TENSIONES DE CONTRACCIÓN INDUCIDAS EN LAS FIBRAS DE SEDA DE ARAÑA POR ABSORCIÓN DE AGUA

G. Plaza, G.V. Guinea, J. Pérez-Rigueiro, M. Elices

Departamento de Ciencia de Materiales, Universidad Politécnica de Madrid
E.T.S.I. de Caminos. Profesor Aranguren, s/n. 28040-Madrid - gplaza@mater.upm.es

Resumen. La seda del hilo de seguridad de araña es un material muy atractivo por sus excelentes propiedades mecánicas, por producirse de forma respetuosa con el medio ambiente y por ser biodegradable. Este material presenta una propiedad singular conocida como supercontracción: si se toma una fibra de seda obtenida por hilado forzado y se sumerge en agua permitiendo libremente el acercamiento de sus extremos, se produce un acortamiento de la longitud de la fibra hasta un 50%. Aún sin llegar a la inmersión en agua, el aumento de la humedad ambiental en un cierto intervalo también induce una fuerza de contracción. En este trabajo se estudia esta fuerza y su evolución en el tiempo para diversos valores de humedad relativa. La especie de araña empleada es *Argiope trifasciata*.

Abstract. Spider dragline silk is a very attractive material for its excellent mechanical properties, its ecological production and its biodegradability. This material has a surprising property known as supercontraction: one fiber obtained by forced silking shrinks to about 50% its original length when it's immersed in water and its extremes are allowed to get closer freely. Without immersion, if relative humidity increases to a certain range, a contraction force is induced. This force and its time-dependence are studied in this paper for several values of relative humidity. The species used is *Argiope trifasciata*.

1. INTRODUCCIÓN

Las arañas sintetizan varios tipos de seda diferentes, con distintas funciones [1-2]. De ellos, el más resistente es el que estos animales producen en su glándula ampollácea mayor (seda MA) y que emplean como hilo de seguridad y en la construcción de sus telas. Es un material a base de proteínas de excelentes propiedades, incluyendo gran resistencia y energía de rotura, y pequeña densidad. Además, su producción es respetuosa con el medio ambiente, se obtiene a partir de fuentes renovables y es biodegradable (las arañas reciclan su propio hilo). Debido al atractivo de estas características es un material muy estudiado, si bien quedan aún lagunas en el conocimiento de sus propiedades.

La seda MA puede obtenerse inmovilizando la araña e hilando sobre un carrete hasta varios metros de hilo, como se describe de forma detallada en otros trabajos [3]. Este método se conoce como hilado forzado. El hilo obtenido tiene una tensión de rotura que puede ser superior a 1 GPa y una energía de rotura entorno a 170 kJ/kg [4], ésta última superior a materiales artificiales como nylon, kevlar y polietileno de ultra alta densidad.

Al sumergirla en agua, la seda MA se contrae hasta aproximadamente el 50% de su longitud original y si se mantiene hidratada presenta un comportamiento mecánico similar al de un elastómero [5-6]. Además, cuando el acortamiento del hilo está impedido, la tensión de contracción que aparece al sumirgerlo en agua es cercana al 5% de la tensión de rotura [5]. Se ha dicho que esta contracción puede ayudar a mantener las telas de araña tensas por absorción de humedad ambiental [5,7].

Sin embargo, en un trabajo reciente [8] realizado con seda de la especie *Nephila clavipes* se encontró que la fuerza de supercontracción que aparece en la seda al absorber humedad se relaja en unos minutos. El empleo de la seda como material estructural podría estar limitado por esta relajación de tensiones.

Se presentan aquí los resultados obtenidos con la especie *Argiope trifasciata* en la medida de las tensiones de contracción durante periodos cercanos a un día que, en contraposición con el trabajo mencionado, confirman que dichas tensiones no se relajan en periodos de 24 horas.

2. MATERIAL

Se obtuvo hilo de seda MA de un ejemplar de *Argiope trifasciata* de 800mg, según la metodología habitual de hilado forzado [3], a una velocidad de 2 cm/s, temperatura de 20ºC y humedad relativa del 35%.

El material se conservó en condiciones nominales de 20ºC y humedad relativa del 35%. En los ensayos se utilizaron muestras con una longitud nominal de 20mm.

En la Fig. 1 se muestra una imagen del material empleado. Como puede verse, el hilo de seda MA se compone de dos fibras de sección similar (la araña tiene dos glándulas simétricas).



Fig. 1. Imagen de un hilo obtenida en microscopio electrónico de barrido. Pueden observarse las dos fibras que lo componen.

3. MONTAJE EXPERIMENTAL

El montaje experimental puesto en marcha permite ensayar los hilos de seda en condiciones predeterminadas de humedad y temperatura. Para ello, se ha empleado una cámara climática DYCOMETAL CCK-25/300. Sobre la cámara se sitúa un actuador hidráulico INSTRON 3309-622/8501 que impone el desplazamiento de una mordaza mediante una barra de acero que pasa al interior de la cámara. El conjunto puede verse en la Fig. 2.

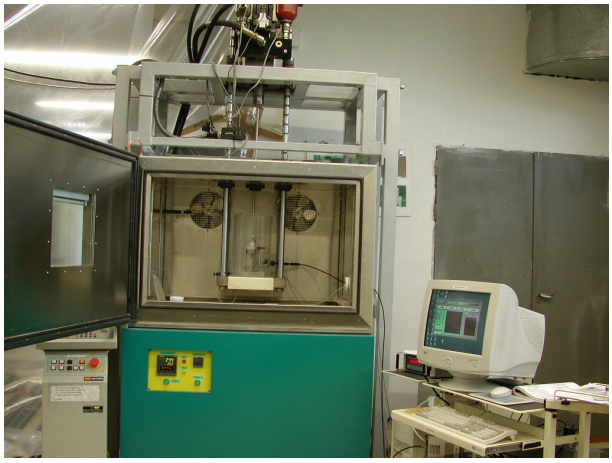


Fig. 2. Fotografía general del montaje experimental.

Se ha utilizado el utillaje de la Fig. 3, diseñado para estos ensayos. Consta de una mordaza inferior fija y una mordaza superior que se une a una célula de carga, unida a su vez al actuador hidráulico por medio de la barra antes mencionada. Dos guías laterales aseguran el alineamiento entre las dos mordazas. La célula de carga empleada, modelo HBM Q-11, es inductiva y con una carga nominal de 100 mN. También se ha empleado un extensómetro inductivo HBM con un rango de medida de ±20mm, uniendo solidariamente cada extremo a una de las mordazas a través de las piezas del utillaje, según se ve en la Fig. 3.

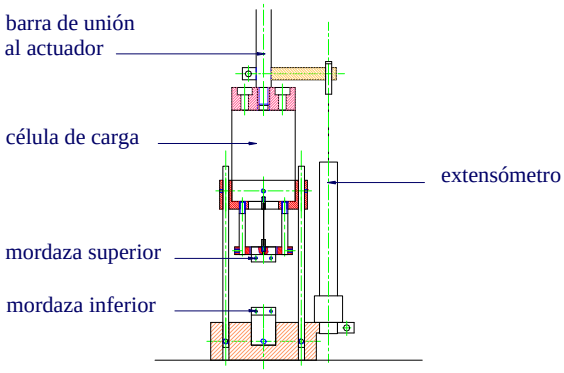


Fig. 3. Dibujo del utillaje empleado en el interior de la cámara ambiental.

Las muestras de seda se pegan en marcos de papel de aluminio. El proceso de fijación se ilustra en la Fig. 4: primero se toma cuidadosamente la probeta con unas pinzas y después, con ayuda de pequeños pedazos de cinta adhesiva, se pega sobre el marco de aluminio con Loctite SG-3. Al inicio de cada ensayo, el marco se coloca entre las mordazas de la Fig. 3 y después, una vez está todo a punto, se cortan los laterales.

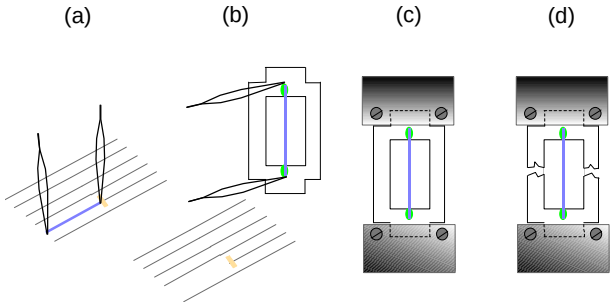


Fig. 4. Proceso de fijación de las probetas de seda sobre marcos de aluminio.

Por otro lado, para impedir que la corriente de aire en el interior de la cámara climática introduzca esfuerzos no deseados en el hilo durante los ensayos, la probeta y el utillaje se han protegido con una urna de PMMA, que deja pasar un pequeño flujo de aire a través de taladros en su tapa superior.

La humedad relativa y temperatura a las que está sometida la probeta de seda se mide empleando una sonda ROTRONIC I-2000 soportada por la urna.

El diámetro de los hilos se midió en microscopio electrónico de barrido JEOL JSM 6300.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Descripción de los ensayos con deformación impedida

Se han realizado ensayos para diferentes grados de humedad relativa, siempre a una temperatura de 20ºC, comprobando la reproducibilidad con 3 ensayos para cada condición.

El proceso de cada ensayo ha sido el siguiente (ver Fig. 5):

a. Se coloca la probeta en el dispositivo de ensayo y se acondiciona a 20ºC y 35% HR, moviendo la mordaza superior hasta quedar aquella completamente extendida y con carga cero.

b. Se aumenta la humedad relativa hasta un valor H_{max} y se mantiene durante 24 horas, hasta el tiempo T_1.

c. Se vuelve a la humedad relativa inicial del 35%, y se mantiene hasta un tiempo T_2. La duración de esta etapa ha sido al menos de 5 horas.

d. Finalmente, se permite que se descargue completamente el hilo acercando sus extremos y se realiza un ensayo de tracción simple a 20ºC y 35% HR.

Durante todo el tiempo se mide la carga inducida en la muestra de seda.

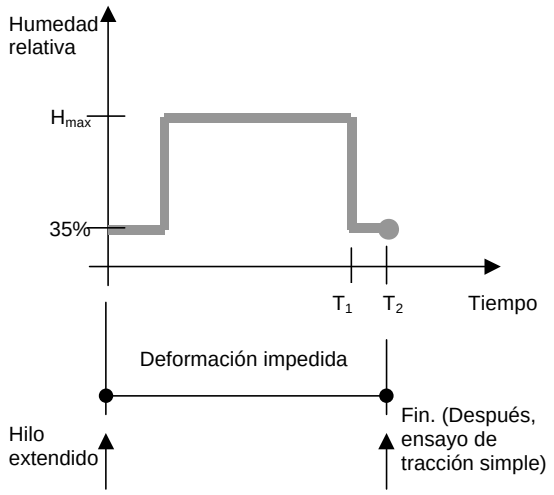


Fig. 5. Esquema de la evolución de la humedad relativa durante los ensayos.

Los hilos empleados en los de ensayos se obtuvieron de un mismo carrete de hilado y son una serie ordenada de muestras consecutivas. Los ensayos se realizaron dividiendo el material en 3 grupos de muestras adyacentes; cada grupo incluye un ensayo en cada condición de $H_{máx}$. De este modo se evita que una variación de propiedades en el material se interprete erróneamente. Además, para cada grupo de muestras se realizó un ensayo de tracción simple de control a 30% de humedad relativa.

4.2 Resultados

Se ha obtenido el diámetro de las fibras de tres muestras, midiendo para cada una el diámetro de 6 secciones diferentes. Los valores promedio obtenidos son: 5.46±0.06, 5.10±0.05 y 5.07±0.01 µm. Para cada ensayo, se ha tomado la sección correspondiente al hilo medido más próximo.

En la Fig. 7 se muestran las curvas obtenidas en los ensayos a deformación impedida. Puede verse que cuando se aumenta la humedad hasta el 90% o hasta el 100% (inmersión en agua), aparece una tensión de contracción que no se relaja en los tiempos estudiados. Cuando después se disminuye la humedad relativa, de nuevo al valor inicial del 30%, la tensión de contracción sufre un nuevo incremento. La Tabla 1 recopila los valores medios obtenidos en cada caso.

	Tensión media del hilo en MPa			
$H_{máx}$	F_1 ($H_{máx}$, inicio)	F_2 ($H_{máx}$, T_1)	F_3 (HR35%, T_1)	F_4 (HR35%, T_2)
50%	0	0	0	0
60%	0	38	53	60
90%	68	53	80	96
100%	59	49	74	85

Tabla 1. Valores medios en los ensayos de deformación impedida.

Por otro lado, las curvas de tracción simple obtenidas son las de la Fig. 6.

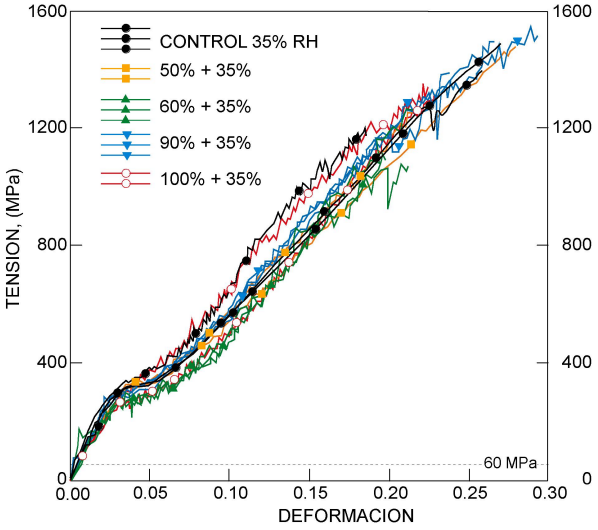


Fig. 6. Ensayos de tracción simple.

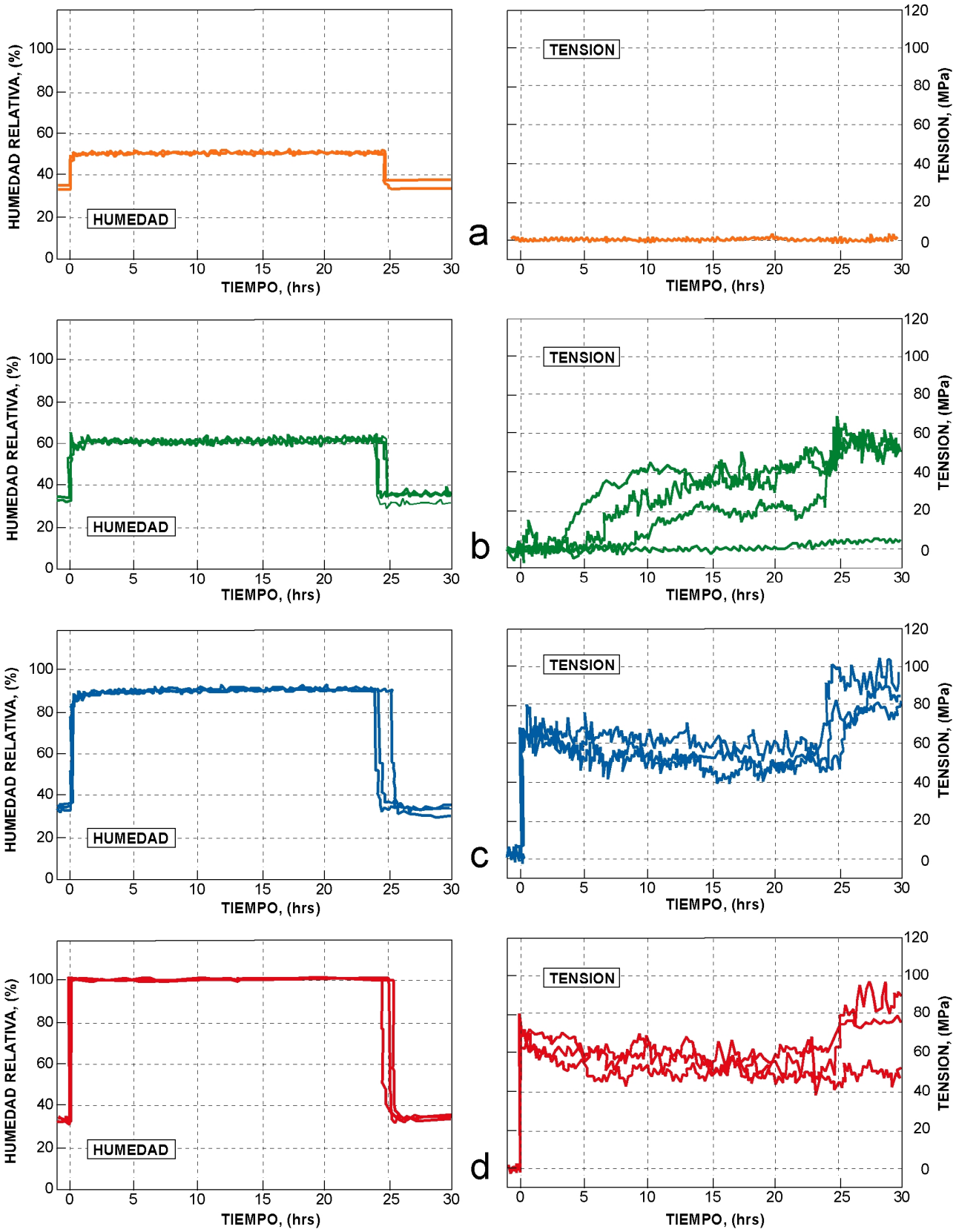


Fig. 7. Ensayos a deformación impedida.

Puede verse en estas curvas de tracción simple que las propiedades mecánicas son prácticamente constantes en el material, independientemente del proceso seguido.

Por otro lado, se llevó a cabo un ensayo de contraste con deformación impedida con hilo de seda de gusanode seda (*Bombix mori*), que es un material higroscópico que no presenta supercontracción. Se pretraccionó el hilo inicialmente hasta una carga de 3mN y posteriormente se hizo variar la humedad relativa. El resultado puede verse en la Fig. 8.

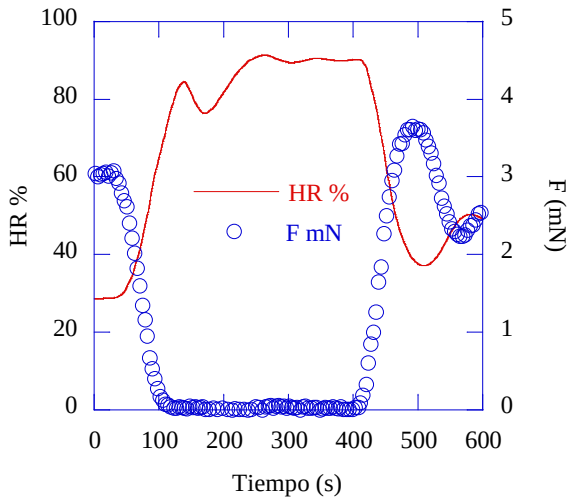


Fig. 8. Ensayo de deformación impedida con seda del gusano de seda (*Bombix mori*).

También se realizó un ensayo de comprobación con seda de araña de la especie *Nephila clavipes*, confirmando cualitativamente los resultados obtenidos con *Argiope trifasciata*.

Finalmente, para asegurar que los resultados no son debidos a un comportamiento inesperado de los dispositivos de medida –por condensaciones de humedad, precisión de la célula de carga...–, se realizaron ensayos de comprobación a deformación impedida con un equipo diferente: una balanza Precisa 6100C para medir la carga y una máquina universal de ensayos Instron 4411.

4.3 Discusión

Las curvas de la Fig. 7 muestran que para una humedad relativa del 90% o del 100% la tensión que aparece es similar, para 50% no se desarrolla ninguna tensión apreciable durante 24 horas y para 60%, con diferencias en los ensayos, hay un crecimiento temporal de la tensión. De hecho, un estudio detallado de las curvas de 90% muestra que la tensión se desarrolla en unos pocos segundos cuando la humedad supera el 70% HR.

Ello hace pensar en un umbral de humedad relativa para que se produzca el cambio, que sería un cambio de fase. Sin embargo, la evolución progresiva de las tensiones en los ensayos a 60% HR indicaría más bien que se trata de un proceso de cinética controlada por el contenido de humedad. Las diferencias en los ensayos a 60% deberían achacarse a pequeñas fluctuaciones en el contenido de humedad del aire, por las turbulencias en el interior de la cámara climática. Al 50% HR la velocidad de contracción es tan pequeña que en 24 horas no se aprecia ninguna tensión.

Los resultados confirman que las tensiones de contracción que induce en la seda de araña el aumento de humedad ambiental son duraderas. Se ha probado que las tensiones no se relajan en periodos de 24 horas, que es la vida típica de una telaraña, puesto que las arañas suelen construir y destruir estas estructuras diariamente.

Debe tenerse en cuenta que la célula de ±100mN que hemos empleado permite medir las cargas de los ensayos –inferiores a 5mN– si bien con un error relativamente elevado (no superior a 0,5mN según los datos del fabricante). En [8], se empleó una célula de carga nominal 10N, esto es, 3-4 órdenes de magnitud superior a los valores medidos.

Los resultados obtenidos para el hilo de seda del gusano de seda (*Bombix mori*) son coincidentes con trabajos anteriores [9-10]. Efectivamente, se comprueba que la respuesta es la habitual en los materiales poliméricos higroscópicos: el aumento de humedad relativa hace que el material absorba humedad y se dilate, disminuyendo la tensión de tracción, y viceversa.

El hecho de que no haya una relajación de las tensiones de supercontracción en al menos 1 día confirma la suposición de que ello puede ayudar a mantener las telas de araña tensas [5,6,7] al aumentar la humedad ambiental, por ejemplo con agua de rocío o lluvia.

La seda se compone de pequeñas zonas cristalinas y de zonas amorfas [11]. Las cadenas de proteínas de las zonas amorfas formarían un entramado de segmentos moleculares limitados por puntos de unión, que pueden ser cristalitas o entrecruzamientos moleculares. Estos segmentos moleculares presentan un comportamiento elastomérico [6,12], de modo que tienden a tener la menor separación entre sus extremos, por ser la situación de menor entropía conformacional.

La explicación que suele darse al comportamiento de supercontracción es la siguiente [véase por ejemplo la ref. 12]: la seda obtenida por hilado forzoso está pre-estirada, además las cadenas moleculares tienen impedido el movimiento por efecto de los puentes de hidrógeno intermoleculares. Un aumento de humedad ambiental produce la entrada de agua en el material, lo cual tiene un efecto plastificante y de rotura de enlaces de hidrógeno, permitiendo que las zonas amorfas de muestren su comportamiento elastomérico y tiendan a acortar su longitud.

Puede parecer paradójico el hecho de que al aumentar la humedad relativa aparezca una tensión en la fibra de seda y al disminuir de nuevo, la tensión aumente aún más. La explicación a este segundo aumento podría ser la contracción que sufre el material por la pérdida de agua. Como se ha dicho, esta contracción es habitual en los materiales poliméricos higroscópicos, incluyendo al hilo de seda de gusano. Sería debida simplemente a que para un menor contenido de agua absorbida las distancias de equilibrio intermoleculares se reducen, incluyendo la creación de enlaces de hidrógeno, y el material ocupa un menor volumen en ausencia de fuerzas externas.

Por otro lado, el hecho de que las curvas de tracción simple sean similares para las muestras de control y para las muestras sometidas al proceso de variación de humedad, supone que no se producen cambios microestructurales a deformación impedida.

5. CONCLUSIONES

Los resultados de este trabajo despejan las dudas sobre la posible relajación completa de las tensiones en la seda de araña por absorción de agua, habiéndose comprobado que tal relajación no tiene lugar en tiempos inferiores a un día.

El hecho aparentemente paradójico de que al aumentar la humedad relativa aparezca una tensión en el hilo de seda y al disminuir de nuevo la humedad, la tensión aumente, puede explicarse a partir de la idea que se tiene sobre la estructura molecular de la seda. El último aumento de tensión al disminuir la humedad sería debido a la reducción del volumen por la pérdida de agua.

6. AGRADECIMIENTOS

Los ejemplares de Argiope trifasciata fueron facilitados por Jesús Miñano. Agradecemos a Oscar Campos y Pablo García (Naturaleza Misteriosa, Parque Zoológico de Madrid) el cuidado de las arañas y a José Miguel Martínez su ayuda en la recogida del hilo de seda. El trabajo ha sido financiado a través del programa MAT2000-1334 del Ministerio de Ciencia y Tecnología y el Proyecto 07N/0001/2002 de la Comunidad de Madrid.

7. REFERENCIAS

[1] J. M. GOSLINE, P. A. GUERETTE, C. S. ORTLEPP, K. N. SAVAGE. The mechanical design of spider silks: from fibroin sequence to mechanical function. The Journal of Experimental Biology 202, 3295-3303 (1999).

[2] B. MADSEN, Z.Z. SHAO, F. VOLLRATH. Variability in the mechanical properties of spider silks on three levels: interspecific, intraspecific and intraindividual. International Journal of Biological Macromolecules 24, 301-306 (1999).

[3] S. GUTIÉRREZ. Control de la variabilidad en las propiedades mecánicas de la seda de araña obtenida por hilado forzoso. Trabajo Final de Carrera de Ingeniero de Materiales. U.P.M. 2002.

[4] F. VOLLRATH, D. P. KNIGHT. Liquid crystalline spinning of spider silk. Nature 410, 541-548 (2001).

[5] R. W. WORK. Textile Res. J. 47, 650 (1977).

[6] J.M. GOSSLINE, M. DENNY, M.E. DEMONT. Spider Silk as rubber. Nature 309, 551-552 (1984).

[7] R. W. WORK. Journal of Experimental Biology, 118. 379-404 (1985).

[8] F. I. BELL, I. J. MCEWEN, C. VINEY. Supercontraction stress in wet spider dragline. Nature 416, 37 (2002).

[9] D. L. KAPLAN, S. J. LOMBARDI, W. S. MULLER, S. A. FOSSEY, in Biomaterials (D. Byrom Ed.) Stockton Press, New York, 1-53 (1991).

[10] L. W. JELINSKI, A. BLYE, O. LIIVAK, C. MICHAL, G. LAVERDE, A. SEIDEL, N. SHAH, Z. YANG. Orientation, structure, wet-spinning, and molecular basis for supercontraction of spider dragline silk. International Journal of Biological Macromolecules 24. 197-201 (1999).

[11] A. H. SIMMONS, C.A. MICHAL, L. W. JELINSKI. Molecular Orientation and Two-Component Nature of the Crystalline Fraction of Spider Dragline Silk. Science 271, 84 (1996).

[12] TERMONIA Y. Molecular Modeling of the Stress/Strain Bahavior of Spider Dragline. Chapter 11 in Structural Biological Materials – M.Elices (ed), Pergamon. Amsterdam, 2000.