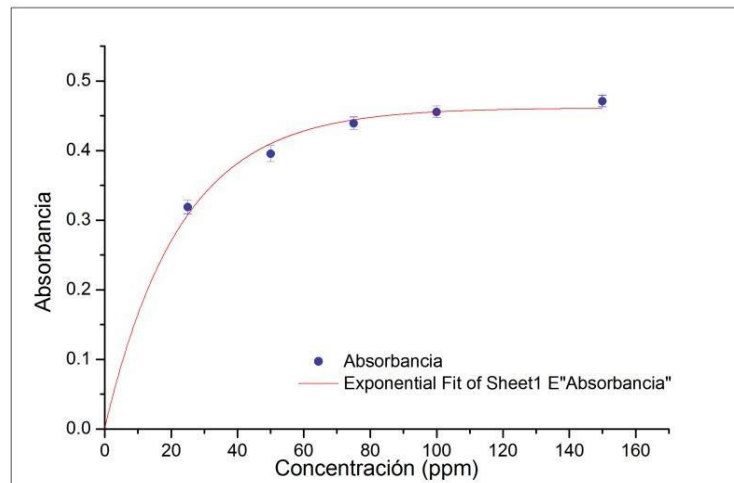
4.13.2. Método de Bradford

Se adicionó 1mL del reactivo de Bradford recientemente preparado a cada punto de la curva, se observó un cambio de coloración inmediato, posteriormente se realizó la lectura de absorbancia a 595nm. En la Figura 23, se muestra el cambio de coloración de marrón tenue a celeste intenso que se debe a la formación del complejo proteína colorante, podemos apreciar ello en las fiolas del lado izquierdo de la imagen presentada a continuación.



Figura 23 Variación en la coloración método de Bradford

Luego de haber realizado la lectura por triplicado de los patrones de calibración observamos que este método no tiene tendencia lineal. Por lo que, se realizó el cálculo del modelo matemático que mejor se ajuste a la respuesta del equipo haciendo uso del software OriginPro 9.0, tal como se muestra en la parte superior de la Figura 24.



Model	Exponential		
Equation	$y = y_0 + A \cdot \exp(R_0 \cdot x)$		
Reduced Chi-Sqr	1.55944E-4		
Adj. R-Square	0.9951		
Absorbancia		Value	Standard Error
	y0	0.46125	0.00847
	A	-0.45933	0.01458
	R0	-0.04381	0.0037

Figura 24: Arriba curva de calibración método de Bradford, abajo modelo matemático con el mejor ajuste

El modelo matemático que mejor se ajustó a la respuesta del equipo con un r^2 de 0.9951, es el modelo exponencial cuya ecuación y variables se muestran en la parte inferior de la Figura 24.

Lectura de muestras

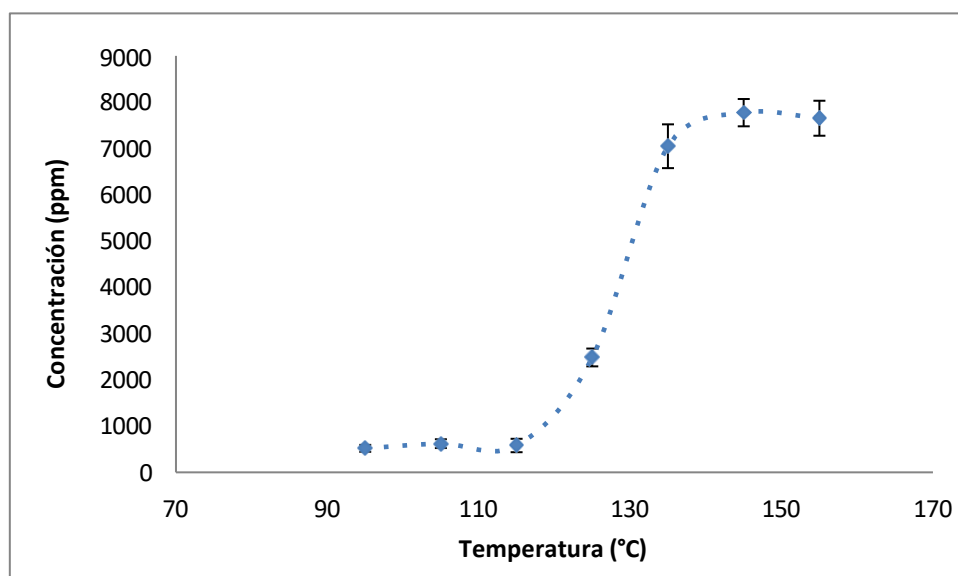


Figura.25: Concentración de proteína total en función a la temperatura, método de Bradford

Para la lectura de las muestras se tomaron 20 μ L para cada una de las temperaturas de trabajo de la disolución de la fibra de alpaca, se añadió 1mL del reactivo de Bradford recientemente preparado y se llevó a 2mL. Las muestras se analizaron por triplicado y los resultados se muestran en la Figura 25.

La concentración de proteínas totales se incrementa conforme aumenta la temperatura llegando a un máximo de 7772ppm el cual corresponde a 145°C, que es la temperatura óptima de disolución.

Así mismo, se realizó un análisis de varianza (ANOVA) para determinar si existe diferencia significativa entre ambos métodos de cuantificación de proteínas. Esto se muestra en la Tabla 5, de los números reportados desde el análisis ANOVA, encontramos que no

existe diferencia significativa, a un nivel de 0.05 para ambos métodos.

Tabla.5.:

Análisis de varianza método de Biuret y método de Bradford

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Entre grupos	7249.7173	1	0.0005	0.9822	4.7472
Dentro de los grupos	167540885.1780	12			
Total	167548134.8953	13			

En la literatura encontramos que las fibras naturales de origen animal tienen la siguiente composición: 20 -30 % de proteínas⁶³, rango que varía de acuerdo a la especie⁶⁴, en su mayor parte queratina, 2% de lípidos y 70% de agua y sales minerales. En nuestra investigación, hemos determinado que el contenido de proteína totales en la fibra de Vicugna pacos (alpaca), se encuentra alrededor de 29.26% y 29.44% (método de Biuret y Bradford respectivamente), lo que se hallan en concordancia con lo reportado en la literatura.

De todo lo anterior, podemos afirmar que el líquido iónico prótico [DMEA][HCOO], presenta características fisicoquímicas ideales para la disolución de fibras de Vicugna pacos (alpaca), quien se diferencia de las demás queratinas por la presencia de puentes disulfuro adicionales.

En conclusión, los hallazgos obtenidos en el proceso de recuperación de queratina mediante líquidos iónicos próticos evidencian que esta metodología no solo es técnicamente viable, sino que también representa una alternativa innovadora frente a los métodos convencionales de tratamiento de fibras. Los parámetros óptimos identificados permiten alcanzar resultados consistentes en cuanto a la solubilización y cuantificación de proteínas, confirmando que el empleo de solventes verdes constituye una vía más segura, menos

contaminante y con un potencial escalable hacia procesos industriales. Estos resultados reafirman la importancia de continuar explorando la interacción entre biopolímeros naturales y disolventes alternativos, con el fin de establecer protocolos más eficientes y sostenibles.

Asimismo, la discusión crítica resalta que la investigación no debe circunscribirse únicamente a la validación experimental de los parámetros fisicoquímicos, sino que debe integrarse a un análisis más amplio que considere la dimensión social, económica y ambiental. De esta manera, la recuperación de queratina de fibras de baja calidad adquiere un valor estratégico para la industria alpaquera y textil, pues contribuye a reducir pérdidas, a diversificar aplicaciones y a revalorizar recursos subutilizados. Con ello, se refuerza la idea de que la ciencia aplicada puede ser una herramienta determinante en el impulso de una industria más competitiva y comprometida con la sostenibilidad en el contexto global.

CONCLUSIONES

La investigación presentada en este libro ha permitido establecer, a través de la aplicación de líquidos iónicos próticos, un procedimiento innovador y sostenible para la recuperación de queratina a partir de fibras de *Vicugna pacos* (alpaca), aportando nuevas evidencias al campo de la biotecnología aplicada a los recursos de camélidos sudamericanos.

En primer lugar, se identificó que la temperatura óptima para la disolución de fibras de alpaca en [DMEA][HCOO] es de 145 °C, lo cual representa un hallazgo relevante, pues se encuentra por debajo del umbral de descomposición del líquido iónico. Este hecho asegura que el solvente mantiene su estabilidad estructural y, a su vez, evita la degradación de la proteína objetivo, configurando un escenario idóneo para procesos repetibles y escalables.

En segundo lugar, se determinó que el tiempo máximo de disolución es de 270 minutos (4 h 30 min), confirmando que la hidrólisis de la fibra requiere un lapso considerable, aunque dentro de parámetros compatibles con técnicas de laboratorio y potenciales escalas industriales. Este resultado aporta un dato esencial para el diseño de protocolos estandarizados de recuperación de biomoléculas a partir de subproductos textiles.

Asimismo, la máxima cantidad de fibra disuelta alcanzada fue de 26.4 g/L de líquido iónico prótico, lo que demuestra la capacidad del sistema para procesar volúmenes representativos de biomasa fibrosa. Este dato es especialmente relevante para el sector textil y pecuario, dado que sugiere la posibilidad de valorizar parte importante de las fibras descartadas como residuos de bajo valor comercial.

En relación con la cuantificación de la proteína recuperada, los análisis realizados mediante los métodos de Biuret (7725 ppm) y Bradford (7772 ppm) ofrecieron resultados consistentes, lo que respalda la confiabilidad de la metodología y confirma la presencia de queratina como principal proteína obtenida en el proceso. Este hallazgo valida la pertinencia de aplicar técnicas bioquímicas complementarias para la caracterización y control de calidad en futuras investigaciones.

De manera integral, los resultados alcanzados demuestran que el empleo de líquidos iónicos próticos constituye una alternativa viable, sustentable y reproducible para la valorización de fibras de alpaca de baja calidad. Más allá de su relevancia científica, este aporte se proyecta como una solución con implicancias sociales, económicas y ambientales, pues contribuye a diversificar los usos de la fibra, mejorar los ingresos de las comunidades productoras y reducir los problemas de disposición de residuos en la industria textil.

Finalmente, los hallazgos sientan las bases para un nuevo campo de exploración interdisciplinaria en torno a la bioeconomía andina. Futuras líneas de investigación podrían orientarse hacia: la optimización de la reutilización de líquidos iónicos, la evaluación de costos de producción a escala industrial, el estudio de nuevas aplicaciones de la queratina en la biomedicina, cosmética y en el desarrollo de biomateriales avanzados, así como la integración de este conocimiento en políticas de sostenibilidad y competitividad de la industria textil peruana.

BIBLIOGRAFÍA

- Adam, C., Bravo, M. V., & Mancini, P. M. E. (2014). Molecular solvent effect on the acidity constant of protic ionic liquids. *Tetrahedron Letters*, 55, 148–150.
- Allen, M. E., D. F., & Lumry, R. J. (1985). *Solution Chem*, 14, 549.
- Álvarez, V. H., Mattedi, S., Martin-Pastor, M., Aznar, M., & Iglesias, M. (2010). Synthesis and thermophysical properties of two new protic long-chain ionic liquids with the oleate anion. *Fluid Phase Equilibria*, 299, 42–50.
- Andersson, G., & Ridings, C. (2014). Ion scattering studies of molecular structure at liquid surfaces with applications in industrial and biological systems. *Chemical Reviews*, 114, 8361–8387.
- Anouti, M., Vigeant, A., Jacquemin, J., Brigouleix, C., & Lemordant, D. (2010). Volumetric properties, viscosity and refractive index of the protic ionic liquid, pyrrolidinium octanoate, in molecular solvents. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 42, 834–845.
- Baghbanian, S. M., & Farhang, M. (2013). Protic [TBD][TFA] ionic liquid as a reusable and highly efficient catalyst for N-formylation of amines using formic acid under solvent-free condition. *Journal of Molecular Liquids*, 183, 45–49.
- Bagno, A. B., C., Chiappe, C., D'amico, F., Lord, J. C. D., & Pieraccini, D. R. (2005). *Org. Biomol. Chem*, 3, 1624.
- Binnemans, K. (2005). Ionic liquid crystals. *Chemical Reviews*, 105, 4148–4204.
- Binnemans, K. (2007). Lanthanides and actinides in ionic liquids. *Chemical Reviews*, 107, 2592–2614.
- Bonhote, P. D., A. P., Papageorgiou, N., Kalyanasundaram, K., & Gratzel, M. (1996). *Inorg.*

- Chem, 35, 1168.
- Bulaj, G. (2005). Formation of disulfide bonds in proteins and peptides. *Biotechnology Advances*, 23, 87.
- Cardamone, J. M. (2010). Investigating the microstructure of keratin extracted from wool: Peptide sequence (MALDI-TOF/TOF) and protein conformation (FTIR). *Journal of Molecular Structure*, 969, 97.
- Chhotaray, P. K., & Gardas, R. L. (2014). Thermophysical properties of ammonium and hydroxylammonium protic ionic liquids. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 72, 117–124.
- Devlin, T. M. (2004). *Bioquímica: Libro de texto con aplicaciones químicas* (p. 126).
- Dupont, J., de Souza, R. F., & Suarez, P. A. Z. (2002). Ionic liquid (molten salt) phase organometallic catalysis. *Chemical Reviews*, 102, 3667–3692.
- Eysaguirre, M. P. (2012). Análisis científico de fibras arqueológicas. *Conserva*, 6.
- Fortunati, E., Aluigi, A., Armentano, I., Morena, F., Emiliani, C., Martino, S., Santulli, C., Torre, L., Kenny, J. M., & Puglia, D. (2015). Keratins extracted from Merino wool and Brown Alpaca fibres: Thermal, mechanical and biological properties of PLLA based biocomposites. *Materials Science and Engineering: C*, 47, 394–406.
- Ghosh, A., Clerens, S., Deb-Choudhury, S., & Dyer, J. M. (2014). Thermal effects of ionic liquid dissolution on the structures and properties of regenerated wool keratin. *Polymer Degradation and Stability*, 108, 108–115.
- Govinda, V., Madhusudhana Reddy, P., Bahadur, I., Attri, P., Venkatesu, P., & Venkateswarlu, P. (2013). Effect of anion variation on the thermophysical properties of triethylammonium based protic ionic liquids with polar solvent. *Thermochimica Acta*, 556, 75–88.

- Greaves, T. L., & Drummond, C. J. (2008). Protic ionic liquids: Properties and applications. *Chemical Reviews*, 108, 206–237.
- Greaves, T. L., & Drummond, C. J. (2008). Protic ionic liquids: Properties and applications. *Chemical Reviews*, 108, 206–237.
- Harrap, B. S., & Heymann, E. (1951). Theories of viscosity applied to ionic liquids. *Chemical Reviews*, 48, 45–67.
- Haumann, M., & Riisager, A. (2008). Hydroformylation in room temperature ionic liquids (RTILs): Catalyst and process developments. *Chemical Reviews*, 108, 1474–1497.
- Hayes, R., Warr, G. G., & Atkin, R. (2015). Structure and nanostructure in ionic liquids. *Chemical Reviews*, 115, 6357–6426.
- Hirao, M. S., H., & Ohno, H. (2000). *J. Electrochem. Soc.*, 147, 4168.
- Hoerning, A., Ribeiro, F. R. G., Cardozo Filho, L., Lião, L. M., Corazza, M. L., & Voll, F. A. P. (2016). Boiling point elevation of aqueous solutions of ionic liquids derived from diethanolamine base and carboxylic acids. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 98, 1–8.
- Hou, M., Xu, Y., Han, Y., Chen, B., Zhang, W., Ye, Q., & Sun, J. (2013). Thermodynamic properties of aqueous solutions of two ammonium-based protic ionic liquids at 298.15K. *Journal of Molecular Liquids*, 178, 149–155.
- Idris, A., Vijayaraghavan, R., Patti, A. F., & MacFarlane, D. R. (2014). Distillable protic ionic liquids for keratin dissolution and recovery. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2, 1888–1894.
- Ji, Y., Chen, J., Lv, J., Li, Z., Xing, L., & Ding, S. (2014). Extraction of keratin with ionic liquids from poultry feather. *Separation and Purification Technology*, 132, 577–583.
- Kulhavy, J., Andrade, R., Barros, S., Serra, J., & Iglesias, M. (2016). Influence of temperature

- on thermodynamics of protic ionic liquid 2-hydroxy diethylammonium lactate (2-HDEAL) + short hydroxylic solvents. *Journal of Molecular Liquids*, 213, 92–106.
- Lang, X.-D., Yu, Y.-C., Li, Z.-M., & He, L.-N. (s.f.). Protic ionic liquids-promoted efficient synthesis of quinazolines from 2-aminobenzonitriles and CO₂ at ambient conditions. *Journal of CO₂ Utilization*.
- Lei, Z., Dai, C., & Chen, B. (2014). Gas solubility in ionic liquids. *Chemical Reviews*, 114, 1289–1326.
- Lira, E. M. P. (2002). Análisis científico de fibras arqueológicas. *Conserva*, 6.
- Losetty, V., Chennuri, B. K., & Gardas, R. L. (2016). Synthesis, spectroscopic characterization and acoustic, volumetric, transport and thermal properties of hydroxyl ammonium based ionic liquids. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 92, 175–181.
- MacFarlane, D. R., Pringle, J. M., Johansson, K. M., Forsyth, S. A., & Forsyth, M. (2006). *Chemical Communications*, 1905.
- Morante, R., F. G., A. B., I. C., & M. A. P.-C., J. P. G. (2003). Genetic improvement for alpaca fibre production in the Peruvian Altiplano: the Pacamarca experience. *Animal Genetic Resources Information*, 45, 37–43.
- Moschovi, A. M., Ntais, S., Dracopoulos, V., & Nikolakis, V. (2012). Vibrational spectroscopic study of the protic ionic liquid 1-H-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide. *Vibrational Spectroscopy*, 63, 350–359.
- Mumford, K. A., Pas, S. J., Linseisen, T., Statham, T. M., Johann Nicholas, N., Lee, A., Kezia, K., Vijayraghavan, R., MacFarlane, D. R., & Stevens, G. W. (2015). Evaluation of the protic ionic liquid, N,N-dimethyl-aminoethylammonium formate for CO₂ capture. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 32, 129–134.
- Noda, A., Susan, M. A. B. H., Kudo, K., Mitsushima, S., Hayamizu, K., & Watanabe, M.

- (2003). *Journal of Physical Chemistry B*, 107, 4024.
- Nuthakki, B. G., Krodkiwska, I., Weerawardena, A., Burgar, M. I., & Drummond, C. J. (2007). *Australian Journal of Chemistry*, 60, 21.
- Oliveira, L. M. C., Ribeiro, F. R. G., Alcantara, M. L., Pisoni, G. O., Cabral, V. F., Cardozo-Filho, L., & Mattedi, S. (s.f.). High pressure vapor-liquid equilibria for binary methane and protic ionic liquid based on propionate anions. *Fluid Phase Equilibria*.
- Oliveira, M. V. S., Vidal, B. T., Melo, C. M., de Miranda, R. d. C. M., Soares, C. M. F., Coutinho, J. A. P., Ventura, S. P. M., Mattedi, S., & Lima, Á. S. (2016). (Eco)toxicity and biodegradability of protic ionic liquids. *Chemosphere*, 147, 460–466.
- Peric, B., Sierra, J., Martí, E., Cruañas, R., & Garau, M. A. (2014). A comparative study of the terrestrial ecotoxicity of selected protic and aprotic ionic liquids. *Chemosphere*, 108, 418–425.
- Peric, B., Sierra, J., Martí, E., Cruañas, R., Garau, M. A., Arning, J., Bottin-Weber, U., & Stolte, S. (2013). (Eco)toxicity and biodegradability of selected protic and aprotic ionic liquids. *Journal of Hazardous Materials*, 261, 99–105.
- Pinkert, A., Marsh, K. N., Pang, S., & Staiger, M. P. (2009). Ionic liquids and their interaction with cellulose. *Chemical Reviews*, 109, 6712–6728.
- Plaquet, J.-C., Levillain, J., Guillen, F., Malhiac, C., & Gaumont, A.-C. (2008). Ionic liquids: New targets and media for α -amino acid and peptide chemistry. *Chemical Reviews*, 108, 5035–5060.
- Ranke, J., Stolte, S., Störmann, R., Arning, J., & Jastorff, B. (2007). Design of sustainable chemical products: The example of ionic liquids. *Chemical Reviews*, 107, 2183–2206.
- Rashid, T., Kait, C. F., Regupathi, I., & Murugesan, T. (2016). Dissolution of kraft lignin using protic ionic liquids and characterization. *Industrial Crops and Products*, 84, 284–293.

- Renda, C. M., Patel, Y. K., Henshaw, L. R., Munson, K. T., Fiebig, O. C., Tran, A. T., Shriver, J., Cruz, J., Yu, L., & Vaden, T. D. (2016). Thermodynamic and conductivity properties of acetic acid — EMIMOAc ionic liquid solutions. *Journal of Molecular Liquids*, 216, 710–715.
- Russina, O., Caminiti, R., Méndez-Morales, T., Carrete, J., Cabeza, O., Gallego, L. J., Varela, L. M., & Triolo, A. (2015). How does lithium nitrate dissolve in a protic ionic liquid? *Journal of Molecular Liquids*, 205, 16–21.
- Santos, D., Costa, F., Franceschi, E., Santos, A., Dariva, C., & Mattedi, S. (2014). Synthesis and physico-chemical properties of two protic ionic liquids based on stearate anion. *Fluid Phase Equilibria*, 376, 132–140.
- Sharma, G., Gardas, R. L., Coronas, A., & Venkatarathnam, G. (2016). Effect of anion chain length on physicochemical properties of N,N-dimethylethanolammonium based protic ionic liquids. *Fluid Phase Equilibria*, 415, 1–7.
- Singh, V., Chhotaray, P. K., Banipal, P. K., Banipal, T. S., & Gardas, R. L. (2015). Volumetric properties of amino acids in aqueous solutions of ammonium based protic ionic liquids. *Fluid Phase Equilibria*, 385, 258–274.
- Talavera-Prieto, N. M. C., Ferreira, A. G. M., Simões, P. N., Carvalho, P. J., Mattedi, S., & Coutinho, J. A. P. (2014). Thermophysical characterization of N-methyl-2-hydroxyethylammonium carboxylate ionic liquids. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 68, 221–234.
- van Rantwijk, F., & Sheldon, R. A. (2007). Biocatalysis in Ionic Liquids. *Chemical Reviews*, 107, 2757–2785.
- Wang, Y.-X., & Cao, X.-J. (2012). Extracting keratin from chicken feathers by using a hydrophobic ionic liquid. *Process Biochemistry*, 47, 896–899.
- Watanabe, H., Doi, H., Saito, S., Matsugami, M., Fujii, K., Kanzaki, R., Kameda, Y., & Umebayashi, Y. (s.f.). Hydrogen bond in imidazolium based protic and aprotic ionic

liquids. *Journal of Molecular Liquids*.

Watanabe, M., Nakayama, C., Yasuda, H., Harada, M., & Iida, M. (2016). Interactions of nickel(II) ions in protic ionic liquids comprising N-hexyl(or N-2-ethylhexyl)ethylenediamines. *Journal of Molecular Liquids*, 214, 77–85.

Welton, T. (1999). Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis. *Chemical Reviews*, 99, 2071–2084.

Xiao, L., Su, D., Yue, C., & Wu, W. (2014). Protic ionic liquids: A highly efficient catalyst for synthesis of cyclic carbonate from carbon dioxide and epoxides. *Journal of CO₂ Utilization*, 6, 1–6.

Xu, W., Cooper, E. I., & Angell, C. A. (2003). *Journal of Physical Chemistry B*, 107, 6170.

Yoshizawa, M., Xu, W., & Angell, C. A. (2003). *Journal of the American Chemical Society*, 125, 15411.

Zhou, Z. B. M., H., & Tatsumi, K. (2004). *Chem. Lett*, 33, 1636.

Zhou, Z. B. M., H., & Tatsumi, K. (2005). *Chem.-Eur. J.*, 11, 752.