RESISTENCIA MECANICA DE LA SEDA VÍSCIDA DE ARAÑA

J. Pérez Rigueiro, M. Elices, M.A. Martínez, D. Carnero, G.V. Guinea

Departamento de Ciencia de Materiales. ETSI Caminos, Canales y Puertos, Universidad Politécnica de Madrid, 28040 Madrid

Resumen. Se han caracterizado las propiedades mecánicas del hilo víscido de la araña *Argiope trifasciata* y se han comparado con las propiedades mecánicas del otro tipo de hilo que compone la tela de araña: el hilo de amarre. Todos los hilos analizados se han obtenido de una sola tela de araña, siendo caracterizados mediante ensayos de tracción. La morfología de las fibras se ha analizado mediante microscopía electrónica de barrido, utilizándose las secciones transversales medidas para convertir fuerza en tensión. Los hilos víscidos muestran un comportamiento elastomérico, aunque poseen una resistencia mecánica mayor que los elastómeros artificiales.

Abstract. The tensile properties of the viscid silk of the spider *Argiope trifasciata* have been characterized. The tensile behaviour of viscid silk and the other constituent of the web, drag line silk, have been compared. All fibers have been retrieved from a single web, and characterized from tensile tests. The morphology of the fibers has been analysed from scanning electron microscope micrographs. Measured cross sectional areas have been used to re-scale force into stress. The viscid silk presents an elastomeric behaviour, although its tensile strength exceeds that of artificial fibers.

1. INTRODUCCIÓN

Las telas de araña son estructuras altamente especializadas, surgidas como resultado de más de 400 millones de años de presión evolutiva sobre las especies que las construyen [1]. La función principal de las telas de araña es detener y retener a presas en movimiento hasta que son inmovilizadas por la araña a la que sirven de sustento. El cumplimiento de esta función requiere la conversión eficiente de la energía cinética de la presa en energía elástica de deformación de la tela de araña, y simultáneamente la disipación de dicha energía mecánica.

Las telas de araña más primitivas consisten en una estructura tridimensional de hilos entrecruzados que se rompen al incidir sobre ellos la presa. La energía cinética de la presa se convierte en energía de deformación de hilos, que se disipa mediante su rotura [1]. El inconveniente que presentan estas estructuras es la gran cantidad de material que se necesita para que la tela de araña funcione de manera eficiente.

La relación entre una estructura eficiente y el empleo de una cantidad mínima de material aparece optimizada en las telas bidimensionales de algunas arañas [1]. La construcción de una tela bidimensional supone un cambio radical en los mecanismos de detención de la presa y de disipación de la energía respecto de la telas tridimensionales, ya que la rotura de unos pocos hilos pueden provocar el colapso de toda la estructura bidimensional. Las arañas constructoras de telas bidimensionales han optado por

el desarrollo de dos tipos de fibras, denominadas de amarre y víscida, que combinan una gran elongación y una elevada resistencia mecánica, de modo que pueden convertir eficientemente la energía cinética de la presa en energía mecánica sin romperse [2].

Desde el punto de vista de su aplicación práctica resulta muy conveniente la combinación en un solo material de una gran deformación y de una elevada resistencia mecánica, situación excepcional si se consideran la mayoría de los materiales producidos artificialmente, ya que una elevada resistencia mecánica suele ir acompañada de una baja deformación hasta rotura y una elevada deformación hasta rotura suele corresponder a una pequeña tensión de rotura. Consecuentemente se está prestando un interés creciente a la comprensión de los mecanismos subyacentes al comportamiento mecánico de los hilos de araña [3,4] como base para el desarrollo de una nueva familia de fibras poliméricas que compartan sus características básicas.

Casi todos los esfuerzos dedicados al estudio de las fibras que componen las telas de araña bidimensionales han ido dirigidos al estudio del hilo de amarre [5-7]. Este hilo se produce en la glándula ampollácea mayor y se empiezan a conocer con cierto detalle los mecanismos que le confieren sus excelente propiedades mecánicas [8].

En contraste, el conocimiento disponible sobre el hilo víscido es muy escaso, faltando una análisis sistemático de sus propiedades mecánicas. Este trabajo tiene como objetivo comenzar a superar esta

carencia, presentando un estudio sistemático de las propiedades mecánicas del hilo víscido en términos tanto de curvas fuerza-desplazamiento como tensión-deformación. También se ha analizado el efecto de ciclos de carga-descarga sobre los hilos víscidos para evaluar su capacidad de disipar energía mecánica y se han comparado las propiedades de hilos víscidos y de amarre obtenidos de la misma tela de araña.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Los hilos de araña utilizados en este trabajo se recolectaron de una única tela de araña de la especie Argiope trifasciata (Figura 1a). Las fibras de seda víscida se tomaron de los hilos que componen la espiral que une los radios (Figura 1b), teniéndose cuidado en etiquetar cada hilo de acuerdo con la zona de procedencia dentro de la tela de araña. Los hilos de amarre se tomaron de los vientos que sujetan la telaraña a los elementos fijos que la rodean. Los vientos están constituidos exclusivamente por hilo de la glándula ampollácea mayor y, a diferencia de los otros elementos de la telaraña constituidos también por este tipo de hilo (radios e hilos del marco), es posible obtener muestras con longitudes del orden de decenas de mm, al no presentar elementos de unión en sus regiones intermedias con otros elementos de la telaraña [6].

Para la realización de los ensayos de tracción se montaron los hilos de seda sobre bastidores de cartón perforados. La longitud base utilizada ha sido L_o = 20 mm, aunque en algunas probetas de hilo víscido se utilizaron longitudes de base menores, hasta L_o = 10 mm. Las curvas fuerza-desplazamiento se obtuvieron a partir de ensayos de tracción en una máquina Instron 4411 a una velocidad de deformación de $0.001~\rm s^{-1}$. En lugar de una célula de carga, la fuerza sobre el hilo se midió con una balanza Precisa XT 220A (resolución \pm 0.0001 g). Como medida del desplazamiento se utilizó el desplazamiento del bastidor de la máquina, ya que se ha estimado que la flexibilidad del hilo es unas 1000 veces mayor que la del resto del dispositivo [9].

Las muestras recolectadas de la tela de araña para determinar la sección de las fibras fueron metalizadas con Au-Pd y observadas en un microscopio electrónico de barrido JEOL 6300 (condiciones de observación: V= 10 kV, I=0.6 nA). Las curvas fuerza-desplazamiento se convirtieron en curvas tensión-deformación mediante el uso de las correspondientes secciones transversales, suponiendo que los hilos víscidos presentan una sección circular.



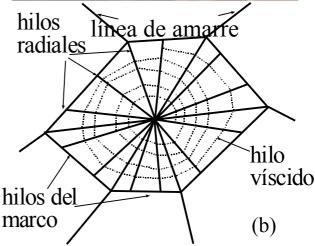


Figura 1. (a) *Argiope trifasciata* en el centro de su tela de araña. (b) Elementos estructurales que componen la tela de araña. Las líneas de amarre, hilos radiales e hilos del marco están constituidos por hilos de amarre. Los hilos de la espiral corresponden a hilos víscidos.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

3.1. Curvas Fuerza-Deformación.

La gran variabilidad observada en las propiedades mecánicas de las sedas estudiadas, tanto de gusano de seda [9], como hilos de amarre procedentes de diferentes especies de arañas [10] ha supuesto una constante dificultad en el análisis de estos materiales. Consecuentemente es necesario analizar la reproducibilidad de los hilos de seda obtenidos

mediante cualquier técnica de recolección como condición previa a su estudio detallado [11].

En la Figura 2 se presentan las curvas fuerzadeformación de 10 hilos víscidos de una misma tela de araña. La deformación se ha definido como el cociente entre el incremento de longitud del hilo dividido por su longitud inicial. Se ha preferido el uso de la deformación en lugar del desplazamiento debido a que su uso simplifica la comparación de curvas obtenidas con hilos con diferentes longitudes base. En la Figura 2 se observa una variabilidad en las curvas fuerza-deformación de los hilos víscidos similar a la encontrada a partir de los hilos de amarre [6]. Siguiendo los resultados obtenidos a partir de los hilos de amarre se han analizado las curvas fuerzadeformación de hilos adyacentes, ya que los hilos de amarre adyacentes presentan propiedades similares [12]. Como se aprecia en la Figura 2 no parece existir una correlación clara entre las curvas fuerzadeformación de hilos advacentes.

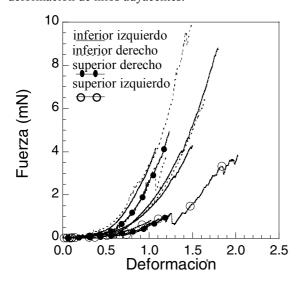


Figura 2. Curvas fuerza-deformación del hilo víscido de la araña *Argiope trifasciata*. Las curvas corresponden a cuatro grupos de hilos adyacentes, estando situado cada grupo en un cuadrante de la tela de araña. El cuadrante aparece indicado encima de cada tipo de línea.

En la Figura 3 se comparan las curvas fuerzadeformación de dos hilos víscidos con dos curvas fuerza-deformación de dos hilos de amarre pertenecientes a la misma tela. Teniendo en cuenta que los elementos estructurales formados por hilo de amarre (líneas de amarre, hilos de marco e hilos radiales) presentan un mínimo de dos monofilamentos. los valores de la correspondientes al hilo de amarre indicados en la Figura 3 han de multiplicarse al menos por un factor 2 para determinar el comportamiento a tracción del elemento estructural completo.

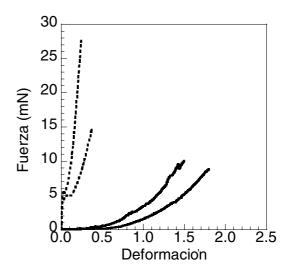
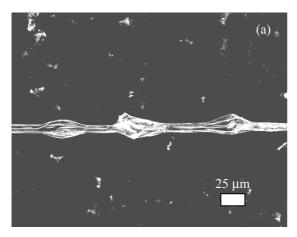


Figura 3. Comparación de las curvas fuerzadeformación de hilos víscidos (línea continua) y monofilamentos obtenidos a partir de las líneas de amarre (línea discontinua).

3.2. Medida del diámetro y curvas tensión-deformación.

La medida del diámetro de los hilos víscidos presenta dificultades por la presencia de un recubrimiento adhesivo acuoso en la superficie de las fibras [1]. La presencia de este recubrimiento se aprecia en la Figura 4a, observándose cómo se presenta en forma de gotas distribuidas a lo largo de la fibra. Las micrografías utilizadas para el cálculo de la sección transversal de las fibras se han tomado sobre las regiones libres de gotas (Figura 4b), si bien no puede descartarse completamente la presencia de un recubrimiento de menor espesor incluso en estas regiones.

La sección transversal de los hilos víscidos se calculó suponiendo una sección circular y midiendo el diámetro aparente de uno de los dos monofilamentos que componen el hilo víscido. El cálculo de la tensión de las fibras tuvo en cuenta la presencia de los dos monofilamentos, suponiéndose que ambos monofilamentos poseen el mismo diámetro. Las curvas tensión-deformación de los hilos víscidos se presentan en la Figura 5, donde se comparan con las curvas tensión-deformación de hilos de amarre recolectados de la misma tela. Los parámetros mecánicos de los hilos víscidos se resumen en la Tabla 1.



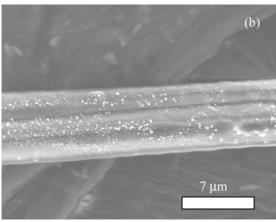


Figura 4. (a) Hilo víscido de *Argiope trifasciata* mostrando el recubrimiento acuoso distribuido en forma de gotas a lo largo del hilo. (b) Micrografía utilizada para la determinación de la sección transversal del hilo víscido.

Tabla 1. Parámetros mecánicos de los hilos víscidos de *A. trifasciata* (E, módulo de elasticidad inicial; σ_u , tensión de rotura; e_u , deformación en rotura; W_f , energía de deformación hasta rotura). Los valores de los parámetros mecánicos de hilos de amarre de *A. trifasciata* obtenidos a partir de la tela de araña se han recopilado de la referencia [6]

Hilo	Е	$\sigma_{u}(MPa)$	e_{u}	$W_{\rm f}$
	(MPa)			(MJ/m^3)
víscido	14±5	260±20	1,6±0,2	113±3
amarre	6900±400	600±50	$0,30\pm0,02$	90±10

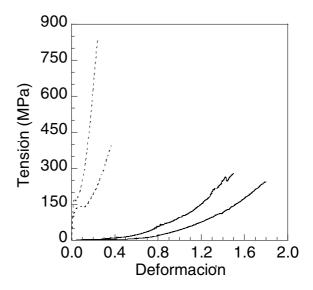


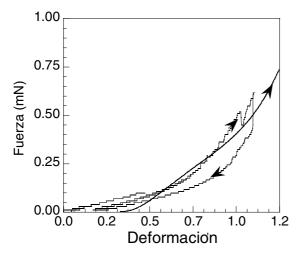
Figura 5. Curvas tensión-deformación de los hilos víscidos (línea continua). Las curvas tensión-deformación de hilos de amarre (línea discontinua) se presentan para permitir la comparación.

3.3. Ensayos de carga-descarga.

La capacidad de un material para disipar la energía mecánica que se le transfiere durante su carga se puede determinar incluyendo etapas de cargadescarga durante un ensayo de tracción. La Figura 6 muestra un ensayo de tracción sobre un hilo víscido durante el cuál se han realizado cuatro etapas de carga-descarga. En cada descarga se permitió que el hilo alcanzase la condición de carga nula (hilo no cargado), antes de comenzar inmediatamente el ciclo de recarga. Todas las curvas fuerza-deformación durante las etapas de carga-descarga aparecen superpuestas sobre la curva presentada en la Figura 6, excepto la última etapa que se separa ligeramente de esta curva. De la Figura 6 resulta claro que el hilo víscido tiene una capacidad muy limitada para disipar su energía mecánica hasta deformaciones del 100%.

Como se ha indicado anteriormente, la capacidad de una tela de araña para cumplir su función requiere que sus fibras estén constituidas por materiales que presenten simultáneamente una elevada resistencia mecánica y una apreciable deformación hasta rotura. Resulta interesante comprobar cómo los dos tipos de hilos presentes en la tela de araña presentan esta combinación de propiedades, pese a diferir considerablemente en sus curvas tensióndeformación. Así, el hilo de amarre presenta una resistencia mecánica comparable a las fibras poliméricas de alta resistencia como el Kevlar y el polietileno de ultraalto peso molecular, pero con una deformación a rotura entre 10 y 20 veces mayor. En contraste, el hilo víscido presenta un comportamiento característico de un material elastomérico con un módulo de elasticidad muy bajo y una deformación a rotura superior al 100 %. Sin embargo, la resistencia mecánica del hilo víscido resulta ser muy superior a la de la mayoría de los elastómeros artificiales [13]. Desde el punto de vista de su capacidad para disipar energía mecánica, resulta intrigante el contraste entre la elevada capacidad para disipar energía en el hilo de amarre y a reducida capacidad de disipación de energía en el hilo víscido para deformaciones inferiores al 100 %.

Figura 6. Ensayo de carga-descarga sobre una fibra



de hilo víscido. A lo largo del ensayo se realizaron cuatro etapas de carga-descarga para las siguientes deformaciones: 0.15, 0.4, 0.7 y 1.0. Por claridad únicamente aparece resaltada con flechas la última etapa de carga-descarga, ya que el resto se superponen con la curva representada. La fibra rompió a una carga de 3,5 mN y una deformación de 1,92.

Por otro motivo, también resulta intrigante el análisis de los mecanismos que confieren a los hilos de amarre y víscido sus diferentes propiedades, teniendo en cuenta que ambos han evolucionado de una glándula ancestral común [14]. Las dos ideas más extendidas atribuyen al recubrimiento acuoso un papel fundamental en las propiedades del hilo víscido. Según una teoría propuesta por Vollrath [15], el hilo víscido estaría ovillado en las gotas del recubrimiento acuoso, explicándose sus propiedades mecánicas como el resultado del aumento en el alineamiento de las fibras durante su carga. Esta idea resulta controvertida, ya que algunos autores han indicado que los hilos aparecen estirados dentro de las gotas [16]. Una teoría alternativa [17] propone la presencia de moléculas en el recubrimiento que inhiben la formación de microcristales en la fibra, disminuyendo su módulo de elasticidad.

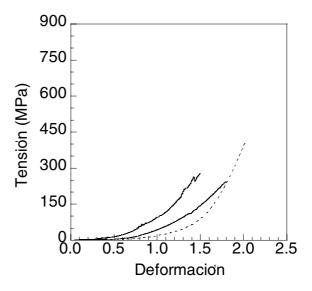


Figura 7. Comparación de las curvas tensióndeformación de los hilos víscidos (línea continua) y del hilo de amarre supercontraído (línea discontinua).

La comparación de las curvas tensión-deformación de los hilos víscidos mostrados en la Figura 5 con hilos de amarre supercontraídos presentada en la Figura 7 sugiere una hipótesis alternativa. La supercontracción del hilo de amarre es un proceso que se induce en ambientes de alta humedad relativa y que consiste en una disminución superior al 50 % de la longitud de la seda [12], siempre que la fibra no esté sujeta por sus extremos. Además se ha comprobado que la seda supercontraída presenta un comportamiento mecánico radicalmente diferente al del material correspondiendo el comportamiento de la seda supercontraída a un material elastomérico [17]. Este cambio en el comportamiento mecánico se ha explicado suponiendo que las cadenas de proteínas que componen la seda están congeladas en el material seco debido a la presencia de puentes de hidrógeno. Las moléculas de agua del ambiente rompen los puentes de hidrógeno aumentando drásticamente la movilidad de las cadenas. En este contexto se puede considerar la hipótesis de que la alta humedad relativa local a la que se encuentra la seda víscida, debido a la presencia del recubrimiento acuoso, impide la formación de puentes de hidrógeno entre las cadenas de proteínas. El estudio de las propiedades del hilo víscido después de eliminar el recubrimiento acuoso deberá permitir discernir si alguna de las hipótesis anteriores explica las propiedades mecánicas del hilo víscido.

4. CONCLUSIONES

El estudio de las propiedades mecánicas del hilo víscido de la araña Argiope trifasciata muestra que este tipo de fibras presenta un comportamiento de tipo elastomérico con un módulo de elasticidad muy bajo y una elevada deformación hasta rotura. El hilo víscido se caracteriza también por poseer una elevada tensión de rotura, comparado con los elastómeros artificiales, pero tiene una capacidad reducida de disipar la energía mecánica que se le transfiere durante su carga, al menos hasta deformaciones de alrededor del 100%. Esta excelente combinación de propiedades la comparte con el hilo de amarre, pese a la gran diferencia existente entre las curvas tensióndeformación de ambos hilos. La semejanza entre los dos tipos de hilo son más evidentes cuando se comparan los hilos víscidos con hilos de amarre sometidos a un proceso de supercontracción en un ambiente de humedad elevada.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer a Gustavo Plaza y a José Miguel Martínez su ayuda en la recolección de las muestras. El individuo de *A. trifasciata* empleado en este estudio fue obtenido por cortesía de Jesús Miñano (Universidad de Murcia) y su cuidado estuvo a cargo de Oscar Campos e Iván Blanco (Naturaleza Misteriosa, Parque Zoológico de Madrid). Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Ciencia y Tecnología (MAT 2003-04906) y por la Comunidad Autónoma de Madrid (O7N/0001/2002).

6. REFERENCIAS

- [1]. Vollrath F., "Telas y sedas de araña", Investigación y Ciencia, Mayo 1992, 52-59.
- [2]. Kaplan D.L., Lombardi S.J., Muller W.S y Fossey S.A., "Silks" en "Biomaterials", Byrom D. (Ed.), Stockton Press, New York, pp. 1-53 (1991).
- [3]. Viney C., "Silk Fibers: Origins, Nature and Consequences of Structure" en "Structural Biological Materials", Elices M. (Ed.), Pergamon Materials Science, Amsterdam, pp. 293-334 (2000).
- [4]. Lazaris A., Arcidiacono S., Huang Y., Zhou J.-F., Duguay F., Chretien N., Welsh E.A., Soares J.W. y Karatzas C.N., "Spider silk fibers spun from soluble recombinant silk produced in mammalian cells", Science, 295, 472-476 (2002).
- [5]. Madsen B., Shao Z.Z. y Vollrath F., "Variability in the mechanical properties of spider silks on three levels: interspecific, intraspecific and intraindividual", Int. J. Biol. Macromol., 24, 301-306 (1999).

- [6]. Pérez-Rigueiro J., Elices M., Llorca J. y Viney C., "Tensile properties of *Argiope trifasciata* drag line silk obtained from the spider's web", J. Appl. Polym. Sci., 82, 2245-2251 (2001).
- [7]. Garrido M.A., Elices M., Viney C. y Pérez-Rigueiro J.,"Active control of spider silk strength: comparison of drag line spun on vertical and horizontal surfaces", Polymer, 43, 1537-1540 (2002).
- [8]. Pérez-Rigueiro J., Elices M. y Guinea G.V., "Controlled supercontraction tailors the tensile behaviour of spider silk", Polymer, 44, 3733-3736 (2003).
- [9]. Pérez-Rigueiro J., Viney C., LLorca J. y Elices M., "Silkworm silk as an engineering material", J. Appl. Polym. Sci., 70, 2439-2447 (1998).
- [10]. Madsen B., Shao Z.Z. y Vollrath F., "Variability in the mechanical properties of spider silks on three levels: interspecific, intraspecific and intraindividual", Int. J. Biol. Macromol., 24, 301-306 (1999).
- [11]. Gutiérrez Pérez S., "Propiedades mecánicas de la seda de araña obtenida por hilado forzoso", Proyecto de Fin de Carrera. Titulación de Ingeniero de Materiales (2002).
- [12]. R.W. Work, "Dimensions, birefringences, and force-elongation behaviour of major and minor ampullate silk fibers from orb-web-spinning spiders-the effects of wetting on these properties", Textile Res. J., 47, 1977, 650-662.
- [13]. "Engineering Materials 2", Ashby M.F. and Jones D.R.H., Pergamon, Oxford, 1994.
- [14]. Vollrath F., "Biology of spider silk", Int. J. Biol. Macromol., 24, 81-88 (1999).
- [15]. Vollrath F., "Elastic properties of spider's capture silk", Naturwissenschaften, 82, 379-380, (1995).
- [16]. Peters H.M., "Ultrastructure of orb spiders' gluey capture threads", Naturwissenschaften, 82, 380-382 (1995).
- [17]. Gosline J., Nichols C., Guerette P., Cheng A. y Katz S., "The macromolecular design of spider's silk" en "Biomimetics", Sarikaya M. y Aksay I.A. (Eds.), American Institute of Physics, N.Y. (1995).