

ANÁLISIS TÉRMICO DE FIBRA DE SEDA DE ARAÑA DEL GÉNERO MICHERECANTHA, FAMILIA ARANEIDAE

H. Yepes. R, P. Pineda. G, A. Rosales-Rivera
Laboratorio de Magnetismo y Materiales Avanzados.
Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales.

(Recibido 01 de Sep.2005; Aceptado 31 de Mar. 2006; Publicado 16 de Jun. 2006)

RESUMEN

Actualmente se tiene un conocimiento acerca de fibras como el Kevlar 49, Nylon 6.6, seda del gusano Bómbix Mori y de las fibras de seda de araña. Se conoce que la seda de araña es mucho más resistente que el acero desde el punto de vista mecánico, sin embargo, hasta lo mejor de nuestro conocimiento, pocos estudios de análisis térmico se han realizado sobre este material. En este artículo se presenta un estudio del comportamiento térmico de las fibras de seda de la Micherecantha Araneidae utilizando las técnicas de calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis termogravimétrico (TGA). A través de DSC se observa un pico endotérmico que es motivo de discusión actual. Se presenta una comparación entre los espectros obtenidos de DSC y TGA de las muestras analizadas.

Palabras claves: análisis térmico, fibra de seda, araña, micherecantha, araneidae.

ABSTRACT

Currently, we have knowledge about fibers like Kevlar 49, Nylon 6.6, Bombix Mori silkworm silk and spider silk fibers. It's known that spider silk is so much resistant than steel from a mechanical point of view. However, in what our knowledge concern, thermal analysis with this material haven't been realized. This article presents a thermal behaviour study of Micherecantha Araneidae spider silk fibers using Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Termogravimetry analysis (TGA) techniques. Through DSC measurements, we observe a endothermic peak wich is a actual discusion reason. It presents a comparison between DSC and TGA spectra obtained from analized sample.

Keywords: thermal analysis, fiber of silk, spider, micherecantha, araneidae.

Introducción

Como es conocido, la tela de araña exhibe maravillosas propiedades mecánicas que han estado cautivando a los ingenieros de materiales hasta tal punto que se prevé sustituir este material en un futuro por el acero y por el Kevlar 49 de la casa DuPont [1]. Por esta razón resulta interesante conocer mejor los vínculos entre la parte estructural, sus propiedades físicas y térmicas, y de esta manera se podrá entonces desarrollar un material con mejores propiedades. La calidad y proporción química de la seda obedece a factores como el tipo de hilado, condiciones ambientales donde se produce, dieta de las arañas, lo cual resulta determinante en las propiedades obtenidas [2]. Básicamente las fibras de araña están compuestas por una proteína principal llamada Fibroína (combinación de las proteínas espidroina 1 y espidroina 2). Existe otra cantidad de

proteínas que pueden contener los aminoácidos básicos [3]. En este trabajo se usan las técnicas DSC y TGA que permiten estudiar el comportamiento térmico del material. Se usa un análisis de termogravimetría modulada (MTGA) donde se hace variar la temperatura de la muestra de forma periódica, con lo que se obtiene directamente la energía de activación además de la pérdida de masa.

1. Desarrollo Experimental:

La seda de capullo estudiada en este trabajo corresponde a la araña *Micherecantha Araneidae*. Las arañas fueron puestas en cautiverio en envases de vidrio cubiertos y bajo una dieta de hormigas y agua, su ambiente natural se mantuvo a una temperatura promedio de 24°C. Para el análisis térmico, la masa de las muestras utilizadas fue de $m = 10 \pm 3.4$ mg. Para el análisis calorimétrico se usó un equipo DSC Q 100 TA Instruments con las muestras preparadas herméticamente en una cápsula de aluminio en ambiente de nitrógeno, utilizando un ciclo de calentamiento – enfriamiento desde 25°C hasta 300°C con una isoterma en 215°C durante 2 minutos. Las ratas usadas fueron 10°C/m para calentamiento y 2°C/m para enfriamiento. Para los análisis termogravimétricos se usó un equipo TGA Q 500 utilizando amplitud de modulación a 5°C, un periodo de 200 segundos y a una velocidad de 10°C/m, en ambientes de nitrógeno ó aire. Con la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido Ambiental (ESEM) a $T = 22^\circ\text{C}$ y $P = 2.7$ Torr, se obtuvieron micrografías para la morfología, y con Análisis de Energía Dispersiva de Rayos X (EDAX) se examinó la composición de las muestras.

2. Resultados y Discusión:

Las micrografías obtenidas por ESEM para la fibra muestran conjuntos de cordeles que forman una estructura compleja la cual ramifica terminando de tres a dos y hasta en un solo cordel, como se observa en la figura 1. Los diámetros promedio de los cordeles tienen aproximadamente entre 6.53 y 11.1 μm :

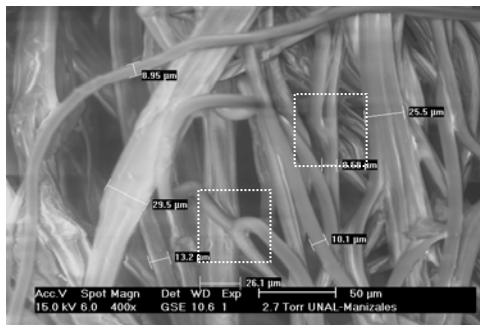


Figura No.1. Micrografía ESEM de la seda a un aumento de 400x.

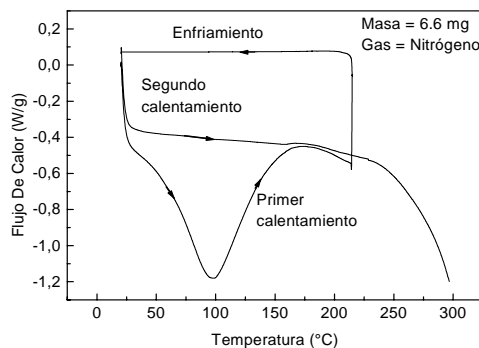


Figura No.2. Traza DSC en ciclo calentamiento-enfriamiento.

Las muestras fueron analizadas usando EDAX para obtener un análisis cuantitativo de los elementos presentes. La tabla 1 muestra estos resultados, los cuales indican que se presenta un alto

contenido de carbono y oxígeno, en concordancia con la naturaleza orgánica de las fibras en estudio. También se observa una cantidad considerable de nitrógeno debida a los grupos amino presentes en los aminoácidos [4]. Los demás elementos presentes están en una concentración menor al 1 %, y pueden estar asociados a grupos laterales del carbono α o a residuos de proteína en la cadena [4].

Tabla No.1. Cuantificación de los principales elementos presentes en la muestra de seda de araña.

Elemento	C	N	O	Al	S	Cl	K	Total
Peso (%)	66.24	11.61	20.45	1.0	0.32	0.18	0.21	100
Átomos(%)	71.82	10.80	16.64	0.48	0.13	0.07	0.07	100

El termograma DSC de la figura 2 obtenido en un proceso de calentamiento-enfriamiento, indica que durante el primer calentamiento se produce un pico endotérmico a una temperatura cercana a 100°C. Para el segundo calentamiento éste no se registra y la línea base se mantiene prácticamente constante hasta 225°C, lo cual es un indicio de que hay una historia térmica para el primer evento endotérmico. Este fenómeno podría ser atribuido a la liberación de agua fisisorbida por la humedad asociada al ambiente donde la muestra fue cultivada. Estos resultados sugieren que las telas de araña son propensas a absorber agua por el hecho de estar compuestas de aminoácidos. Una vez liberada ésta, la seda empieza a presentar estabilidad térmica, esto es un parámetro importante en las aplicaciones mecánicas. Para temperaturas mayores a 225°C se presenta de nuevo un evento endotérmico que será discutido con ayuda de análisis termogravimétrico.

Los análisis MTGA realizados a las muestras inicialmente en atmósfera de nitrógeno, reportan una pérdida inicial de masa del 8 % aproximadamente en un rango $25 < T < 100$, la cual es atribuida a la pérdida de agua que resulta de la humedad como se mencionó en los análisis DSC. Una vez la humedad es liberada el material es térmicamente estable [5] en un rango de $100 < T < 225$, como se aprecia en la figura 3.

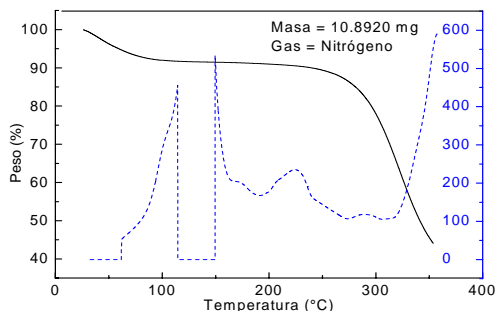


Figura No.3. Termograma MTGA para atmósfera de nitrógeno.

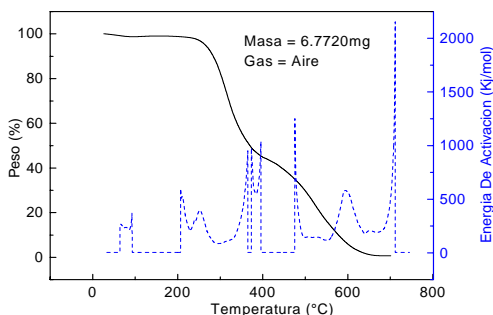


Figura No.4. Termograma MTGA para atmósfera en aire.

En la figura 4 se presenta el resultado del análisis MTGA en aire, donde el termograma relaciona tanto la pérdida de masa como la energía de activación [6]. Para esta prueba, la muestra ha sido sometida previamente a un proceso de secado con una isoterma a 70°C durante 10 minutos. Los resultados indican que ocurren dos procesos principales de descomposición según las trazas de la energía de activación. El primer proceso en un rango de $200 < T < 340$ puede ser atribuido a la fusión de los aminoácidos a partir de $T = 200^\circ\text{C}$ [4]. El segundo proceso en un rango de $450 < T < 650$ podría asociarse con una ruptura de enlaces disulfuro, puentes de hidrógeno y enlaces covalentes en las cadenas, dando paso a una transición de fase donde la estructura terciaria de la proteína pasa a una estructura secundaria y finalmente a una primaria, lo que se conoce como “proceso de desnaturalización” de la proteína [4].

3. Conclusiones:

El primer fenómeno asociado con el aumento de la temperatura en las fibras es la evaporación del agua fisisorbida del ambiente en el que se encuentran. El material presenta una estabilidad térmica desde temperatura ambiente hasta más o menos 225°C una vez eliminada la humedad presente, esta característica lo hace un material adecuado para aplicaciones que no superen este rango. La desnaturalización de la proteína principal de la seda de araña en estudio ocurre a una temperatura cercana a 400°C.

4. Agradecimientos: Los autores agradecen al Laboratorio de Física del Plasma de la Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales, por su colaboración en las medidas. A la dirección de investigaciones (DIMA) de la Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales por su apoyo.

5. Referencias:

- [1] M Elices, J Pérez R, G Plaza, G Guinea. Journal Of Materials online a hypertext-enhanced article 2005. Finding inspiration in argiope trifasciata spider silk fibers.
- [2] G Guinea, M Elices, I Real J, S Gutierrez, J Perez R. Journal of experimental Zoology 2005. Reproducibility of the tensile properties of spider silk obtained by forced silking.
- [3] M Lynn C, D Turner, K Houchin. International Journal of Biological Macromolecules. 1999. Protein and aminoacid composition of silks from the cob weaver *Latrodectus hesperus*.
- [4] S H Pine. Química Orgánica Cuarta Edición. Aminoácidos, pépticos y proteínas.
- [5] R Seenivasan R, J Manjeet, R Chidambaram. AUTEX Research Journal 2005. Studies on structure and properties of nephila-spider silk dragline.
- [6] D M Price, D J Hourston, F Dumont. Encyclopedia of Analytical Chemistry 2000. Thermogravimetry of Polymers.