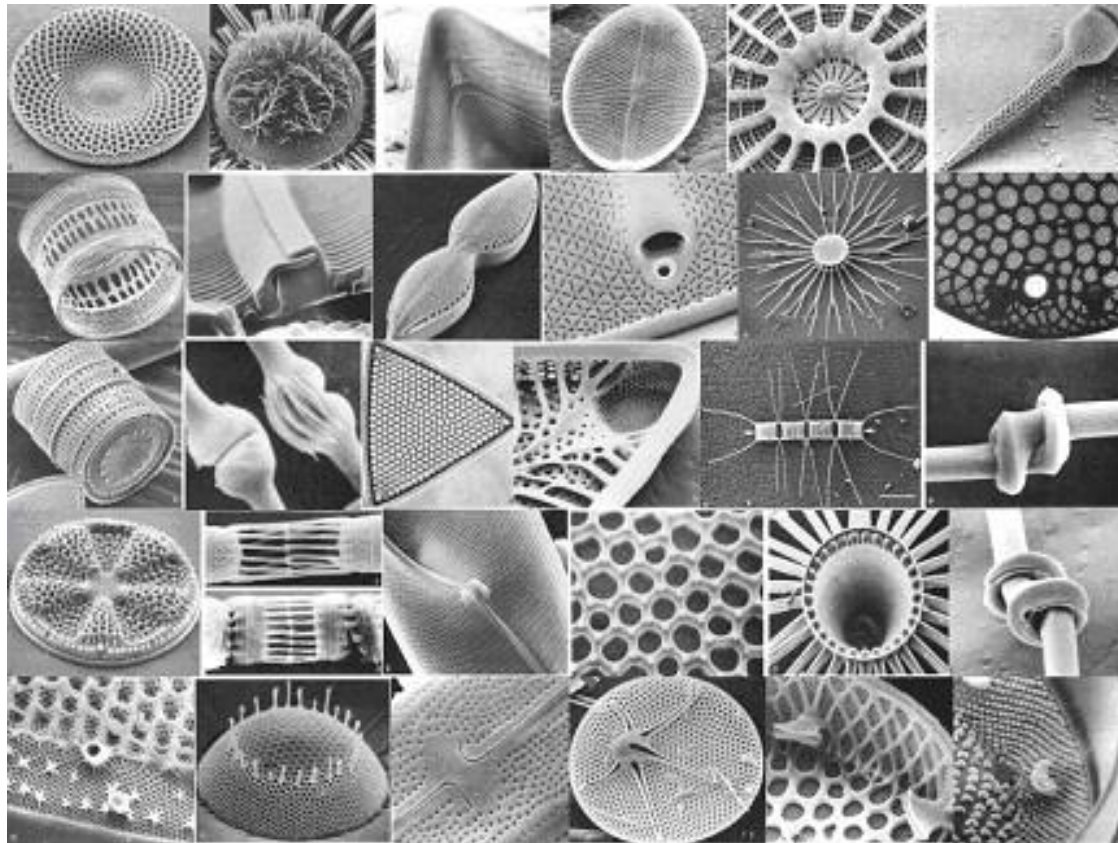


Control Químico de la Biomineralización

Dr. Abel Moreno Cárcamo
Instituto de Química, UNAM

E-mail: carcamo@unam.mx & abel.moreno@mac.com



Los minerales producidos a través de la biomineralización son más de sesenta tipos en la naturaleza. El tamaño de estos minerales biogénicos, va desde los nanómetros (magnetita en bacterias), hasta metros como el nácar en corales, estos minerales presentan diferentes funciones (soporte estructural, orientación geomagnética, catalizadores biológicos, acumulación de calcio (cálculos) entre otras.

La fuerza motriz del proceso de cristalización

La energética del proceso global de la cristalización: $\Delta\mu = \mu_s - \mu_c \dots (1)$

donde μ_s & μ_c son los potenciales químicos de una molécula en solución y en el cuerpo de la fase cristalina respectivamente.

Cuando $\Delta\mu > 0$, la solución esta sobresaturada, y solamente así ocurren la nucleación y el crecimiento cristalino. La solución es respectivamente, saturada o sub-saturada cuando : $\mu_s - \mu_c = 0$ o $\Delta\mu < 0$.

$\Delta\mu = kT \ln \beta \dots (2)$ en esta ecuación $\beta = C / C_e$ = sobresaturación

Donde k es la constante de Boltzmann, T es la temperatura absoluta. La letra griega β es la sobresaturación, que se define como el cociente entre la concentración actual (mas precisamente actividades) dividido por la concentración en el equilibrio.

El trabajo W (J) para formar un clúster con $n = 1, 2, 3 \dots$ moléculas se puede obtener por consideración termodinámica.

$W(n) = -n\Delta\mu + \Phi(n) \dots (3)$

$\Phi(J)$ representa el exceso de energia efectiva del cluster, mientras que $\Delta\mu$ esta dado por la expresion (2).

Esto implica que γ es proporcional al $\ln C_e$ y efectivamente este es el caso, donde λ Y la solubilidad C_e están relacionadas con $C_e = (1/v_o) \exp (-\lambda/kT)$ tal y como la describieron Moelwyn-Hughes .

$$\gamma = (B k T / v_o^{2/3}) \ln [1 / v_o C_e (T)] \quad \dots(6)$$

De tal manera que: $\lambda = -kT \ln (C_e v_o) \quad \dots(7)$

Finalmente, para la energía superficial, podremos tener una ecuación global como:

$$\gamma = B [-kT \ln (C_e v_o)] / v_o^{2/3} \quad \dots (8)$$

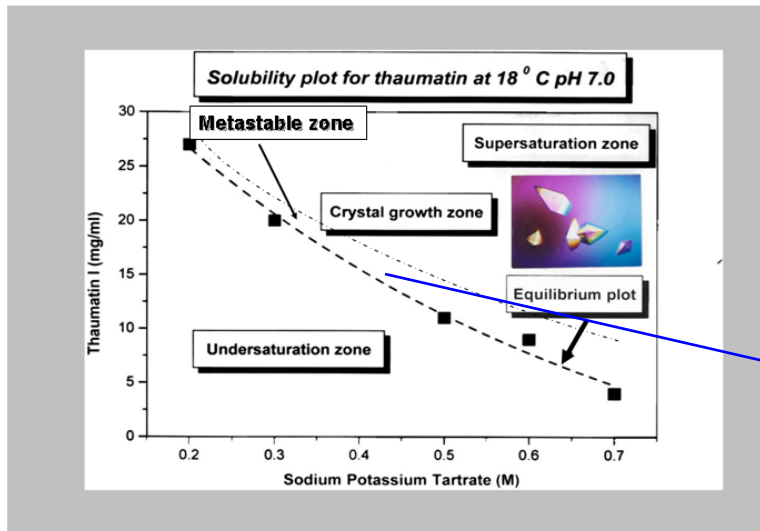
Para el proceso de cristalización tenemos la siguiente ecuación:

$$\Delta G = - [(4/3 \pi r^3) / \Omega] k T \ln \beta + 4 \pi r^2 \gamma \quad \dots (9)$$

La sobresaturación se define como $\beta = C/C_e$ or $\alpha = [(C-C_e)/C_e]$. En solución algunos parámetros y la energía superficial se pueden derivar de la ecuación de Juarez-Martinez & Moreno:

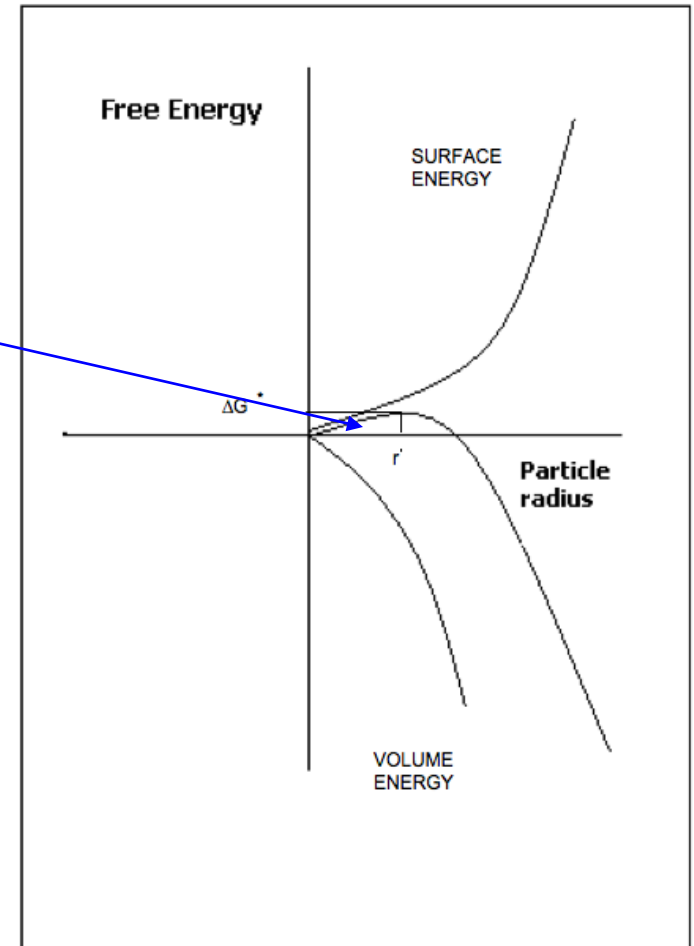
$$2 \gamma v_o / r = k T \ln \beta + A_2 k T M_r C_e (\beta - 1) \quad \dots (10)$$

Separando nucleacion y crecimiento de cristales



El crecimiento de cristales es un proceso acoplado de: 1) dinámica del fluido, 2) transferencia de masa y calor, 3) energía superficial y 4) morfología, transiciones de fase, y 5) reacción química .

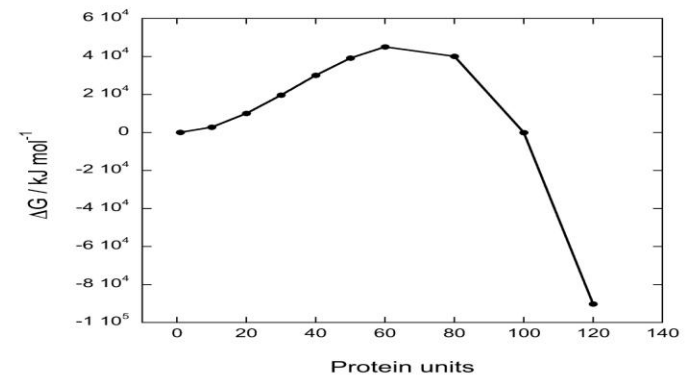
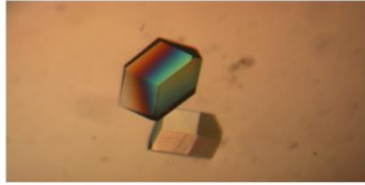
“Nucleation is a miracle when the embryo grows to a critical size opposite to the Second Law of Thermodynamics”, Christo N. Naney (Bulgarian Academy of Sciences).



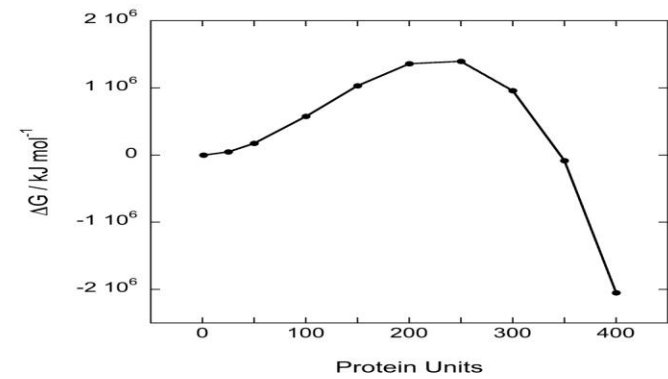
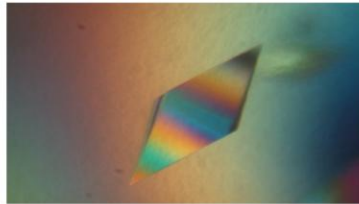
The Physicochemical parameters to understand the crystallization process

Parameters	Hen egg lysozyme	Thaumatococcus	apo-Ferritin
Δm (kJ mol ⁻¹)	2.2	2.4	9.2
$b = C/C_e$	2.5	2.7	43
$n_0 \times 10^{19}$ (cm ³)	0.19	0.3	6.0
g (erg cm ⁻²)	1.09	2.0	0.0027
$W \times 10^{19}$ (cm ³)	2.4	5.3	62
r^* (in protein units)	50	220	30
$\Delta G^* \times 10^{-3}$ (kJ mol ⁻¹)	36	1500	24

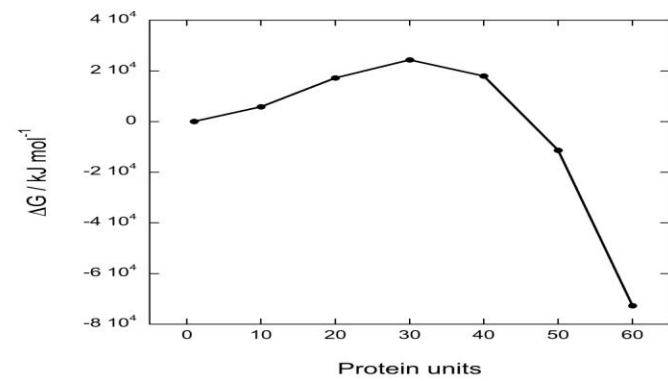
A



B

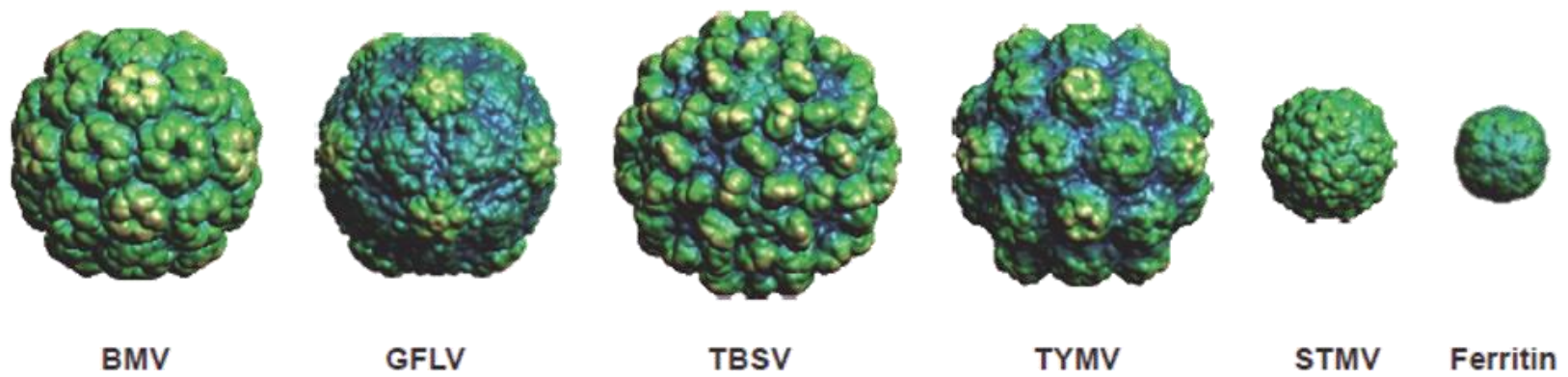


C

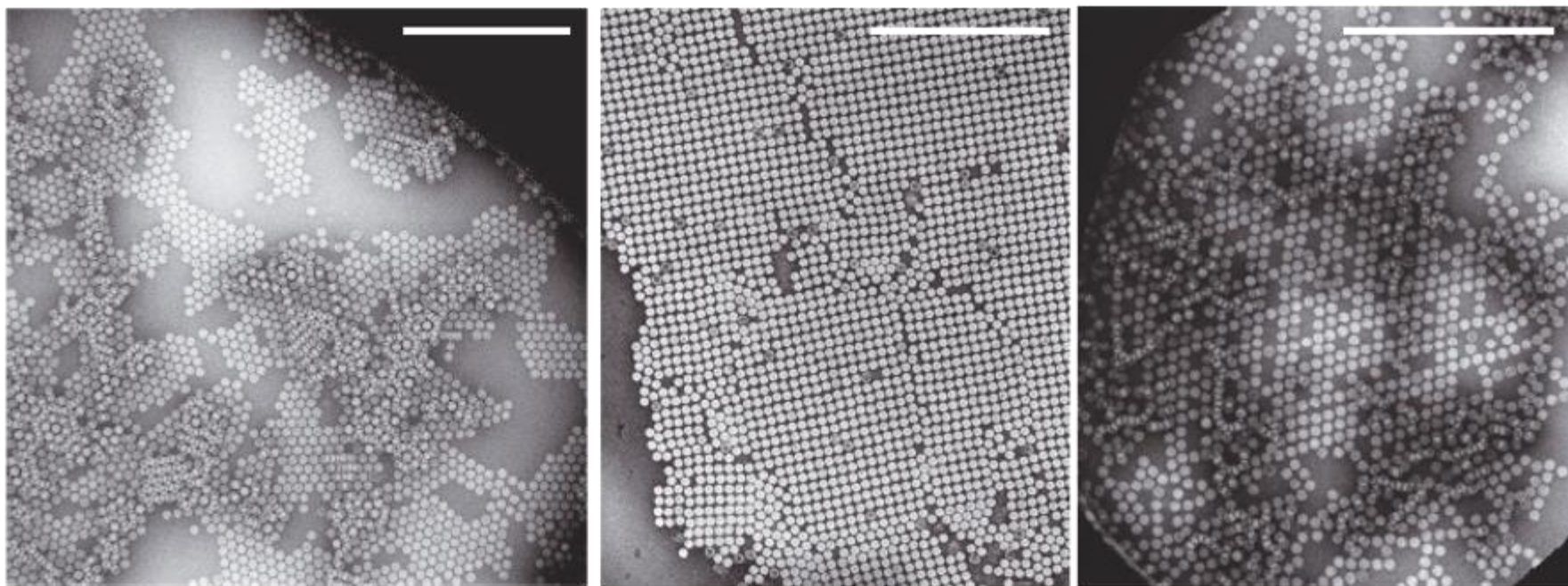


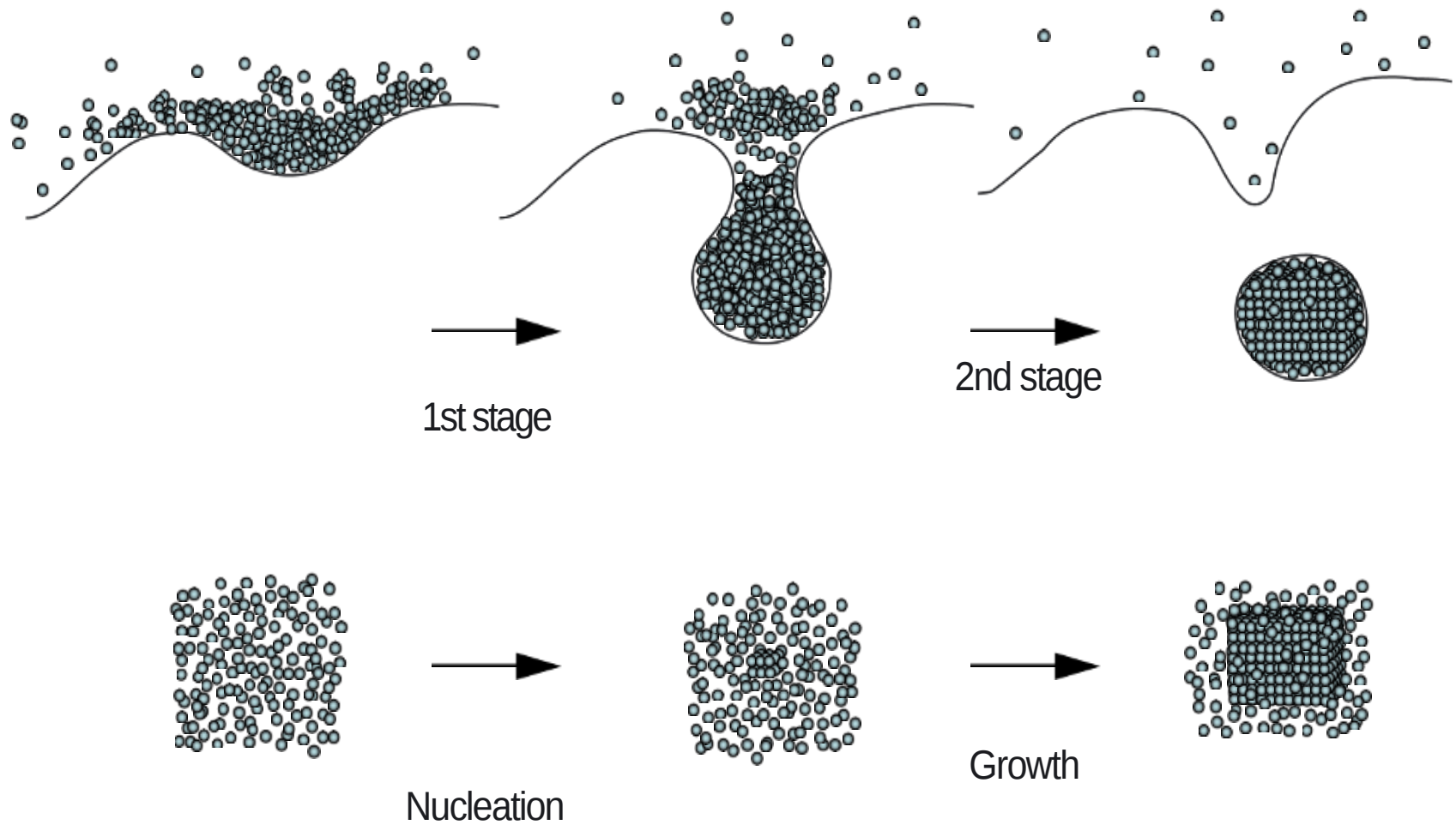
$$\Delta G = - \left[\frac{4}{3} \pi r^3 \right] / \Omega \left] k T \ln \beta + 4 \pi r^2 \gamma \right.$$

Moreno & Lorber Fig. 2 Surface views of the biological particles

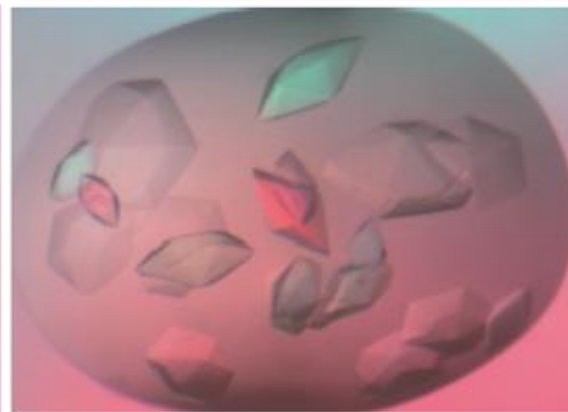
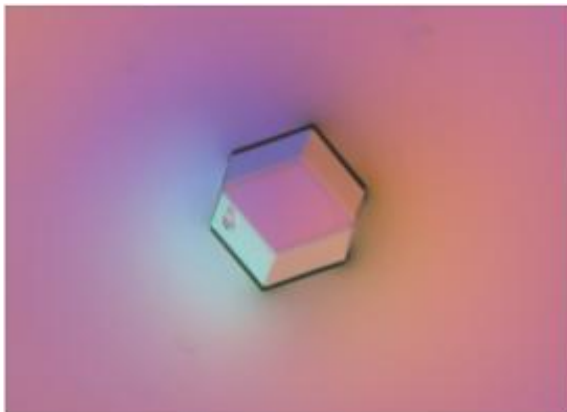
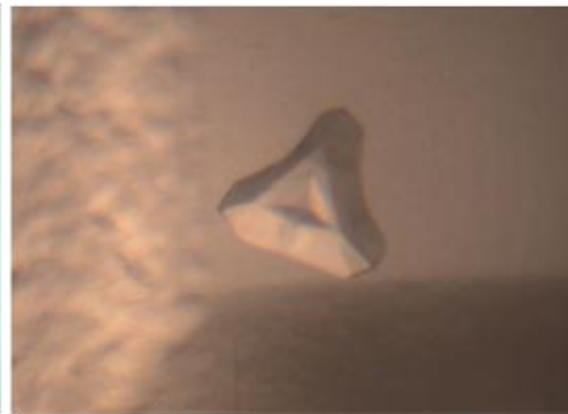
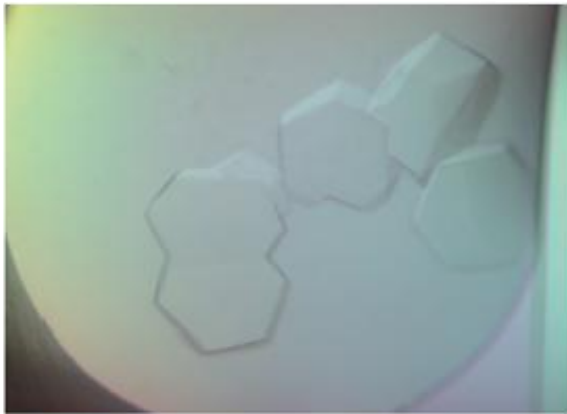


Moreno & Lorber Figure 5: Arrays of viruses prepared in vitro





CRECIMIENTO DE CRISTALES



IV. Control Químico de la Biomineralización

- ✱ La mineralización controlada biológicamente depende del control químico, el cual está influenciado por factores fisicoquímicos ***solubilidad, sobresaturación, nucleación y crecimiento cristalino.***

1. Solubilidad: La solubilidad de una sal inorgánica es el número de moléculas que pueden disolverse a una determinada temperatura y depende del balance entre la energía de la red y de la solvatación de los iones.

$$\Delta G_S = \Delta G_L - (\Delta G_H + \Delta G_{IP} + \Delta G_C)$$

* ΔG_S energía libre de la solución

* ΔG_L energía libre de la red-sln.

ΔG_C energía libre del complejo

ΔG_H energía libre del ion hidratado

ΔG_{IP} energía libre del par iónico

* Variables dependientes de ΔS , ΔH .

2. El producto de solubilidad

La solubilidad (s) de una sal inorgánica se relaciona a una constante de equilibrio denominada producto de solubilidad, K_{ps} .

Para el caso de un sólido iónico monovalente:



$$K_{ps} = \{M^+\}^n \{X^-\}^m$$

$\{M^+\}$ y $\{X^-\}$ son las concentraciones efectivas de los iones en una solución en equilibrio con la fase sólida.

Como $\{M^+\} = n*s$, $\{X^-\} = m*s$, se puede determinar K_{ps} y calcular la energía libre de la solución por la ecuación:

$$\Delta G_s = - RT \ln K_{ps}$$

Ejemplos del producto de solubilidad de algunos biominerales

Mineral	Log K_{ps}
Calcita	-8.42
Aragonita	-8.22
Hidroxiapatita	- 114.0
Fluoroapatita	- 118.0
Barita	- 7.40

Limitantes en la determinación de K_{ps}

☀ K_{ps} no se aplica cuando existe la formación de complejos y sólidos covalentes, productos de la precipitación de especies neutras.

☀ K_{ps} no se determina en fluidos biológicos debido a que la concentración de los iones no corresponde con las actividades iónicas, por la formación de complejos de los anteriores, con las “macromoléculas orgánicas” que están en la solución.

- ✿ K_{ps} es un concepto termodinámico que determina la precipitación ($K_{ps} < PA$) pero no tiene en cuenta los efectos cinéticos.
- ✿ La solubilidad es inversamente proporcional al tamaño del cristal. Así, en presencia de cristales mayores, los menores se disuelven mientras los grandes continúan su crecimiento.

3. La sobresaturación

La sobresaturación relativa se define: $S_R = PA/K_{ps}$

La sobresaturación absoluta como: $S_A = (PA - K_{ps})/K_{ps}$

La sobresaturación en sustancias inorgánicas se puede alcanzar a través de reacciones químicas, cambios de temperatura, cambios en las actividades iónicas y variaciones en la composición por evaporación del solvente

Entonces, la diferencia del potencial químico entre S_R y la solución en equilibrio con el sólido, se relaciona por la ecuación:

$$\Delta\mu = RT \ln S_R$$

μ es el cambio en la energía libre de Gibbs molar y refleja la fuerza que produce la precipitación.

4. Nucleación

Homogénea: ocurre debido a la formación espontánea de núcleos en seno de la solución. No se presenta en la biomineralización

Heterogénea: ocurre cuando la formación de los núcleos se presenta en la superficie de un substrato en medio acuoso.

Si la energía libre para la formación de un núcleo está dada por la diferencia de la energía libre interfacial y la del volumen, entonces:

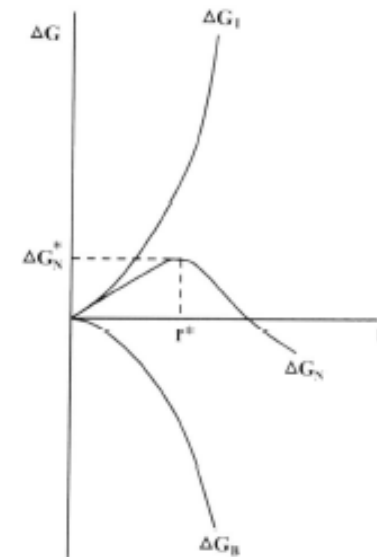
$$\Delta G_N = \Delta G_I - \Delta G_B, \text{ donde:}$$

$\Delta G_I > 0$, depende del área de la superficie

$\Delta G_B < 0$, depende del área del volumen.

Para núcleos esféricos se tiene que $\Delta G_I = 4\pi r^2 \sigma$, donde σ es la energía libre interfacial por área de superficie

$\Delta G_B = 4\pi r^3 \Delta G_V / 3V_m$, donde V_m es el volumen molar y ΔG_V es la energía libre por mol asociada con el cambio de la fase sólida-líquida.



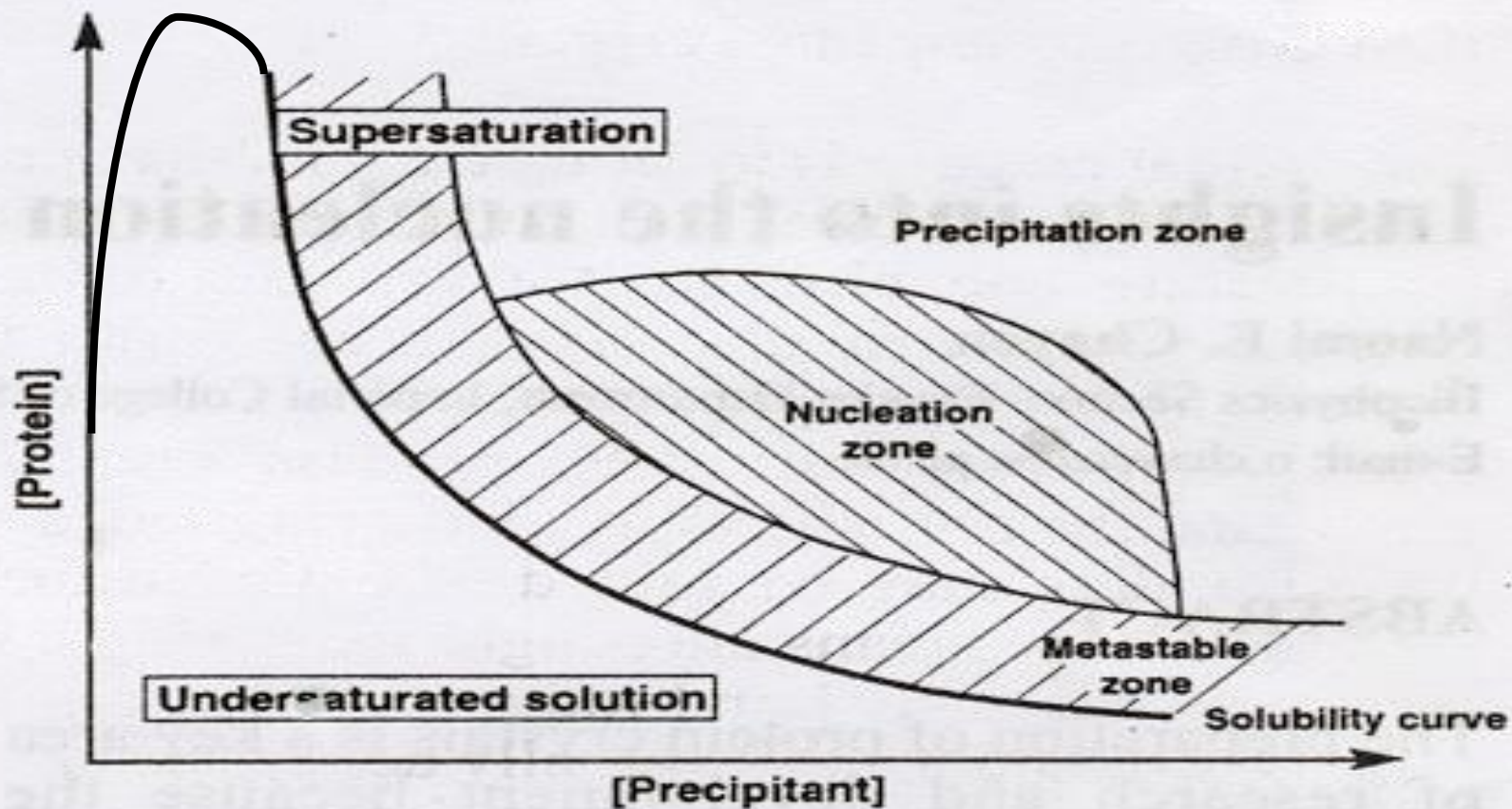


Figure 1: Illustration of a protein crystallization phase diagram based on variation in protein and precipitant concentrations.

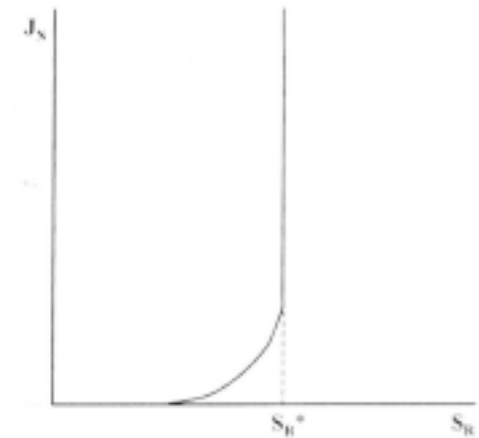
Donde, $\Delta G_N^* = 16\pi\sigma^3 v^2 / (kT \ln S_R)^2$, v es el volumen molecular

Y la velocidad la nucleación homogénea J_N está dada por la ecuación,

$$J_N = A \exp(- \Delta G_N^* / kT)$$

✿ S_R disminuye el valor de ΔG_N^* e incrementa J_N

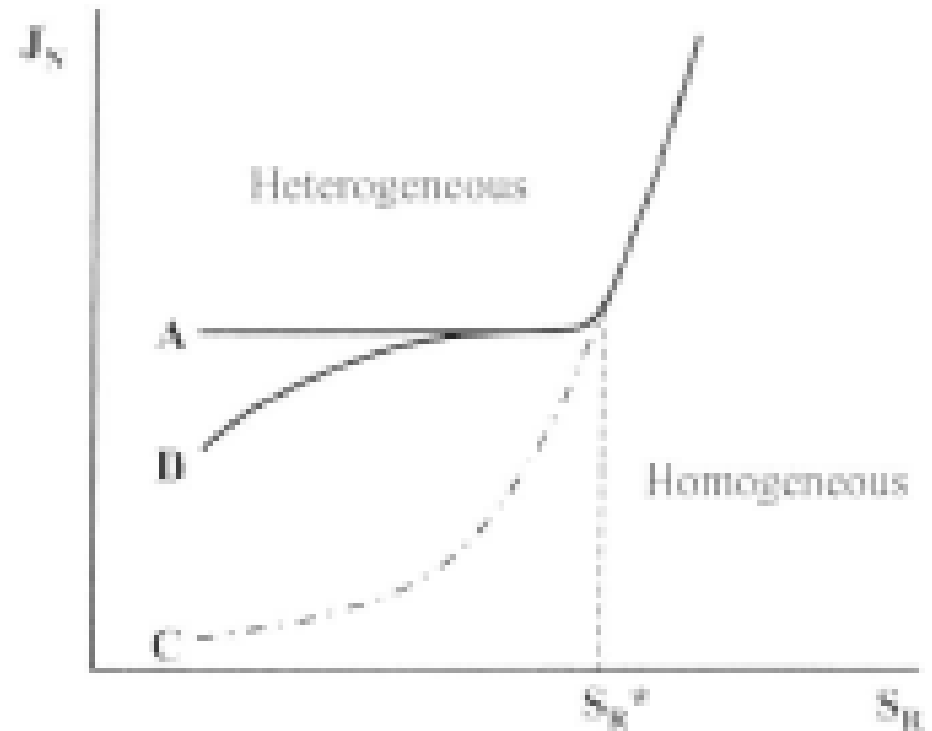
✿ ΔG_N^* es proporcional al cubo de la energía interfacial σ del agregado.



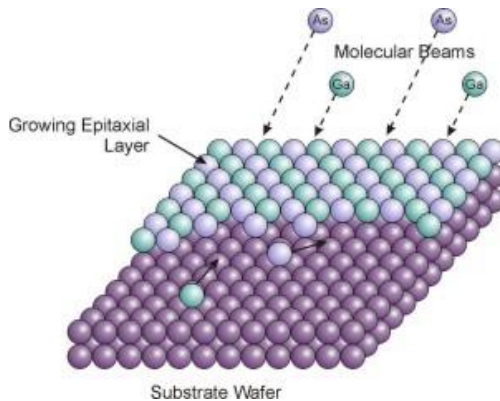
✿ El tamaño crítico del núcleo (r^*) se reduce para valores menores de σ , asumiendo que ΔG_N es constante para los diferentes tamaños de agregados.

☀ La nucleación heterogénea ocurre a una saturación menor que la nucleación homogénea, ya que los núcleos se estabilizan por la unión a la superficie.

☀ La velocidad de la nucleación puede controlarse para un amplio intervalo de valores de S_R (curva A) si existe igual eficiencia en la nucleación.



Nucleación orientada o epitaxial



La nucleación epitaxial se refiere a el crecimiento orientado de la fase cristalina sobre un sustrato cristalino insoluble con diferente estructura y composición química.

Las dos fases están orientadas, una con respecto a la otra.

La nucleación epitaxial se divide en dos grupos:

1. La orientación es establecida directamente por la nucleación.
2. La orientación se debe a un re-arreglo durante el crecimiento de los núcleos depositados inicialmente.

* Para ambos casos el sustrato ejerce control sobre la orientación cristalográfica del crecimiento.

Crecimiento cristalino

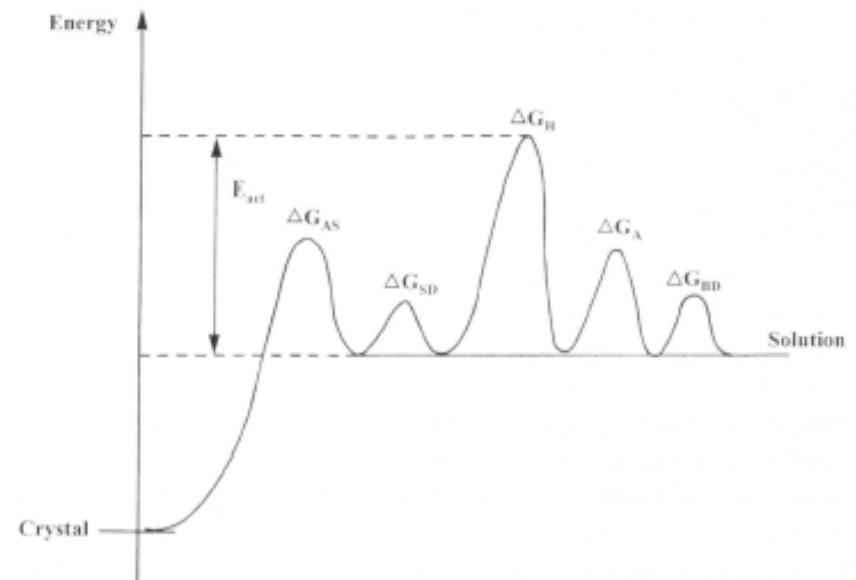
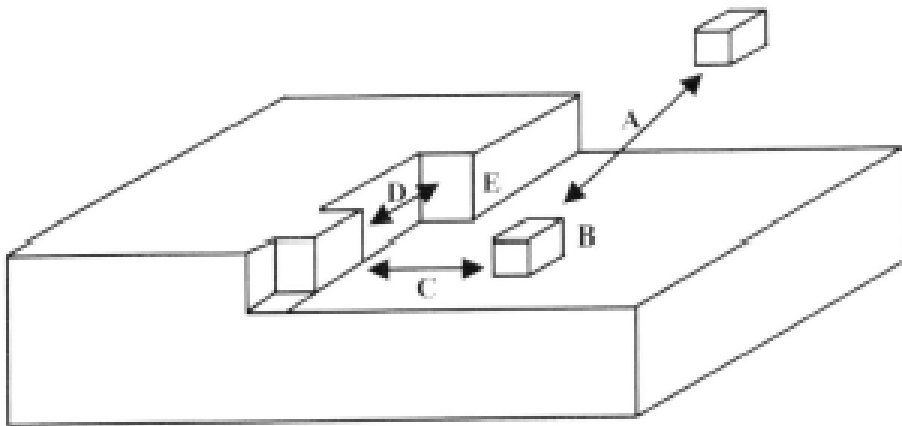
☀ El crecimiento de un cristal inorgánico (o biológico) requiere la continua adición de iones a la superficie y la subsiguiente incorporación dentro de la red cristalina.

☀ La terminación del crecimiento cristalino puede ocurrir:

1. Cuando la solución sobresaturada alcanza el equilibrio.
2. Por la acumulación de muchos defectos superficiales.
3. Por bloqueo de la superficie debido al crecimiento de una segunda fase.

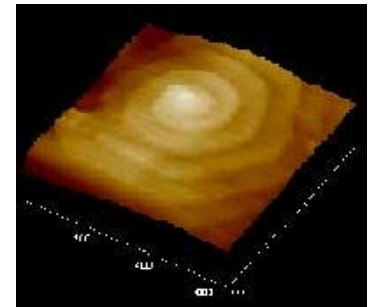
El modelo clásico de crecimiento cristalino asume que los iones son absorbidos sobre la superficie y difunde a su sitio a través de proceso consecutivo de la siguiente forma:

- ✿ Los iones difunden del volumen de la solución a la superficie del cristal (estado A)
- ✿ Absorción y deshidratación de los iones sobre el cristal (B)
- ✿ Difusión bidimensional a través de la superficie C por pasos
- ✿ Difusión unidimensional al sitio vacante.
- ✿ Incorporación al sitio vacante.



La teoría de la dislocación helicoidal, considera que en los cristales existen caras intersectadas por dislocaciones salientes por donde continúa el crecimiento.

✿ Estas dislocaciones originadas por lo planos de la red alrededor de un punto fijo tienen una rotación propia la cual, media el paso sobre la superficie y el enrollamiento de la espiral desde la superficie a medida que los iones se adicionan.

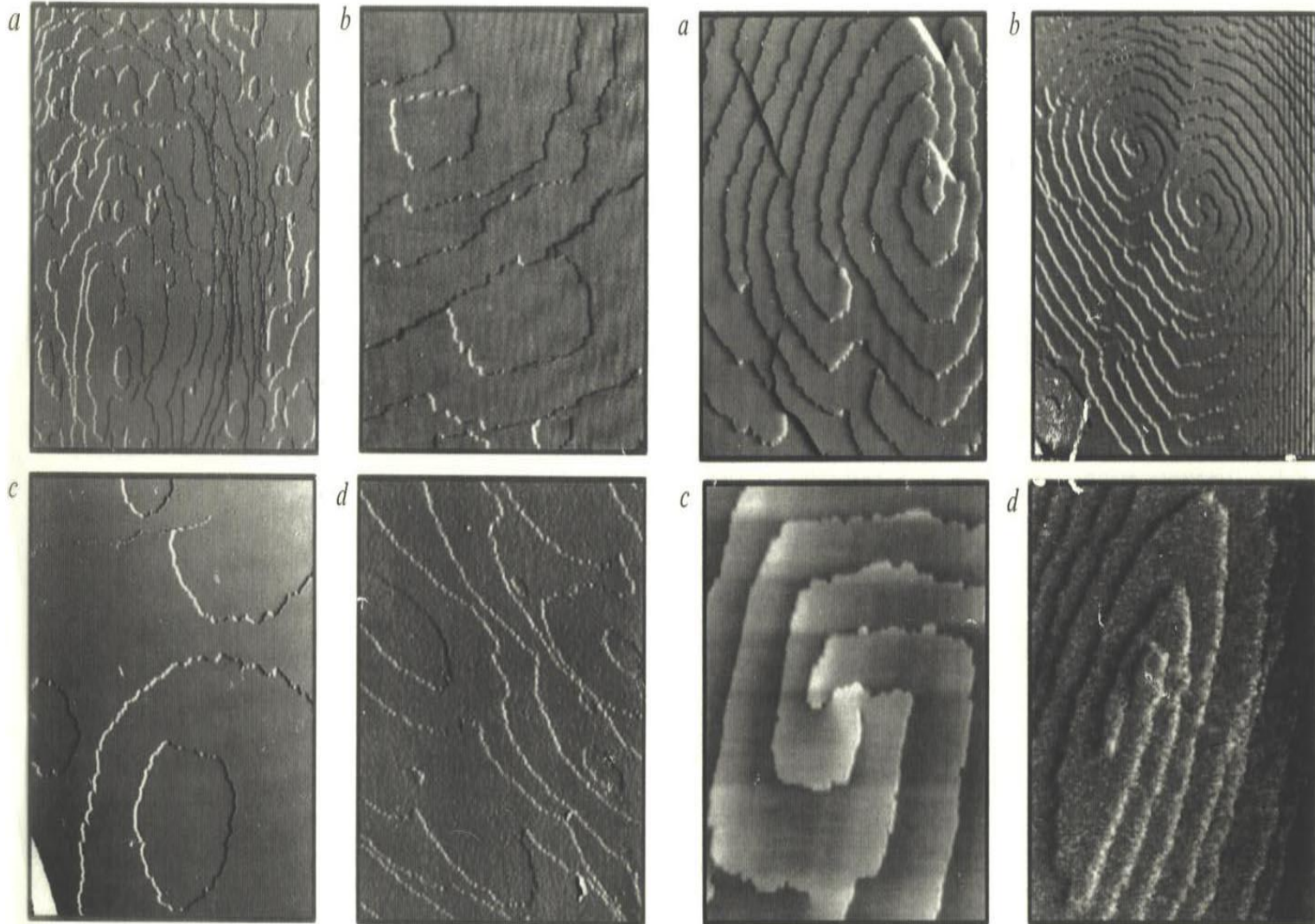


✿ El mecanismo de la dislocación helicoidal depende de la velocidad del movimiento sobre la superficie y ésta del nivel de sobresaturación.

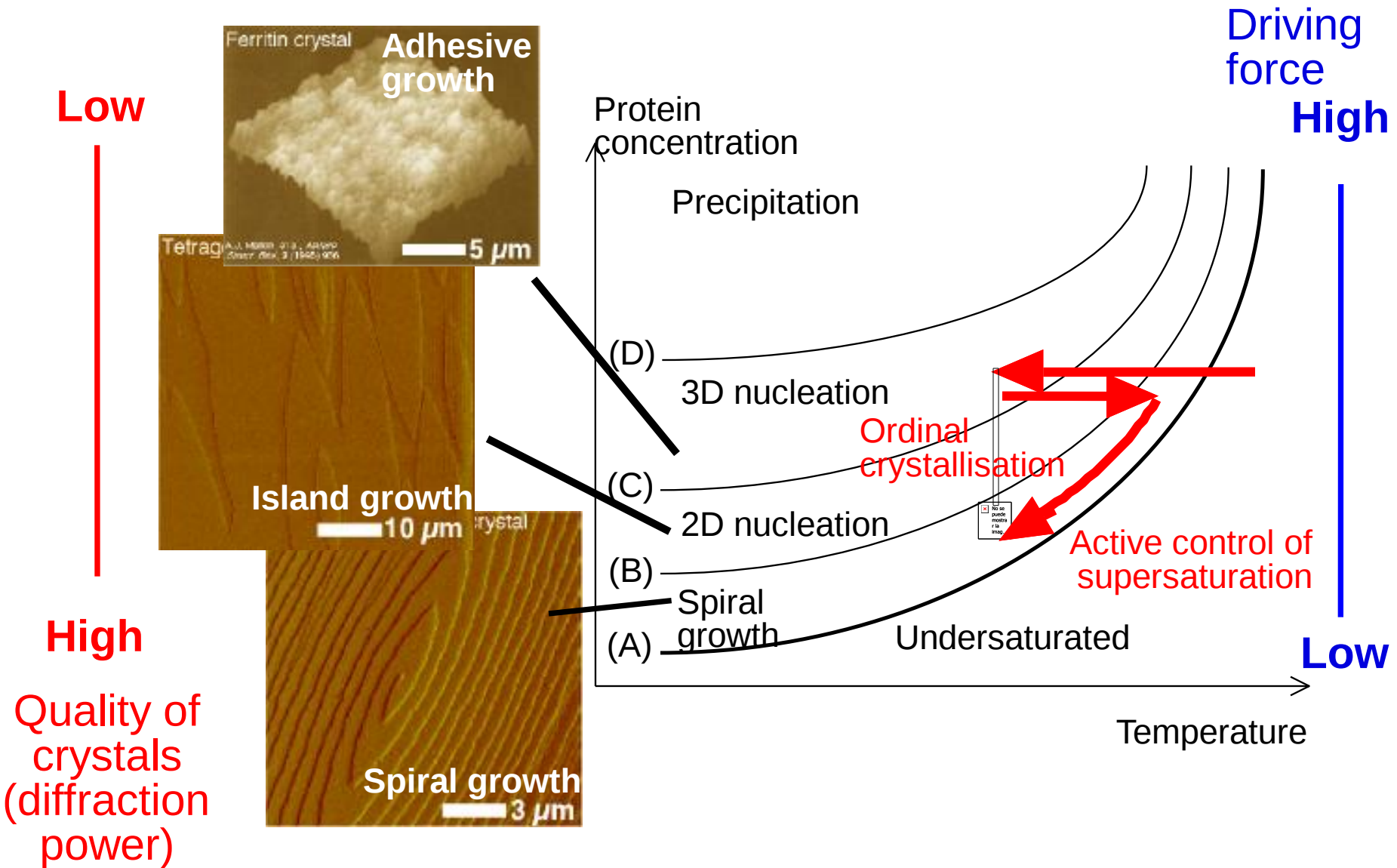
✿ La velocidad de crecimiento es de 2o orden para valores bajos de S_A

✿ *El crecimiento de los cristales en una solución, en realidad es un fenómeno complejo que involucra las concentraciones de los diferentes iones en solución, pares iónicos y especies hidratadas en la superficie del cristal y su cinética se desvía de los modelos idealizados.*

MECANISMOS DE CRECIMIENTO CRISTALINO



Active control of supersaturation



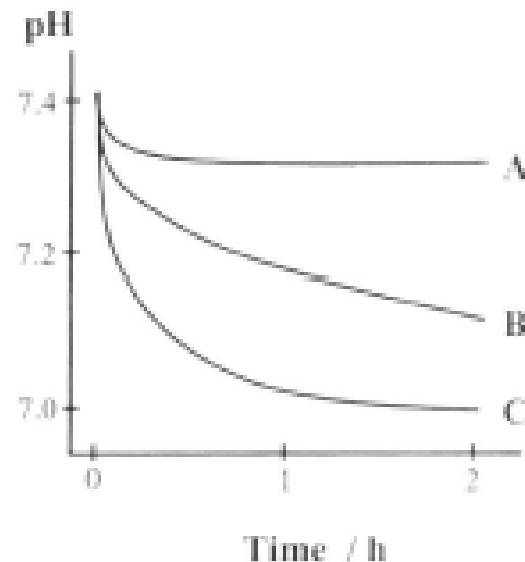
Inhibición del crecimiento cristalino

Muchos iones, moléculas orgánicas, macromoléculas y polímeros presentes en la solución de cristalización pueden bloquear la incorporación de nuevos iones a la red cristalina originando:

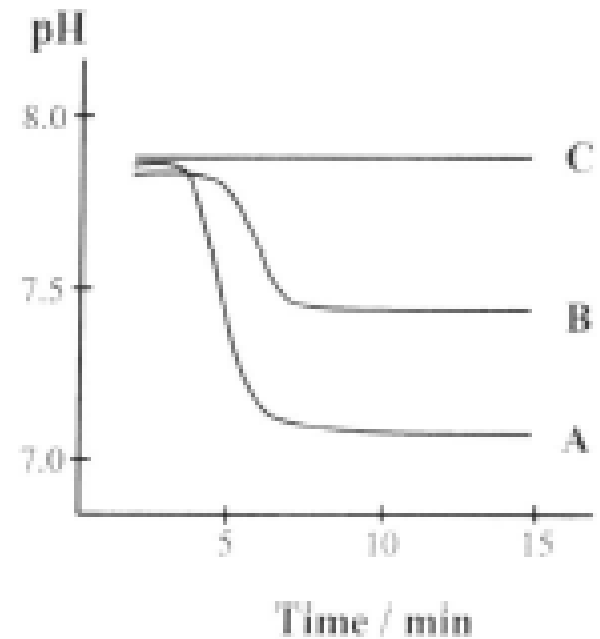
Inhibición del crecimiento cristalino

Cambios en las propiedades y morfología del cristal

Ejemplos:



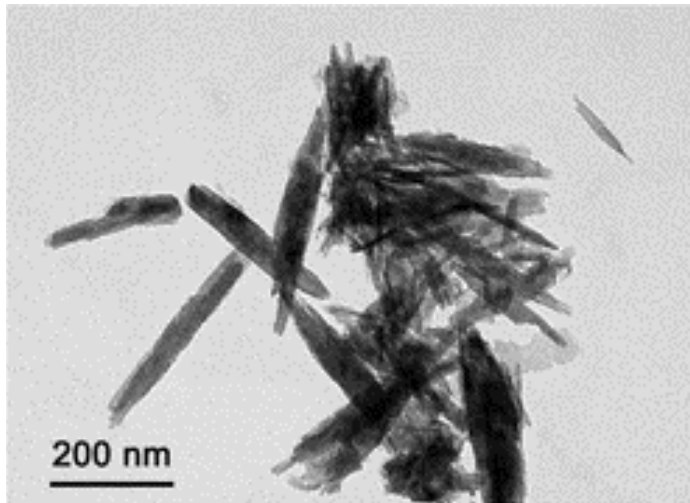
Reemplazo isomórfico de Mg^{2+} por Ca^{2+} en hidroxiapatita



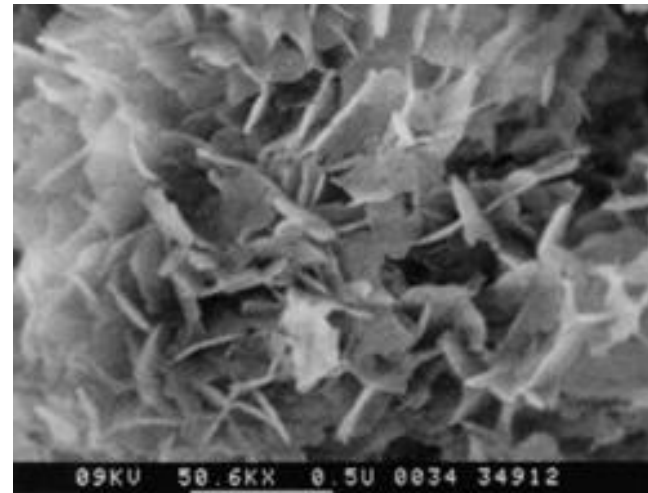
Cristalización de calcita

Morfología cristalina

La morfología cristalino o hábito, puede cambiar como consecuencia de a Inhibición del crecimiento cristalino.



Agujas de HAP por la presencia de Glucosa



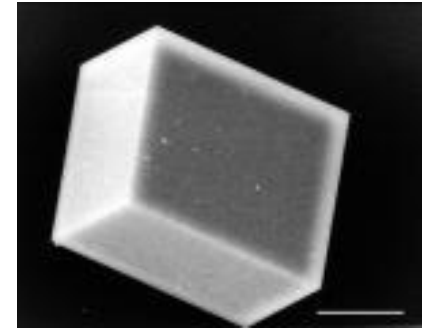
Placas de HAP por la presencia de iones Fe^{2+}

La velocidad de crecimiento a lo largo de los ejes especifica la morfología cristalina o hábito, así:

Un crecimiento acelerado de un eje origina cristales en forma de aguja, a lo largo de dos ejes, produce cristales en forma de placa y el crecimiento en los tres ejes forma cubos u octaedros.

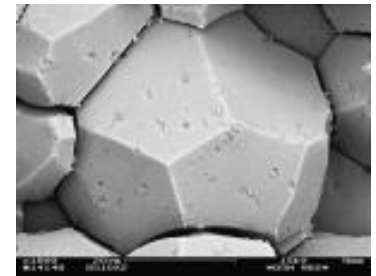
Equilibrio morfológico.

El equilibrio morfológico cristalino se refiere al grupo de caras cristalinas, relacionadas simétricamente que dan un mínimo de energía superficial.



Modificación del hábito.

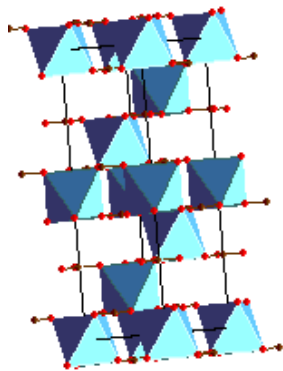
La adición de iones y moléculas extrañas a la solución sobresaturada puede producir un cambio morfológico del cristal, debido a una estabilización selectiva de la energía superficial de la red cristalina (termodinámicamente) o por otros efectos cinéticos, los cuales producen diferentes sitios activos para que se unan nuevos iones.



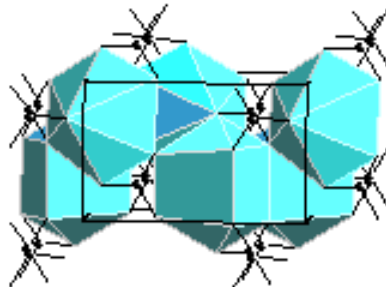
Polimorfismo

Muchos minerales presentan más de una forma cristalina, fenómeno conocido como polimorfismo.

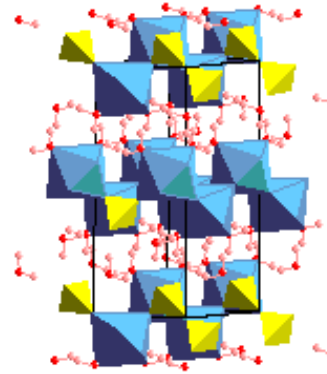
Eejmplo: polimorfismo de CaCO_3



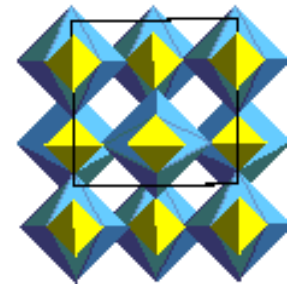
calcita



aragonita



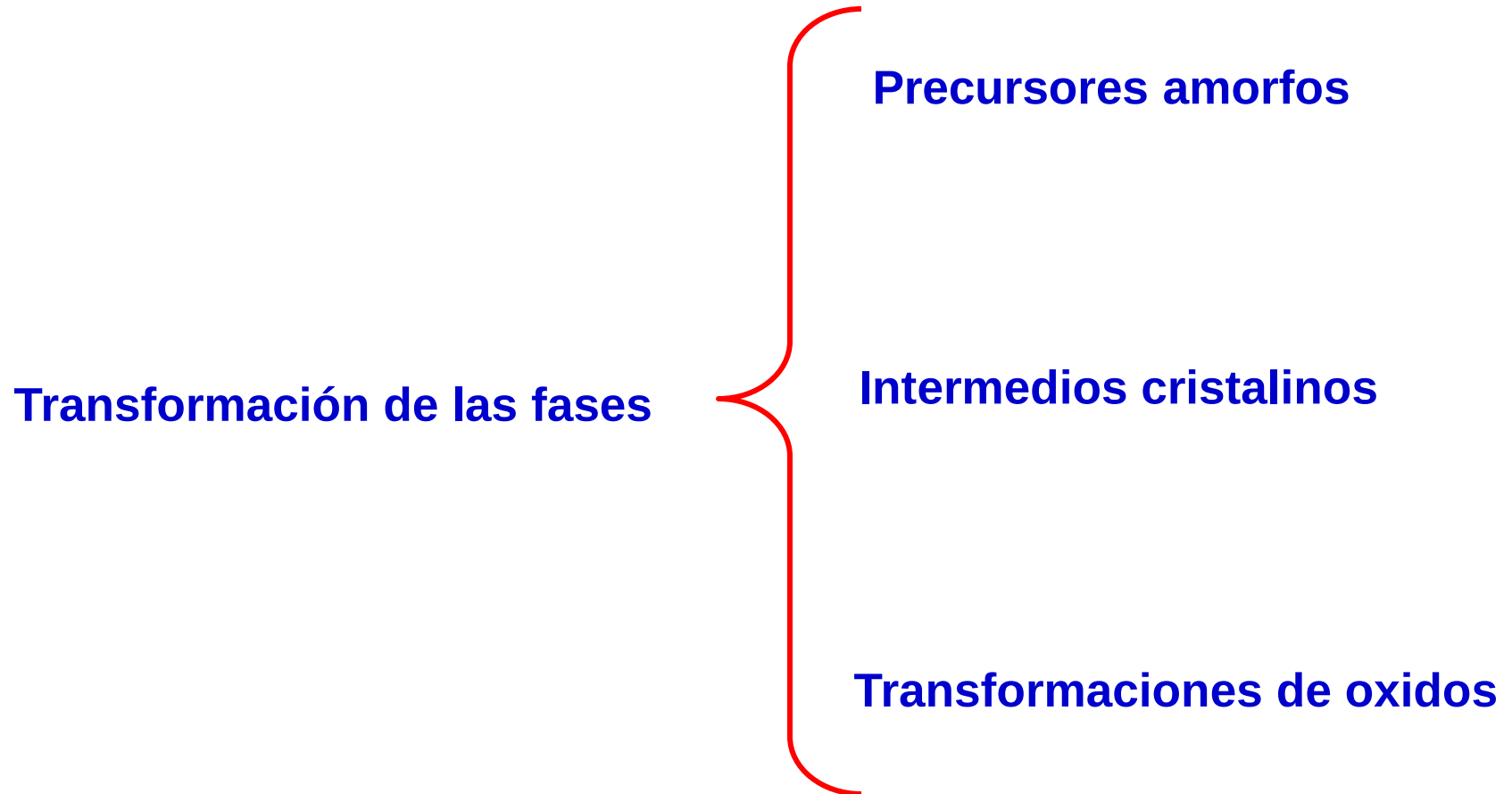
Yeso

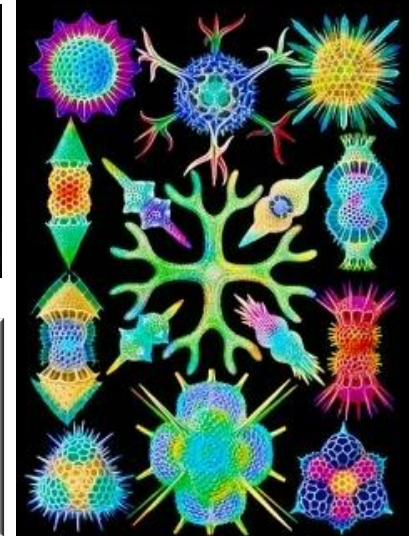
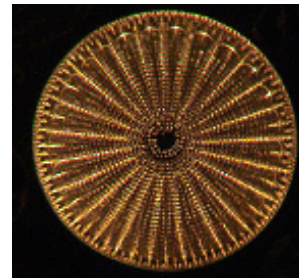
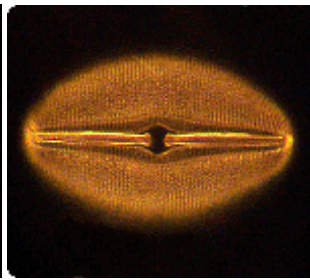
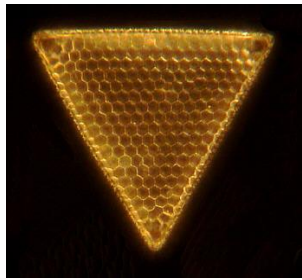
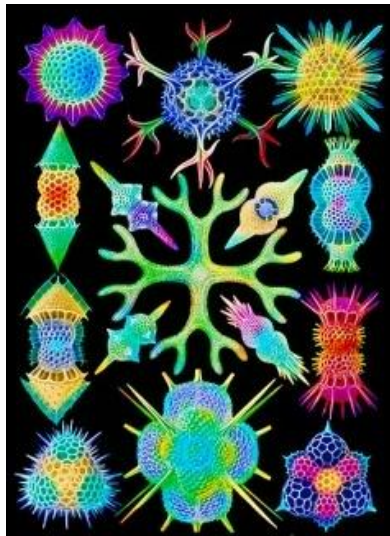


anhidrita

La ley de los estados de Ostwald-Lussac predice la secuencia de polimorfos originados en el crecimiento de un cristal, teniendo en cuenta aspectos cinéticos (solubilidad).

El aspecto termodinámico considera la estabilidad de las especies.





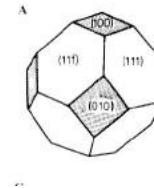
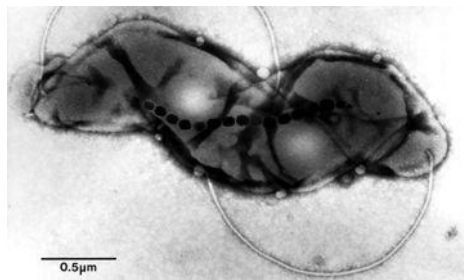
MORFOGENESIS

Morfogénesis es un término general que se refiere al origen y desarrollo de las formas de los sistemas biológicos, el cual se ha acoplado a la biomineralización por mecanismos de evolución.

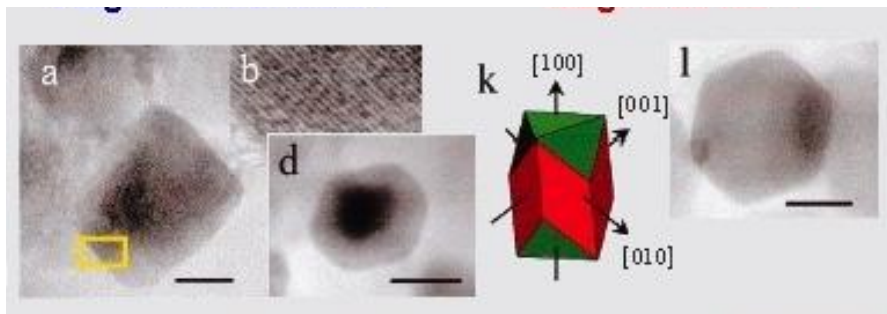
El acoplamiento del crecimiento mineral y la organización biológica da como resultado estructuras bio-inorgánicas con formas complejas

Ruptura de la simetría

La ruptura de la simetría a nivel morfológico, se presenta cuando la forma externa de las estructuras inorgánicas no parecen estar relacionadas a la estructura descrita a nivel molecular, y es un proceso dependiente del tiempo.



A) Cristal de magnetita inorgánica



Cristal de magnetita hexagonal producido por bacteria.

Regulación vectorial

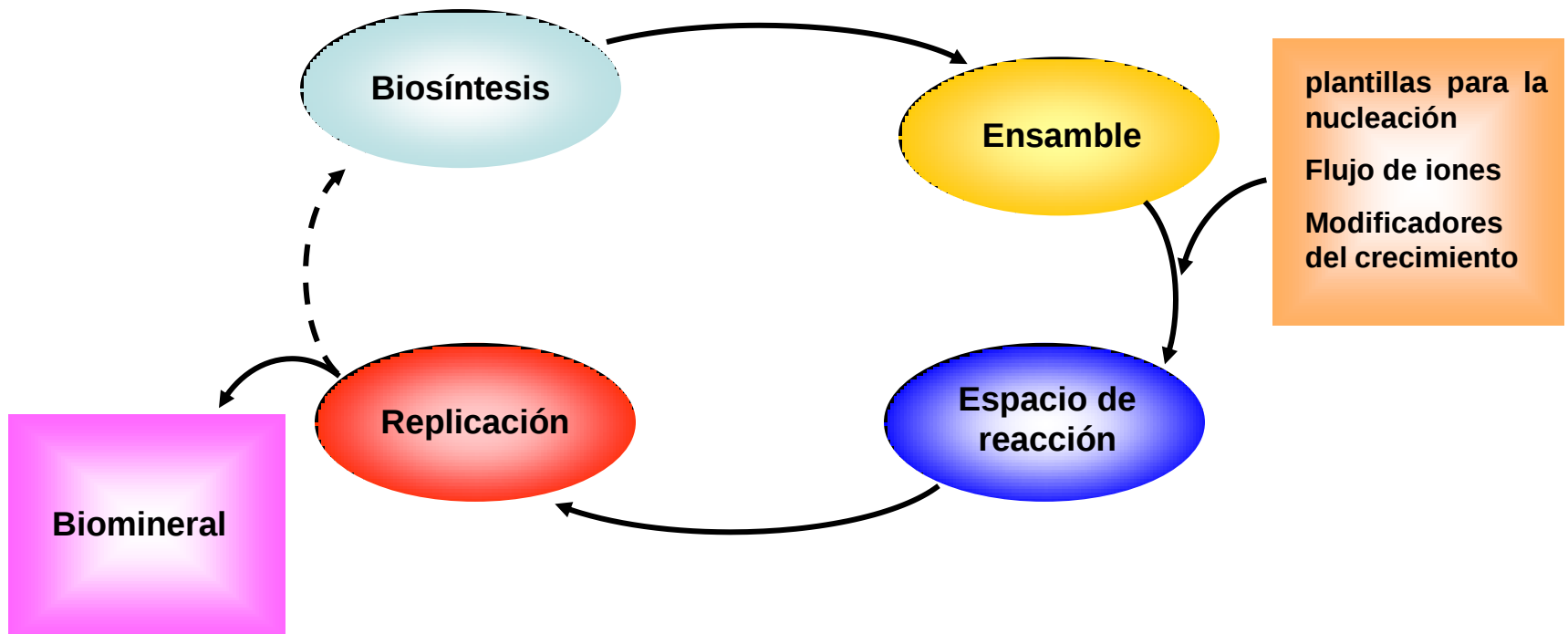
La regulación vectorial de la biomineralización es el control del crecimiento cristalino en extensión y dirección con respecto al tiempo, e involucra un patrón químico y físico en la deposición del mineral.

El patrón químico se refiere a los procesos vectoriales en los cuales el nivel de sobresaturación en una vesícula o matriz orgánica es regulado en el tiempo y espacio por el cambio de actividad o posición de las bombas iónica, canales y células responsable de suministrar los iones para la mineralización.

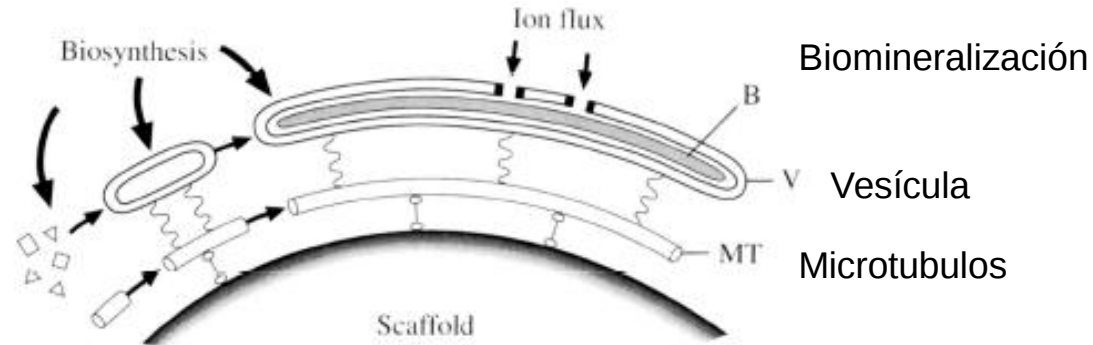
La forma física de los compartimentos biológicos son los *patrones físicos* de la regulación vectorial del crecimiento y las complejas morfologías de los biominerales.

Modelo general de la formación de patrones en la biomineralización

Mediante el proceso de formación de patrones en la biomineralización, se transforma la materia orgánica en estructuras rígidas



Formación de patrones en la biomineralización intracelular



La biomineralización intracelular toma lugar cuando la membrana de una vesícula se ancla a una estructura o armazón como la pared celular, superficie de un organelo o filamento intracelular y a través de microtubulos.

Este patrón produce dos tipos de fuerza sobre las estructuras, las cuales reflejan diferentes morfologías: La fuerza tangencial produce estructuras como conchas, mientras que la fuerza radial genera espinas.

Ejemplos de morfologías de algunos biominerales donde se puede aplicar el modelo de dos componentes

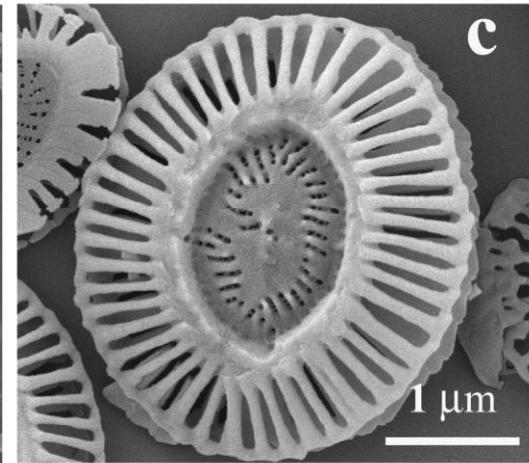
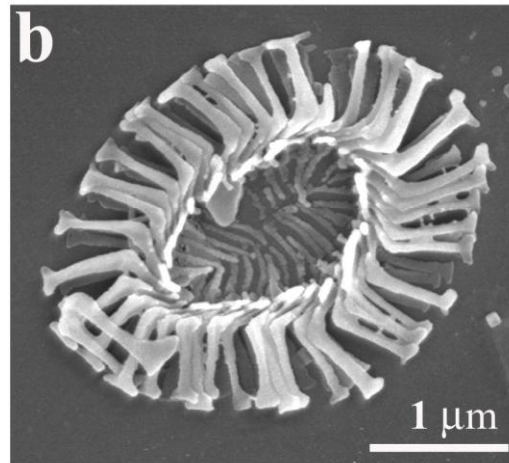
Scaffold	Directing agents	Form	Architecture	Example
Internal cell wall	Microtubules	Curved SiO_2 rods	Woven mesh	Choanoflagellates
	Unknown	Shaped Fe_3O_4 crystals	Linear array	Magnetotactic bacteria
	Microtubules	Curved SiO_2 shell	Hollow cyst	Chrysophytes
	Microtubules/ vesicles	Perforated SiO_2	Hollow shells	Diatoms/ radiolarians
Endoplasmic reticulum	Microtubules	Curved SiO_2 sheets	Interlinked scales	Chrysophytes
Nuclear envelope	Microtubules?	Shaped CaCO_3 crystals	Scales/ coccosphere	Coccolithophores
Cytoplasmic sheath	Microtubules	Reticulated $\text{SiO}_2/\text{SrSO}_4$	Micro-skeleton	Radiolarians/ acantharians
Cellular groupings	Vesicles/ microtubules	Curved/shaped CaCO_3	Spicules/hollow shell	Echinoderms
Cellular organization (no vesicles)	Biopolymers/ force fields	Multilevel structures (bone/shell)	Macro-skeleton	Vertebrates/ molluscs



Armazones

Armazones orgánicos en biomineralización están asociados con la superficie de un objeto microscópico dentro de la célula o con la superficie interna de la pared celular, así como sus estructuras poliméricas asociadas.

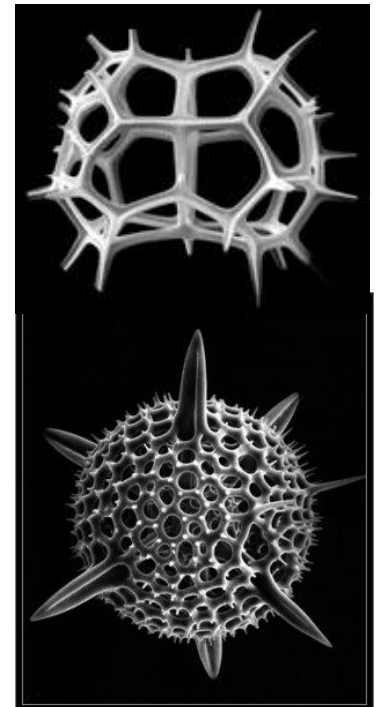
Ejemplo: organelos intracelulares son empleados como soportes para la formación de escamas en los cocolitos



Vesículas en forma de espumas

Si una vesícula que atraviesan completamente la pared celular el biomineral resultante tienen la forma de una caparazón cerrada pero hueca; este mecanismo es usado por algunos tipos celulares que entran en estado inactivo en parte del ciclo vital y necesitan protegerse del medio exterior.

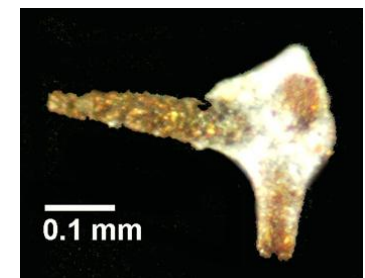
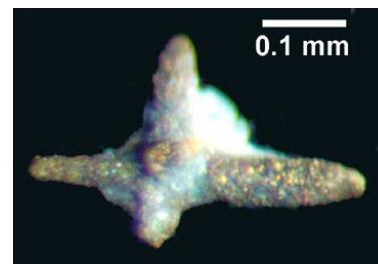
- ✦ Formas esféricas con poros son productos de agrupamientos vesiculares con simetría poligonal, dentro de la pared celular.
- ✦ La mineralización ocurre alrededor de la vesícula
- ✦ El espacio entre las vesículas es usado por el patrón del armazón de silicio de poros continuos.



Agrupamientos celulares

En algunos organismos multicelulares, grupos de células pueden actuar como plantillas para producir biominerales con estructuras complejas como microesqueletos y la mineralización ocurre en el espacio intersticial que contiene filamentos de la matriz extracelular, armazones o vesículas

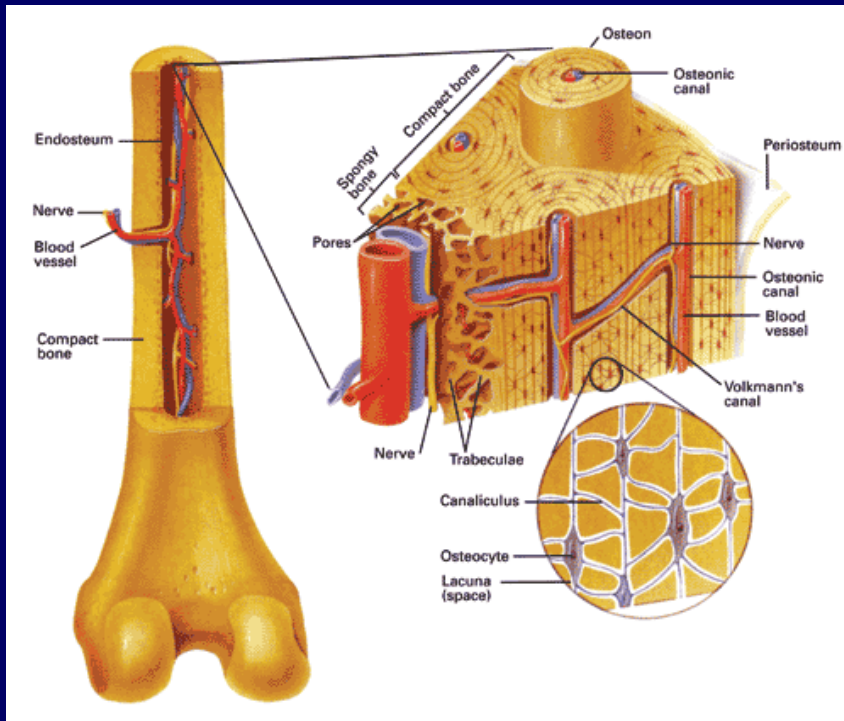
- ☀ Dos células, forman espinas lineales
- ☀ Tres células, producen estructuras tri-radiadas
- ☀ Agrupamientos de cuatro células, producen estructuras cuasi-tetra-gonales.



La alta fidelidad del patrón de los biominerales tiene lugar por un ensamble programado condicionado por las fluctuaciones químicas y físicas del entorno.

Los biominerales no son copias idénticas

El Hueso



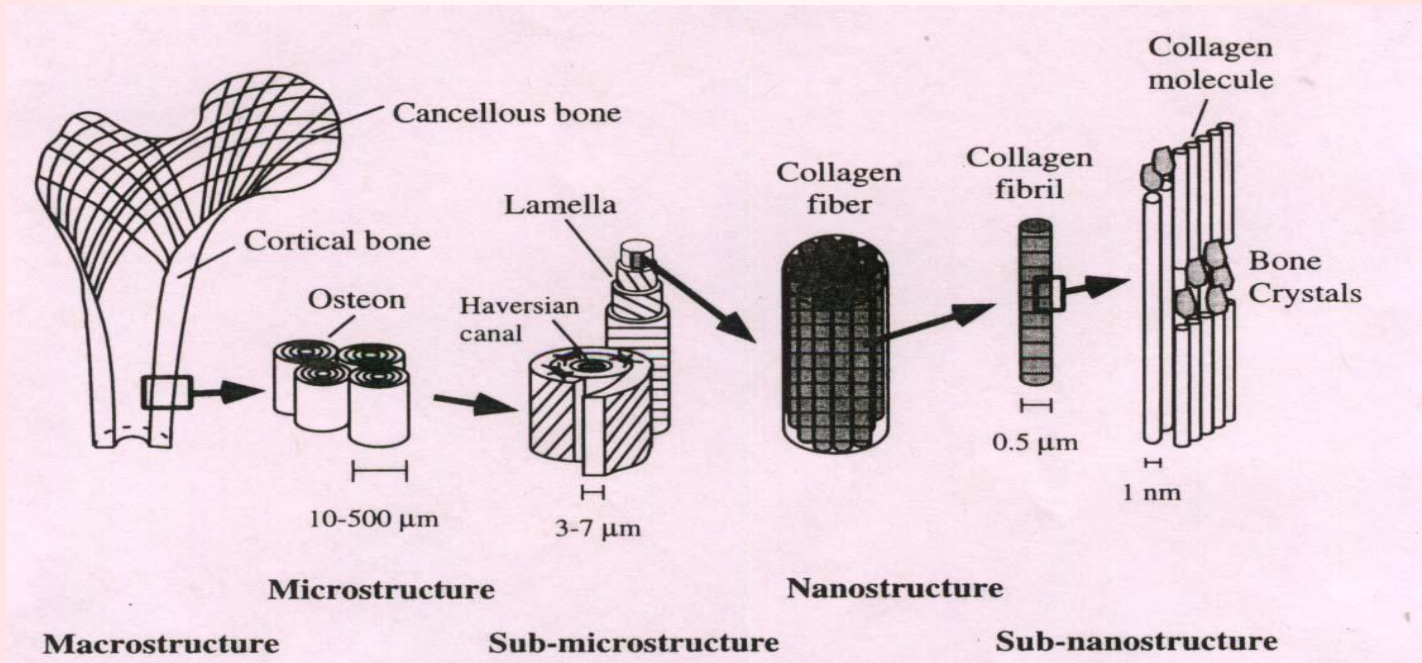
El hueso está constituido por una matriz orgánica, la cual consiste en una estructura predominantemente de una estructura insoluble de fibras entrecruzadas de colágeno tipo I (90%), asociadas con proteínas solubles (10%).

Las propiedades del hueso:

- ☀ Fuerte más no quebradizo
- ☀ Rígido pero flexible
- ☀ Ligero pero suficientemente sólido para soportar los tejidos.
- ☀ Mecánicamente fuerte pero poroso
- ☀ Estable pero capaz de renovarse

Niveles jerárquicos de la estructura del hueso

Nivel: 6 5 4 3 2 1

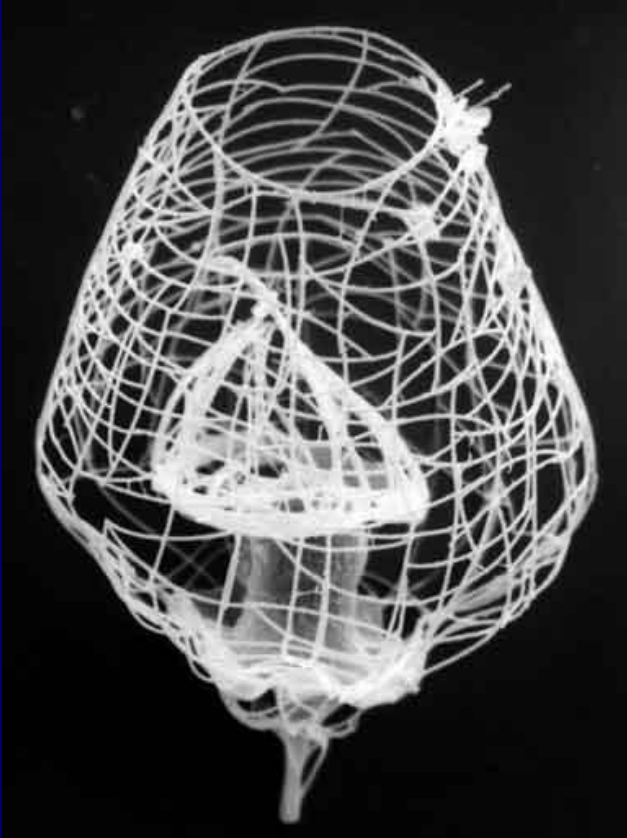


Escala macroscópica

Escala molecular



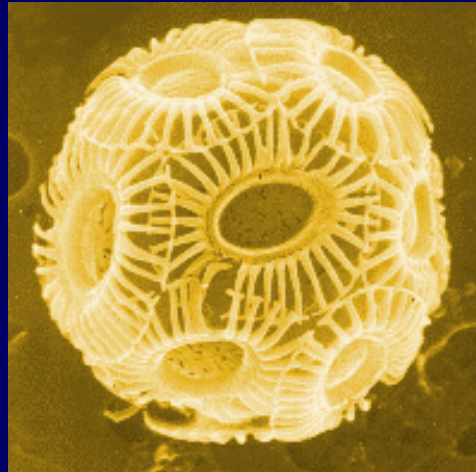
En muchos organismos unicelulares las vesículas son usadas también para construir módulos estructurales que posteriormente son ensamblados en arquitecturas altamente organizadas.



Filamentos de sílica en forma de cesto construido por cierto tipo de *cianofalgelado*

Los cocolitos

Las cocolosferas son estructuras altamente organizadas cuya síntesis total es un proceso sofisticado que involucra diferentes estados extendidos a varias escalas de longitud.

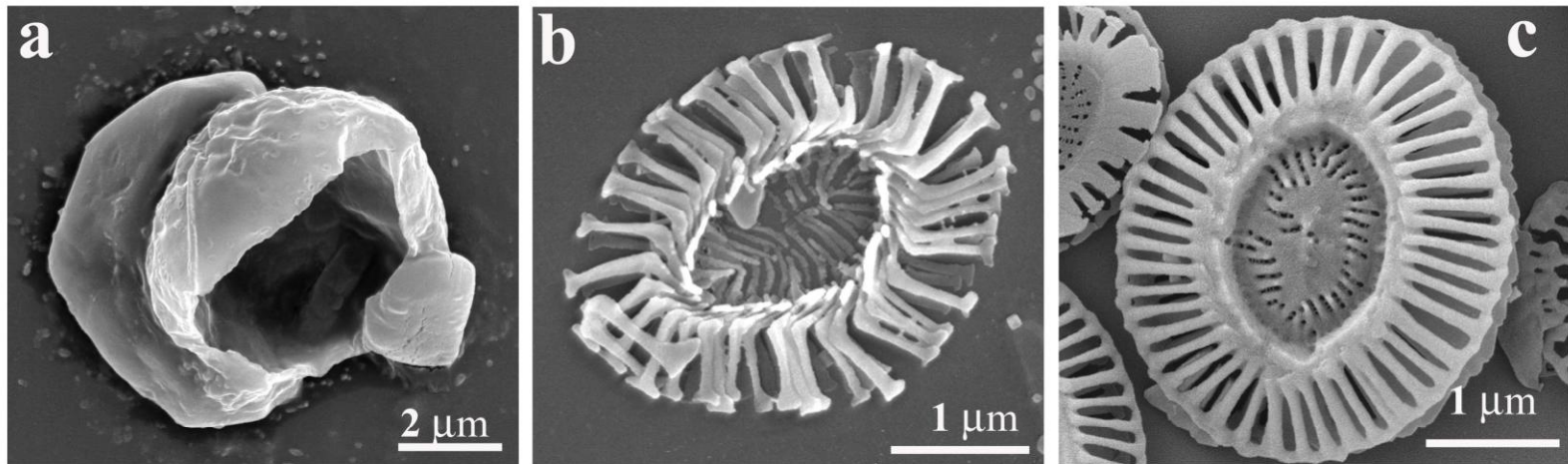


1er estado: ensamble y organización de un grupo de vesículas unidas a una estructura orgánica. Este proceso se conoce como pre-organización molecular, y sirve como un mecanismo para establecer el sitio de la construcción.

2o. estado: este estado involucra la nucleación orientada de un cristal de calcita debido a la vesícula, estableciéndose la etapa de reconocimiento interfacial, la cual pre-organiza el ensamble supra-molecular

3er. estado: crecimiento del cristal a o largo de una dirección predeterminada para producir cristales con un solo dominio y formas complejas. Este nivel está relacionado con la regulación vectorial

4o. estado: finalmente, las placas del cocolito migran a la pared celular y son usadas como bloques prefabricados para ensamblar la ordenada cocosfera



Modelo General para la formación de biominales tectónicos

1. Pre-organización supramolecular
2. Reconocimiento molecular interfacial
3. Regulación vectorial
4. Ensamble de estructuras altamente ordenadas



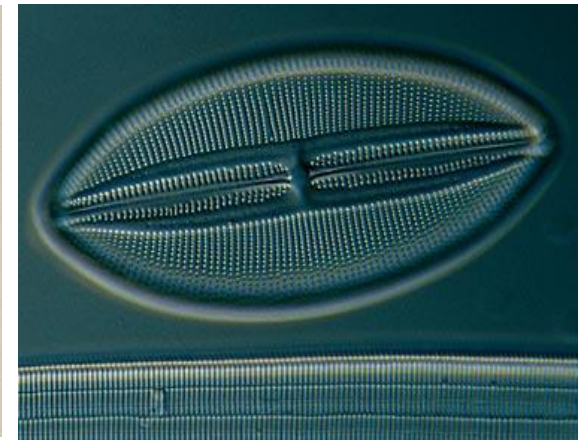
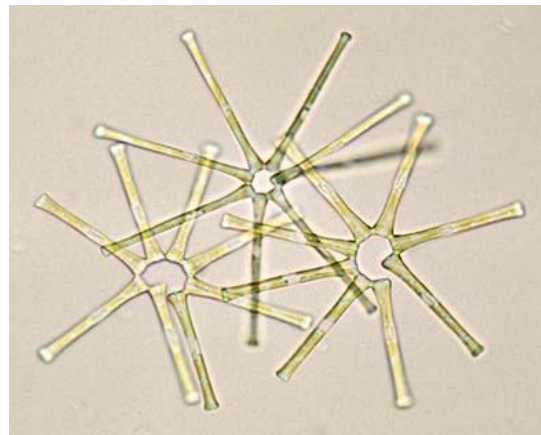
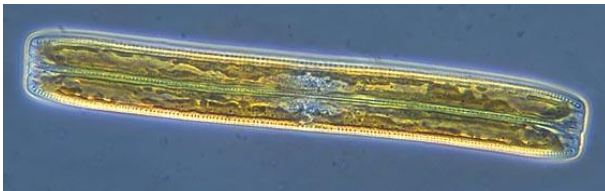
Tabla Periódica de los Elementos

New Original																		18 VIII A											
IA		IIA												IIIA		IVA		VA		VIA		VIIA		VIII A					
1 H Hidrógeno 1.00794		2 He Helio 4.002602												5 B Boro 10.811		6 C Carbono 12.0107		7 N Nitrógeno 14.0064		8 O Oxígeno 15.9994		9 F Flúor 18.9984032		10 Ne Neón 20.1797					
3 Li Litio 6.941		4 Be Berilio 9.012182												13 Al Aluminio 26.981538		14 Si Silicio 28.0855		15 P Fósforo 30.973761		16 S Azufre 32.06		17 Cl Cloro 35.453		18 Ar Argón 39.948					
11 Na Sodio 22.989770		12 Mg Magnesio 24.3050		3 IIIB		4 IVB		5 VB		6 VIB		7 VIIB		8 VIII B		9 VIII B		10 VIII B		11 IB		12 IIB							
19 K Potasio 39.0983		20 Ca Calcio 40.078		21 Sc Escandio 44.955910		22 Ti Titanio 47.867		23 V Vanadio 50.9415		24 Cr Cromo 51.9961		25 Mn Manganeso 54.938049		26 Fe Hierro 55.8457		27 Co Cobalto 58.933200		28 Ni Níquel 58.6934		29 Cu Cobre 63.546		30 Zn Zinc 65.409							
37 Rb Rubidio 85.4678		38 Sr Estroncio 87.62		39 Y Itrio 88.90585		40 Zr Circonio 91.224		41 Nb Niobio 92.90638		42 Mo Molibdeno 95.94		43 Tc Tecnecio (98)		44 Ru Rutenio 101.07		45 Rh Rodio 102.90550		46 Pd Paladio 106.42		47 Ag Plata 107.8682		48 Cd Cadmio 112.411							
55 Cs Cesio 132.90545		56 Ba Bario 137.327		57 to 71		72 Hf Hafnio 178.49		73 Ta Tántalo 180.9479		74 W Wolframio 183.84		75 Re Renio 186.207		76 Os Osmio 190.23		77 Ir Iridio 192.217		78 Pt Platino 195.078		79 Au Oro 196.96655		80 Hg Mercurio 200.59							
87 Fr Francio (223)		88 Ra Radio (226)		89 to 103		104 Rf Rutherfordio (261)		105 Db Dubnio (262)		106 Sg Seaborgio (266)		107 Bh Bohrio (264)		108 Hs Hassio (269)		109 Mt Meitnerio (268)		110 Ds Darmstadtio (271)		111 Rg Roentgenio (272)		112 Uub Ununbio (285)							
Atomic masses in parentheses are those of the most stable or common isotope.																													
Design Copyright © 1997 Michael Dayah (michael@dayah.com). http://www.dayah.com/periodic/																													
Note: The subgroup numbers 1-18 were adopted in 1984 by the International Union of Pure and Applied Chemistry. The names of elements 112-118 are the Latin equivalents of those numbers.																													
57 La Lantano 138.9055		58 Ce Cerio 140.116		59 Pr Praseodimio 140.90765		60 Nd Neodimio 144.24		61 Pm Prometio (145)		62 Sm Samario 150.36		63 Eu Europio 151.964		64 Gd Gadolinio 157.25		65 Tb Terbio 158.92534		66 Dy Disproso 162.500		67 Ho Holmio 164.93032		68 Er Erbio 167.259		69 Tm Terbio 168.93421		70 Yb Iterbio 173.04		71 Lu Lutecio 174.967	
89 Ac Actinio (227)		90 Th Torio 232.0381		91 Pa Protactinio 231.03588		92 U Uranio 238.02891		93 Np Neptunio (237)		94 Pu Plutonio (244)		95 Am Americio (243)		96 Cm Curio (247)		97 Bk Berkelio (247)		98 Cf Californio (251)		99 Es Einsteinio (252)		100 Fm Fermio (257)		101 Md Mendelevio (258)		102 No Nobelio (259)		103 Lr Lawrencio (262)	

Note: The subgroup numbers 1-18 were adopted in 1984 by the International Union of Pure and Applied Chemistry. The names of elements 112-118 are the Latin equivalents of those numbers.

Biominerales de Silicio

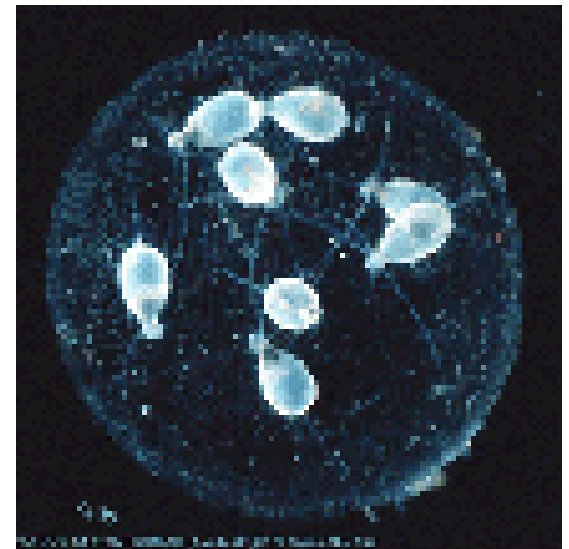
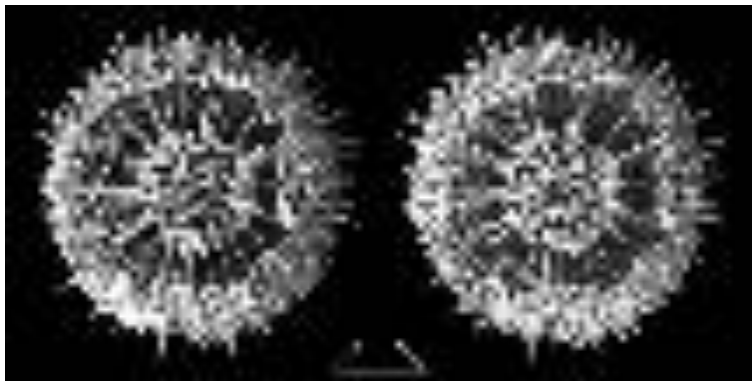
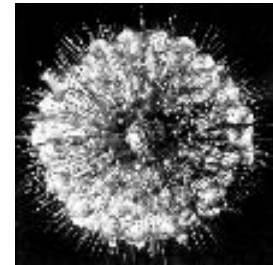
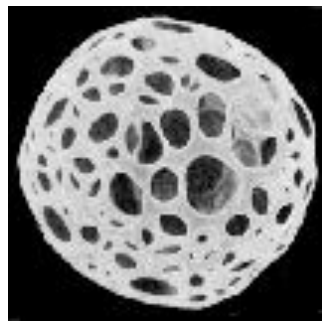
- Aunque la mayoría de los biominerales son sales iónicas, muchos organismos unicelulares producen extraordinarias estructuras de silicatos amorfos, entre estos tenemos a las diatomeas y los radiolarios. Pero ¿qué son las **diatomeas**? Estas son delicados seres unicelulares que poseen cloroplastos amarillo-marrón que les permite fotosintetizar. Estas células son hechas fundamentalmente de silicatos. Hay dos grupos de diatomeas: 1) de forma de bolígrafo y 2) las cilíndricas



¿Qué son los radiolarios?

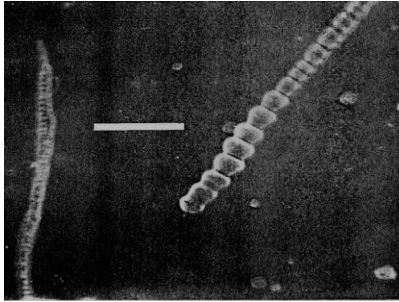
Son diminutos protozoarios que viven exclusivamente en los océanos.

Sus esqueletos están formados de silicatos o compuestos de silicio. Ellos existen desde el Cámbrico y tienen una existencia que data de 540 millones de años en los océanos de la tierra.



BIOMINERALES DE SILICIO

Mineral	Fórmula	Organismo	Ubicación	Función
Silica	$\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Diatomeas Coanoflagelado Radiolarios Crisófitos Lapas Plantas	Pared celular Células Células Pared celular Dientes Hojas	Exoesqueleto Protección Microesqueleto Protección Triturar Protección



Biomíneralización del silicio



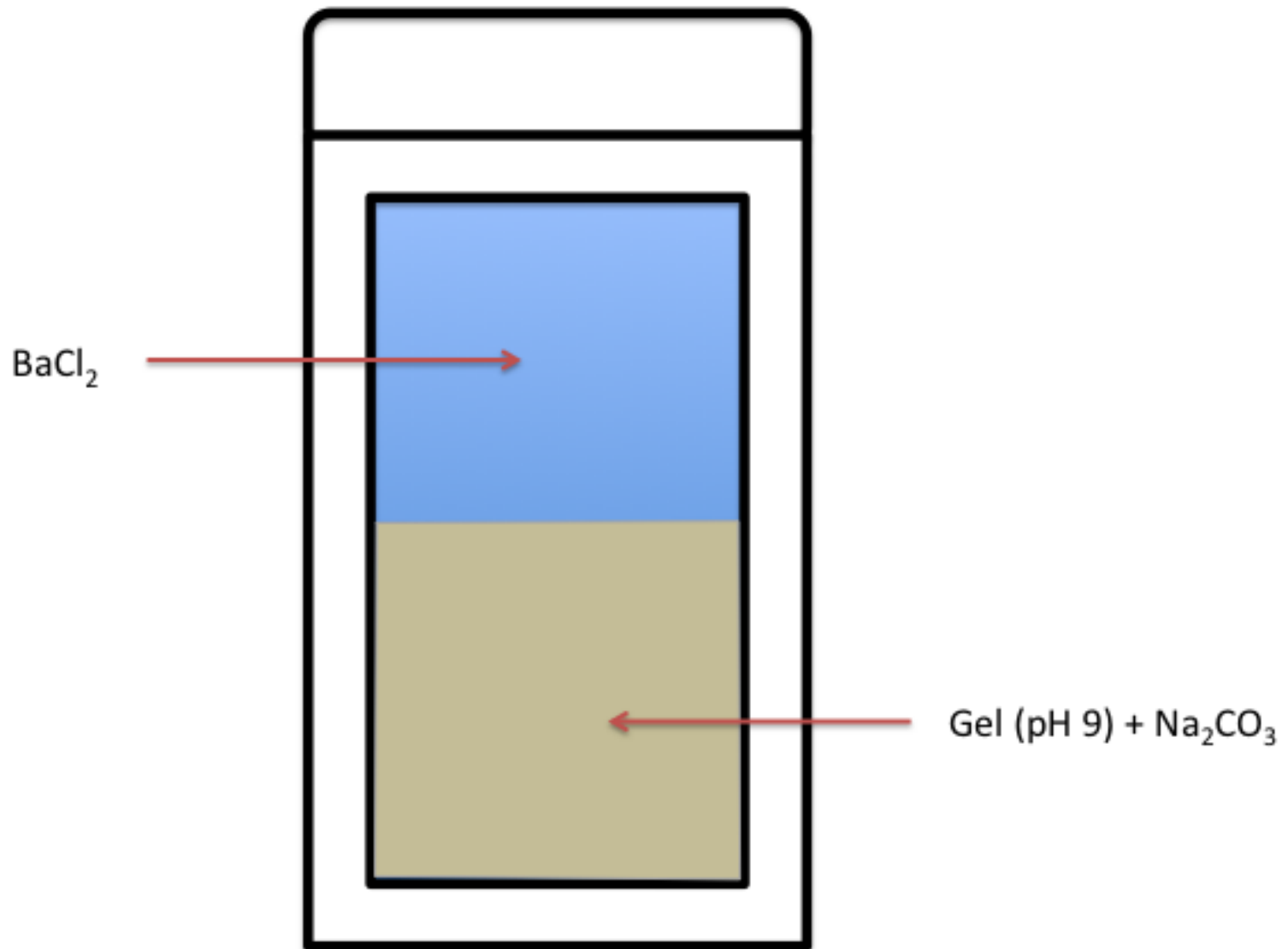
- Las formas hidratadas de sílice aparecen como constituyentes fundamentales de la estructura sólida de una gran número de especies vivientes.
- Especialmente se encuentra en el mundo marino: esponjas, diatomeas, protozoarios, algas unicelulares), pero también se encuentra en el mundo vegetal, presentándose en forma amorfa, por ejemplo en los tallos de algunas plantas, así como en varios tipos de pastos.

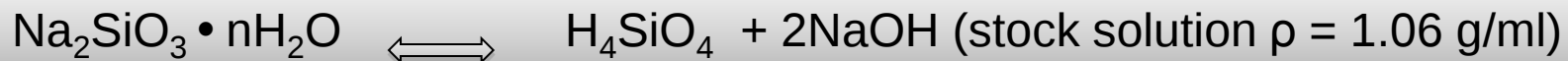
¿Es posible emular a la naturaleza?

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

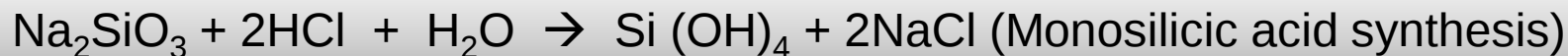


Silicate gel pH 8-10





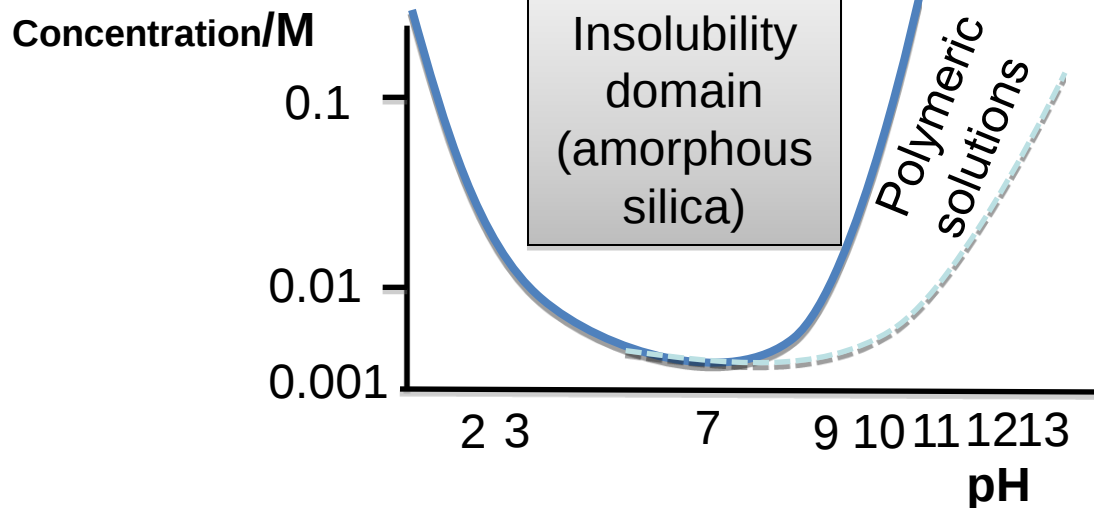
Step 1



Step 2



- Hydrogel (pH 7)
- Hydrogel-Polymeric solutions (pH 8-11)



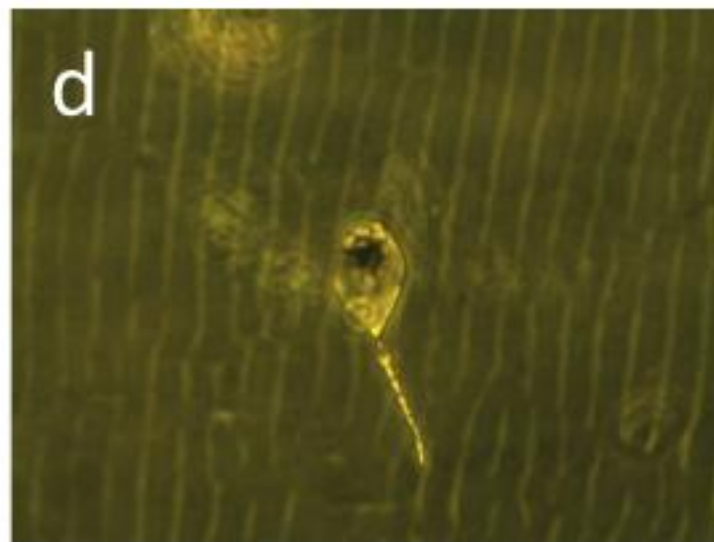
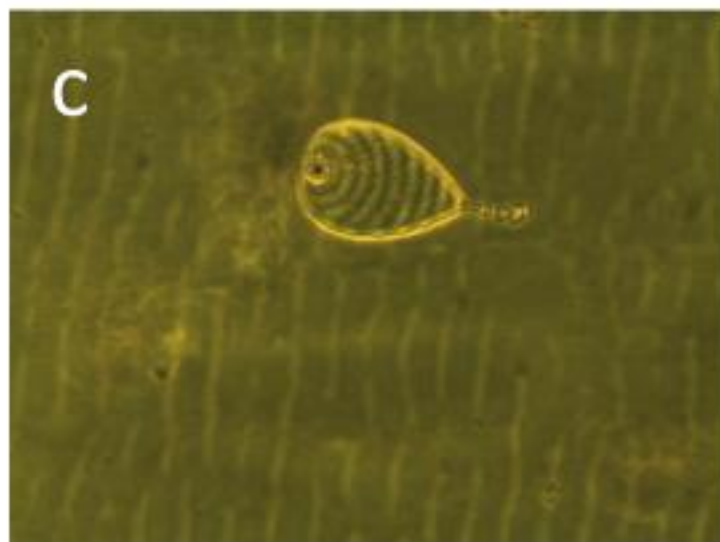
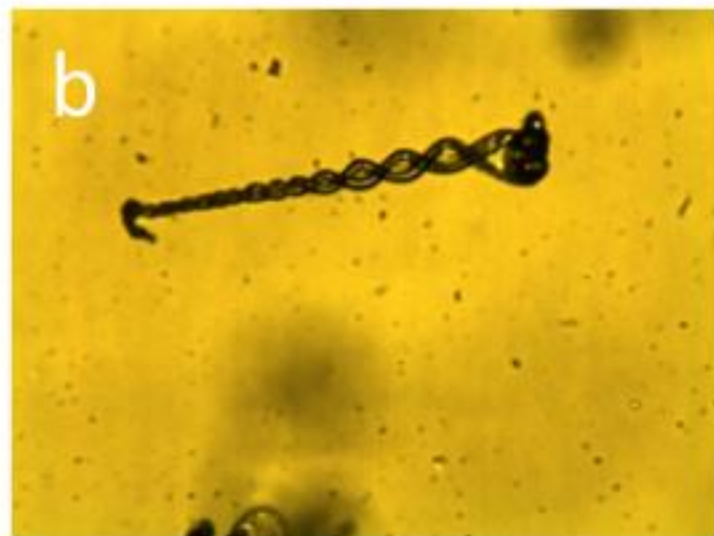
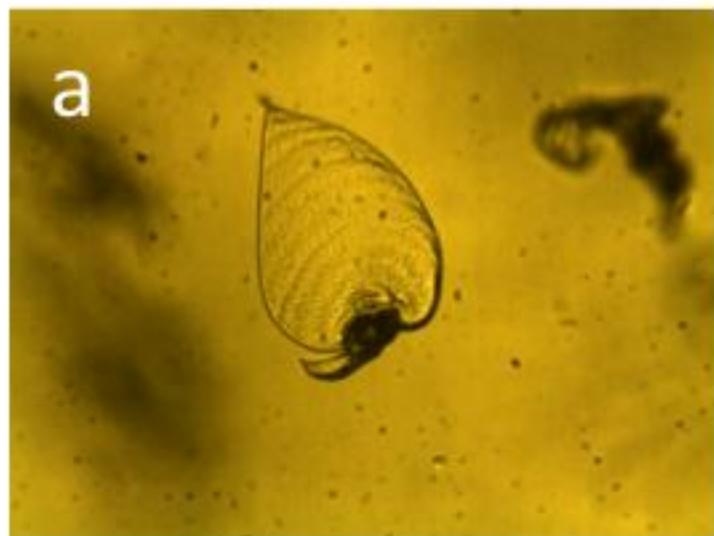
Na_2CO_3
0.1M



BaCl_2
0.1M

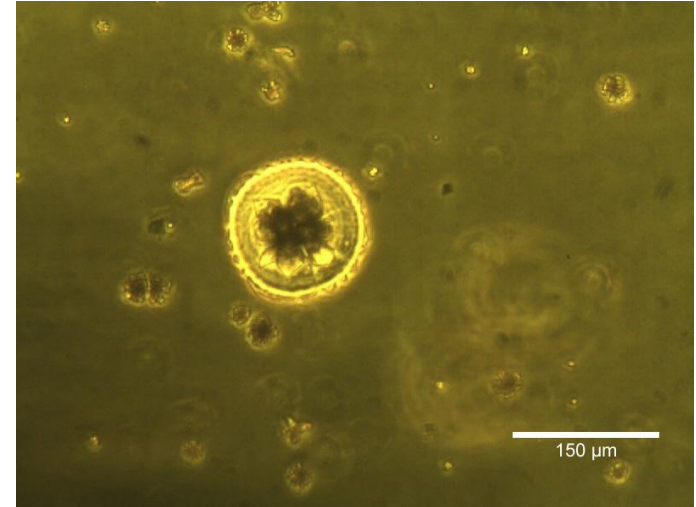
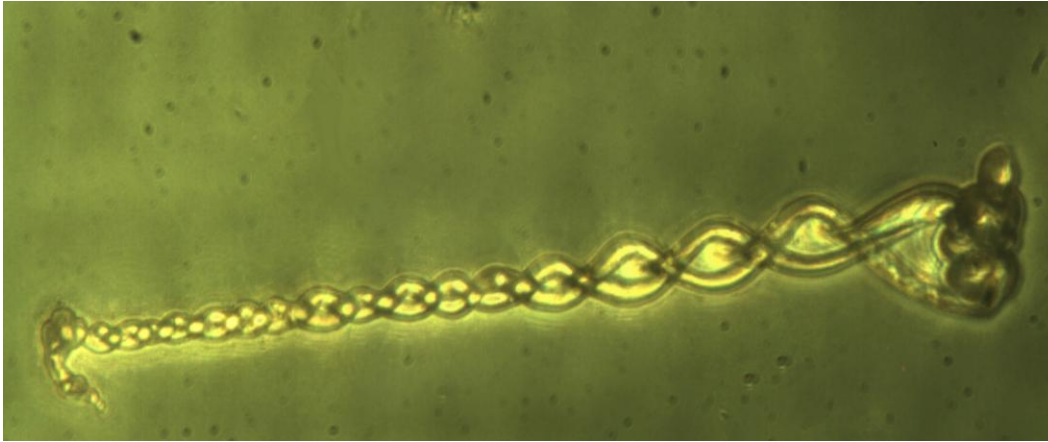
Silica-Biomorphs

Los **biomorfos**, son estructuras de silicarbonatos de bario o de metales alcalinotérreos, que son completamente inorgánicos, su morfología hace reminiscencia de las estructuras de fósiles, que existieron como seres vivos en el Precámbrico, pero quizás en una atmósfera rica en oxígeno, como la nuestra, solo son fotografías de lo que pudo haber sido nuestra estructura ósea.



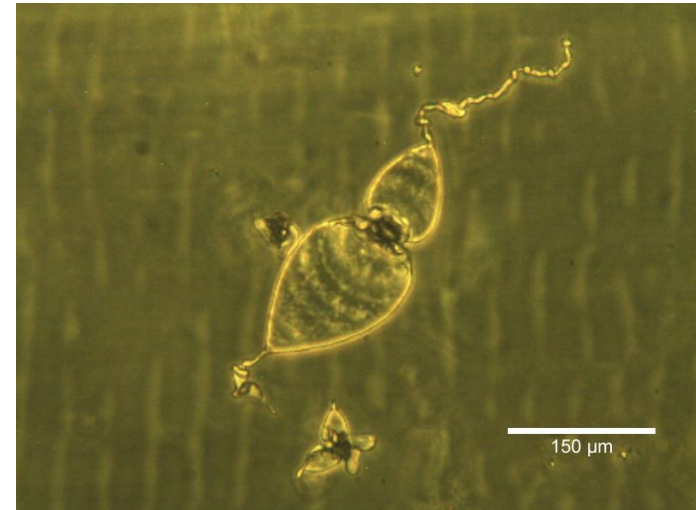
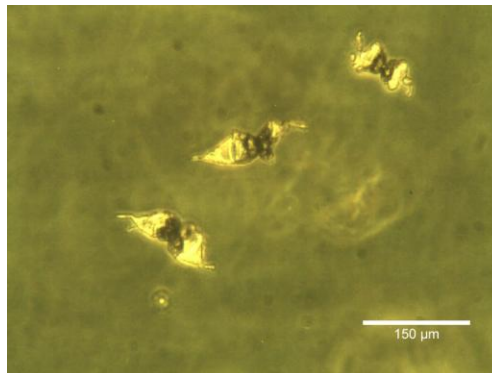
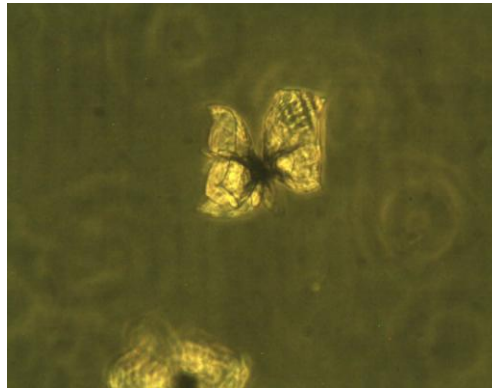
— 0.211 mm

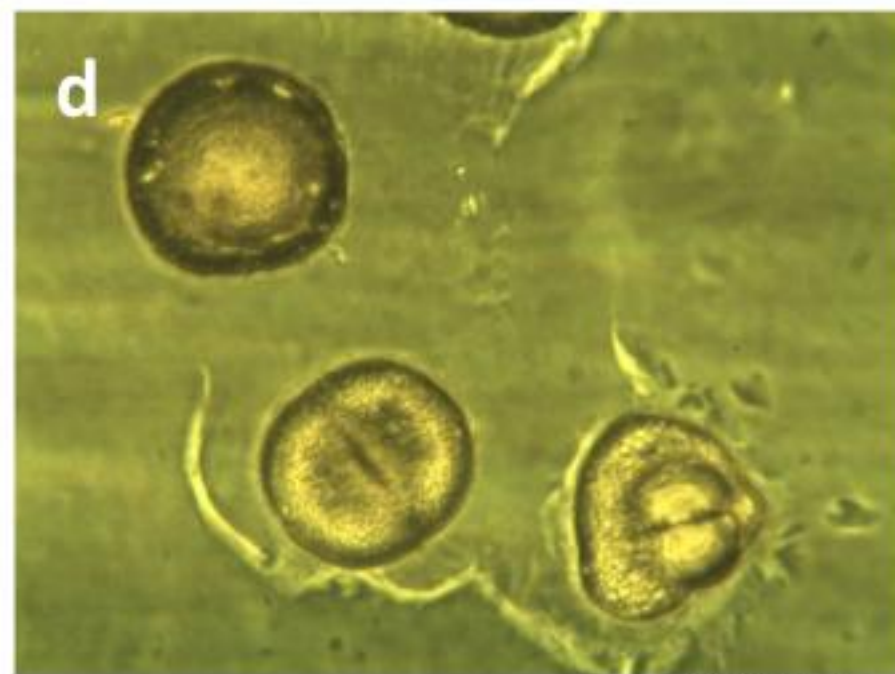
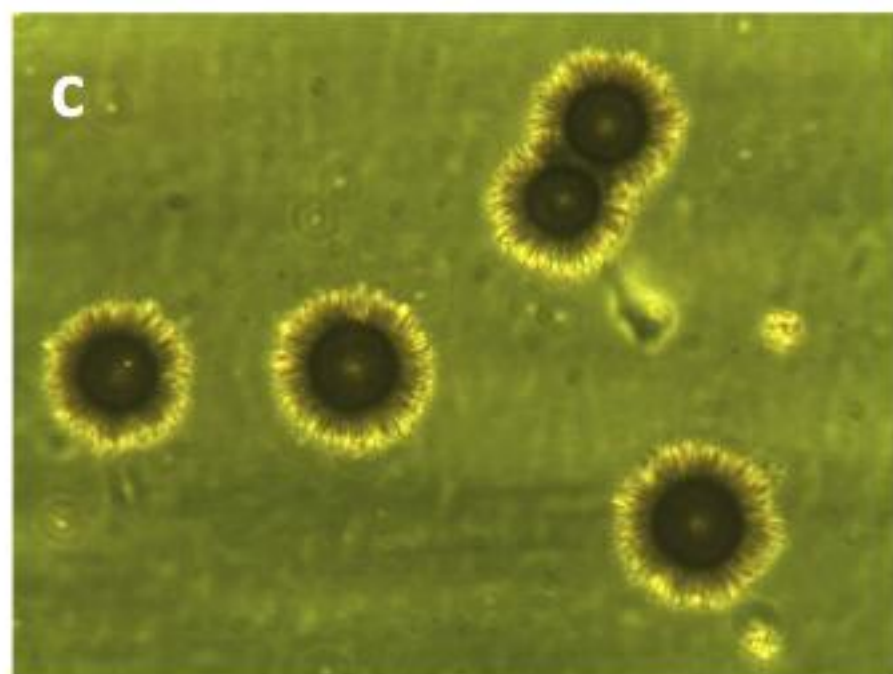
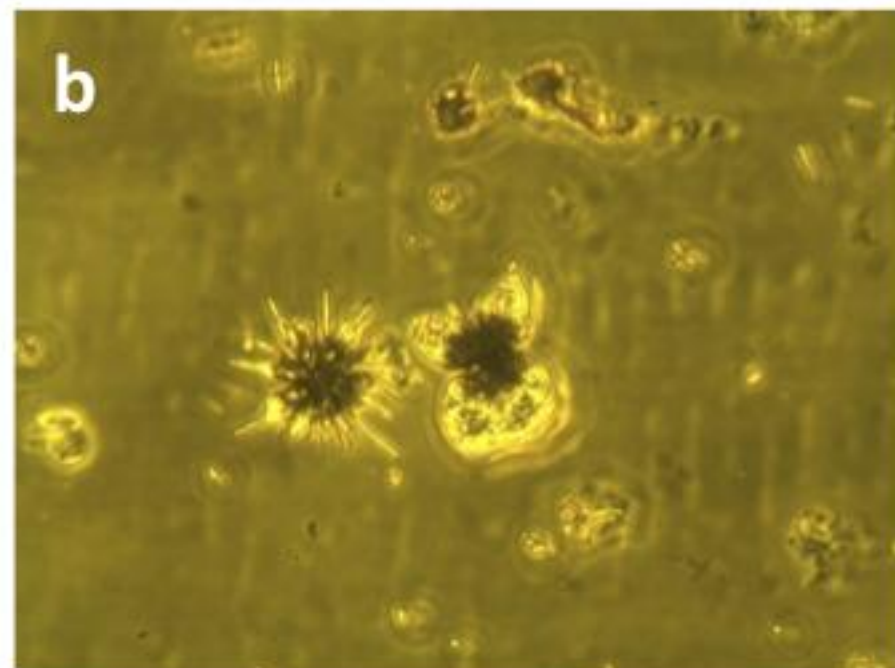
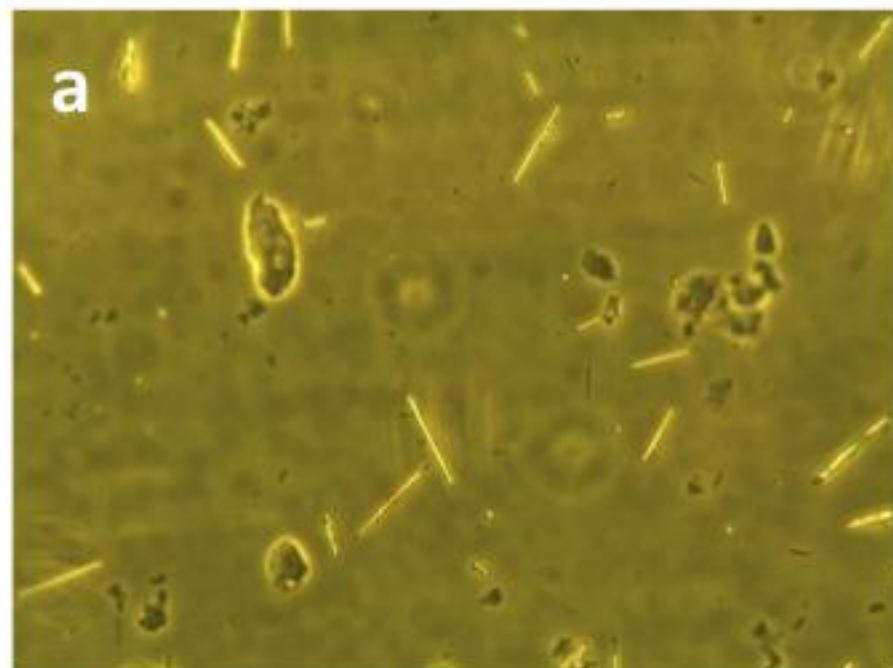
Agregados cristalinos de morfología inducida (Biomorfos)



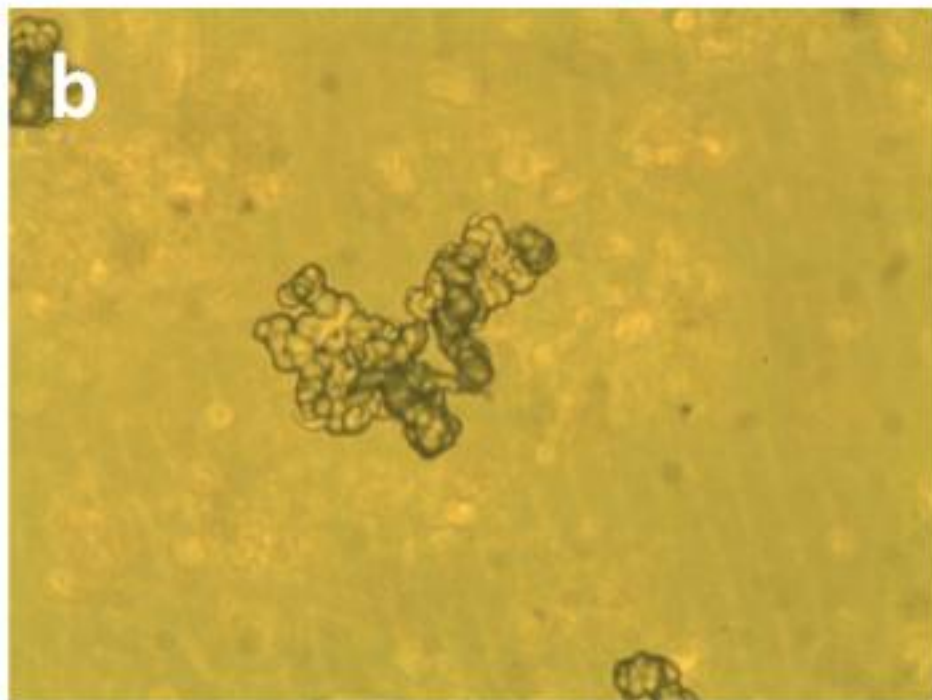
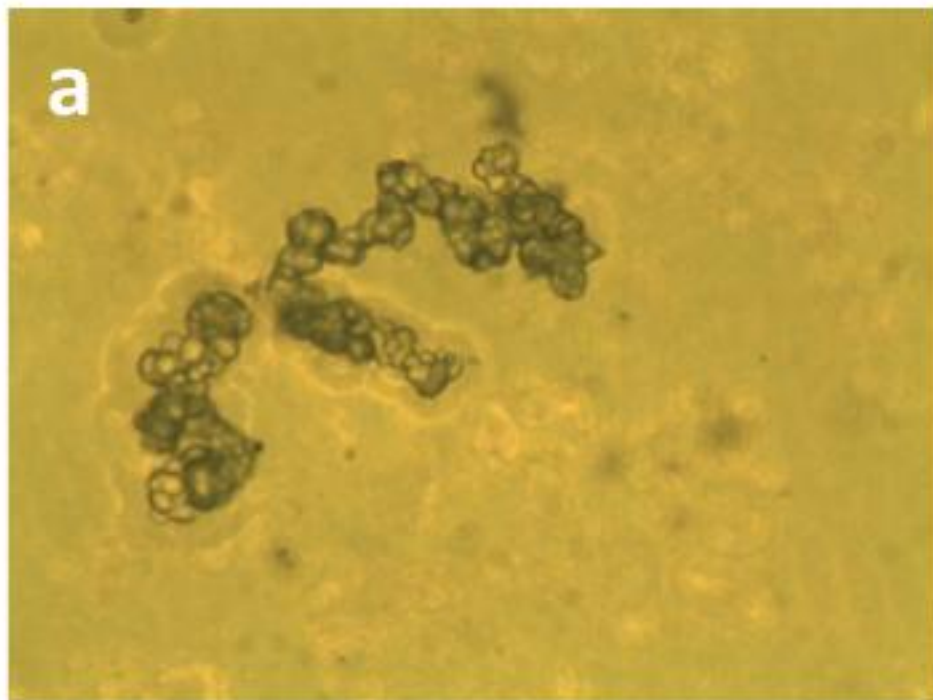
BaCl₂ 0.1M

Gel de Silicato
de Sodio pH 8-
10
+ Na₂CO₃ 0.1M





0.211 mm



— 0.211 mm

Process

**Control
mechanism**

Concepts

Precipitation
(crystallization)

Chemical

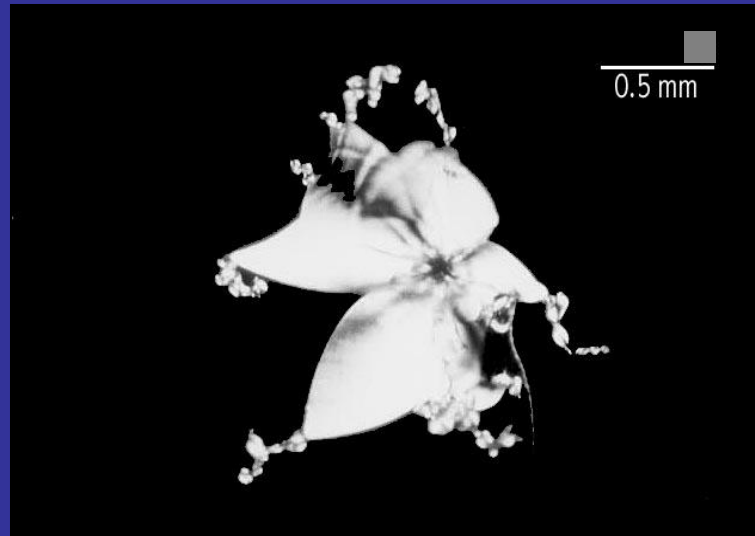
Solubility
Supersaturation
Nucleation
Growth

Table 4.1 Solubility products for biominerals

Mineral	Solubility product ($\log K_{sp}$)	
Calcium carbonate		
Monohydrate	-7.39	
Vaterite	-7.60	
Aragonite	-8.22	
Calcite	-8.42	
Calcium phosphate		
Brushite ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	-6.4	-3.2*
Octacalcium phosphate ($\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6$)	-46.9	-6.7*
Hydroxyapatite ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$)	-114.0	-7.1*
Fluoroapatite ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$)	-118.0	-7.4*
Amorphous silica		-2.7*
(Quartz)		-3.7*
Iron oxides		
Ferrihydrite	-37.0	
Goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$)	-44.0	
(Hematite, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)	-42.5	
Group 2A sulfates		
Gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	-5.03	
Barite (BaSO_4)	-9.96	
Celestite (SrSO_4)	-7.40	

*Values quoted as mol l^{-1} .

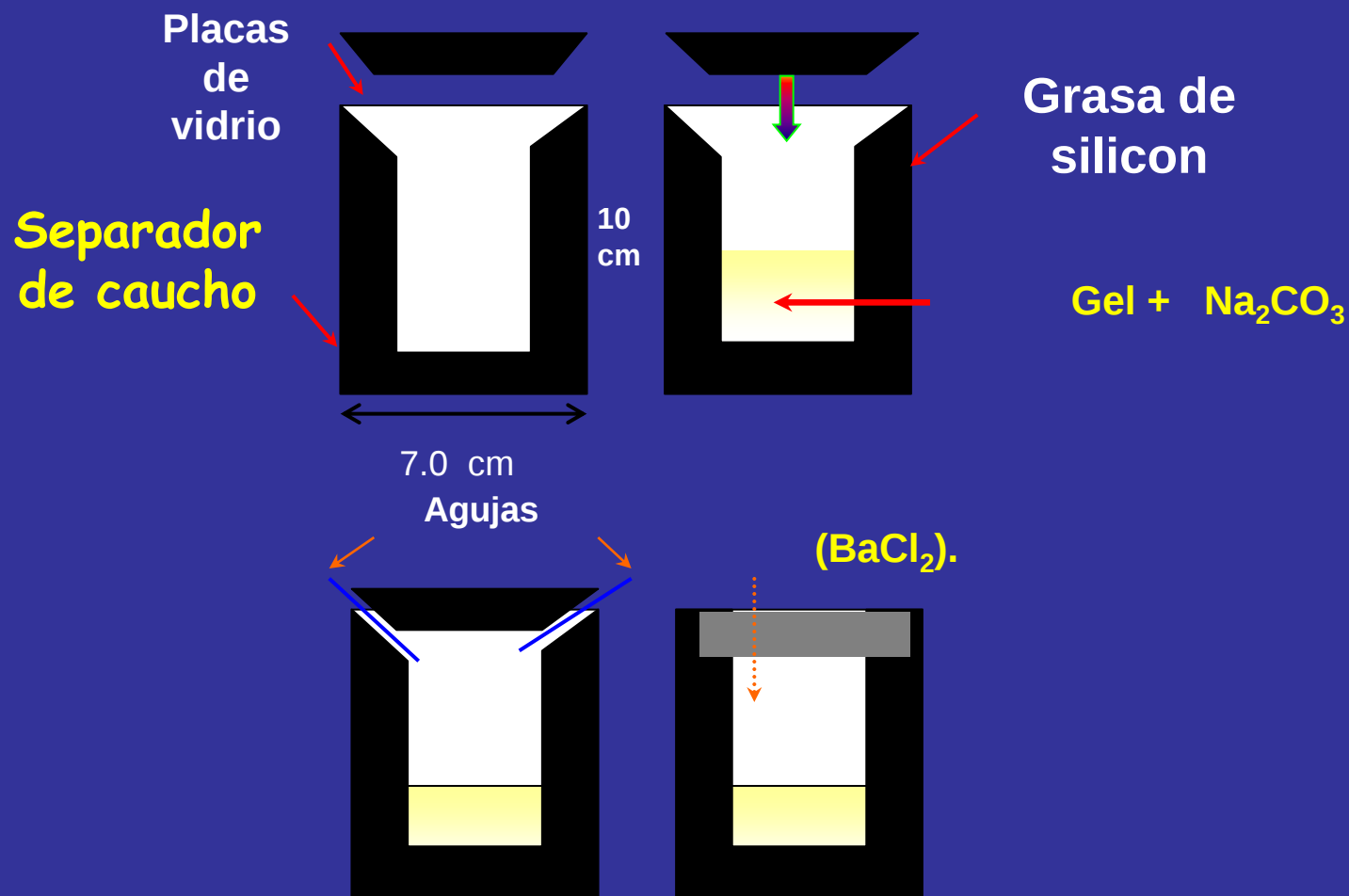
Morfologías no-cristalográficas



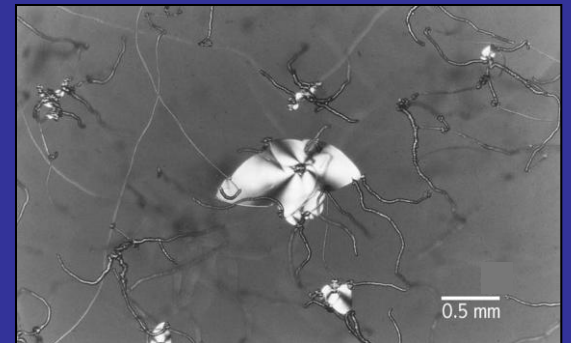
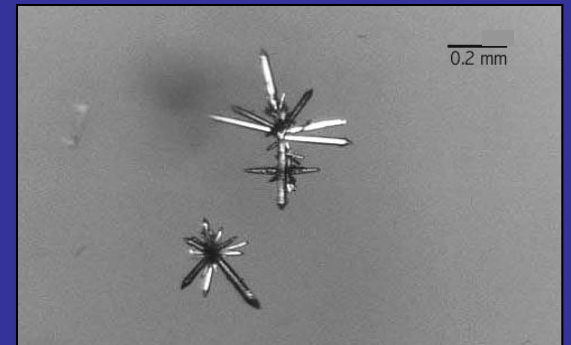
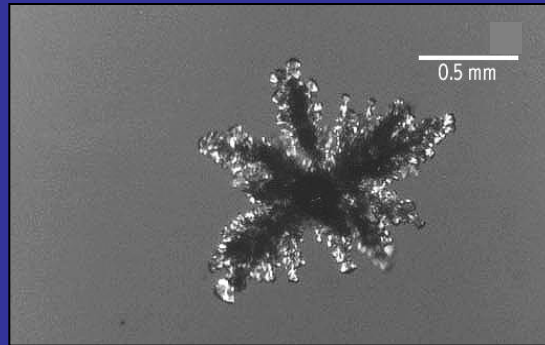
Agregados cristalinos de morfología inducida (IMCA's)

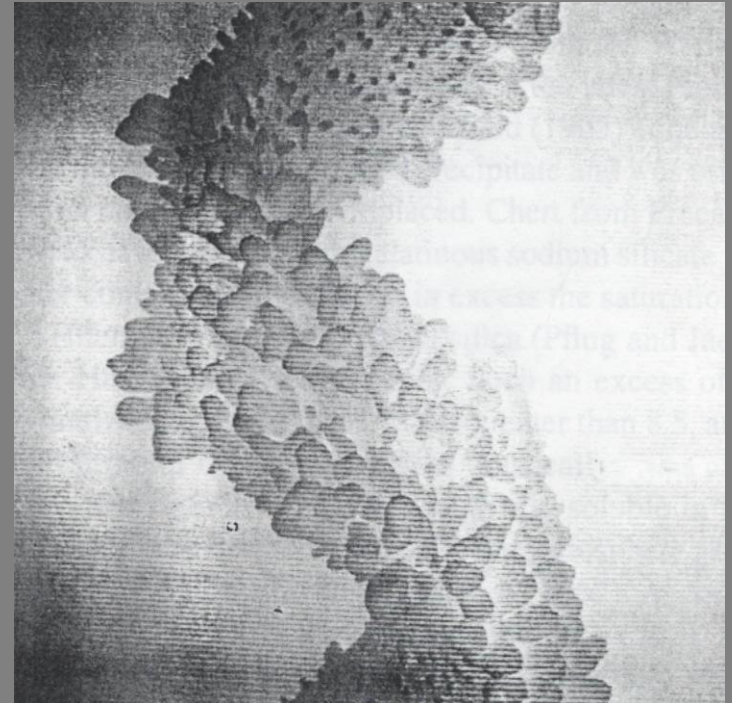
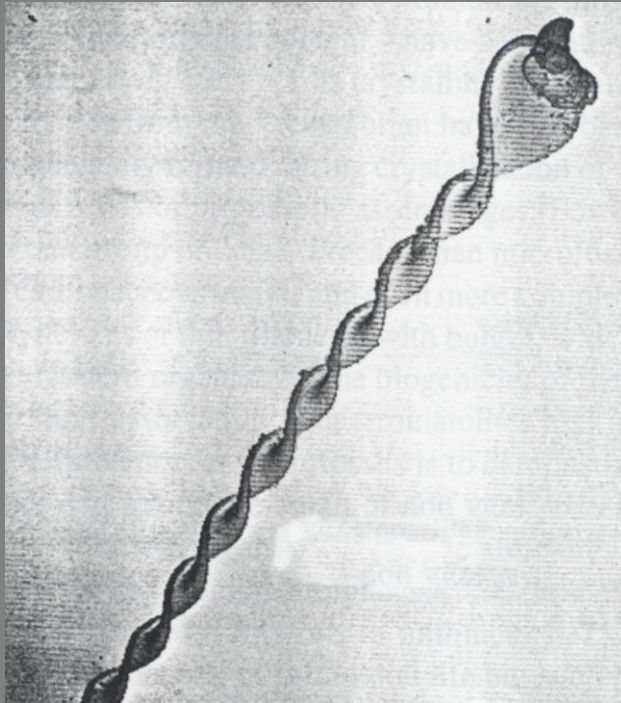
- Nanocompositos auto-organizados
- Simetría no-cristalográfica.
- Fase amorfa
- Fase cristalina

Diseño experimental



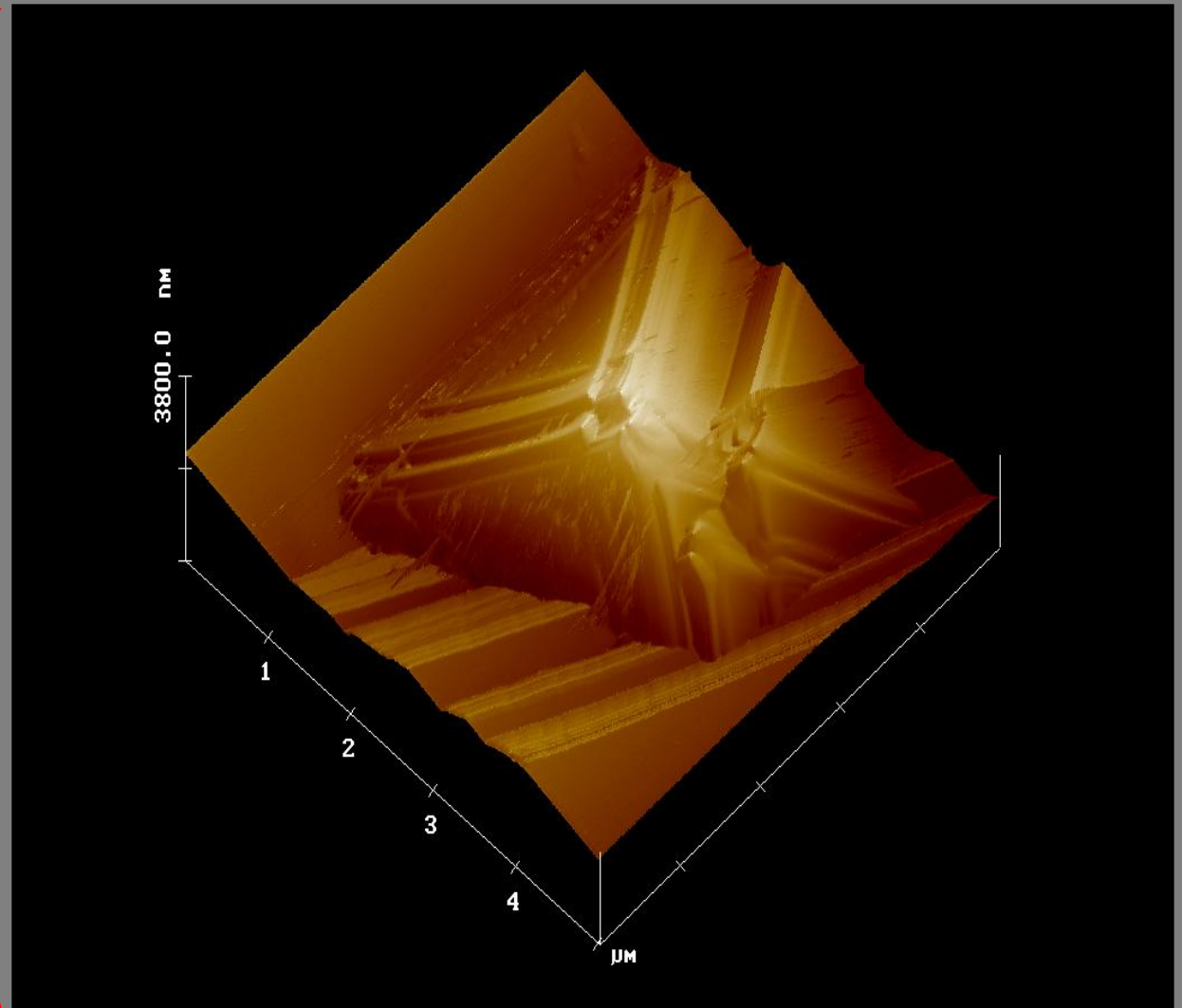
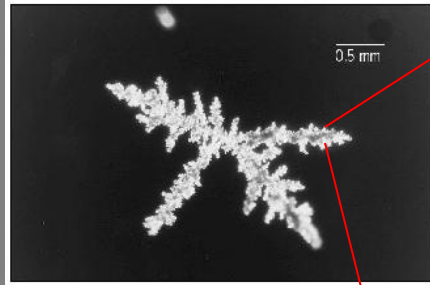
pH 8 a pH 10



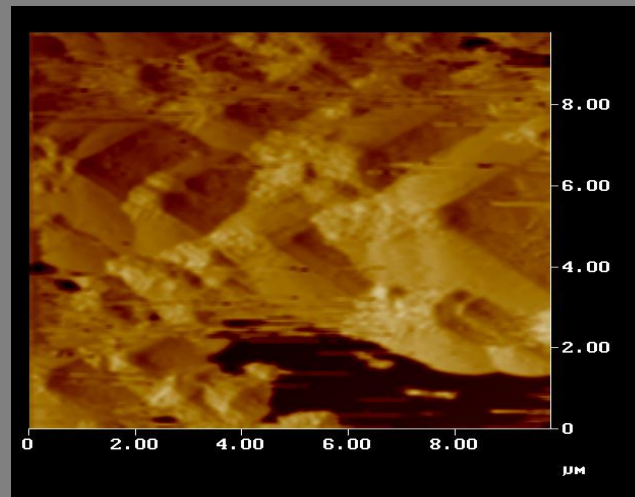
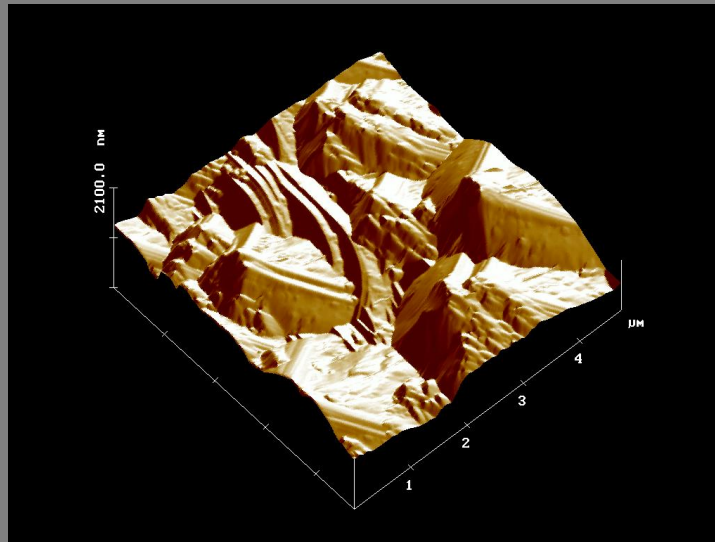
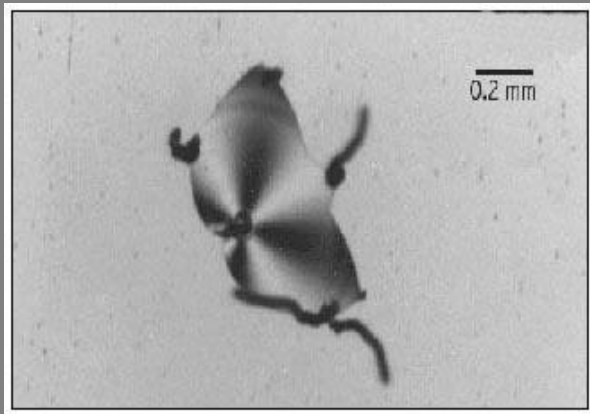


García-Ruíz, J.M. Origins of life and evolution of the biosphere. (1994) 24: 451-467.

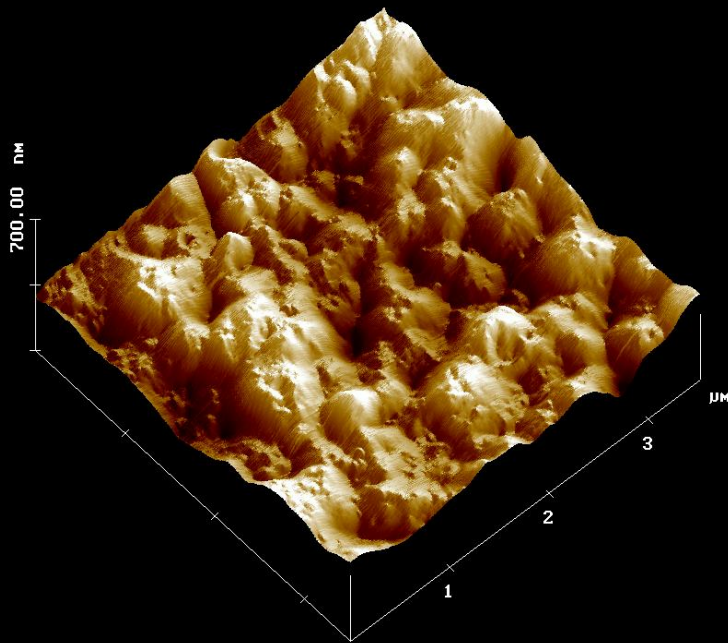
Microscopía de Fuerza Atómica de los IMCA's



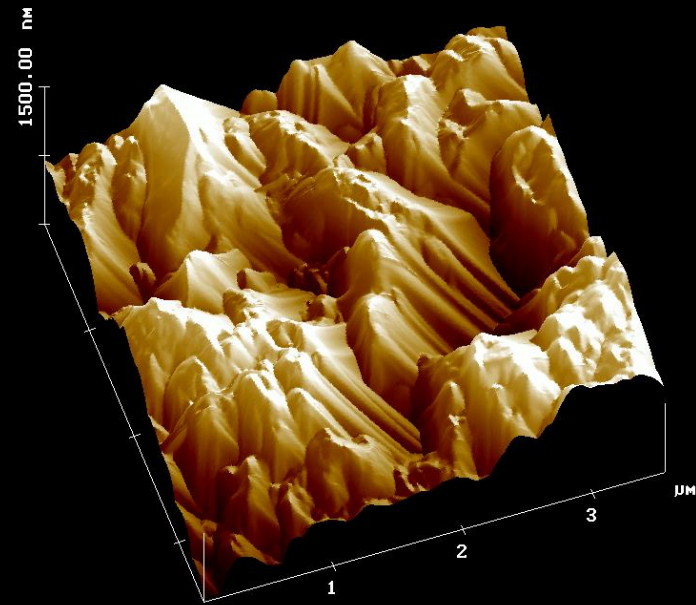
Agregados tipo disco



Cascarón de huevo de *Pavo cristatus*

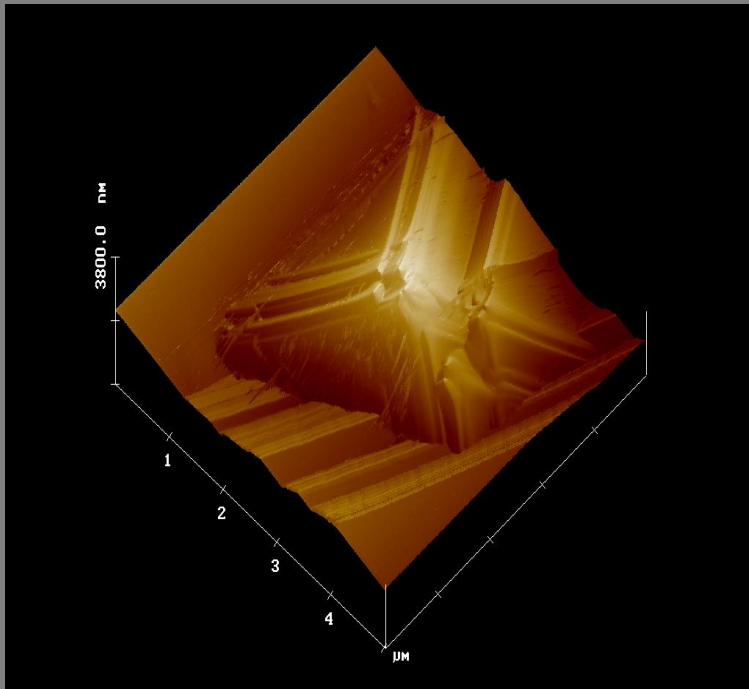


Cascarón con cutícula

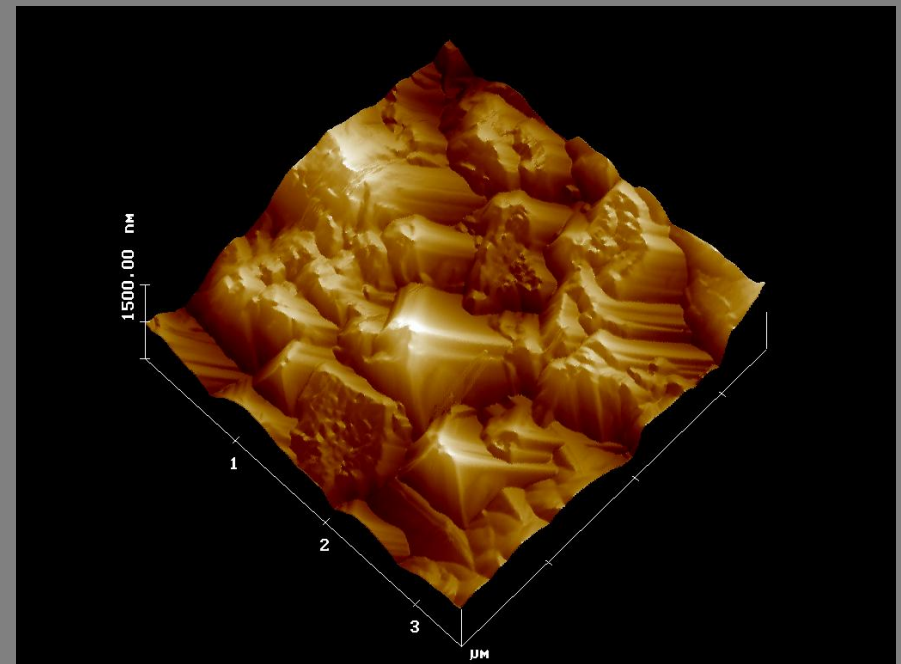


Cascarón sin cutícula

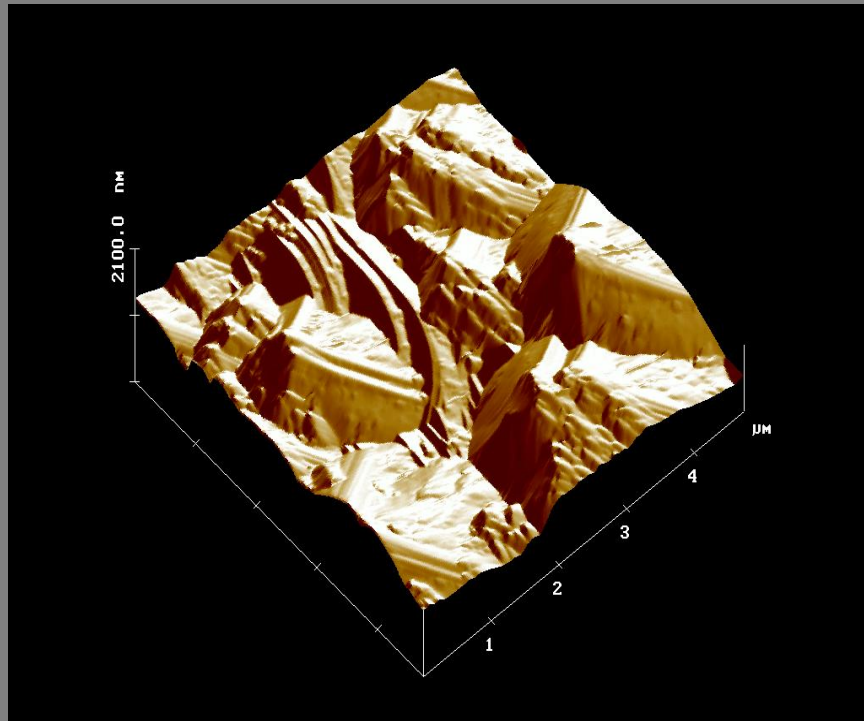
Simulación estructural



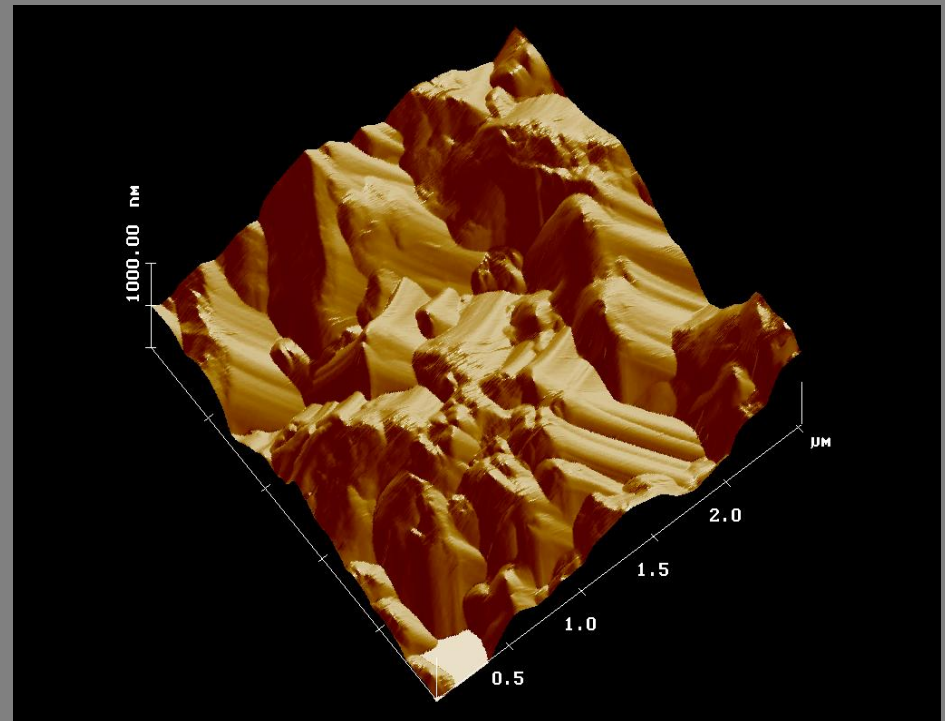
**Estructura inorgánica
(IMCA).**



**Cascarón de *Gallus domesticus*
(gallina)**



**Agregado inorgánico sintético
(IMCA)**



**Cascarón de huevo de
*Pavo cristatus***



”IMPLICACIONES DE BIOMINERALES Y DE SILICATOS EN EL ORIGEN DE LA VIDA”

Dr. Abel Moreno Cárcamo

Departamento de Química de Biomacromoléculas

Instituto de Química, UNAM

E-mail-address : carcamo@unam.mx
abel.moreno@mac.com



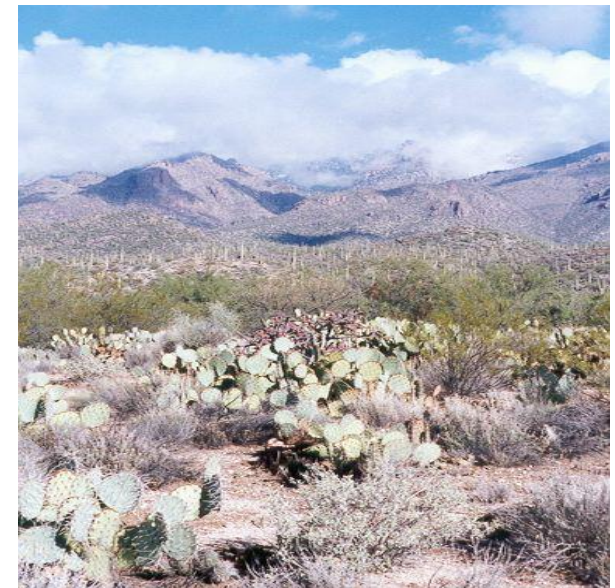
Cuestionamientos importantes

- **¿Porqué los seres vivos han seleccionado algunos elementos “inorgánicos” y no otros?**
- **¿Porqué la Naturaleza ha empleado los elementos químicos más abundantes?**
- **¿Porqué los tejidos duros se forman a base de fosfatos insolubles de calcio y no de estroncio que son igualmente insolubles?**
- **¿Porqué los silicatos fueron importantes para catalizar la polimerización de moléculas biológicas como el ADN?**



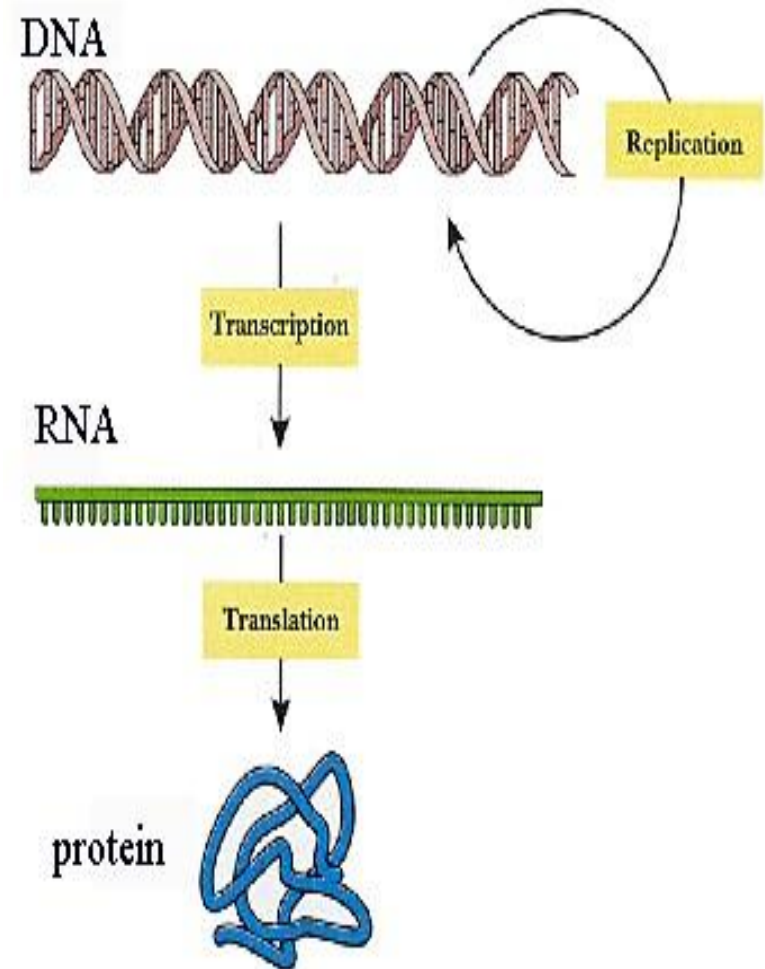
La respuesta es...

- Se debe a la abundancia relativa de los elementos en la corteza terrestre y **en las aguas de mar**. Esto último, suele tomarse como un indicio importante acerca del **origen de la vida**.
- Por otro lado, sabemos que los elementos más livianos son también los geológicamente más abundantes



DNA/RNA EN EL ORIGEN DE LA VIDA

Macromoléculas biológicas (proteínas, DNA/RNA, polisacáridos): a finales de 1960, se descubrió que el DNA/RNA nos permitiría entender las bases de los sistemas más primitivos sujetos a la evolución. Particularmente, el RNA como molécula ancestral ocupó un papel fundamental en la replicación y su auto-propagación permitió entender también las propiedades catalíticas y su participación en la evolución de especies moleculares complejas. Por ello, en 1986 se acuñó el término “El mundo del RNA” para dedicarle un estudio especial junto con el DNA como parte de nuestra evolución.



“La evolución Darwiniana, es como un ingeniero natural que ha mejorado los rasgos aparentes del propósito inicial en la construcción de los seres vivos que vemos a nuestro alrededor”

G. A. Cairns-Smith (Chem. Eur. J. 14 (2008) 3830-3839).

HOMOQUIRALIDAD BIOLÓGICA:

Una de las preguntas químicas elementales, es porqué los seres vivos solo poseemos (20 aminoácidos) L-aminoácidos y D-azúcares.

1. La vida fue dependiente de moléculas aquirales y racematos, donde la homoquiralidad aumentó en la evolución biológica.
1. Otra teoría establece que la homoquiralidad es un pre-requisito para el origen de la vida y que las moléculas asimétricas enriquecidas enantioméricamente se produjeron antes que se formaran los organismos existentes.
2. Algunos autores establecen que los aminoácidos enantioméricamente enriquecidos se formaron en nebulosas o en el sistema solar prebiótico y que fueron traídos a la tierra a través de condritas carbonaceas.
3. Finalmente, otra teoría nos dice que superficies minerales cristalinas asimétricas, permiten obtener medios químicos adecuados para la discriminación de la quiralidad molecular y la acumulación de moléculas complejas en medios naturales a través de procesos catalíticos específicos.

Algunas evidencias importantes:

- Hazen y colaboradores demostraron que los cristales de calcita (carbonato de calcio: CaCO_3) inmersos en una solución racémica de ácido aspártico, mostró una significativa adsorción y selectiva quiralidad por D-azúcares y L-aminoácidos enantiomorfos (PNAS 98 (2001) 5487-5490).
- La adsorción enantioselectiva sobre calcita y feldespatos de un ácido tricarboxílico, 3-carboxi ácido adípico, que tiene una relevancia prebiótica, ha sido reportado como el producto minoritario de la γ -radiólisis del ácido succínico (que es un producto bien conocido en la síntesis prebiótica, Castro-Puyana et al., Electrophoresis 29 (2008) 1548-1555).

Biominales de Silicio

- Silicio/silicatos: el papel de la catálisis en la síntesis prebiótica, se ilustra empleando arcillas tipo montmorillonita, que puede catalizar la oligomerización de monómeros de RNA.
- La reacción de nucleótidos activos a pH 8 y soluciones conteniendo Mg^{2+} en presencia de montmorillonita, produce de 6 a 14 unidades de RNA en forma oligomérica. Esto puede explicarse a través de que el mineral concentra las biomoléculas sobre su superficie y cataliza su subsecuente polimerización (Ferris et al., Advances in Space Research 33 (2004) 100-105.)
- CATALISIS PREBIÓTICA: existen tres tipos fundamentales el primero es que los minerales pueden llevarla a cabo, los iones metálicos y actualmente se han descubierto muchas enzimas (proteínas) que se especializaron en esta función.

- El sulfuro de hierro (FeS_2), pirita, concentró electrostáticamente moléculas orgánicas aniónicas prebióticas, se ha demostrado que fosfatos aniónicos y moléculas orgánicas fosforiladas (5'-Adenosine Mono Fosfato y Acido Fosfoglicérico) interaccionan con la pirita (Bebié & Schoonen Earth and Planetary Science Letters 171 (1999) 1-5).
- Acido Poliadenílico se enlazó a silica gel, y se observó que de una mezcla de aminoácidos (18) solo los L-lisina y L-arginina se enlazaron a silica/ácido poliadenílico. Así mismo observaron que RNA/Silica pudo seleccionar aminoácidos y su consecuente formación de enlaces (Mellers & Wilkinson, Origin of Life and Evol. Of Biosph. 30 (2000) 3-7).
- Hitz and Luisi obtuvieron un incremento en la homoquiralidad en cadenas de oligopéptidos sobre cuarzo (Origin of Life and Evol. Of the Biosph. 85 (2002) 3975-3980).
- Finalmente se ha encontrado que los lípidos (liposomas) contribuyen también a la elongación (oligomerización) de péptidos, así como en la selección de aminoácidos hidrofóbicos (Tsukahara et al., Orig. Life and Evo. Of Biosph. 32 (2002) 13-21).

“We all know that crystals nucleate and grow from saturated solutions. And so they do in vitro, but not necessarily in vivo. Biology has chosen another pathway., crystals are grown from an unstable solid colloidal phase, almost devoid water!”



“MANY ANIMALS DO NOT FORM THEIR CRYSTALS DIRECTLY, THEY FIRST PRODUCE A TRANSIENT PRECURSOR MINERAL PHASE THAT SUBSEQUENTLY TRANSFORMS INTO THE MATURE PHASE”

Stephen Weiner, J. Structural Biology **163** (2008) 229-234. Review

AGRADECIMIENTOS

CARBONATO DE CALCIO:

- Dr. Hugo Javier Serrano Posada, Instituto de Química, UNAM
- Dra. Maria Liliana Marín García, Instituto de Química, UNAM
- Dr. Vivian Stojanoff, Brookhaven National Laboratory, USA.
- Dr. Jean Jakoncic, Brookhaven National Laboratory, USA
- DGAPA-UNAM Proyecto IN214506, IN201811.

FOSTATO DE CALCIO:

- Dra. Azucena E. Jiménez Corona, CINVESTAV, México.
- Apoyo de CONACYT: Proyecto 58515

BIOSILIFICACIÓN

Dra. Nuria Sanchez Puig, IQ-UNAM

Apoyo de proyecto CONACYT 82888, 2008-2011.