

# BIOMINERALIZATION

**Dr. Abel Moreno Cárcamo**

**Departamento de Química de Biomacromoléculas**

**Instituto de Química, UNAM.**

E-mail: [carcamo@unam.mx](mailto:carcamo@unam.mx) & [abel.moreno@mac.com](mailto:abel.moreno@mac.com)

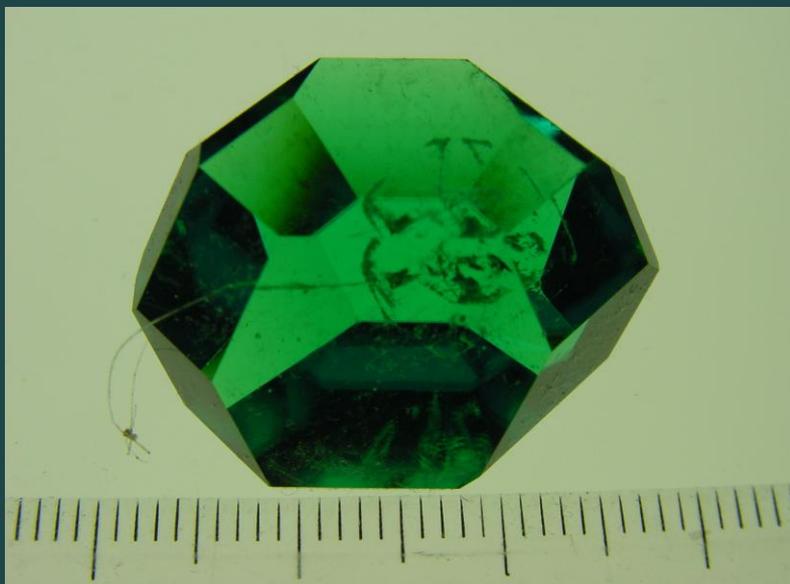
# **Biom mineralización**

**Es una nueva área de investigación, que se encarga del estudio de la formación, estructura y propiedades de sólidos inorgánicos depositados en sistemas biológicos.**

# I. El proceso de biomineralización

Este proceso tiene importantes consecuencias para la evolución y el medio ambiente. El estudio de la biomineralización, es por tanto una interdisciplina que se encuentra en la interface entre Química, la Biología y la Ciencia de los Materiales.

Esta nueva área interdisciplinaria emergente que tiene importantes coincidencias con aspectos de Paleontología, Química Marina, Sedimentología, Medicina y Odontología.



Haussühl, E.; Giester, G.; Tillmanns, E.: Z. Kristallogr. NCS 215 (2000), 101-102.



Haussühl, E.; Tillmanns, E.: Z. Kristallogr. 212 (1997), 826-831.

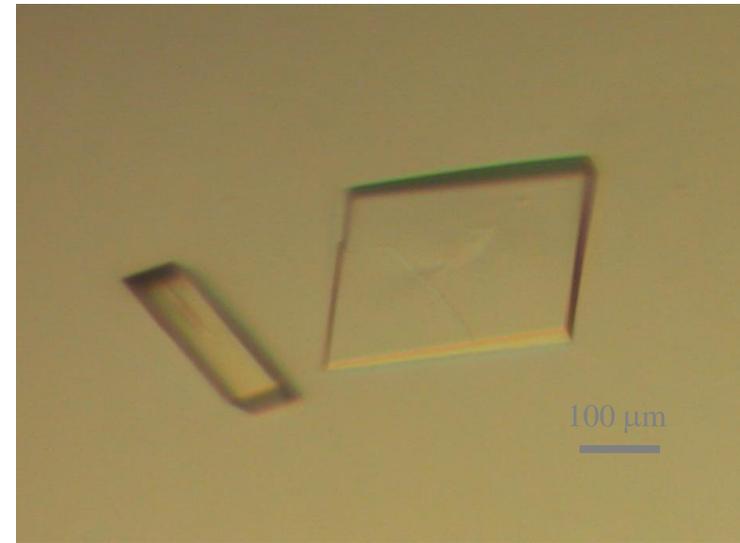
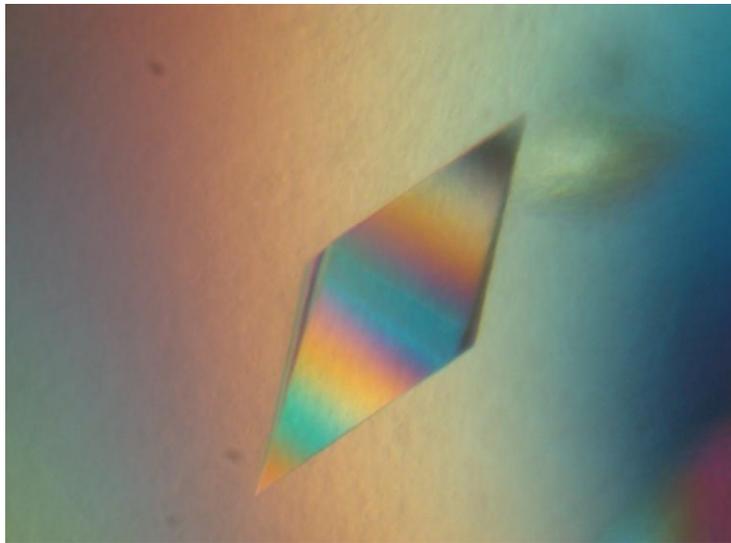
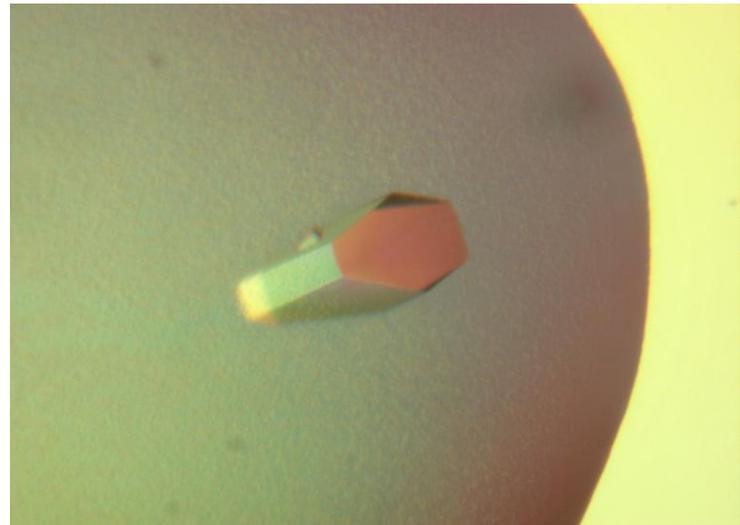
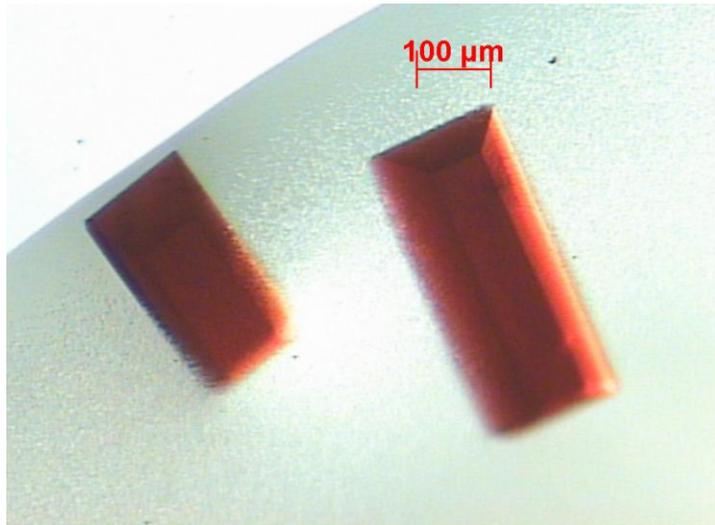


**La cueva en Naica:**

**Se le conoce como la  
Capilla Sixtina del  
Crecimiento de  
Cristales :**

**Solo hay dos o tres  
sitios en el mundo tan  
maravillosos como  
este!**

# El sueño de un cristalógrafo de proteínas...



# Química de Materiales Bioinorgánicos (**Biomineralización**)

**Química Bioinorgánica:** para los químicos bioinorgánicos la biomineralización representa una extensión entre la interrelación entre los procesos biológicos y la Química Inorgánica.

Sin embargo, para la **Química de Biocoordinación** esta se enfoca a las interacciones entre los átomos metálicos y ligandos a nivel de las esferas de coordinación con metaloenzimas o metaloproteínas.

Por tanto la **biomineralización** se dirige principalmente a la Química Sinérgica de los procesos que llevan a cabo átomos inorgánicos (nucleación, clusters, caras cristalinas etc) y múltiples arreglos de ligandos a lo largo o en relación interna con superficies o especies orgánicas (proteínas insolubles, membranas lipídicas, etc).

# **Objetivos de la Biomineralización en el contexto de la Química Bioinorgánica**

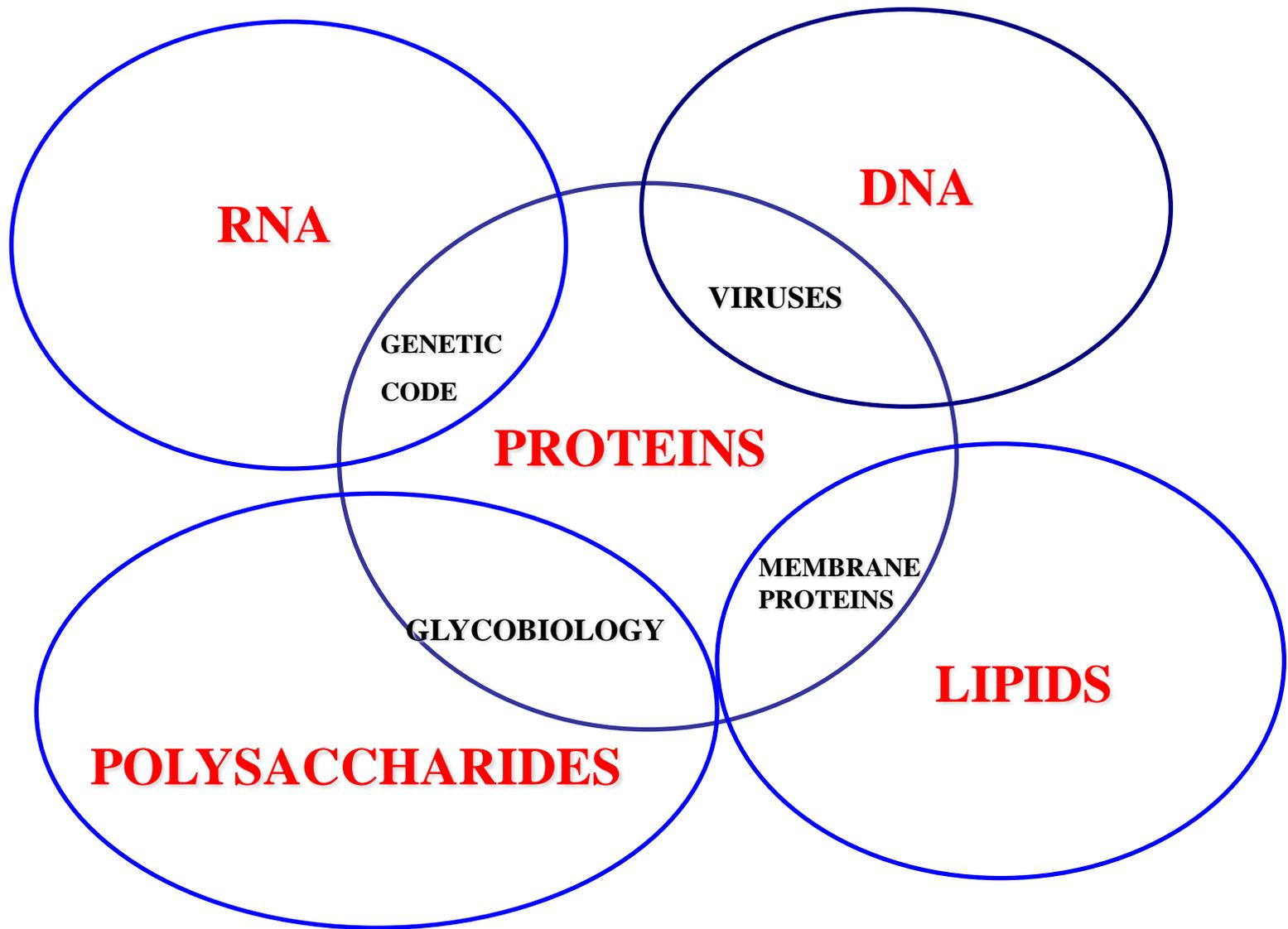
**Caracterización estructural y de composición de los biominerales.**

**Entendimiento de las propiedades funcionales de los biominerales.**

**Elucidación de los procesos a través de los cuales las macromoléculas biológicas y estructuras biológicas controlan la síntesis, construcción y organización de materiales inorgánicos basados en la estructura de minerales.**

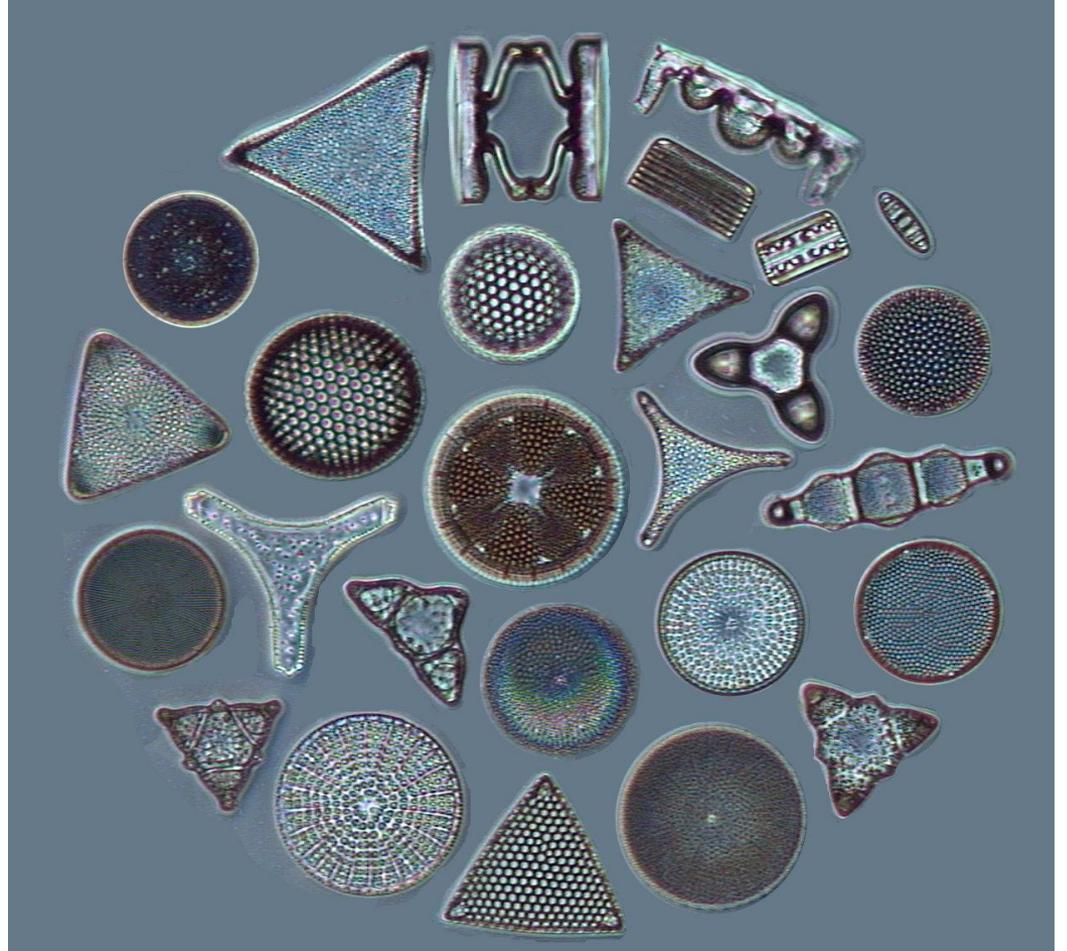
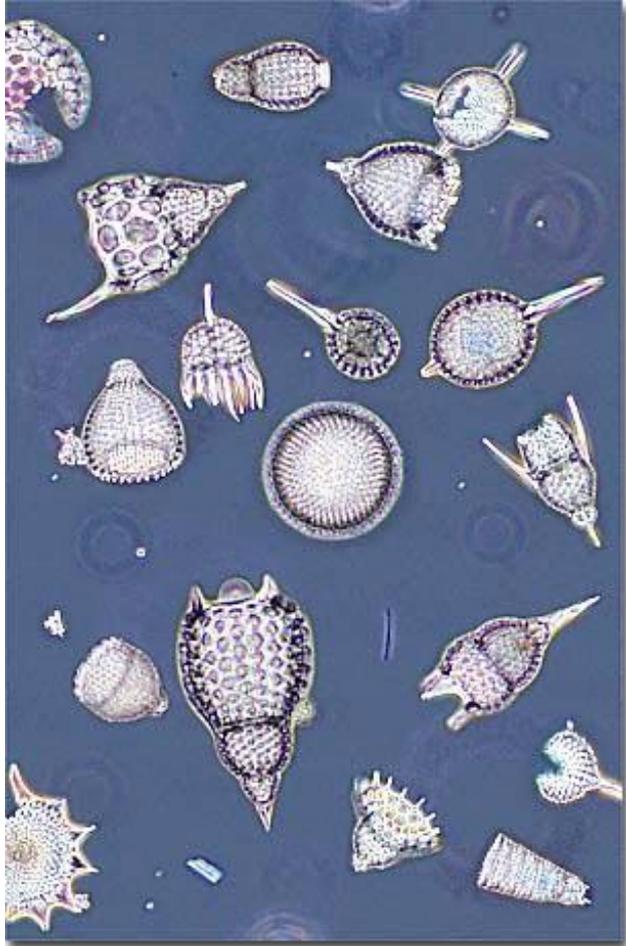
# MACROMOLECULAS BIOLÓGICAS

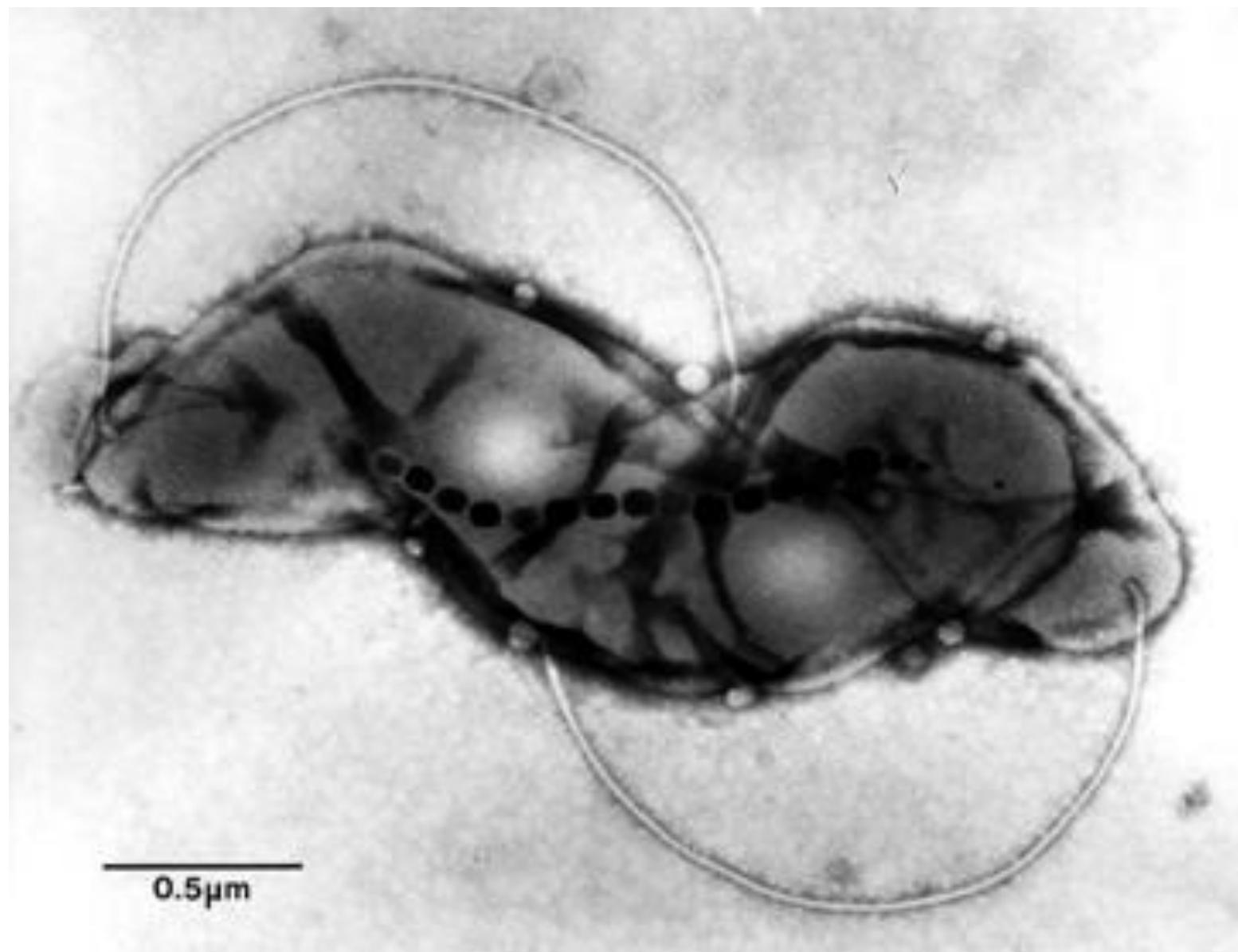
- **Las macromoléculas más importantes en los seres vivos son:**
- **A) PROTEINAS**
- **B) ACIDOS NUCLEICOS**
- **C) POLISACARIDOS**
- **D) LIPIDOS\***



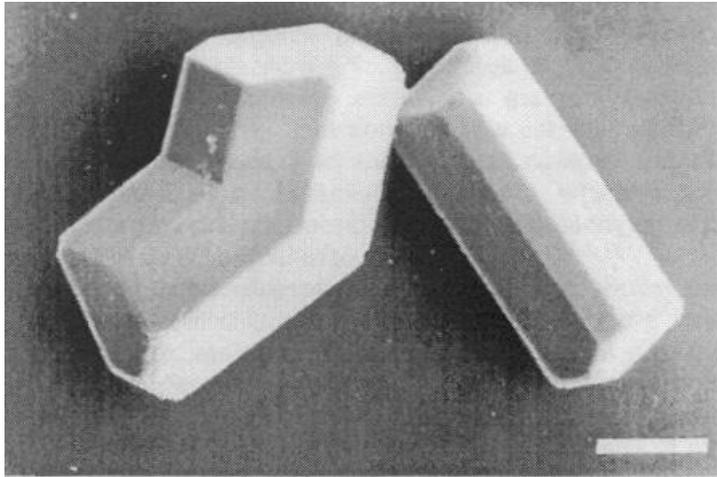
# II. Biominerales

- Las estructuras biológicas basadas en compuestos inorgánicos, llamados **biominerales**, representan una nueva área de estudio de la Química Bioinorgánica y son fuente de inspiración de la Química de los Materiales.
- La **Biomineralización** es un ejemplo de la Química de la materia condensada y ordenada, que está relacionada con la construcción química, la síntesis y el surgimiento de formas complejas de arquitecturas organizadas macromoleculares.

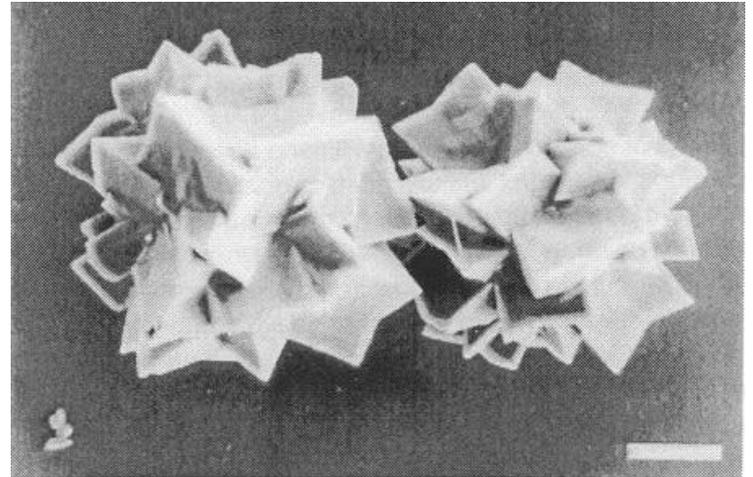




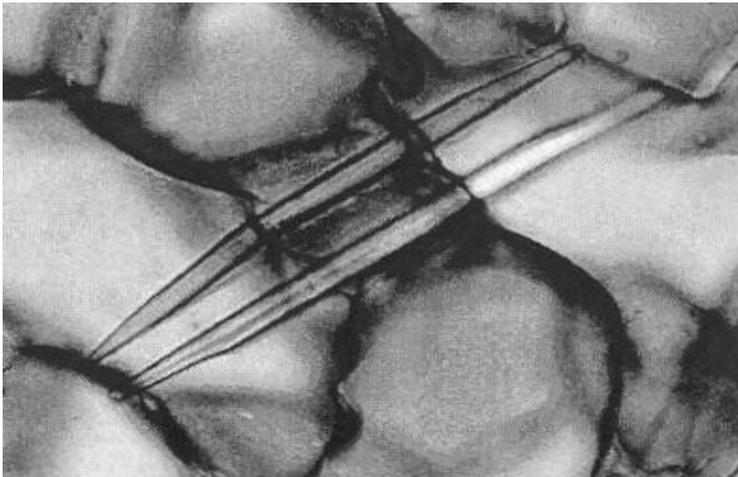




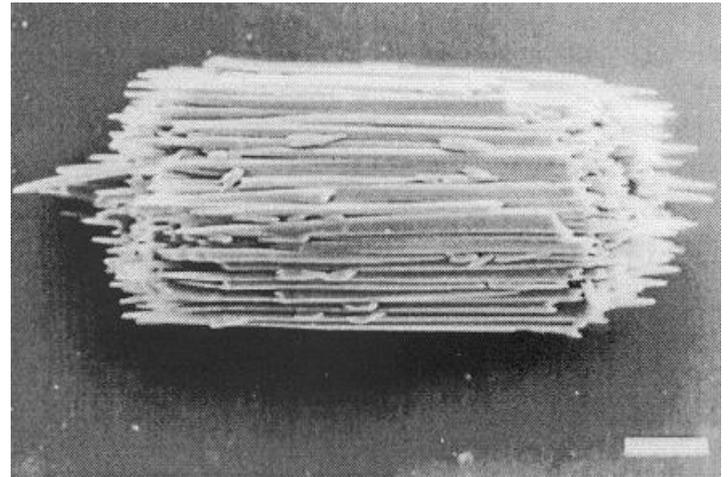
Prismas



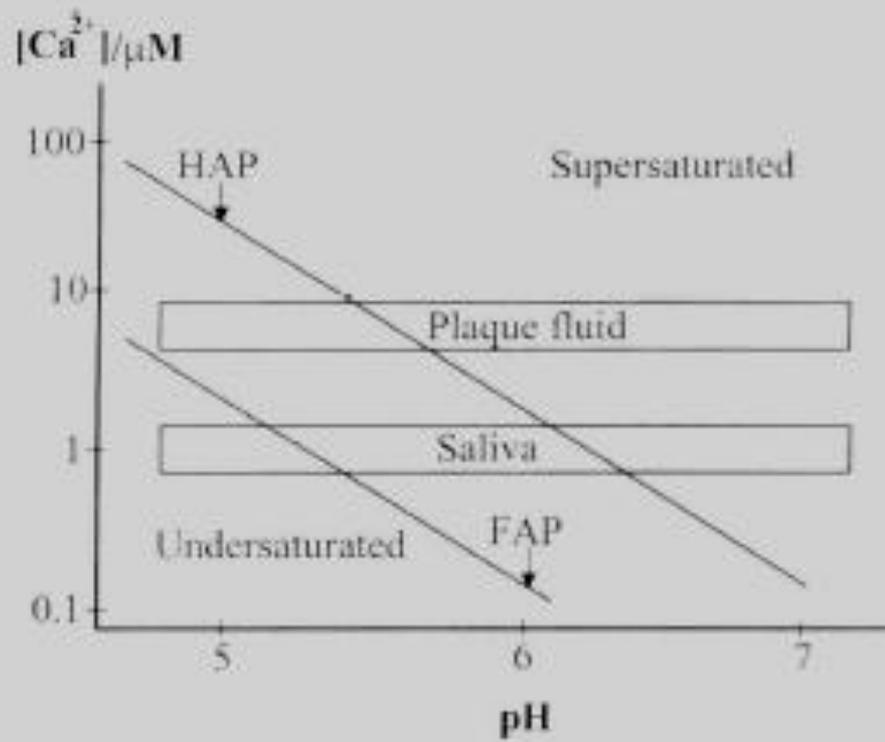
Drusas

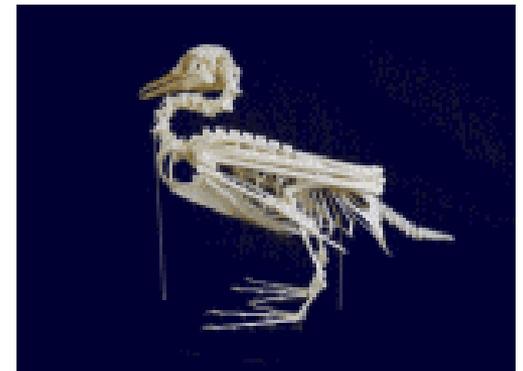
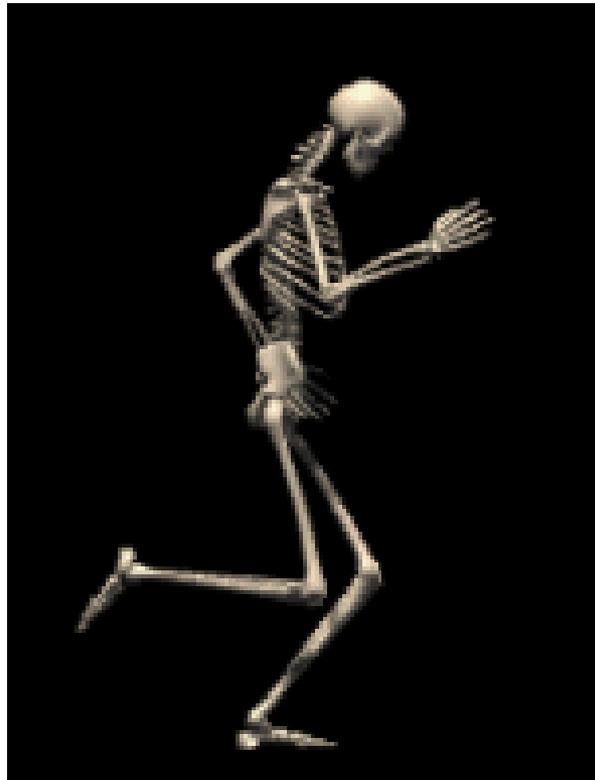


Stiloïdes



Rafídios





# Introducción general

- De los 20 a 25 elementos esenciales requeridos por los organismos vivos, H, C, O, Mg, Si, P, S and Ca, son los constituyentes más comunes de los 60 tipos diferentes de biominerales terrestres.
- De esos elementos esenciales para la vida, el **Calcio** se distingue por estar ampliamente extendido y es constituyente de huesos, dientes y conchas.

# **Biominaerales de CaCO<sub>3</sub>**

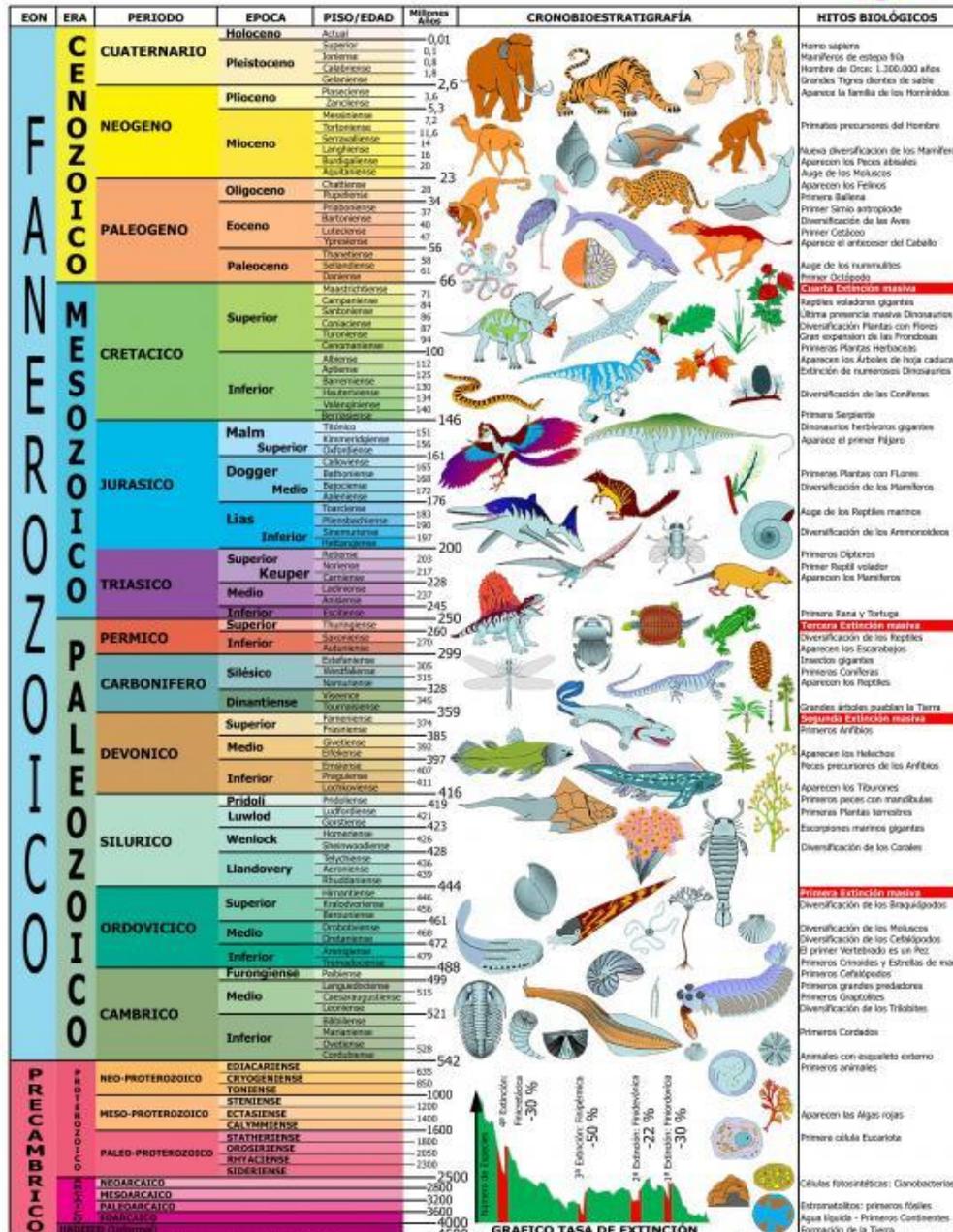
<b>Mineral</b>	<b>Fórmula</b>	<b>Organismo</b>	<b>Ubicación</b>	<b>Función</b>
Calcita	$\text{CaCO}_3$	Cocolitóforos, Foraminífera Trilobites, Moluscos, Crustáceos, Pájaros	Paredes celulares Cascarones Lentes oculares Conchas Cutícula Cascarón del huevo	Exoesqueleto
Mg-Calcita	$(\text{Mg, Ca}) \text{CO}_3$	Octocorales	Espículas	Fuerza Mecánica
Aragonita	$\text{CaCO}_3$	Corales, moluscos, gastropodos, cefalópodos  Peces	Pared celular Conchas Dardos Conchas  Cabeza	Exoesqueleto Exoesqueleto Reproducción Dispositivo de amortiguamiento Receptor Gravitatorio
Vaterita	$\text{CaCO}_3$	Gastropodos Ascidian	Cubierta Espícula	Exoesqueleto Protección
Amorfo	$\text{CaCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Crustáceos Plantas	Cutícula cangrejo Hojas	Fuerza mecánica Almacen de calcio

# Nanofósiles Calcáreos

*Muchos de los más fascinantes grupos de nanofósiles se encuentran en las algas marinas comúnmente conocidas como COCOLITOFEROS.*

*Las cubiertas mineralizadas (cocósferos) consisten de una magnífica placa de calcitas con arreglos adicionales que son muy decorativos, algunas veces como trompetas o formas geométricas difíciles de sintetizar en el laboratorio.*

# ESCALA GEOCRONOLÓGICA INTERNACIONAL



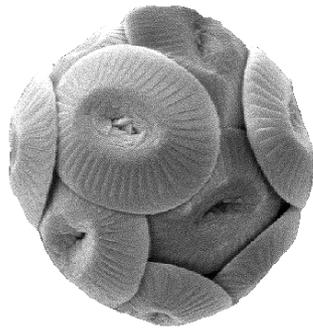
Los valores están de acuerdo con la Comisión para un Mapa Geológico Mundial (www.cpmn.org).  
 Algunos de los límites de edad dentro del Fanerozoico están pendientes de revisión.  
 Para la subdivisión del Cámbrico medio e inferior se ha usado la propuesta de la Prehistoria Ibérica.  
 Esta escala está basada en la establecida por la International Commission of Stratigraphy (www.stratigraphy.org) en Agosto del 2009.  
 Copyright © 2010 www.granadanatural.com

GRAFICO TASA DE EXTINCIÓN  
 Todos los contenidos gráficos y diseño de este documento son Propiedad Intelectual de:  
**NATURALEZA NAZARI SL.**  
 Para uso Educativo a Divulgación consultar en info@granadanatural.com.  
**PROHIBIDO EL USO COMERCIAL Y/O VENTA**

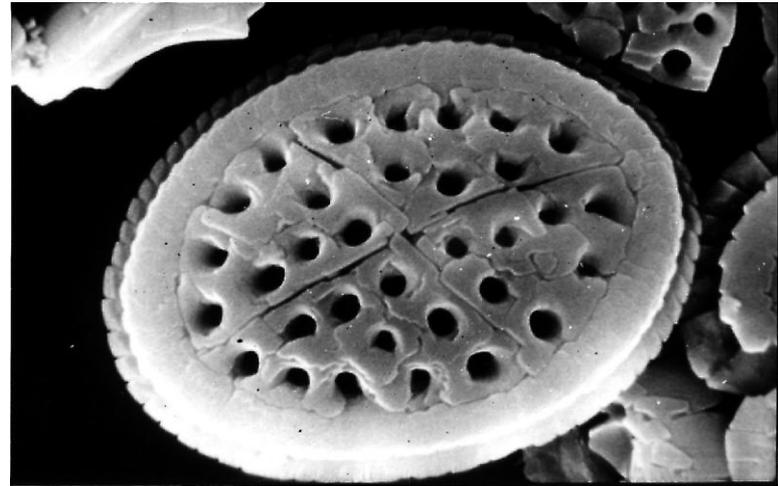
# Ejemplos



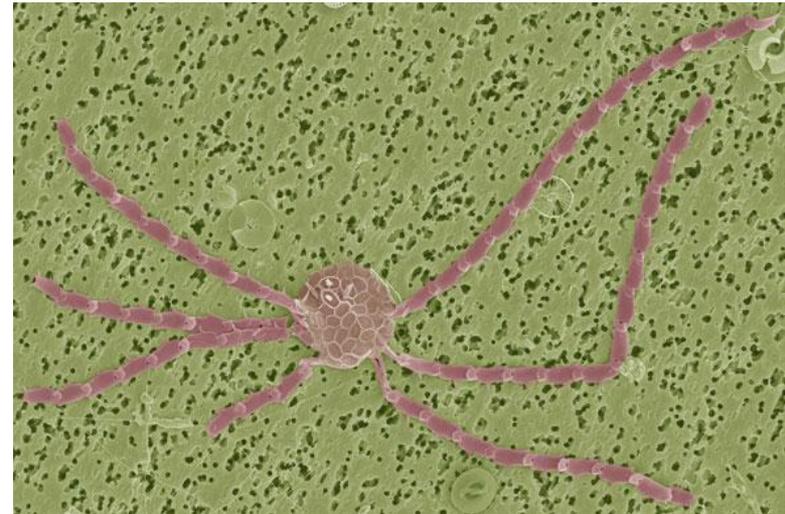
**Concha nacar de bivaldos**



**Fósiles calcáreos**



**Cocósferos**



***Ophiaster hyroideus***

# Cocolitóferos

- Los **nanofósiles calcáreos** incluye a los cocolitos y a los cocósferos de las algas Haftofitas y a sus nanolitos de los cuales se desconoce el lugar de origen.
- El organismo que produce a los **cocósferos** se denomina **cocolitófero** ellos pertenecen al fitoplancton (autótrofos que poseen cloroplastos y fotosintetizan).
- Un **cocolito** es un organismo con forma de disco que es secretado por las algas y posee una cubierta que forma el **cocósfero**.

# Sensores gravitatorios

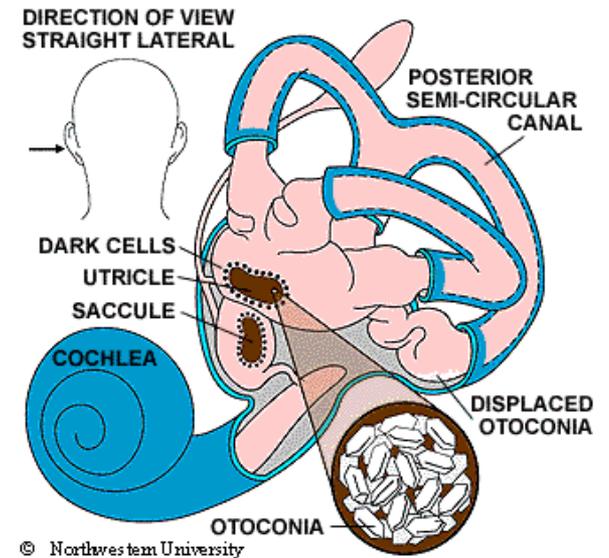
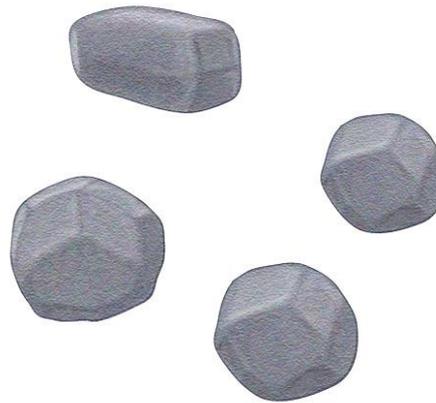
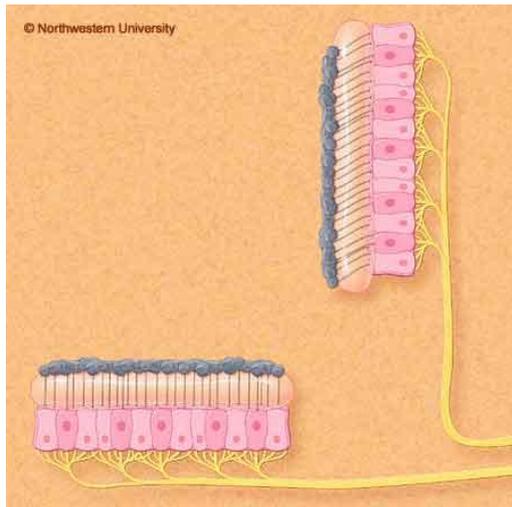
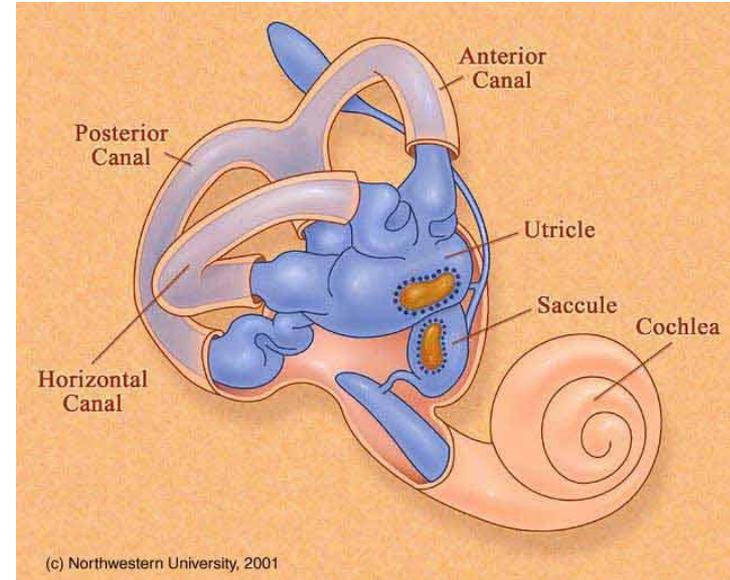
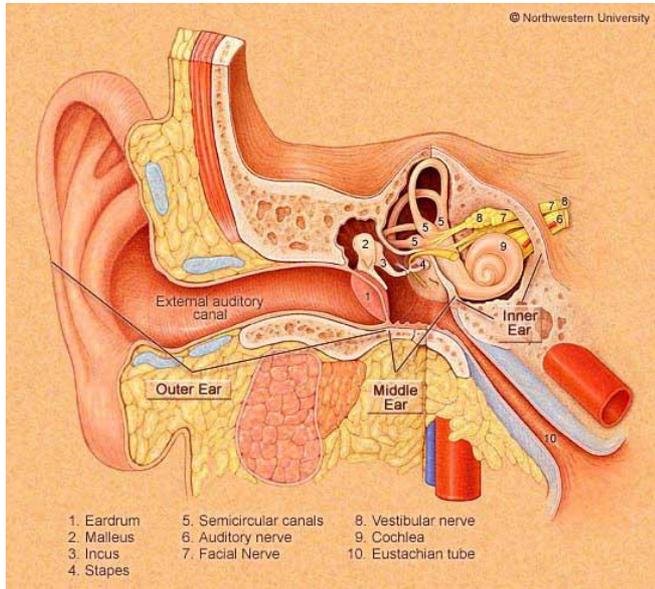
- **La calcita y el aragonito son usados como sensores gravitatorios en animales marinos y terrestres.**
- **Estos sensores gravitatorios se conocen usualmente como: *estatolitos, estatoconias, otolitos, otoconias.***
- ***Estos sensores funcionan de forma similar como un fluido en canales semicirculares (que detectan cambios en el momento angular).***

# Calcita en los oídos de humanos

- *En los humanos los cristales de calcita tienen forma de espinela y están situados en una membrana especializada bajo la cual se localizan células sensoriales.*

*Cuando ocurre un cambio en la aceleración lineal, un ligero movimiento en la extensión de los cristales, resulta en la emisión de una señal eléctrica aplicada al cerebro.*

# Equilibrio a través de la calcita



# Lentes ópticos en seres vivos

- En los seres vivos la calcita también se usa como lente óptico en los ojos de unos seres vivos llamados *trilobites*.



**Name:** Leviceraurus  
mammilloides

**Age:** Ordovician

**Formation:** Cobourg  
Formation

**Location:** Ontario,  
Canada

**Size:** Trilobite is 2.3  
inches long



**Name:** Olenoides  
trispinus

**Age:** Cambrian

**Formation:** Wheeler  
Formation

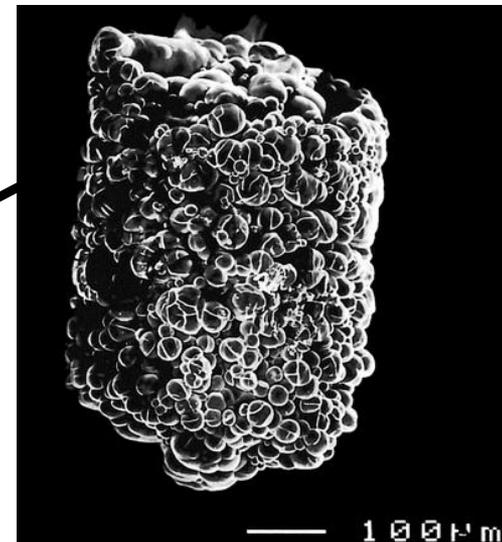
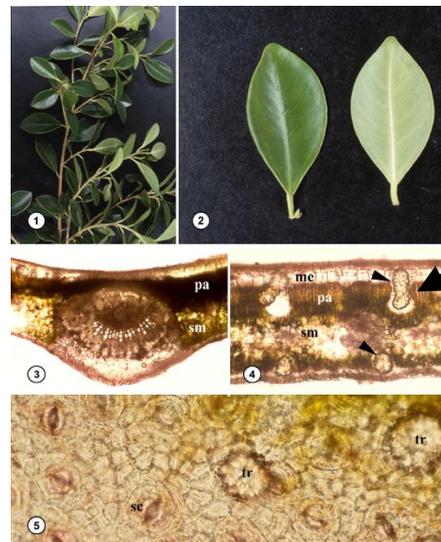
**Location:** Millard  
County, Utah

**Size:** Trilobite is 2.2  
inches long

**Price:** \$1,895.00

# Carbonato de Calcio, vaterita y fases amorfas

- Polimorfos del carbonato de calcio: **calcita, aragonito y vaterita**. La mayoría de los carbonatos de calcio en sistemas biológicos poseen estructuras de calcita y aragonita, algunos organismos depositan vaterita. Esta es el polimorfo más inestable del carbonato de calcio y se transforma rápidamente en calcita o aragonita en solución acuosa.
- Por otro lado, **carbonato de calcio amorfo** se forma en las hojas de muchas plantas en depósitos tipo espinela llamados cistolitos que actúan como fuente de calcio.



# Fosfato de Calcio

- Los huesos y los dientes están constituidos fundamentalmente de fosfato de calcio en la forma mineral denominada hidroxiapatita (HAP) en combinación con un gran número de proteínas.
- La estructura de las hidroxiapatitas biológicas es compleja, pues no son composicionalmente puras (no-estequiométricas). Aunque nos referiremos a la hidroxiapatita como un mineral del hueso, en realidad debería de llamarse apatita carbonada. Cuya fórmula se expresa como:

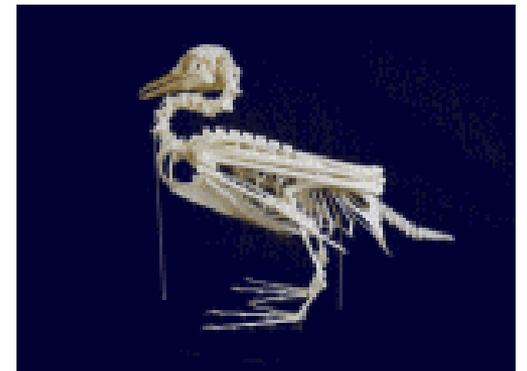
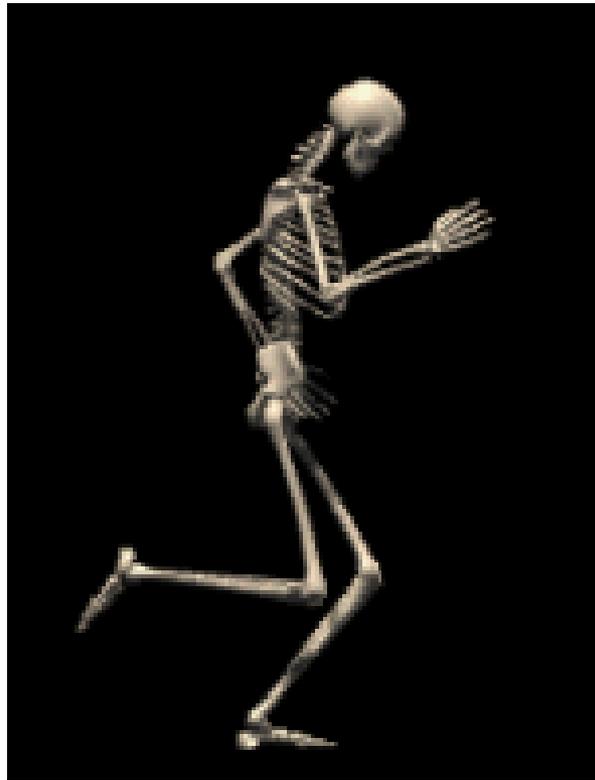


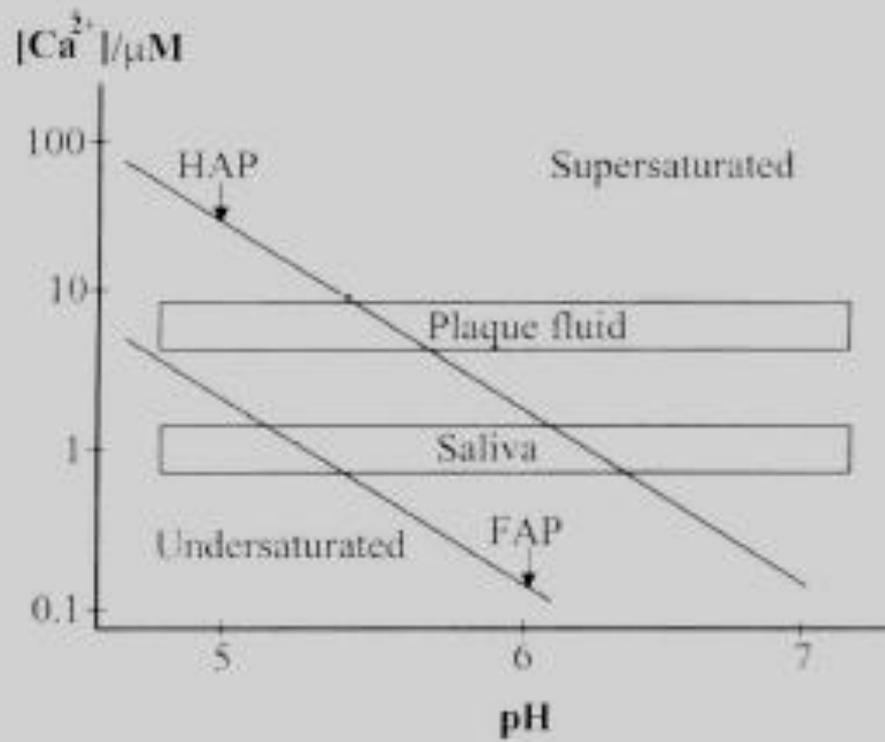
Donde: [ ] denota defectos en la red por ello para la mayoría de los propósitos académicos la hidroxiapatita se expresa como:



# BIOMINERALES DE FOSFATO DE CALCIO

Mineral	Fórmula	Organismo	Ubicación	Función
HAP	$\text{Ca}_{10}(\text{PO})_6(\text{OH})_2$	Vertebrados Mamíferos Peces	Hueso Diente escamas	Endoesqueleto Cortado protección
Fosfato de octacalcio amorfo	$\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6$	Vertebrados Quitones Gastrópodos Bivaldos Mamíferos Mamíferos	Hueso/diente Diente P. de Gizzard Brannquias Mitocondria Leche	Precursor fase Precursor fase Triturar Almacen Almacen Almacen





# Sulfatos del grupo 2A y Biominerales de Oxalato

Mineral	Fórmula	Organismo	Ubicación	Función
Yeso (Gypsum)	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Medusa	Estatoconia	Receptor gravitatorio
Celestita	$\text{SrSO}_4$	Acantaria	Celular	Microesqueleto
Baterita	$\text{BaSO}_4$	Lóxicos Xenofióforos Chara	Intracelular Intracelular Estatolitos	Receptor Gravitatorio Receptor
Wevelita	$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Plantas/hongos	Hojas/raices	Almacen Ca
Wedelita	$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Plantas/hongos	Hojas/raices	Almacen de Ca

# Oxalato de Calcio

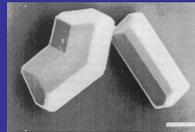
- Monoclínico
- Tetragonal

# **Biomíneralización en PLANTAS**

- (1) El sistema biológico en sí controla el crecimiento**
- (2) Mediado por matriz orgánica, este tipo de biomíneralización**  
**las membranas, que están constituidas de proteínas controlan**  
**el crecimiento de los cristales y la morfología de ellos.**

Para el Oxalato de Calcio se conocen en la naturaleza 5 tipos de morfologías:

Prismas



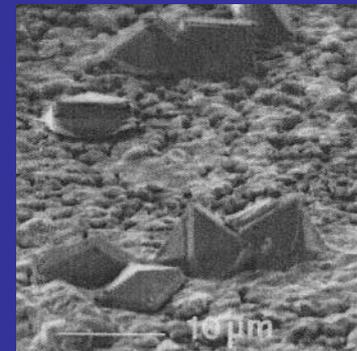
Drusas



Rafidios

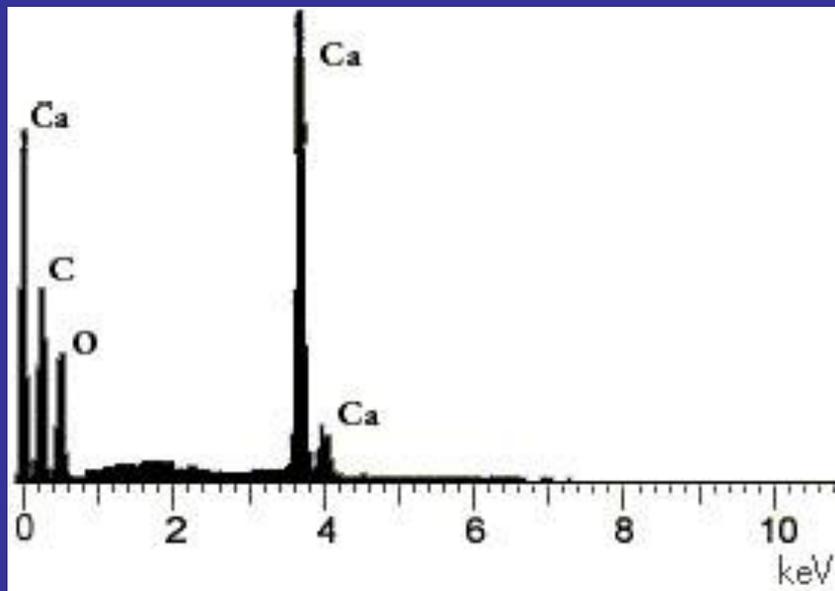
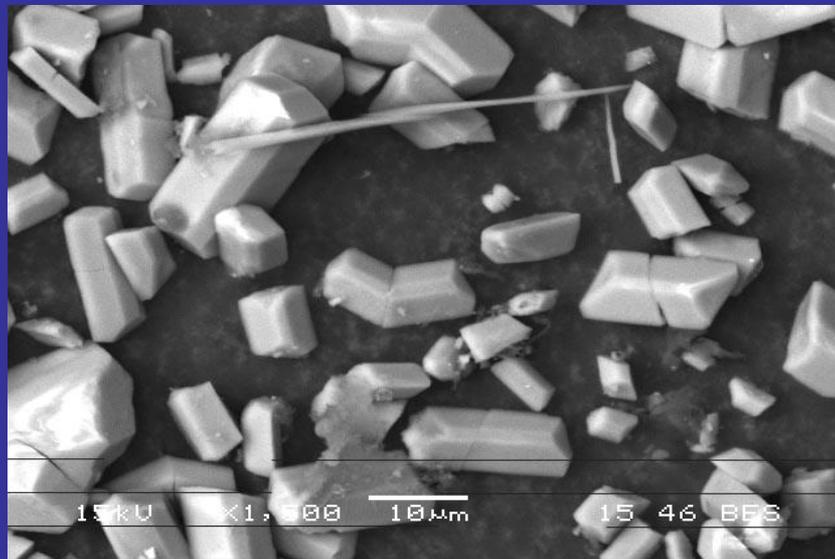


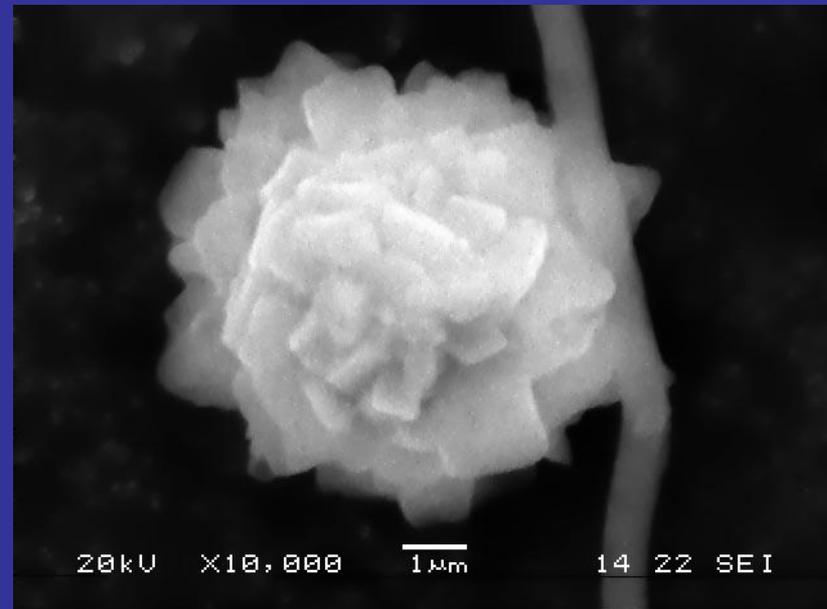
Estiloids



Tetraedros

La función específica de estos cristales no se conoce bien, probablemente está relacionada con la protección ante los herbívoros más que almacén de calcio.

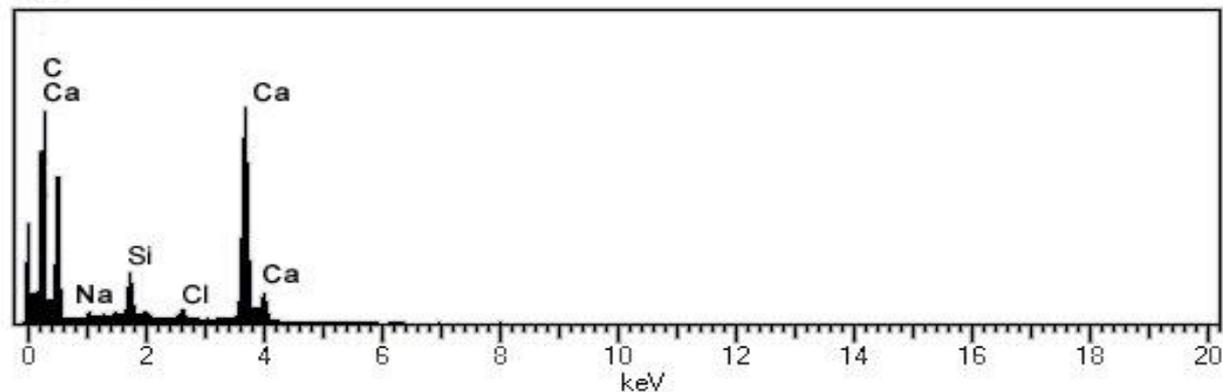




Full scale = 8.23 k counts

Cursor: 0.2675 keV

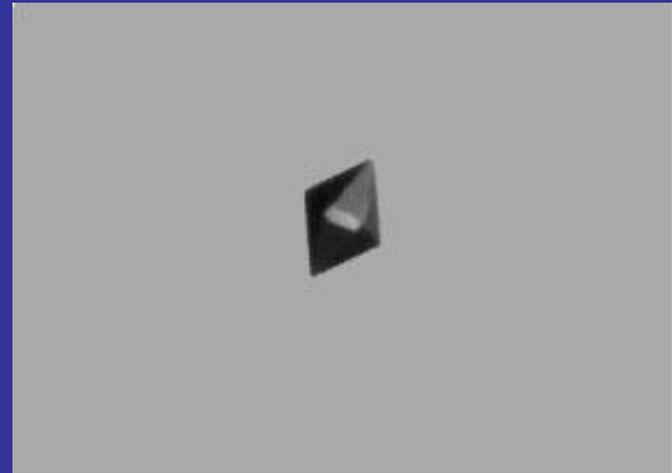
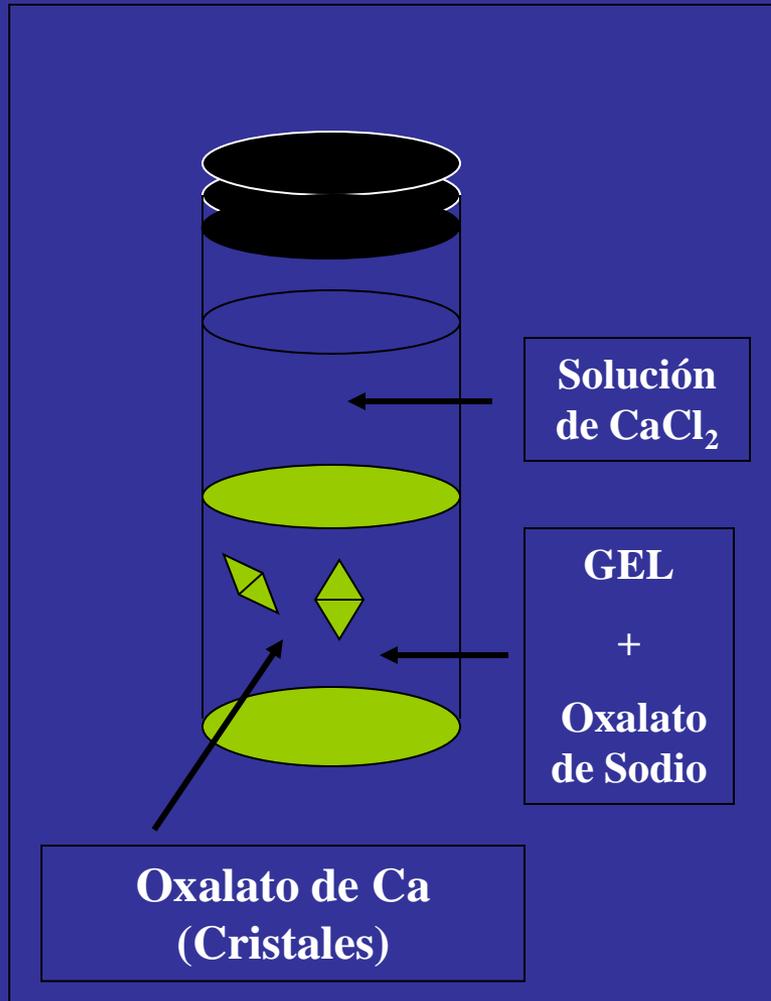
Dru



# **Síntesis de Oxalato de Calcio en el laboratorio**

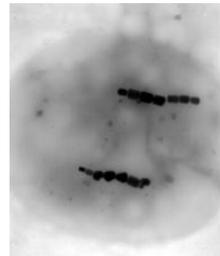
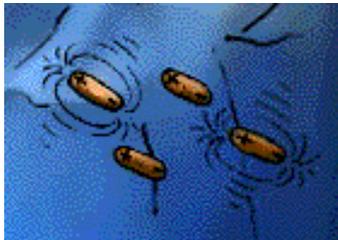
# ¿Es posible emular a la naturaleza?

- De cierta manera digamos que SI, esta es la historia:

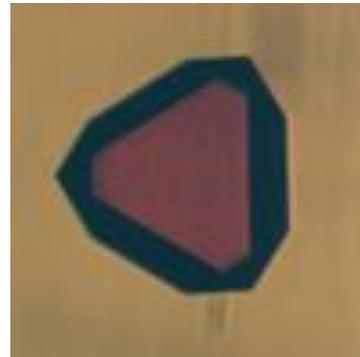


# Biominerales de hierro

- Los biominerales de óxidos de hierro están ampliamente distribuidos en la naturaleza y han inspirado muchas investigaciones en Química Inorgánica para procesos catalíticos y magnéticos. Dentro de ellos tenemos:
  - 1) bacterias magnetotácticas
  - 2) ferritinas/apoferritina
  - 3) los dientes de hierro en las lapas

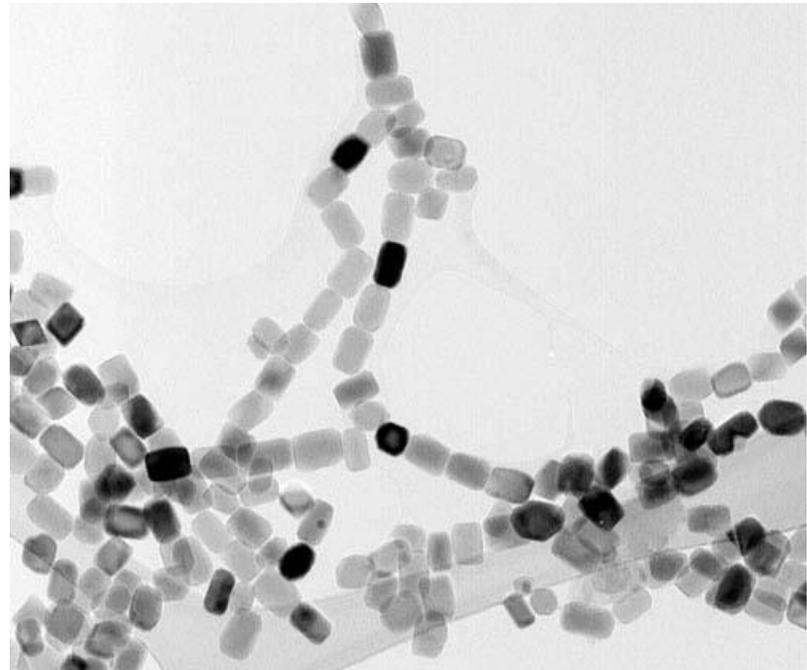
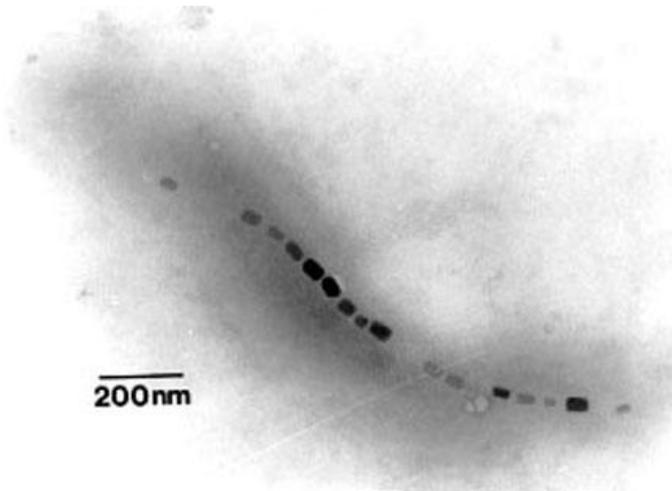


Las bacterias magnetotácticas fueron descubiertas en 1975 por Richard P. Blakemore



# Sulfuros metálicos

- Se encuentran en algunas bacterias magnetotácticas en forma de Greigita ( $\text{Fe}_3\text{S}_4$ )



# III. Principios generales de biomineralización

## 1. Mineralización biológicamente inducida

*Los minerales se depositan por precipitación “adventicia” , producto de la reacción de iones externos con metabolitos de la pared celular,.*

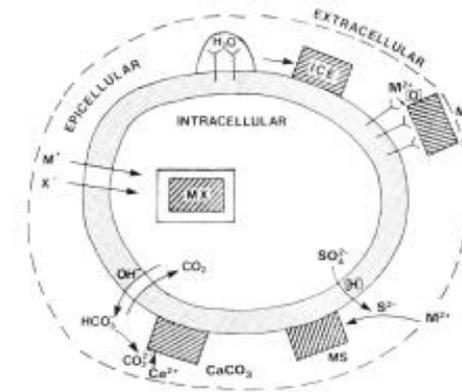
*Ejemplo: el  $\text{CaCO}_3$  formado por la eliminación de dióxido de carbono durante la fotosíntesis que realizan algunas algas verdes.*

Mecanismo	Mineral	ejemplo
Biopolímeros solubles	Mn/FeOOH	<i>Leptothrix</i> <i>Pedomicrobium</i>
Proteínas de superficie	FeOOH	<i>Pseudomonas</i> / <i>Leptothrix</i>
Transferencia de $e^-$	$\text{UO}_2$ , $\text{Fe}_3\text{O}_4$	GS-15
pH	$\text{MgNH}_4\text{PO}_4$	<i>Proteus</i>

## Característica:

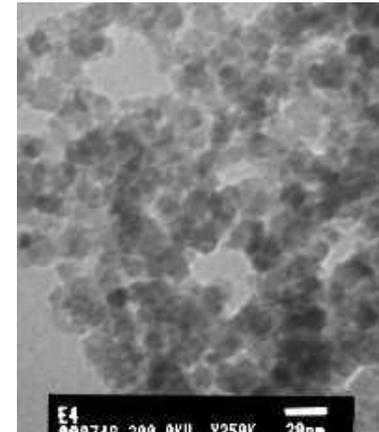
### 1. *Mineralización epicelular*

Los minerales se forman a lo largo de la superficie celular donde permanecen firmemente unidos a la pared celular



### 2. *Mineralización adventicia o sin control celular*

Como consecuencia de esta segunda característica, la forma, tamaño, estructura, composición y organización de las partículas minerales son heterogéneas y poco definidas



## 2. Mineralización biológicamente controlada

*La mineralización controlada biológicamente involucra la regulación de la deposición de los minerales y se presenta en organismos uni y multicelulares.*

**Característica:** Proceso altamente regulado, que produce materiales con funciones biológicas específicas como caparzones. Estos materiales se caracterizan por presentar reproducibilidad y propiedades cristaloquímicas especie-específica, como:

- ✿ Tamaño de partícula uniforme
- ✿ Composición y estructura definida
- ✿ Alto nivel de organización espacial
- ✿ Morfologías complejas
- ✿ Orientación cristalográfica preferencial
- ✿ Estructuras jerárquicas
- ✿ Textura y agregación controlada.

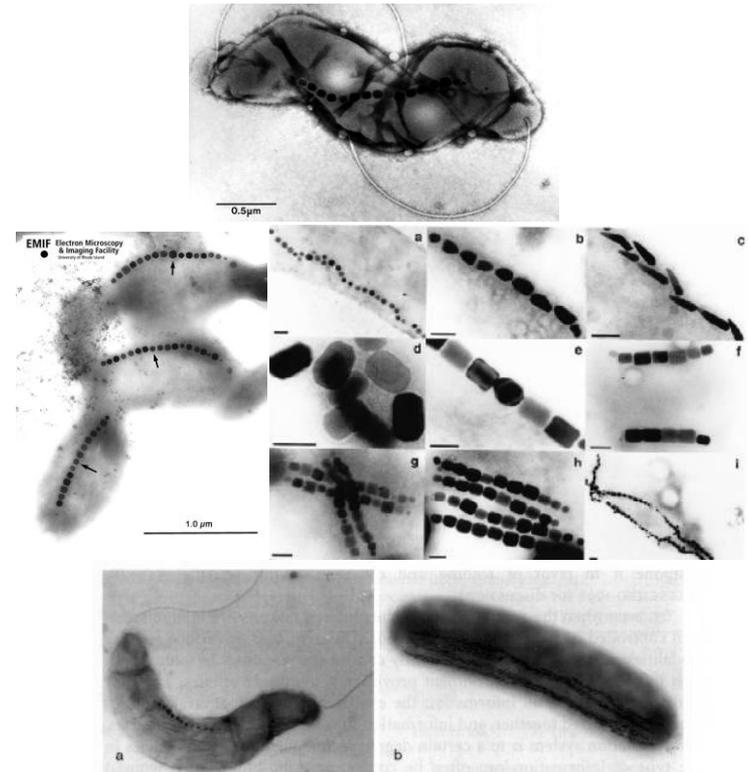


Fig. 2.2. Electron micrograph of two micro-aerobic magnetic bacteria from freshwater sediments. a *Magnetospirillum gryphiswaldense*, young cell about 3 μm long, from river sediments near Greifswald, northeastern Germany; one chain of magnetosomes (diameter 42 nm) is clearly visible. (Courtesy of D. SCHÜLER). b *Magnetobacterium bavaricum*", 8 to 10 μm long, from Lake Chiemsee sediments, southern Germany; it is characterized by multiple chains and a high number of magnetosomes. (Courtesy of N. PETERSEN)

**Mineralización sitio-dirigida:** *Ocurre en sitios específicos sobre, entre, dentro o fuera de las células. Sitios intra y extracelular involucran un control biológica de la mineralización.*

La biomineralización tiene lugar en 4 sitios principales:

*Epitelular*- sobre la pared celular

*Intercelular*- entre el espacio celular

*Intracelular*- dentro de compartimentos celulares.

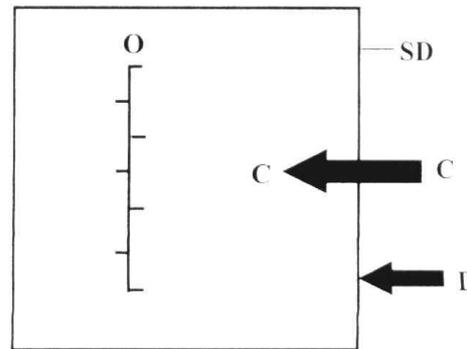
*Extracelular*- sobre o dentro de macromoléculas insolubles fuera de la célula.

Las dos estructuras orgánicas de ensamblaje usadas en los en los procesos de biomineralización son: las membranas o **vesículas lipídicas** dentro de los procesos intracelular y las **macromoléculas** insolubles en los procesos extracelulares.

## Requerimientos de los sitios asociados a la mineralización

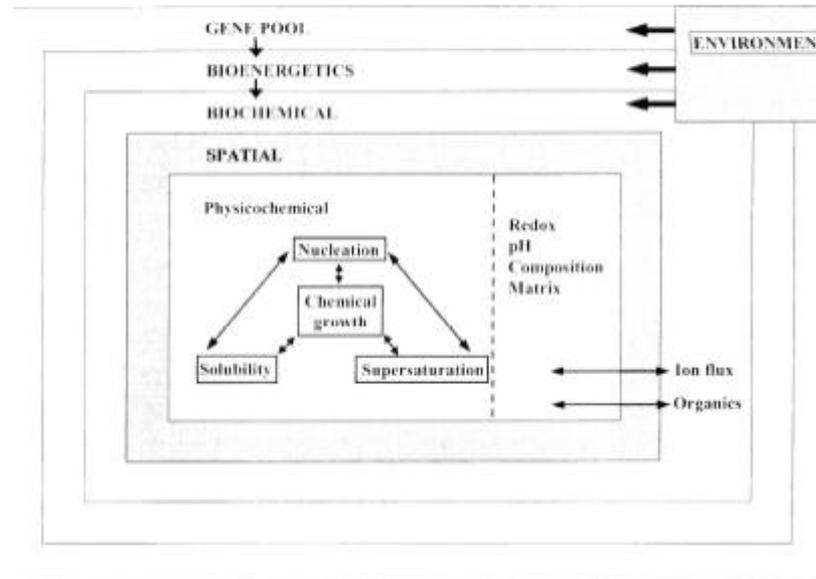
Básicamente son 4 los mecanismos con los sitios de biomineralización:

- ✿ *Delineación espacial (SD)* - para el control del tamaño y la forma.
- ✿ *Difusión limitada del flujo de iones (D)* - para el control de la composición.
- ✿ *Regulación química ©* – para el incremento de la concentración iónica.
- ✿ *Una superficie orgánica (O)* – para el control de la nucleación.



## Mecanismos de control

Los mecanismos de control en la biomineralización involucran la regulación química, espacial, estructural, morfológica y construccional.



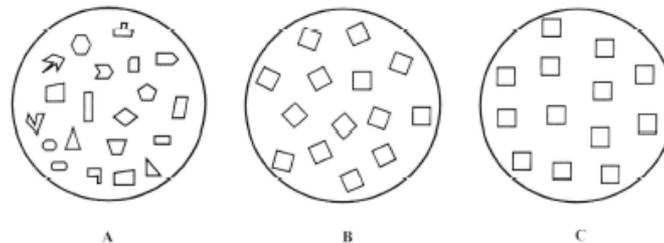
1. **Control químico:** para el caso de los biominerales cristalinos, 4 propiedades fisicoquímicas son importantes en control de la biomineralización: *Solubilidad, sobresaturación nucleación y crecimiento cristalino.*

La *solubilidad* determina las condiciones termodinámicas para la precipitación, y el hecho de una solución estar fuera del equilibrio está dado por la *sobresaturación*, la cual a su vez tiene influencia en la velocidad de *nucleación y crecimiento cristalino.*

2. **Control espacial:** El control espacial se refiere a la regulación del tamaño y la forma de los biominerales por confinamiento de los procesos a un área específica como vesículas o poros. Frecuentemente está relacionado a las dimensiones físicas del sitio y el mecanismo para el control químico.

**3. Control estructural:** El control estructural en la biomineralización involucra la nucleación preferencial de un eje o cara del cristal por reconocimiento molecular de la superficie de una matrix orgánica.

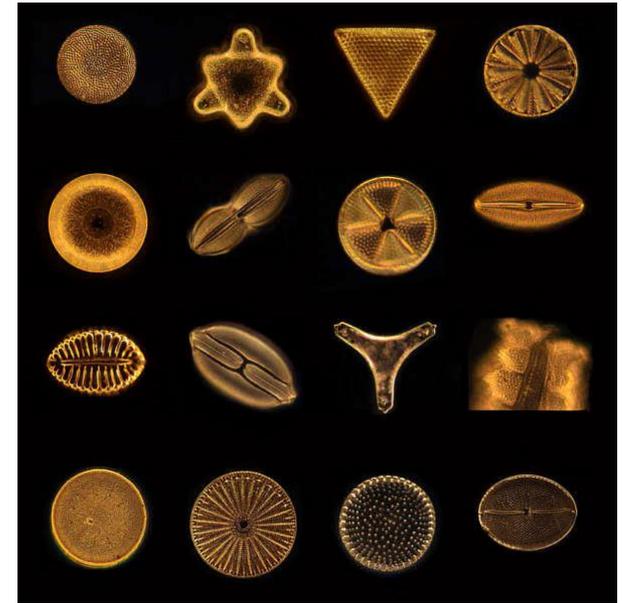
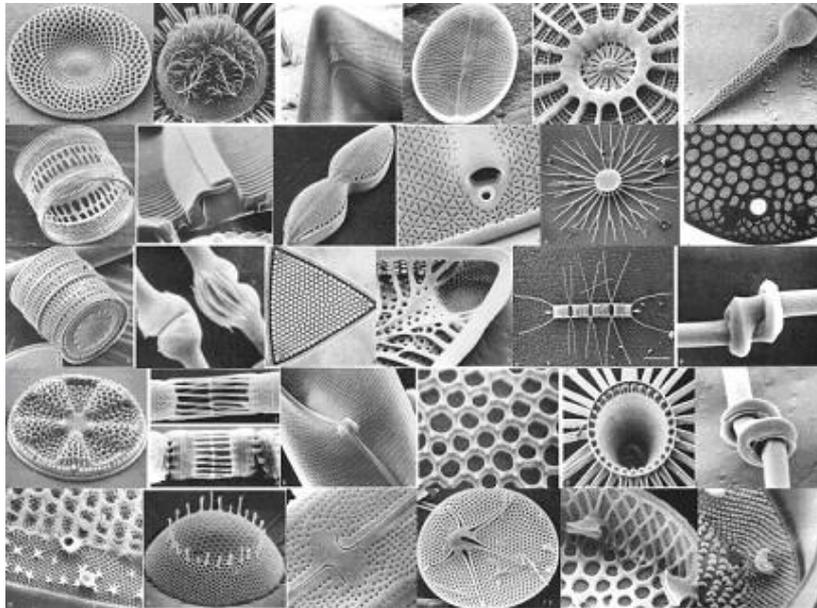
*La Hipótesis general: Las superficies macromoleculares tiene grupos químicos que unen o concentran los iones metálicos, orientándolos adecuadamente. Esta matrix actuaría como un sustrato orgánico para la nucleación.*



**Fig. 3.11** Nucleation of biominerals on organic surfaces: (A) non-oriented; (B) mosaic with crystals aligned only perpendicular to the matrix; (C) iso-oriented array with 3-D crystallographic alignment.

## 4. Control Morfológico.

*Existe un control sobre las formas complejas de los biominerales que se origina por la regulación vectorial de la precipitación y crecimiento del cristal dentro o entre las estructuras orgánicas, las cuales orientan el crecimiento en direcciones específicas.*



## 5. Control constructuional.

*El control constructuional está asociado con estructuras jerárquicas como caparazones, los cuales involucran el ensamble de andamiajes minerales dentro de una progresiva serie de de estructuras altamente ordenadas.*

*La integración de procesos constructuionales se conoce como biominerales tectónicos*

## Modelo general de la biomineralización

