

# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

## Agregados Cristalinos de Morfología Inducida. Aplicaciones a la ciencia de materiales y fenómenos de biomineralización

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

**B I O L O G O**

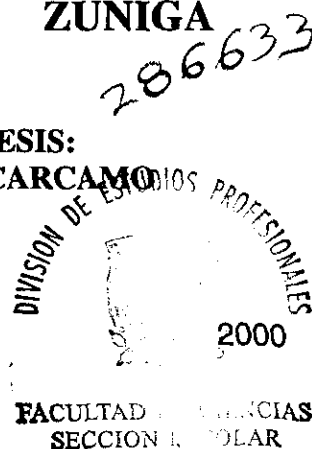
P R E S E N T A :

**DAVID JAUREGUI ZUÑIGA**



DIRECTOR DE TESIS:  
DR. ABEL MORENO CARCAMO

MEXICO, D.F.



FACULTAD DE CIENCIAS  
SECCION REGULAR



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AVENIDA DE  
MEXICO

**MAT. MARGARITA ELVIRA CHÁVEZ CANO**  
Jefa de la División de Estudios Profesionales de la  
Facultad de Ciencias  
Presente

Comunicamos a usted que hemos revisado el trabajo de Tesis: "Agregados Cristalinos de Morfología Inducida. Aplicaciones a la ciencia de materiales y fenómenos de biomineralización"

realizado por David Jauregui Zuñiga

con número de cuenta 9130598-5 , pasante de la carrera de Biología

Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

Atentamente

Director de Tesis  
Propietario

DR. Abel Moreno Carcano

Propietario

DR. Enrique García Hernández

Propietario

DR. Miguel Carrillo Martínez

Suplente

M en C Jose F. Aceves Quesada

Suplente

DR. Jose C. Guerrero García

FACULTAD DE CIENCIAS  
U.N.A.M.

*Edna M. Suarez*  
Consejo Departamental de BIOLOGIA

DRA. EDNA MARIA SUAREZ DIAZ.



DEPARTAMENTO  
DE BIOLOGIA

## **AGRADECIMIENTOS:**

Esta tesis fue realizada bajo la dirección del Dr. Abel Moreno Cárcamo en el laboratorio de Cristalogenes Biomacromolecular del departamento de Bioquímica en el Instituto de Química de la UNAM contando con el apoyo de:

CONACyT    proyecto J27494-E

DGAPA     proyecto IN200199



ESTA TESIS ESTA DEDICADA A MI FAMILIA, YA QUE SIN SU APOYO NO SE HUBIERA PODIDO CONCLUIR.

AGRADEZCO:

A TODAS LAS PERSONAS QUE CON SUS COMENTARIOS Y SUGERENCIAS, SE PUDO MEJORAR EL CONTENIDO DE ESTE TRABAJO. EN ESPECIAL AL DR. ABEL MORENO POR HABERLA DIRIGIDO Y AL DR. ENRIQUE GARCÍA POR HABERLA REVISADO TAN MINUCIOSAMENTE.

A MIS AMIGOS, POR TODAS ESAS REUNIONES EN LAS "PRACTICAS DE CAMPO" EN LAS "ESCALERAS DE FÍSICA" Y EN "LAS RUINAS", QUE HICIERON MÁS LLEVADERA MI ESTANCIA EN LA FACULTAD DE CIENCIAS.





## Introducción

<b>1. Generalidades de la biomineralización.....</b>	<b>2</b>
<b>2. Justificación.....</b>	<b>2</b>
<b>3. Objetivos generales.....</b>	<b>3</b>
<b>4. Introducción.....</b>	<b>4</b>
4.1 La importancia de los agregados cristalinos y de los patrones de crecimiento mineral en seres vivos.....	4
4.1.1 <i>Los patrones de crecimiento mineral y su importancia en los seres vivos.....</i>	<i>4</i>
4.1.2 <i>Los agregados cristalinos y su importancia en los seres vivos.....</i>	<i>6</i>
4.2 Los fenómenos fuera del equilibrio termodinámico y su importancia en la naturaleza.....	7
4.3 Los agregados cristalinos de morfología inducida crecidos en geles de sílice a pH básico.....	8
4.4 Los agregados cristalinos de calcio y estroncio, una revisión general y su papel en los seres vivos.....	9
4.4.1 <i>Los agregados cristalinos de calcio.....</i>	<i>9</i>
4.4.2 <i>Precipitación polimórfica del carbonato de calcio.....</i>	<i>10</i>
4.4.3 <i>Los agregados cristalinos de estroncio.....</i>	<i>12</i>
4.5 Los procesos de biomineralización en seres vivos.....	12
4.6 El papel de los geles de sílice, síntesis y propiedades útiles en la obtención de agregados cristalinos de morfología inducida.....	14
4.6.1 <i>Características generales de los geles de sílice.....</i>	<i>14</i>
4.6.2 <i>Propiedades físicas y químicas de los geles de sílice.....</i>	<i>14</i>
4.6.3 <i>Síntesis de geles de sílice.....</i>	<i>17</i>
4.7 Teorías minerales del origen de la vida y su relación con los agregados cristalinos de morfología inducida.....	21



## Sección Experimental

<b>1. Materiales y métodos</b> .....	24
1.1 Síntesis de agregados cristalinos de morfología inducida de Ca y Sr.....	24
1.2 Introducción de aminoácidos en la red polimérica del gel de sílice.....	26

## Resultados

### 1. Resultados

1.1 Análisis de las observaciones en el estudio de la obtención de agregados cristalinos de Ca y Sr y de la influencia de los aminoácidos esenciales.....	28
1.1.1 <i>Resultados de la obtención de agregados cristalinos de calcio y estroncio y la influencia de 12 L-aminoácidos</i> .....	28
1.2 Principales morfologías obtenidas en la interacción de aminoácidos con los agregados cristalinos de morfología inducida.....	40

## Discusión y Conclusiones

<b>1. Discusión de Resultados experimentales</b> .....	51
1.1 Discusión general.....	51
1.2 Discusión de los efectos del pH y la concentración.....	52
1.3 Discusión de los efectos de la presencia de los aminoácidos.....	53
1.4 Discusión de la utilización del crecimiento de los IMCA como un modelo análogo a la biomineralización mediada por una matriz orgánica.....	54
<b>2. Conclusiones</b> .....	55
<b>3. Perspectivas</b> .....	56

## Apéndice

<b>1. Apéndice</b> .....	59
--------------------------	----

## Bibliografía

<b>1. Referencias bibliográficas</b> .....	61
--------------------------------------------	----





“Y A PESAR DE LA IGLESIA, LA PLASMOGENIA, SU MAS POSTRERA Y MAS FORMIDABLE ENEMIGA DE TODAS, DESTERRARA EL FANATISMO, DEMOSTRANDO QUE NO ES NECESARIO EL HIPOTETICO CREADOR PARA LA PRODUCCION DE SERES VIVIENTES, Y NADA NI NADIE PODRAN EVITAR ESTA CORRIENTE DEL VITALISMO, PORQUE TODA LA CIENCIA Y TODA LA RAZON HUMANA MARCHAN A PASOS ACELERADOS HACIA LA ULTIMA CONQUISTA DEL PENSAMIENTO SOBERANO Y LIBRE”

ALFONSO L. HERRERA

## Introducción



## **Agregados Cristalinos de Morfología Inducida de Sr y Ca. Aplicaciones a la ciencia de materiales y fenómenos de Biomineralización**

### **1. Generalidades de la Biomineralización.**

La formación controlada de minerales en organismos resulta en la biomineralización de materiales amorfos o cristalinos, de forma, simetría y ultraestructura bien definidas. Estos sólidos biogénicos han sido objeto de extensas investigaciones en los campos de la sistemática biológica y la paleontología. En contraste, los procesos biológicos, químicos y bioquímicos que intervienen en el fenómeno, así como sus implicaciones geológicas y geoquímicas, únicamente han sido estudiados en detalle recientemente. Esos estudios han dado una nueva visión y nuevos conceptos a la ciencia de materiales y a la ingeniería de los cristales.

En este trabajo se plantea la utilización de los Agregados Cristalinos de Morfología Inducida (IMCA por sus siglas en inglés) como análogos de la biomineralización mediada por matriz, y se estudia la influencia que presentan 12 aminoácidos sobre el patrón morfogenético de los agregados cristalinos de morfología inducida de carbonato de calcio y de estroncio, crecidos a pH alcalino.

### **2. Justificación.**

En el laboratorio, la cristalización controlada de materiales inorgánicos es notoriamente difícil, y en términos prácticos, nosotros ejercemos un mínimo control sobre las propiedades de los materiales, como tamaño, forma, orientación cristalográfica, agregación y textura. Sin embargo algunos organismos utilizan ciertas estrategias para influir sobre éstas, creando estructuras con propiedades mecánicas bien definidas (fenómeno conocido como biomineralización) y pobremente logradas por los científicos de materiales.

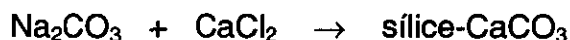
Los agregados cristalinos de morfología inducida (IMCA) crecidos en geles de sílice a pH básico, descritos por García-Ruiz en la década de los 70, se muestran



tentativamente como un modelo análogo a la biomineralización mediada por una matriz orgánica, por lo que es de primordial importancia conocer todos los factores que afectan la morfología de estos agregados cristalinos. Además considerando que moléculas orgánicas como los aminoácidos pueden ser adsorbidas en caras específicas de los cristales, éstos podrían modificar el hábito cristalino del monocristal, y por lo tanto también cambiarán la morfología del agregado, abriéndose así la posibilidad de diseñar compuestos con propiedades específicas. Por otro lado, considerando que en la era precámbrica había una gran cantidad de sílice coloidal, no es de extrañar que se dieran precipitaciones cristalinas dentro de él y que adoptaran morfologías atípicas semejantes a las que presentan los IMCA, las cuales al ser preservadas en las rocas, produjeran estructuras que pudieran confundirse como microfósiles biológicos (García-Ruiz, 1993).

### 3. Objetivos Generales.

- ❖ Síntesis de agregados cristalinos de morfología inducida de Sr y Ca obtenidos en geles de sílice preparados a valores de pH básico mediante las reacciones:



- ❖ Determinación de la influencia de la inclusión de los 10 aminoácidos esenciales en el gel de sílice sobre la morfología de los agregados crecidos en él.
- ❖ Determinación de la aplicación de los agregados cristalinos de morfología inducida como un modelo de investigación para la biomineralización natural.



#### **4. Introducción.**

##### ***4.1 La importancia de los agregados cristalinos y de los patrones de crecimiento mineral en seres vivos.***

###### ***4.1.1 Los patrones de crecimiento mineral y su importancia en los seres vivos.***

La formación de minerales con una estructura ordenada en la naturaleza, es creada por la interacción de diferentes fenómenos como los de transporte, los gravitatorios, los campos electromagnéticos de la tierra y actualmente se piensa que los fenómenos de auto-organización también toman parte en el desarrollo de este tipo de depósitos minerales (Jacob y col, 1994).

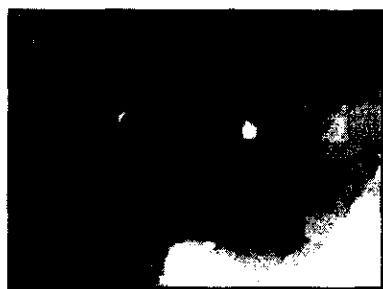
Así la detallada similitud morfológica de las bandas de precipitación periódica en algunas muestras minerales, como la roca cebra, el ojo de tigre, la wurtzita, la sphalerita o la ágata (Figura 1), similares a los patrones químicos, sugiere que la formación de los patrones de estos minerales, fue de alguna manera también gobernada por procesos de auto-organización, como en las estructuras de Liesegang (Krug y col., 1994).

Los patrones espaciales de alta regularidad y diversidad, se forman en soluciones químicas no agitadas (uniformes bajo ciertas condiciones), fuera del equilibrio químico. Este rompimiento en la simetría es resultado del acoplamiento de los fenómenos de cinética química con los procesos de transporte, tales como la difusión o la convección, asimismo en algunos casos se observan efectos inducidos por la gravedad. Ejemplos de este fenómeno son la depositación de masa en forma de anillos de Liesegang, la formación espiral de actividad química en la reacción de Belousov-Zhabotinskii, la propagación de ondas de patrones en forma de mosaico obtenidos en capas reactantes de soluciones, y el movimiento dinámico de una interface entre dos líquidos inmiscibles. El ordenamiento espacial en escala macroscópica se observa frecuentemente en los sistemas químicos fuera del equilibrio termodinámico. Usualmente el fenómeno ocurre en fase líquida,



pero involucra una transición de fase a un producto de reacción sólido (Moreno, 1998).

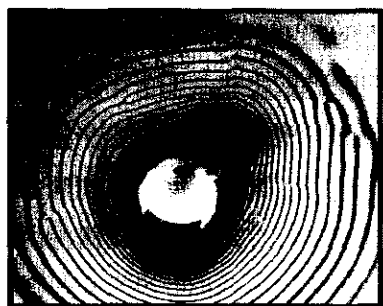
En 1952, Alan Turing sugirió una posible conexión entre los patrones en los sistemas biológicos y los patrones que pueden en principio, formarse espontáneamente en sistemas químicos de reacción-difusión (sistemas auto-organizados). Esos patrones son variaciones espacio-temporales en los campos de concentración de los reactantes químicos. Los análisis de Turing estimularon considerables investigaciones teóricas sobre la formación de patrones por medio de modelos matemáticos, pero esos patrones nunca fueron vistos en experimentos controlados de laboratorio, sino hasta 1990 (Castes, 1990) subsecuentemente hubo una renovación en el interés en la formación de patrones químicos y su relación con patrones similares observados en diversos sistemas físicos (como los patrones de crecimiento mineral) y biológicos. En el caso particular de los sistemas biológicos, los mismos principios que rigen los patrones espaciales en sistemas físicos y químicos tendrán un importante impacto en la ciencia de los sistemas no lineales (Moreno, 1998).



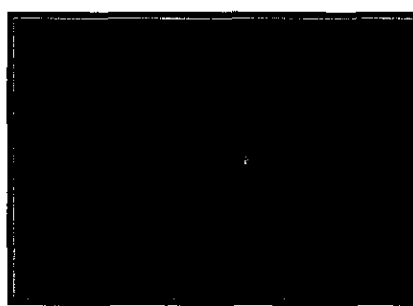
Wurzita



Agata



Anillos de liesegang



Mineral ojo de tigre

Figura 1. Ejemplos de minerales con bandas de precipitación periódica y de anillos de Liesegang.



#### 4.1.2 Los agregados cristalinos y su importancia en los seres vivos.

Cuando se forma un núcleo cristalino, éste no dispone de espacio ilimitado para seguir creciendo. En general, núcleos de la misma sustancia o de sustancias distintas aparecen a lo largo del tiempo del crecimiento del cristal, y condicionan el espacio utilizable para los cristales en crecimiento. De esta manera surgen determinadas relaciones espaciales entre los cristales y el resultado de ello es la formación de agregados cristalinos (Amorós, 1990).

Los agregados cristalinos pueden ser de la misma especie o de diferentes especies y gozar de ciertas relaciones geométricas entre los elementos cristalográficos de los individuos agrupados, lo que permite clasificarlos así (Amorós, 1990):

a) Agregados homogéneos (de la misma especie):

- 1) Agregados anáxicos: Sin ningún elemento cristalográfico común.
- 2) Agregados uniáxicos: Con una dirección cristalográfica paralela.
- 3) Agregados biáxicos: Con dos direcciones cristalográficas paralelas.
- 4) Agregados triáxicos: Con tres direcciones cristalográficas no coplanarias paralelas.

b) Agregados heterogéneos:

- 1) Agrupaciones irregulares.
- 2) Agrupaciones regulares o epitaxias.
- 3) Agrupaciones paralelas o cristales mixtos.
- 4) Sintaxias.

En los organismos los agregados cristalinos conforman las partes duras de éstos, y están ampliamente distribuidos en todos los reinos vivientes. Los agregados usualmente están arreglados de una manera ordenada y los ejes cristalográficos están parcial o completamente ordenados (Lowestam, 1981). Esas estructuras ordenadas están generalmente diferenciadas dentro de un número de unidades microarquitecturales, cada una de las cuales está envuelta en una matriz orgánica. También hay agregados cristalinos con los ejes cristalográficos arreglados de



manera azarosa, aunque son menos comunes, ya que sólo se han encontrado en algunas algas (Lowestam, 1981).

#### **4.2 Los fenómenos fuera del equilibrio termodinámico y su importancia en la naturaleza.**

La termodinámica clásica ha jugado un papel determinante en el desarrollo de la ciencia y tecnología modernas. Sin embargo, posee ciertas limitaciones, ya que sólo puede ser utilizada en procesos irreversibles y en las transiciones entre los diferentes estados en equilibrio. Por otra parte, la segunda ley de la termodinámica nos dice que un sistema abierto tenderá hacia la mínima energía libre o máxima entropía hasta que se encuentre en un punto de equilibrio (es decir, se dirige hacia lo que se conoce como una "muerte calórica"). Sin embargo, nuestra experiencia demuestra que algunos de los más importantes e interesantes procesos en la naturaleza son irreversibles y se encuentran fuera del equilibrio termodinámico. Un buen ejemplo lo proporcionan los organismos vivos, los cuales consumen energía química en forma de nutrientes, desarrollan un trabajo, excretan materia y dispersan energía en forma de calor (es decir, forman un sistema abierto), sin cambios extremos, manteniendo un alto grado de orden interno, esto representa lo que es llamado un estado estacionario o estable, también llamado punto fijo o de equilibrio u homeostasis.

Un sistema que existe fuera del equilibrio termodinámico tiene la capacidad de generar altos niveles de orden (orden molecular correspondiente a fluctuaciones macroscópicas estabilizadas por intercambios de energía con su ambiente, "orden a través de las fluctuaciones"), es decir de auto-organizarse (Nicolis y Prigogine, 1977). Para que un sistema como éstos exista, debe de disminuir su entropía interna, es decir tiene que exportar entropía a su alrededor para no violar la segunda ley de la termodinámica, por lo que debe disipar calor para auto-sostenerse. Así, obligatoriamente tiene que ser un sistema abierto en donde el flujo de energía sea diferente de cero. Prigogine denominó a los sistemas que exportan entropía hacia sus alrededores para mantener su organización interna



como "estructuras disipativas" (Nicolis y Prigogine, 1977). Acorde con él, generalmente es posible distinguir entre dos tipos de estructuras: estructuras en equilibrio, las cuales pueden existir en un sistema aislado, y las estructuras disipativas, las cuales únicamente pueden existir en contacto con su alrededor. Las estructuras disipativas despliegan dos tipos de desarrollo; cerca del equilibrio su orden tiende a destruirse, pero lejos del equilibrio el orden puede mantenerse y nuevas estructuras pueden ser formadas (Nicolis y Prigogine, 1977).

La descripción de las estructuras disipativas y los fenómenos de auto-organización tiene importantes aplicaciones en muchos campos desde el entendimiento de la creación del universo a partir del big-bang (Fox, 1980), hasta el estudio de la evolución de las sociedades. Siendo de vital importancia en el estudio del origen de la vida (Eigen 1971; Eigen y Schuster, 1977; Fox, 1980; Kauffman 1991), así como en la evolución biológica, en los procesos de coevolución y extinción masiva (Eigen, 1971; Kauffman, 1991). Por otro lado, la auto-organización también tiene un enorme potencial hacia la construcción de sólidos con morfologías bien definidas a escala nanométrica, en la investigación hacia el desarrollo de la inteligencia artificial y en la dilucidación de los patrones de las redes neuronales humanas.

Otra contribución importante para los estudios de la auto-organización es la teoría sinérgica de Haken. La sinérgica es un campo de investigación multidisciplinario el cual propone que los sistemas abiertos están compuestos de múltiples partes que interactúan unas con otras para formar estructuras funcionales espacio-temporales por medio de la auto-organización (Haken, 1985).

#### **4.3 Los agregados cristalinos de morfología inducida crecidos en geles de sílice preparados a valores de pH básico.**

En las primeras décadas de este siglo el biólogo mexicano Alfonso L Herrera, pionero en las investigaciones acerca del origen de la vida, tratando de producir estructuras que imitaran a los sistemas vivos, trabajó con sustancias que él consideraba como esenciales para la vida (entre las que se encontraban las sales





de metales alcalinotérreos y el sílice coloidal), y obtuvo ciertas estructuras que simulaban las morfologías típicas de los organismos (Herrera, 1942). Posteriormente, en la década de los 70, el profesor García-Ruiz se dio cuenta de que la difusión de soluciones de carbonatos de metales alcalinotérreos (Ca, Sr, Ba) en un gel de sílice preparado a valores de pH alcalinos (entre 8 y 10) conteniendo iones carbonato, producía precipitados cristalinos de formas atípicas, (redescubriendo así parte de los trabajos de Herrera, Leduc, entre otros), (García-Ruiz y Amorós, 1981; Baird, 1992). Este tipo de agregados han sido definidos como precipitados nanocompuestos, que están formados por dos fases bien definidas, una cristalina de metal carbonato, y una membrana de metal silicato amorfa bajo análisis de rayos X, que actúa como el sitio para el crecimiento progresivo de la estructura tridimensional de los cristales que forman el agregado y que controla su morfología auto-organizada no cristalográfica. Dada esta característica, García-Ruiz propuso el nombre de agregados cristalinos de morfología inducida, para nombrar a estos precipitados (García-Ruiz, 1985).

#### **4.4 Los agregados cristalinos de calcio y estroncio, una revisión general y su papel en los seres vivos.**

##### **4.4.1 Los agregados cristalinos de calcio**

De entre los 40 diferentes minerales que se conocen que están presentes en los organismos vivos, 20 de ellos son compuestos de calcio y otros dos son asociaciones entre un mineral de calcio y algún otro mineral. Así entre los minerales de calcio más extendidos se encuentran los carbonatos y los fosfatos, la gran mayoría de los cuales son formados como agregados en los organismos.

Muchos minerales biológicos contienen fosfato de calcio como su componente mayor, aunque su distribución esta confinada al reino animal. Los minerales de fosfato de calcio se encuentran formando parte importante de los endo esqueletos de los vertebrados, así como también se encuentran presentes en algunos platelmintos, ectoproctos, anélidos, moluscos y de manera muy importante en los



artrópodos, como parte constituyente de su exoesqueleto (Lowestam, 1981; Lowenstam y Weiner, 1982).

Por otro lado, los cristales de carbonato de calcio ocurren en los sistemas biológicos principalmente como calcita o aragonito y se encuentran ampliamente distribuidos en todos los phyla. La vaterita también está presente, pero no es muy frecuente. El tamaño y las características morfológicas de esos cristales y su estado de agregación muestran gran diversidad entre los diferentes grupos de organismos. Así, cada organismo mantiene tipos específicos de patrones cristalinos, y esto implica que las condiciones bajo las cuales el cristal crece, al menos en parte está bajo control genético. Sin embargo, muchas similitudes son encontradas en los procesos de crecimiento cristalino entre organismos alejados filogenéticamente como plantas y animales (Watabe, 1974).

En general, los cristales de carbonato de calcio en sistemas biológicos están presentes como agregados policristalinos o en mosaico, o como agregados con una orientación preferencial. Muchos factores influyen en la formación de la calcita, vaterita o aragonito en los sistemas biológicos, incluyendo la matriz orgánica y los parámetros medioambientales como temperatura, salinidad y concentraciones de los iones en el agua (Watabe, 1974; Falini y col. 1996).

#### **4.4.2 Precipitación polimórfica del carbonato de calcio**

El carbonato de Calcio anhidro puede presentarse en la naturaleza en cualquiera de sus tres variantes polimórficas conocidas: calcita, aragonito o vaterita, precipitando cada una de ellas en diferentes condiciones. Con ayuda de la termodinámica es fácil demostrar que para unas condiciones de temperatura (T) y presión (P) determinadas, sólo una variante polimórfica es estable; pero cuando el  $\text{CaCO}_3$  es precipitado a P y T constantes (como las ambientales) la formación de uno o de otro polimorfo depende de otros factores, como la velocidad de precipitación.

La calcita es el polimorfo más estable a P y T ambientales y tiene una estructura cristalina muy similar al aragonito, siendo la mayor diferencia entre éstos la



organización y orientación de sus moléculas de carbonato (Falini, 1996). La vaterita es metaestable en las mismas condiciones con respecto a la calcita y el aragonito, por lo que las soluciones acuosas en condiciones de equilibrio para la vaterita estarán sobresaturadas con respecto a los otros dos polimorfos.

En una solución de iones  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{CO}_3^{2-}$  en las cuales sus concentraciones estén muy cerca del equilibrio, la agrupación de aniones y cationes se dará muy lentamente, por lo que adoptará la configuración más simétrica y de menor número de posiciones equivalentes y por lo tanto de menor entropía de formación, es decir, la de la calcita. Si hay un aumento en la sobresaturación de los iones, la velocidad de agrupación de éstos aumentará, por lo que habrá una reducción de la capacidad de orientación de los grupos carbonato y aumentará el desorden de acumulación, por lo tanto, este desorden no podrá ser asimilado por una estructura tan ordenada como la calcita y precipitará en la forma del aragonito, que posee un mayor número de posiciones permitidas. Si la sobresaturación sobrepasa la capacidad del aragonito para absorber el desorden de configuración, entonces el  $\text{CaCO}_3$  precipitará en la forma de la vaterita, que es la estructura que permite acumular un mayor número de defectos; sin embargo, como resultado de la precipitación se dará una disminución en la sobresaturación de la solución de tal forma que llegará el momento que precipite el  $\text{CaCO}_3$  como aragonito o como calcita, esto explicaría la transformación "*in situ*" vaterita-aragonito y vaterita-calcita (García-Ruiz, 1980). Cuando la sobresaturación es aún mayor, el sistema tiende a responder con un cambio textural (como los esferulitos) y por último adoptando una configuración amorfa.



**Tabla 1: Datos comparativos de los tres polimorfos del CaCO<sub>3</sub>**

	Calcita	Aragonita	Vaterita
Volumen de celda (Å <sup>3</sup> )	367.5	226.9	375.8
Volumen molar (cm <sup>3</sup> )	39.934 ± 0.15	34.15 ± 0.5	37.13 ± 0.5
Densidad (gr/cm <sup>3</sup> )	2.712	2.930	2.653
Sistema cristalino	Trigonal	Rómbico	Hexagonal
Constantes de la red (26 °C) (Å)	a <sub>0</sub> = 6.412 α = 101°55'	a <sub>0</sub> = 7.968 b <sub>0</sub> = 5.741 c <sub>0</sub> = 4.959	a <sub>0</sub> = 7.15 c <sub>0</sub> = 8.524
No. de moléculas/celda(Z)	6	4	6
Solubilidad gr/cm <sup>3</sup> (25°C)	0.0014	0.00153	?
Producto de solubilidad (25°C)	4.7.10 <sup>-9</sup>	6.9.10 <sup>-9</sup>	?
Grupo espacial	R3c	Pmna	P6 <sub>3</sub> 22
Tipo de posiciones eq.	2Ca,2c,60,	4Ca,4C,40 <sub>I</sub> ,8 <sub>II</sub>	2Ca <sub>I</sub> ,2Ca <sub>II</sub> , 2Ca <sub>III</sub> 6C,60 <sub>I</sub> ,120 <sub>II</sub>
No de posiciones eq.	3	4	6

#### 4.4.3 Los agregados cristalinos de estroncio

En los organismos, los agregados de estroncio únicamente se presentan como minerales de sulfato de estroncio (celestita), constituyendo solamente una parte pequeña de la testa de los radiolarios (Lowestam, 1981; Lowenstam y Weiner, 1982). Por otro lado, el Sr también puede encontrarse como elemento traza en los agregados de calcio.

#### 4.5 Los procesos de biomineralización en seres vivos

La biomineralización es el proceso por el cual los organismos vivos forman sólidos inorgánicos y hay dos tipos diferentes. La biomineralización biológicamente inducida en la cual el organismo modifica su microambiente local, creando las condiciones necesarias para que se dé la precipitación, por medio de la interacción entre metabolitos biológicos y los cationes presentes en el medio ambiente externo, resultando agregados policristalinos con un arreglo azaroso de



sus constituyentes minerales, con morfologías casi idénticas a las reflejadas por los minerales precipitados en condiciones inorgánicas (Lowenstam, 1981). Este proceso de formación de minerales, es el estado más primitivo en la evolución de la formación de minerales biogénicos, y está ejemplificado por algunas bacterias y algas.

El otro tipo de biomineralización es el mediado por una matriz orgánica, en el cual esta matriz controla la precipitación y el arreglo de los cristales minerales, por medio de interacciones electrostáticas, complementaridad geométrica, estereoquímica, o de limitación de espacio. Así, el tipo mineral, la orientación de los ejes cristalográficos y la microarquitectura están bajo control genético (Lowenstam y Weiner, 1983; Addadi y Weiner, 1985; 1989). Conformando la matriz se encuentran un grupo de macromoléculas (proteínas ricas en ácido aspártico y glutámico), que están en contacto directo con la fase mineral, y cuya función principal es la nucleación de los cristales inorgánicos, la regulación de su crecimiento, su orientación cristalográfica y la determinación del polimorfo (Weiner y Traub, 1983; Mann 1983). Esas moléculas son nombradas como proteínas ácidas o como proteínas solubles de la matriz, y se encuentran formando una especie de emparedado, en donde un segundo componente de la matriz, conocido como proteínas no ácidas o como proteínas insolubles de la matriz, se encuentran formando el relleno de este. Al parecer, su única función es dar soporte a las proteínas ácidas, ya que este componente no se encuentra presente en todos los organismos que realizan la biomineralización mediada por matriz. La forma de la matriz orgánica involucra la activación específica de la nucleación en la superficie de ella, pero propiedades como la estructura cristalina y la orientación están determinadas por factores químicos de la matriz (Mann, 1988). La biomineralización mediada por una matriz es de particular interés por el control que ejerce sobre la formación de cristales y porque se relaciona más con la producción de los IMCA (dado que la membrana de polisilicato es la que controla la morfología de los agregados).



## **4.6 El papel de los geles de sílice, síntesis y propiedades útiles en la obtención de agregados cristalinos de morfología inducida.**

### **4.6.1 Características generales de los geles de sílice.**

Los geles son sistemas de naturaleza semi-sólida ricos en líquido, están formados de suspensiones o soluciones por estabilizamiento de un sistema tridimensional entre las moléculas de un primer componente. Un segundo componente, generalmente agua (aunque pueden ser solventes orgánicos), permanece como una fase continua en la red (Henisch, 1988). Los procesos de gelificación son diversos y pueden ser por procesos físicos (variaciones de temperatura en las gelatinas), o por reacciones químicas (reacciones de policondensación o poliadición en geles de sílice). Un gel de sílice es así un hidrogel porque su fase continua es agua.

Los geles como sistemas han sido empleados en el crecimiento de cristales de compuestos de baja solubilidad (Moreno, 1995). Dentro de toda la amplia gama de geles que existen, los de sílice son un excelente medio para el crecimiento de cristales de casi cualquier sustancia bajo condiciones controlables (Fisher y Simons, citados por Henisch, 1988), debido a sus propiedades inertes con respecto a los compuestos crecidos en él. Así los geles de sílice son el mejor y más versátil medio de crecimiento de cristales (Henisch, 1988).

### **4.6.2 Propiedades físicas y químicas de los geles de sílice.**

Es evidente que diversas características físicas y químicas de los geles influyen en la calidad de los cristales crecidos en ellos, como el tamaño de poro de la red polimérica, la firmeza y transparencia del gel, la velocidad de difusión a través de él y las interacciones que tenga el gel con el cristal, la solución precipitante o los reactantes que puedan ser incluidos en su red polimérica.

El tamaño y distribución de los poros del gel dependen del método y pH de preparación. Los geles de sílice preparados a pH 6, por neutralización del



metasilicato de sodio (1.06 g/ml) con ácido acético, muestran una distribución azarosa de los poros con un promedio de tamaño de poro de 50 a 150 nm. Por otro lado, a valores de pH de 10 se tienen tamaños de poro más grandes que a pH 6, y con una distribución más homogénea. Para geles obtenidos a partir de la hidrólisis del TMOS (tetrametoxisilano), a una concentración de 20%, v/v el promedio de tamaño de poro es de 50 a 100 nm, mientras que a una concentración de 10 % v/v el promedio de tamaño de poro varía de 150 a 200 nm (Moreno, 1999).

La firmeza y transparencia de un gel depende del pH de la solución antes de la gelificación y de la naturaleza de los iones presentes. La velocidad de difusión depende del tamaño de las partículas que difunden en relación con el tamaño de poro del gel y de la interacción de las partículas con las superficies internas del gel. La estructura de los geles de sílice depende significativamente del método de preparación.

Por otro lado, el proceso de gelificación es muy complicado; sin embargo, es conocido que dos iones están involucrados  $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$  y  $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ , produciéndose en cantidades relativas dependiendo de la concentración de iones hidrógeno. Así mientras el ion  $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$  es favorecido a valores altos de pH, y es en principio más reactivo, el ion  $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$  es favorecido por valores moderadamente bajos de pH y puede ser el responsable de la polimerización (Henisch, 1988).

La polimerización empieza cuando se forman pequeñas esferas de polímero de unos pocos angstroms de diámetro (partículas primarias). Estas partículas continúan creciendo hasta que alcanzan un tamaño particular en donde los grupos silanol (grupos hidroxilo unidos a la superficie de los átomos de sílice) sobre partículas poliméricas primarias adyacentes se condensan con la eliminación de agua (Scott, 1993). Esta condensación hace que las partículas poliméricas primarias se unan unas con otras iniciando la gelificación (Figura 2). Durante este proceso, las partículas primarias pueden tener diámetros de unos pocos angstroms hasta cientos de angstroms, dependiendo de las condiciones de formación (Scott, 1993).



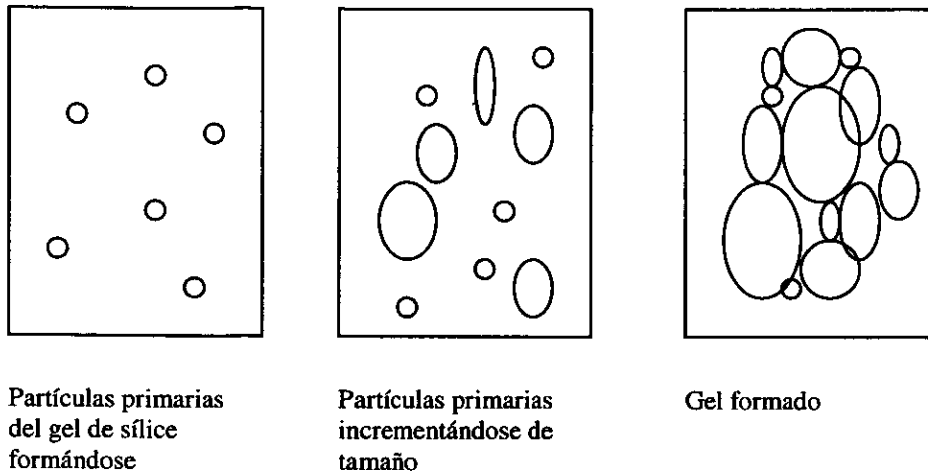


Figura 2. Formación de los geles de sílice

La matriz de las partículas poliméricas consiste de una cubierta de átomos de sílice unidos a átomos de oxígeno por enlaces siloxano (enlaces oxígeno-sílice-oxígeno). Sin embargo, sobre la superficie de cada partícula primaria hay algunos grupos hidroxilo residuales no condensados que le confieren cierta capacidad polar al gel. Teóricamente los grupos hidroxilo pueden ser de uno de tres tipos: primario, secundario o terciario (Figura 3). Así, el gel de sílice puede absorber moléculas en su red polimérica tanto orgánicas como inorgánicas. De igual modo, el cristal crecido en el gel puede incorporar parte de éste durante su crecimiento (Patel y Bhat, 1972).

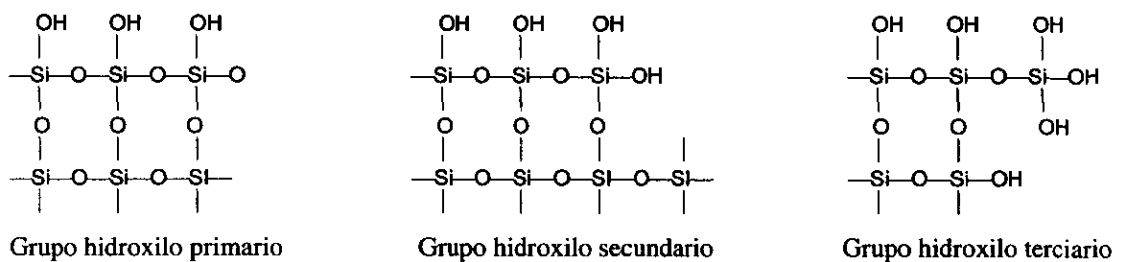


Figura 3. Formas en las cuales se pueden presentar los grupos hidroxilo en la superficie del gel.

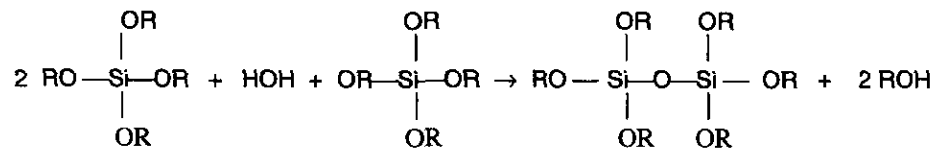




### 4.6.3 Síntesis de geles de sílice

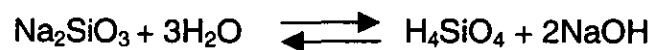
Hay dos procesos muy usados para la obtención de los geles de sílice, y estos son por medio de la neutralización del metasilicato de sodio o por la hidrólisis de los siloxanos (tetraetoxisilano TEOS o tetrametoxisilano TMOS).

Para formar un gel de sílice a partir de los siloxanos, se tiene que preparar una solución acuosa de 2 a 20 % v/v de TMOS o TEOS y agitar continuamente, dado que los siloxanos son muy solubles en alcoholes pero no así en agua. Entonces el TMOS o el TEOS reaccionarán con el agua conforme la siguiente ecuación siguiendo la reacción hasta que se forma una red tridimensional:



Este método tiene la ventaja de que no se presentan iones adicionales contaminando el gel. Es importante señalar que una vez que se ha dado la hidrólisis, la polimerización se debe de llevar en condiciones estáticas a fin de obtener geles con buenas propiedades mecánicas (Moreno, 1995).

La otra forma de preparar un gel es por medio de la neutralización del metasilicato de sodio. Cuando el metasilicato está en solución, se puede considerar que el ácido monosilícico es producido mediante el siguiente equilibrio dinámico:



Así, si se neutraliza el NaOH, entonces el ácido monosilícico se puede polimerizar con la subsecuente liberación de agua formando una red tridimensional de enlaces  $(\text{Si}-\text{O})_n$ , creando un polisiloxano (Figura 4), y dado que el proceso de polimerización continua, el agua producida se acumula en la superficie del gel dando el fenómeno conocido como sinéresis.



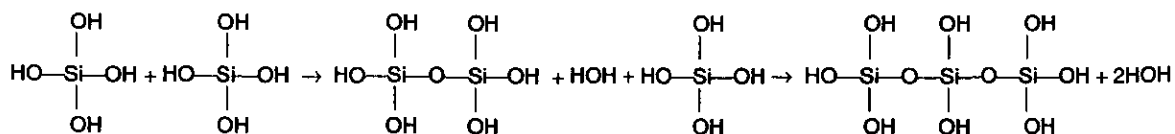
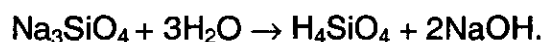


Fig. 4 Polimerización del ácido silícico

La neutralización del metasilicato de sodio puede darse por medio de la adición de cualquier ácido a la solución (por ejemplo HCl o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), agregando la cantidad de ácido necesaria para llevarlo a un pH determinado. Aunque este método tiene la ventaja de que se controla mejor el pH del gel, se da la formación de productos adicionales de la reacción (como el NaCl cuando se neutraliza con HCl), que podrían interferir con los resultados cuando se están realizando experimentos muy sensibles a ciertos iones. Otro método para neutralizar el metasilicato de sodio es por medio de resinas de intercambio catiónico. Esto se lleva a cabo mezclándose una cantidad en peso de resina con una cantidad en volumen de silicato y agitando la mezcla para que se dé la reacción de neutralización, separando después la resina por filtración. Este método tiene la ventaja de que no hay compuestos adicionales que puedan interferir con el experimento, además de presentar una mayor transparencia (Barber y Simpson, 1985). Hay dos variantes metodológicas para preparar geles de sílice a partir de resinas, una es manteniendo constante el volumen de silicato y variando el peso de la resina (Figura 5). En la gráfica se puede ver que el punto de inflexión corresponde a la neutralización completa del silicato de sodio. Ahora bien, teóricamente es posible calcular la cantidad necesaria de resina para neutralizar la cantidad producida de NaOH de acuerdo a la ecuación química:



Así, si cada mol de  $\text{Na}_3\text{SiO}_4$  en solución acuosa produce 2 moles de  $\text{NaOH}$ , y dado que la densidad del silicato de sodio es conocida ( $1.06 \text{ g/cm}^3$ ), sabiendo que se tomaron volúmenes de 10 ml de una solución de silicato de sodio  $1.06 \text{ g/ml}$ , se puede calcular la cantidad de g/mol que se producen de  $\text{NaOH}$  ( $0.526 \text{ g/mol}$ ), los cuales deberán reaccionar con el mismo número de equivalentes gramo de la resina (Moreno, 1995), por tanto:

$$\text{No de eq-gr RESINA-H} = \text{No de eq-gr de NaOH}$$

$$\text{Peso de resina (g)}/184.2 = 0.526 \text{ g mol}^{-1} / 40.08 \text{ g mol}^{-1}$$

$$\text{Peso de resina (teórico)} = 2.4174 \text{ g}$$

La otra variante es manteniendo constante el peso de resina y variando el volumen de silicato (Fig. 6). Teóricamente, también podemos calcular el volumen de  $\text{NaOH}$  contenido en la solución de silicato de sodio necesario para neutralizar la resina. Así tenemos que:

$$\text{No de eq-gr RESINA-H} = \text{No de eq-g de NaOH}$$

Por lo tanto:

$$\text{Peso de resina (5.0 g)}/184.2 \text{ mol} = \text{Peso de NaOH} / \text{P.M.}_{\text{NaOH}}$$

Para conocer el volumen de silicato de sodio podemos introducir sustituciones como la densidad en el punto de equivalencia y despejar el vol. de  $\text{NaOH}$ :

$$V_{\text{ss}} (\text{NaOH contenido en solución}) = \text{Peso de resina} \times (40.08) / 184 \text{ g mol}^{-1} (0.0526 \text{ grcm}^3).$$

Donde el peso de resina fue constante 5 g, por lo tanto:

$$V_{\text{ss}} (\text{teórico}) = 20,6834 \text{ ml}$$



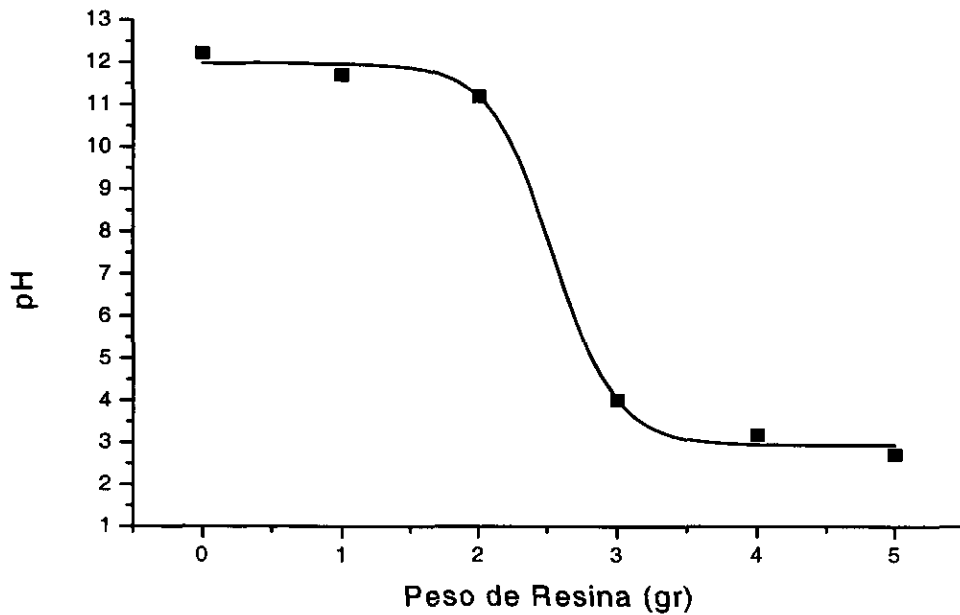


Figura 5. Gráfica de la neutralización del silicato de sodio, manteniendo un volumen constante de 10 ml de silicato de sodio y variando el peso de resina adicionado

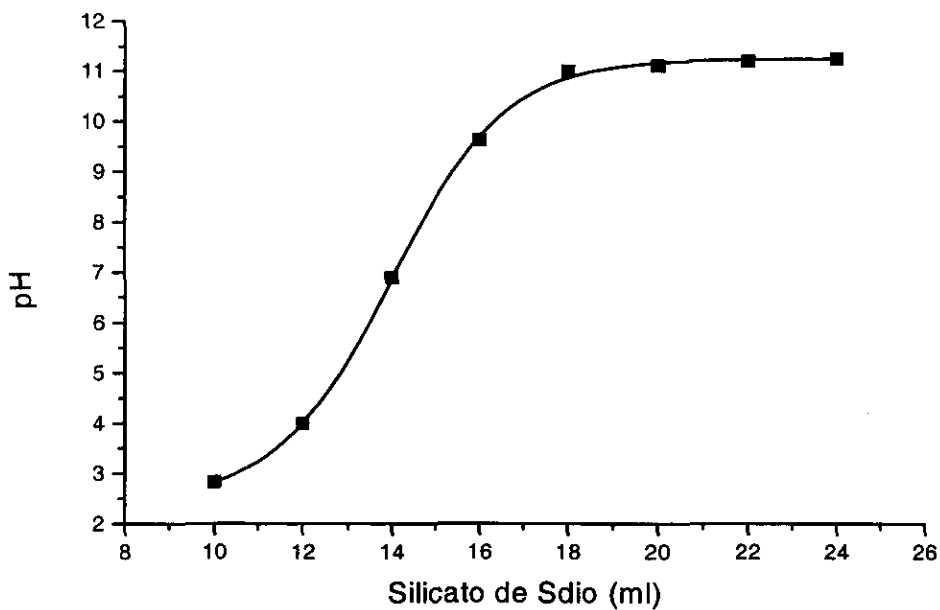


Figura 6. Gráfica de la neutralización del silicato de sodio manteniendo constante un peso de 5 g de resina y variando el volumen de silicato adicionado.



#### **4.7 Teorías minerales del origen de la vida y su relación con los agregados cristalinos de morfología inducida.**

Si nosotros consideramos, como una primera aproximación, que la vida no se originó a partir de materiales interestelares, entonces los primeros organismos deben de haberse originado a partir de materiales y procesos terrestres. La concepción más generalizada supone que los materiales críticos fueron una clase especial de compuestos orgánicos generados por procesos atmosféricos, oceánicos o geoquímicos. Así, el panorama clásico es la de la vida emergiendo de una sopa oceánica primordial, en un ambiente altamente reductor, en donde los primeros organismos estaban compuestos de las mismas sustancias orgánicas que los organismos actuales. Sin embargo, los recientes modelos de la formación planetaria, la dan a la tierra una atmósfera más o menos neutral, confirmando los descubrimientos hechos en las rocas de la serie Isua al SW de Groenlandia, (3800 m.a. de antigüedad), de carbonatos y formaciones ferrosas bandeadas, los cuales no pueden formarse en una atmósfera fuertemente reductora (Allart, citado por Cairns-Smith, 1992).

Por otro lado, es muy difícil, sino imposible, que se puedan sintetizar grandes polímeros de aminoácidos, nucleótidos, etc., en soluciones acuosas homogéneas (Orgel, 1997), como se pudieron encontrar en la sopa primordial. Además, considerando que según estimaciones teóricas los compuestos orgánicos que se habrían formado en la sopa primordial debieron estar sumamente diluidos (Yockey, 1995), es difícil pensar que las moléculas biológicas se pudieran auto-organizar para formar grandes polímeros y se dieran así los primeros proto-organismos.

Así, tuvo que haber algo que agrupara las moléculas orgánicas que estaban en solución, para que se polimerizaran (Orgel, 1997). Bernal fue el primero que propuso que las moléculas que se adsorbían sobre los minerales, y particularmente sobre minerales arcillosos, eran de particular relevancia en el origen de la vida (Bernal, citado por Cairns-Smith, 1992). Muchos autores han sugerido que algunos minerales, principalmente los arcillosos, actúan como



catalizadores para las reacciones de polimerización. Recientemente, Ferris y sus colaboradores (1996) han demostrado que la montmorillonita cataliza la formación de oligonucleótidos de mononucleótidos activados y la polimerización de aminoácidos activados. También se ha sugerido que la adsorción de oligonucleótidos en los minerales de intercambio aniónico, como la hidroxiapatita, pueden haber hecho posible el equivalente prebiótico de la síntesis de fase sólida. Oligómeros suficientemente grandes pueden ser absorbidos irreversiblemente en una superficie mineral, y esos pueden ser elongados indefinidamente por incubación, en una solución diluida de un monomero activado, o por una ocasional inmersión en una solución más concentrada (Hill y col, 1998; Liu y Orgel, 1998). Uno de los más importantes factores para la selección y arreglo de las moléculas adsorbidas, es su tamaño y forma, relacionadas con el arreglo atómico del substrato inorgánico (Cairns-Smith, 1992). Por otro lado, recientemente se ha propuesto a las ventilas hidrotermales como un lugar idóneo para el origen de la vida (Corliss, 1986). Estas ventilas tienen las condiciones geoquímicas óptimas para la formación de minerales arcillosos (saponita, nontronita, etc.), que pueden extraer y acumular materia orgánica (Corliss, 1986). Además de los antes mencionados, varios minerales tienen la capacidad para absorber moléculas orgánicas, como algunos silicatos y compuestos de azufre (Cairns-smith, 1992). Recientemente, se ha incrementado el interés por los compuestos de sulfuro de hierro, con relación a las ventilas hidrotermales y al origen de la vida (Cairns-Smith, 1982). Estos trabajos no fueron los primeros que determinaron la importancia de los compuestos de sulfuro en el origen de la vida, ya que Herrera, después de trabajar por mas de 40 años en el origen de la vida, concluyó que los compuestos de azufre merecían atención especial debido a su interés en el desarrollo celular (Herrera, 1942).

Ahora bien, dada la naturaleza anfífila de la bicapa de sílice en donde crecen los agregados cristalinos de morfología inducida, no es de extrañar que moléculas orgánicas puedan ser quimisorbidas en su red (García-Ruiz, 1997), y por lo tanto también ser importantes como candidatos para "concentradores" de la materia orgánica primordial y como participantes del origen de la vida.



“EFFICIUNT DAEMONES, UT QVAE  
NON SUNT, SIC TAMEN QUASI SINT,  
CONSPICIENDA HOMINIBUS  
EXHIBEANT”

LACTANCIO



## 1. Material y Métodos

### 1.1 Síntesis de agregados cristalinos de morfología inducida de Ca y Sr

Para la preparación de los geles de sílice, se utilizó una solución de metasilicato de sodio comercial (Aldrich Cat. 33,844-3), con un 27% de SiO<sub>2</sub> y un 14% de NaOH a un pH de 11.6 ± 0.2. Esta solución se diluyó a una densidad de 1.06 g/cm<sup>3</sup> utilizando la siguiente ecuación (Moreno, 1995):

$$V_{ss} = \frac{V_a(0.06)}{1.39(\text{g/cm}^3) - \rho_{\text{H}_2\text{O}}}$$

Donde:

V<sub>ss</sub>: Volumen de metasilicato de Sodio.

V<sub>a</sub>: Volumen de aforación.

ρ<sub>H<sub>2</sub>O</sub>: Densidad del agua a la temperatura de trabajo.

1.39: Densidad del Metasilicato de Sodio Comercial.

Una vez que se ajustó la solución de metasilicato de sodio a la densidad deseada, se procedió a tomar 10 ml de esta solución y se neutralizó con HCl 1 M, adicionándole a ésta la cantidad de HCl necesaria para llevarlo al pH deseado. Inmediatamente después, se le adicionaron 100 µl de una solución de Carbonato de Sodio (Merck Cat. 6392) 0.1 M (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), antes de que se lleve a cabo la gelificación. El volumen de HCl necesario para obtener un pH determinado se obtuvo por medio de una curva de calibración, la cual se realizó haciendo titulaciones repetidas de 10 ml de metasilicato de sodio con HCl (Figura 7). En nuestro diseño experimental se prepararon geles a valores de pH de 8, 9 y 10. El pH se midió con un potenciómetro MeterLab Mod. PHM202. Todos los procedimientos anteriores se llevaron a cabo con material de polipropileno, para evitar la corrosión del material de vidrio. Cabe destacar que el pH de





neutralización del metasilicato de sodio no es el pH final del gel, ya que éste, una vez solidificado, es neutro y sólo tiene agua como solvente en su interior.

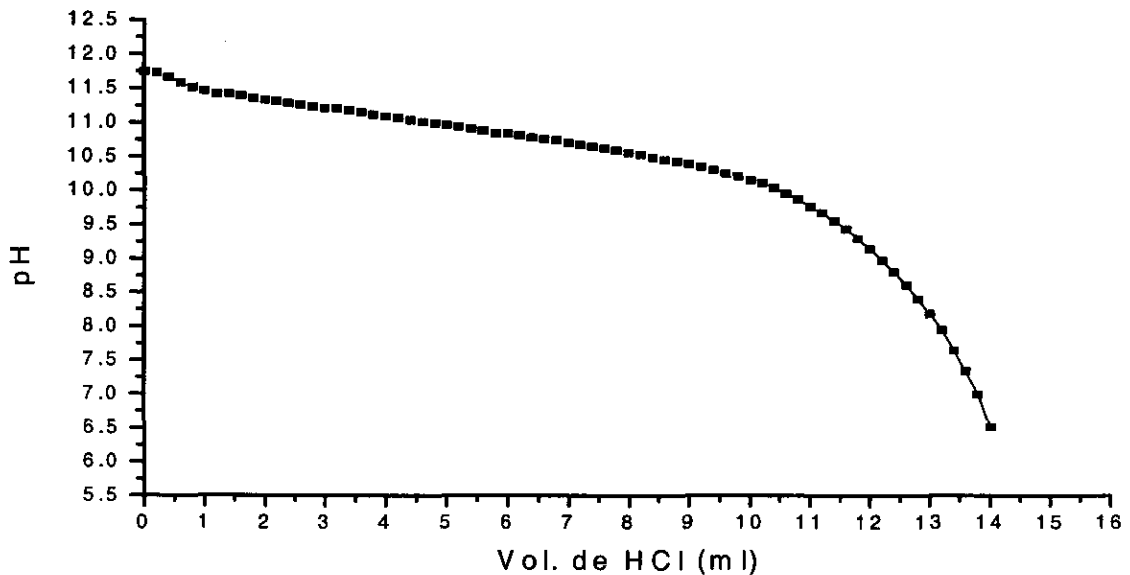


Figura 7. Gráfica de la titulación de un volumen constante de 10 ml de silicato de sodio con HCl.

Después de que se neutralizó la solución, se colocaron aproximadamente 6 ml de ésta (este paso se debe realizar rápidamente para evitar que la solución se gelifique antes de que pueda vaciarse, se debe de tener cuidado de que la solución no tenga burbujas y de que no se vea discontinuo el gel) en placas especialmente diseñadas para esto (Figura 8).

Las placas de experimentación se construyeron con dos vidrios transparentes de 7 cm de ancho por 10 cm de largo y 3 mm de espesor, entre los cuales se colocó una banda de caucho de 3 mm de espesor previamente cubierta con grasa de vacío, en 3 de los lados de las placas de vidrio, para asegurar su adhesión y evitar fugas, para lo cual también se colocaron pinzas en los tres lados en donde se colocó la tira de caucho (Figura 8a).

La solución de metasilicato de sodio neutralizada con el carbonato de sodio se introdujo en las placas, quedando como se describe en la figura 8b. La solución gelificaba después de unos pocos minutos, e incluso algunas horas a pH 10.



Después de que la solución gelificó, se procedió a introducir una solución de  $\text{CaCl}_2$  (Merck Cat. 2382) o de  $\text{SrCl}_2$  (Baker Cat. 4036) 0.1 M en la placa, por medio de jeringas hasta que se llenó completamente, cuidando de no introducir muy rápidamente la solución para evitar el daño de la parte superior del gel y la formación de burbujas, después la parte superior se selló con una tira de caucho y silicón (Figura 8c), para evitar su desecación y contaminación, tomando este momento como tiempo cero.

Los resultados se tomaron "*In situ*", por medio de un registro fotográfico de los precipitados obtenidos en las placas, realizado con una cámara Olympus SC35 acoplada a un microscopio estereoscópico Olympus SZH10. Se utilizaron diferentes marcas de películas, todas para revelado en blanco y negro, y las fotos fueron a diferentes magnificaciones (previamente calibradas). El registro de los resultados fue a los tiempos  $t_1=24$  h,  $t_2=48$  h,  $t_3=72$  h,  $t_4=96$  h,  $t_5=165$  h,  $t_6=330$  h,  $t_7=504$  h y  $t_8=662$  h. Las placas de experimentación se mantuvieron en una cámara de temperatura controlada a  $18^\circ\text{C}$ .

Cabe destacar que se realizaron placas a valores de pH de 8, 9 y 10 para obtener agregados de carbonato de calcio y también para obtener agregados de carbonato de estroncio. Además, se realizó una placa de experimentación control, sin la adición de la solución de carbonato de sodio, a la solución de metasilicato antes de gelificar y se procedió como en las placas normales introduciendo una solución de cloruro de calcio y estroncio, una vez que solidificó el gel.

## 1.2 Introducción de aminoácidos en la red polimérica del gel de sílice

Una vez que se estandarizó la técnica para el crecimiento de agregados cristalinos de morfología inducida en geles de sílice preparados a pH básico, se procedió a introducir los 10 aminoácidos esenciales en la red polimérica del gel de sílice. Para esto se neutralizaron 10 ml de metasilicato de sodio (1.06 mg/ml), e inmediatamente después se le adicionaron 100  $\mu\text{l}$  de una solución de Carbonato de Sodio 0.1 M ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) y 2  $\mu\text{l}$  de una solución de 1mg/ml en agua de uno los aminoácidos estudiados, en este caso también fueron valores de pH de 8, 9 y 10.



Esto se repitió para cada uno de los 12 L- aminoácidos estudiados (Lys, His, Leu, Ile, Arg, Thr, Val, Trp, Met, Phe, Glu y Asp, Kit Sigma Cat. LAA-21). Posteriormente, se siguieron todos los pasos como los descritos anteriormente, para las placas sin aminoácido.

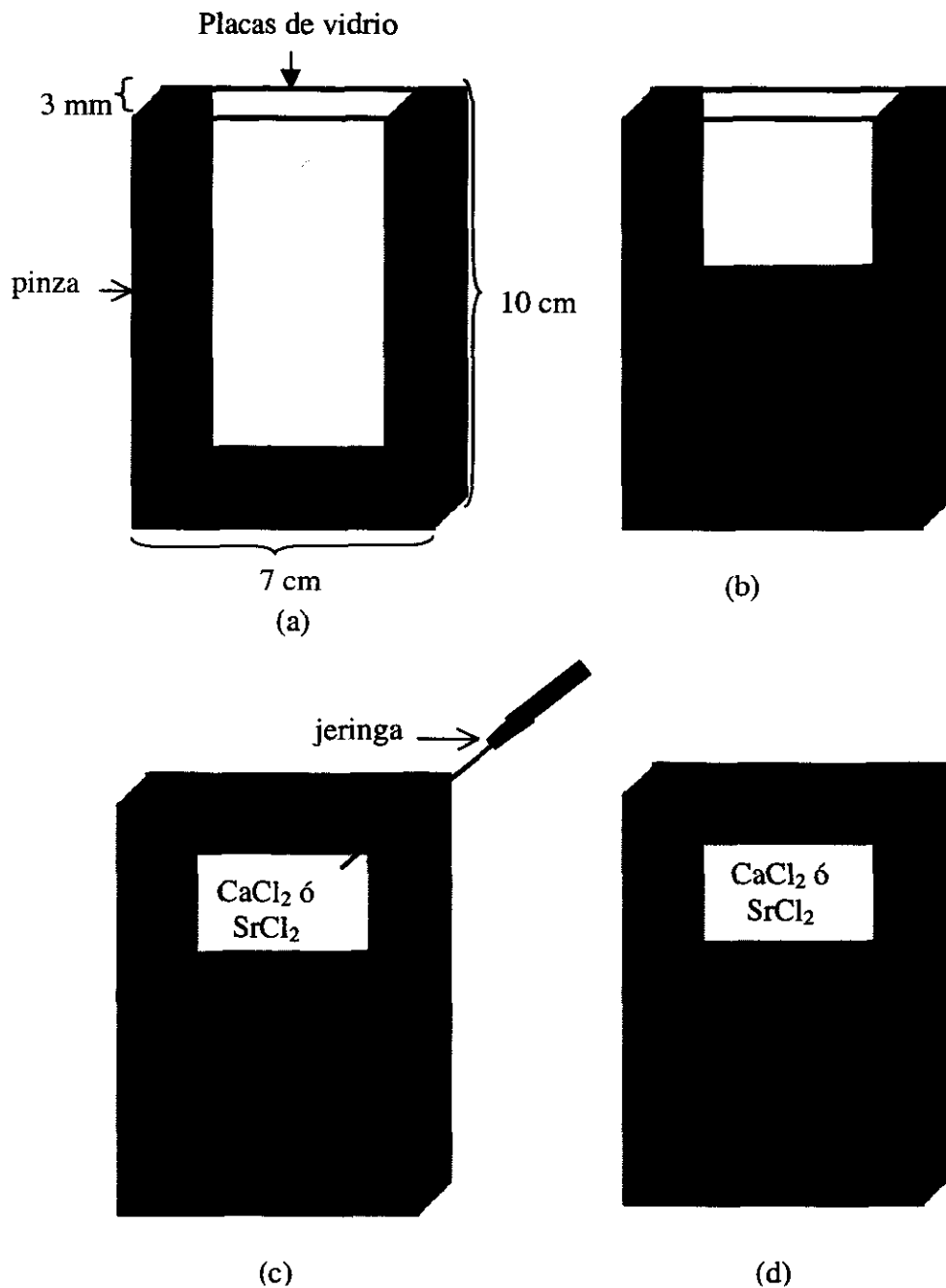


Figura 8. Construcción de las placas de experimentación.



**“Lo mas bello que podemos experimentar es lo misterioso, es la fuente de todo el verdadero arte y la verdadera ciencia. El que no puede hacer una pausa para maravillarse y permanecer arrobado y sentir un pavor reverencial, es como si hubiera muerto sus ojos se han cerrado”**

**Albert Eistein**

## **Resultados Experimentales**



## 1. Resultados

### 1.1 Análisis de las observaciones en el estudio de la obtención de agregados cristalinos de Ca y Sr y de la influencia de los aminoácidos esenciales.

#### 1.1.1 Resultados de la obtención de agregados cristalinos de calcio y estroncio y la influencia de 12 L-aminoácidos.

En este trabajo se ha observado la evolución morfológica a través del tiempo de los agregados cristalinos de  $\text{CaCO}_3$  y de  $\text{SrCO}_3$ . Dado que se analizaron los 10 aminoácidos esenciales en geles formados a tres diferentes valores de pH, los resultados se analizaron comparativamente primero con respecto a la variación de pH y posteriormente con respecto a la presencia y tipo de aminoácido estudiado. Los datos se estudiaron por zonas de precipitación, dividiéndose en zona inicial, zona media y zona final (Figura 9). Cabe destacar que los aminoácidos se encontraban disueltos en agua y en el gel permanecieron igual dado que los geles que se utilizaron fueron hidrogeles.

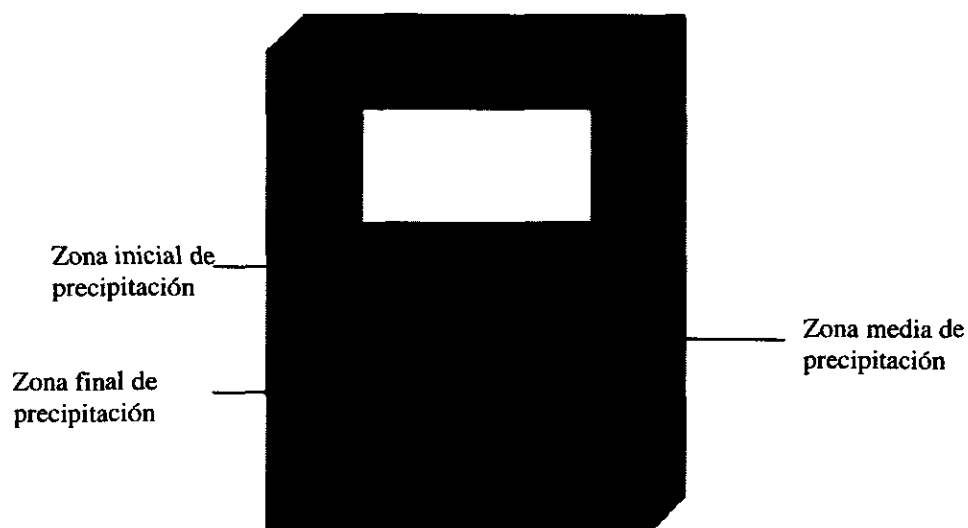


Figura 9. Zonas de precipitación de los agregados cristalinos de morfología inducida



### ***Agregados de $\text{CaCO}_3$ crecidos en ausencia de aminoácido***

#### **Agregados de $\text{CaCO}_3$ crecidos en geles de sílice preparados a pH 8:**

En las 3 zonas se obtuvieron cristales rombohedrales con pequeñas deformaciones y caras curvas como los descritos por Prieto y col. (Figuras 10a). También se obtuvieron agregados cristalinos que adoptaron formas muy complicadas e irregulares que permanecieron constantes en morfología y tamaño conforme paso el tiempo (Figuras 10c, d y e). Además se obtuvieron, aunque en un número muy reducido, cristales rombohedrales típicos (Figuras 10 b).

#### **Agregados de $\text{CaCO}_3$ crecidos en geles de sílice preparados a pH 9:**

Se obtuvieron cristales rombohedrales deformados en los cuales las caras fueron redondeadas, en algunos casos hasta formar pequeñas esferas (Figuras 11a y b). Algunos cristales se agregaron formando estructuras irregulares. Este patrón se repitió en las tres zonas de precipitación.

#### **Agregados de $\text{CaCO}_3$ crecidos en geles de sílice preparados a pH 10:**

Zona inicial: En esta zona de precipitación se obtuvieron monocristales rombohedrales de calcita y monocristales de calcita con caras curvas en forma de barrilete como los descritos por Prieto y col. (1981). Las dos morfologías se conservaron durante el periodo de experimentación (Figura 13a).

Zona media: En esta zona se observó la aparición de acículas con una constricción central que permanecieron constantes en morfología (Figuras 12a, b, c), además se obtuvieron estructuras aciculares a las cuales se le adosaron algunas otras acículas formando estructuras aciculares (Figuras 12b y c). También se encontraron agregados aciculares paralelos, fusionados por su parte media formando una especie de doble tenedor (Figuras 12 d y e).



Zona final: Se encontraron agregados aciculares fusionados por su parte media formando un doble haz a partir del punto de fusión, que aumento con el tiempo, su curvatura hacia el exterior formando una especie de doble abanico (Figuras 12 d y e).

***Con aminoácidos con cadenas polares cargadas positivamente (Lys, Arg, His)***

**Agregados de  $\text{CaCO}_3$  crecidos en geles de sílice preparados a pH 8:**

**Lys, His y Arg:** Con los tres aminoácidos se obtuvo el mismo patrón que el descrito para la placa sin aminoácido, pero en un número menor de agregados. Sin embargo, cabe mencionar que se inhibió la precipitación de los agregados por 96 h. con Lys y 168 h. aprox. con His.

**Agregados de  $\text{CaCO}_3$  crecidos en geles de sílice preparados a pH 9:**

**Lys, Arg, His:** Con los tres aminoácidos se obtuvieron los mismos cambios morfológicos. En todas las zonas de precipitación se obtuvieron cristales rombohedrales alargados y con proyecciones digitiformes (en forma de dedo) en los ejes de máximo alargamiento, semejando la estructura de un yunque, que permaneció constante en el tiempo (Figura 11c). También aparecieron agregados cristalinos a los cuales se les fueron depositando acículas muy delgadas, formando estructuras planas fibrosas de contornos irregulares (Figuras 11 d y e).

**Agregados de  $\text{CaCO}_3$  crecidos en geles de sílice preparados a pH 10:**

**Lys:** Con este aminoácido se obtuvo el mismo patrón como para el descrito para la placa sin aminoácido, además se dió la aparición de esferulitos distribuidos en toda las zonas de precipitación.



**His:** Con este aminoácido no se obtuvieron cambios morfológicos evidentes del patrón descrito para la placa sin aminoácido.

**Arg:** Con este aminoácido se obtuvieron, además del patrón descrito para la placa sin aminoácido, estructuras semejantes a dos colas de pescado unidas en la zona final de precipitación, debido probablemente a que un número mayor de acículas formaron el agregado.

***Con aminoácidos con cadenas laterales polares cargadas negativamente ( Asp y Glu )***

**Agregados de  $\text{CaCO}_3$  crecidos en geles de sílice preparados a pH 8:**

**Asp y Glu:** Con los dos aminoácidos se obtuvo el mismo patrón morfológico como el descrito para la placa sin aminoácido. Los agregados fueron inhibidos en su crecimiento durante 168 horas.

**Agregados de  $\text{CaCO}_3$  crecidos en geles de sílice preparados a pH 9:**

**Asp y Glu:** Con los dos aminoácidos se obtuvieron agregados planares fibrosos además del mismo patrón morfológico que se obtuvo en la placa sin aminoácido.

**Agregados de  $\text{CaCO}_3$  crecidos en geles de sílice preparados a pH 10:**

**Asp y Glu:** Con los dos aminoácidos se obtuvo el mismo patrón que el descrito para la placa sin aminoácido, aunque en algunos casos a los agregados que formaban un doble abanico, se le anexaron un número mucho mayor de acículas que a los obtenidos sin aminoácido, similar a lo que se obtuvo con arginina





***Con aminoácidos con cadenas polares no cargadas (Thr)*****Agregados de  $\text{CaCO}_3$  crecidos en geles de sílice preparados a pH 8:**

Se dio la aparición del mismo patrón morfológico como el descrito para la placa sin aminoácido. Cabe mencionar que con este aminoácido la inhibición fue hasta por 672 h.

**Agregados de  $\text{CaCO}_3$  crecidos en geles de sílice preparados a pH 9:**

Se dio el patrón típico como el descrito para la placa sin aminoácido, sólo que en un número mucho menor de agregados debido probablemente a una inhibición de la nucleación, y las caras de los cristales presentaban una textura rugosa.

**Agregados de  $\text{CaCO}_3$  crecidos en geles de sílice preparados a pH 10:**

Con este aminoácido, aparte del patrón descrito para la placa sin aminoácido, se dio la aparición de esferulitos en la parte media de la placa, aunque en un número menor.

***Con aminoácidos con cadenas no polares (Val, Leu, Ile, Met, Phe, Trp)*****Agregados de  $\text{CaCO}_3$  a crecidos en geles de sílice preparados pH 8:**

**Val, Leu, Ile, Met y Trp:** Con estos aminoácidos se obtuvo el mismo patrón como el descrito para la placa sin aminoácido, pero con un menor número de cristales. Cabe mencionar que los precipitados con Ile y Trp se inhibieron por 168 h, con Met y Val 336 h, y con Leu no hubo inhibición.

**Phe:** Con este aminoácido se dio una inhibición total de la precipitación de los agregados de Carbonato de Calcio.



**Agregados de  $\text{CaCO}_3$  crecidos en geles de sílice preparados a pH 9:**

**Met, Val y Leu:** Con estos aminoácidos se obtuvo el mismo patrón como el descrito para la placa sin aminoácido, pero además se obtuvieron agregados en forma de yunque y agregados planos fibrosos de contornos irregulares.

**Trp y Ile:** Con estos aminoácidos se obtuvo el mismo patrón descrito para la placa sin aminoácido.

**Phe:** Con este aminoácido se obtuvo el mismo patrón descrito para la placa sin aminoácido, pero además se obtuvieron una gran cantidad de cristales planos fibrosos de contornos irregulares.

**Agregados de  $\text{CaCO}_3$  crecidos en geles de sílice preparados a pH 10:**

**Leu, Ile, Met, Phe, Trp:** Con estos aminoácidos se obtuvieron un número muy reducido de estructuras aciculares en la zona media de precipitación, al contrario de la placa sin aminoácido. Además, algunos cristales con caras curvas en forma de barrilete en la misma zona de precipitación evolucionaron por medio de la depositación de acículas en el eje de máximo alargamiento que aumentaron su curvatura con el tiempo formando una estructura en forma de doble abanico (Figuras 13 a, b, c, d, e, f, g).

**Val:** Aparte del patrón descrito para la placa sin aminoácido, se dio la aparición de esferulitos en la parte inicial del gel.



***Agregados de SrCO<sub>3</sub> crecidos en ausencia de aminoácido*****Agregados de SrCO<sub>3</sub> crecidos en geles de sílice preparados a pH 8:**

En las tres zonas se obtuvieron estructuras dendríticas, con pequeños abultamientos en las terminaciones de las ramificaciones de las acículas que permanecieron constantes en tamaño y morfología con el tiempo (Figuras 15 a, b y c). Otras estructuras dendríticas evolucionaron hasta formar estructuras de forma pisolítica (Figura 15 d).

**Agregados de SrCO<sub>3</sub> crecidos en geles de sílice preparados a pH 9:**

Zona inicial: En esta zona se obtuvieron estructuras radiadas que permanecieron constantes en tamaño (Figura 16a).

Zona media: En esta zona se encontraron estructuras radiadas de mayor tamaño, algunas de las cuales permanecieron constantes en morfología con el tiempo, algunas otras estructuras radiadas evolucionaron hasta formar estructuras laminares complejas imitando la morfología de algunas flores (Figuras 16 b, c y d; Figuras 17 a, b y c)). También se encontraron estructuras laminares onduladas y planas sencillas de forma irregular con terminaciones de hélices de simetría 2:2 (Figura 16 e).

Zona final: Se encontraron láminas regulares onduladas (Figura 17 e) y otras cónicas, varias láminas crecían de un mismo punto de nucleación tomando la morfología típica de una flor, creciendo en tamaño conforme avanzaba el patrón de precipitación. Algunas de estas láminas terminaron su crecimiento formando hélices de simetría 2:2. También se encontraron laminas sencillas onduladas y que terminaban en hélices de simetría 2:2. (Figura 17 d)



**Agregados de SrCO<sub>3</sub> crecidos en geles de sílice preparados a pH 10:**

Zona inicial: Al inicio del experimento se obtuvieron estructuras radiadas de tamaño muy pequeño que en un tiempo muy corto (menos de 24 horas), evolucionaron a estructuras laminares y éstas a su vez en estructuras helicoidales de simetría 2:2 y 4:2 (Figuras 19a, b, c y d).

Zona media: Se encontraron hélices de simetría 4:2 que crecieron con el tiempo. Varias hélices crecían de un mismo punto de forma nodular y algunas llegaban a ramificarse conforme crecían, formando una maraña de hélices (Figura 19e).

Zona final: Se obtuvieron algunas hélices muy pequeñas con simetría 2:2, que empezaron a crecer de la parte inferior del gel hacia arriba.

Cabe destacar que en la placa a la cual no se le adicionó la solución de carbonato de sodio, se obtuvieron solo agregados helicoidales de simetría 2:2 de tamaño muy pequeño en la parte superior del gel (Figura 19f).

***Con aminoácidos con cadenas polares cargadas positivamente (Lys, Arg, His)*****Agregados de SrCO<sub>3</sub> crecidos en geles de sílice preparados a pH 8:**

**Arg, His:** A este pH no se presentaron variaciones morfológicas evidentes del patrón morfológico descrito para los agregados de Estroncio sin aminoácido.

**Lys:** A este pH se obtuvieron pequeños esferulitos en las tres zonas de precipitación que se mantuvieron constantes en tamaño y forma conforme paso el tiempo.



**Agregados de SrCO<sub>3</sub> crecidos en geles de sílice preparados a pH 9:**

**Arg e His:** Con estos aminoácidos, aparte del patrón que se describió para la placa sin aminoácido, también se obtuvieron láminas con proyecciones digitiformes (Figura 18 c). Láminas onduladas de gran complejidad (Figura 18 d). En algunas láminas y hélices de la zona final de precipitación de la placa con Arg, se fueron depositando pequeñas acículas sobre ellas, utilizándolas como templete para crecer, formando estructuras complejas parecidas a estrellas de mar (Figura 18 f). Por otro lado también se obtuvieron agregados laminares que mostraban bandas de precipitación y que en morfología tienen mucha semejanza con ciertas algas pluricelulares del grupo de las feofitas (Figura 18 e).

**Lys:** Con este aminoácido se obtuvo el mismo patrón que el descrito para la placa sin aminoácido, pero con un número menor de agregados.

**Agregados de SrCO<sub>3</sub> crecidos en geles de sílice preparados a pH 10:**

**His y Arg:** Con estos aminoácidos se obtuvo el mismo patrón que el explicado anteriormente para la placa sin aminoácido.

**Lys:** Con este aminoácido, aunque también se observó el patrón descrito para la placa sin aminoácido, se obtuvieron un menor número de agregados en las tres zonas de precipitación y se inhibió el crecimiento de las hélices, obteniéndose un menor número de éstas, de menor tamaño y con menos ramificaciones que las de la placa sin aminoácido.



***Con aminoácidos con cadenas laterales polares cargadas negativamente  
( Asp y Glu )***

**Agregados de  $\text{SrCO}_3$  crecidos en geles de sílice preparados a pH 8:**

**Asp y Glu:** Con los dos aminoácidos se obtuvo el mismo patrón morfológico como el descrito para la placa sin aminoácido.

**Agregados de  $\text{SrCO}_3$  crecidos en geles de sílice preparados a pH 9:**

**Asp y Glu:** Con los dos aminoácidos se obtuvo el mismo patrón morfológico como el descrito para la placa sin aminoácido.

**Agregados de  $\text{SrCO}_3$  crecidos en geles de sílice preparados a pH 10:**

**Asp y Glu:** Con los dos aminoácidos se obtuvo el mismo patrón morfológico como el descrito para la placa sin aminoácido, aunque algunas de las helices se mostraron mucho mas laxas que en ausencia de aminoácido.

***Con aminoácidos con cadenas polares no cargadas (Thr)***

**Agregados de  $\text{SrCO}_3$  crecidos en geles de sílice preparados a pH 8:**

Se dio la aparición de esferulitos en la parte media del gel, aparte del patrón descrito para la placa sin aminoácido, pero con un menor número de agregados en todo el gel.

**Agregados de  $\text{SrCO}_3$  crecidos en geles de sílice preparados a pH 9:**

Con este aminoácido se obtuvo el mismo patrón como el descrito para la placa sin aminoácido.



**Agregados de  $\text{SrCO}_3$  crecidos en geles de sílice preparados a pH 10:**

Se dio la aparición de esferulitos en la parte media del gel, aparte del patrón descrito para la placa sin aminoácido.

***Con aminoácidos con cadenas no polares (Val, Leu, Ile, Met, Phe, Trp)*****Agregados de  $\text{SrCO}_3$  crecidos en geles de sílice preparados a pH 8:**

**Val, Leu, Ile, Met, Phe:** Con estos aminoácidos se obtuvo el mismo patrón como el descrito para la placa sin aminoácido

**Trp:** Se dio solamente la aparición de esferulitos (Figura 15 e).

**Agregados de  $\text{SrCO}_3$  crecidos en geles de sílice preparados a pH 9:**

**Val, Leu, Ile, Met:** Con estos aminoácidos se obtuvo el mismo patrón como el descrito para la placa sin aminoácido.

**Trp, Phe:** Aparte del patrón descrito para la placa sin aminoácido se dio la aparición de estructuras dendríticas con proyecciones aciculares muy largas, en los extremos de máximo alargamiento, y abultamientos redondeados en la parte media, imitando la estructura de una cuerda anudada en su parte media y deshilachada en sus extremos (Figura 18 a), algunas de las cuales evolucionaron hasta formar estructuras laminares de gran complejidad (Figura 18 b).

**Agregados de  $\text{SrCO}_3$  crecidos en geles de sílice preparados a pH 10:**

**Val, Leu, Ile, Met, Phe, Trp:** Con estos aminoácidos se obtuvo el mismo patrón como el descrito para la placa sin aminoácido.



## 1.2 Principales morfologías obtenidas en la interacción de aminoácidos en los agregados cristalinos de morfología inducida

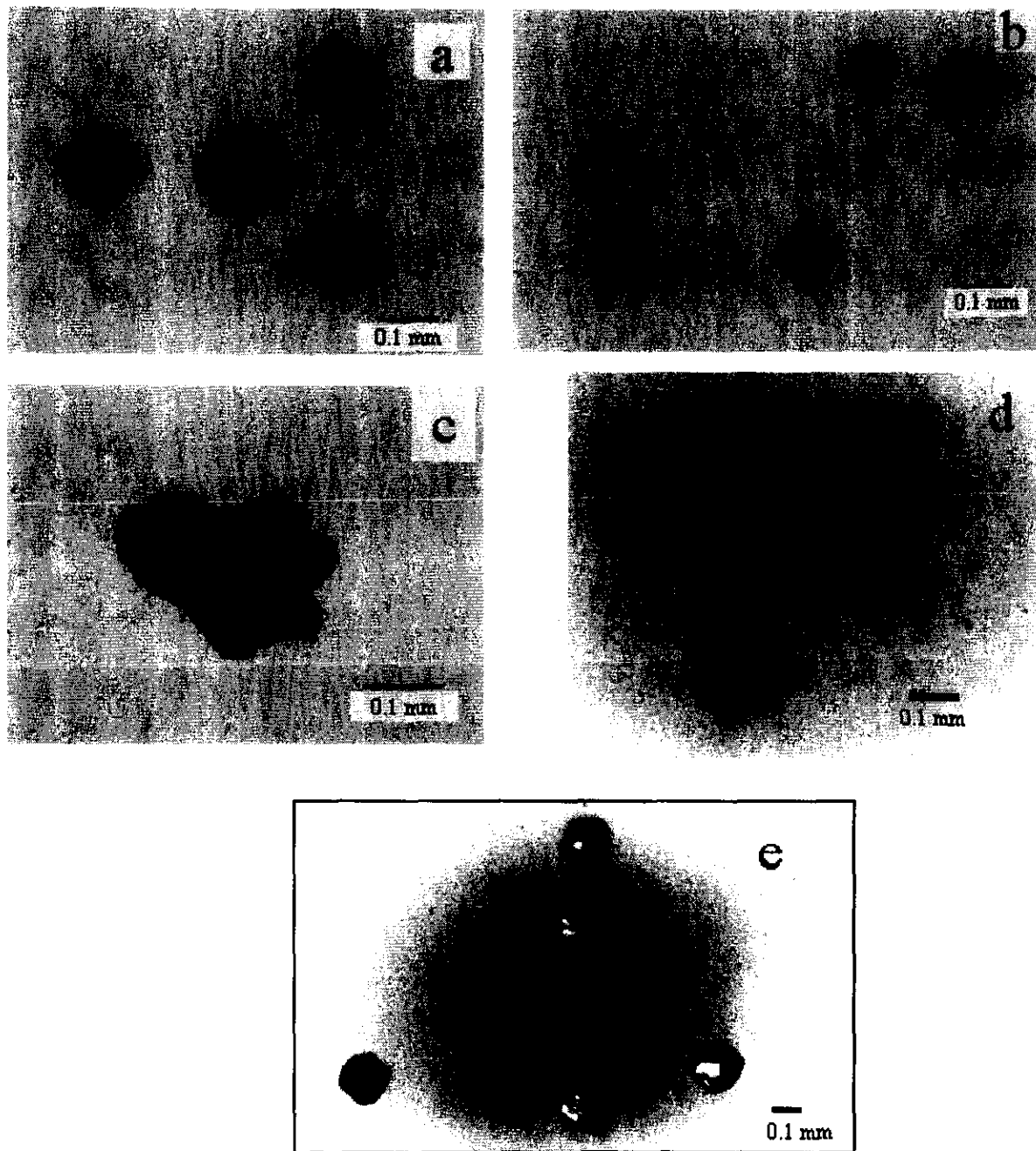


Figura 10. Principales morfologías de los agregados de  $\text{CaCO}_3$  obtenidos en geles de sílice preparados a pH 8. Morfologías obtenidas en todas las placas de experimentación en donde se obtuvo precipitación. a) Cristales con caras curvas. b) Cristales rombohedrales típicos. c, d y e) Agregados de formas complejas.





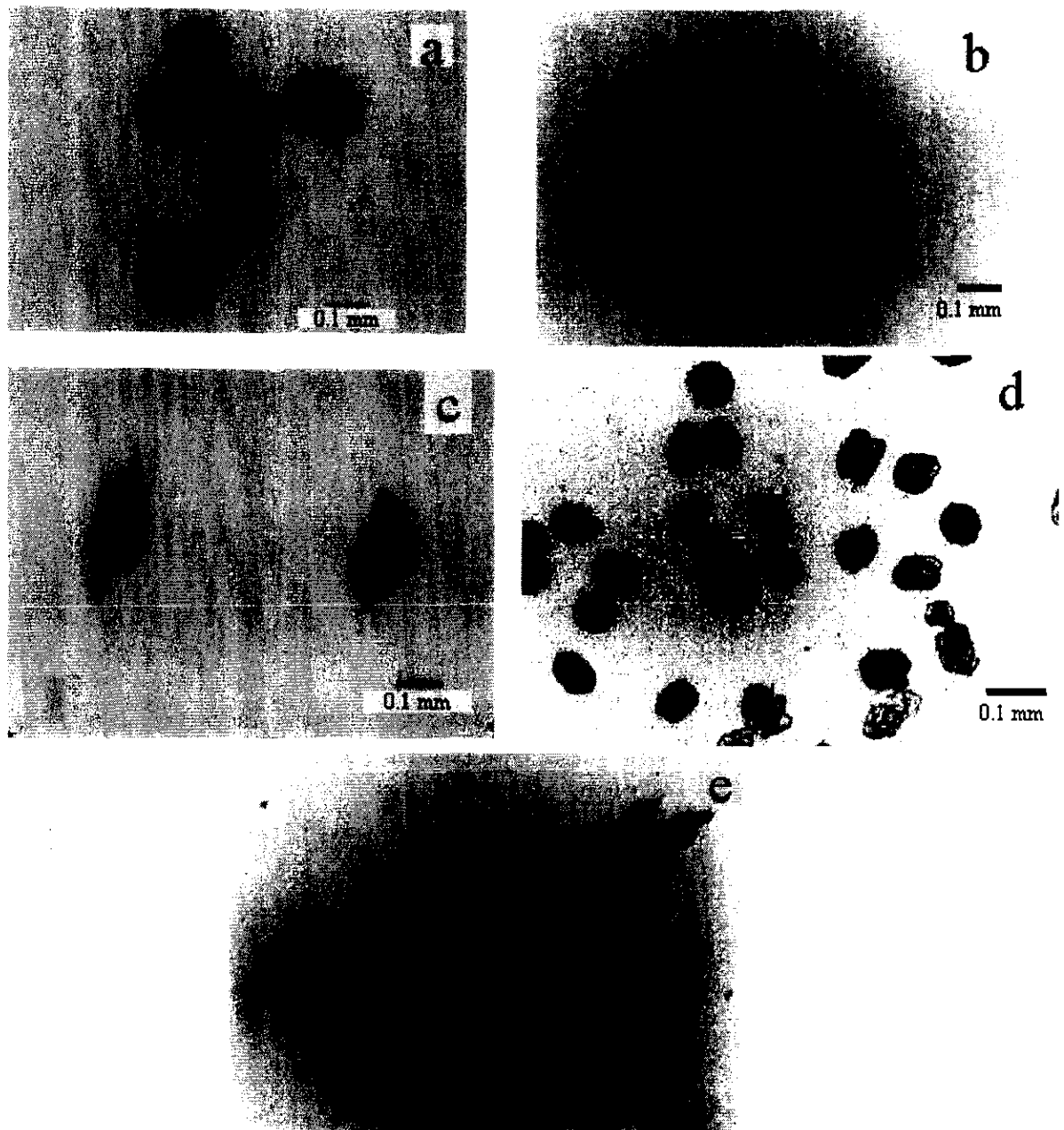


Figura 11. Principales morfologías de los agregados de  $\text{CaCO}_3$  obtenidos en geles de sílice preparados a pH 9. a y b )Morfologías de los cristales redondeados obtenidos en las placas sin aminoácido, c) Agregados en forma de yunque, obtenidas con los aminoácidos Lys, Arg, His, Met, Val y Leu. d y e)Agregados planares fibrosos, obtenidos con los aminoácidos Met, Val, Leu, Phe, Asp y Glu.

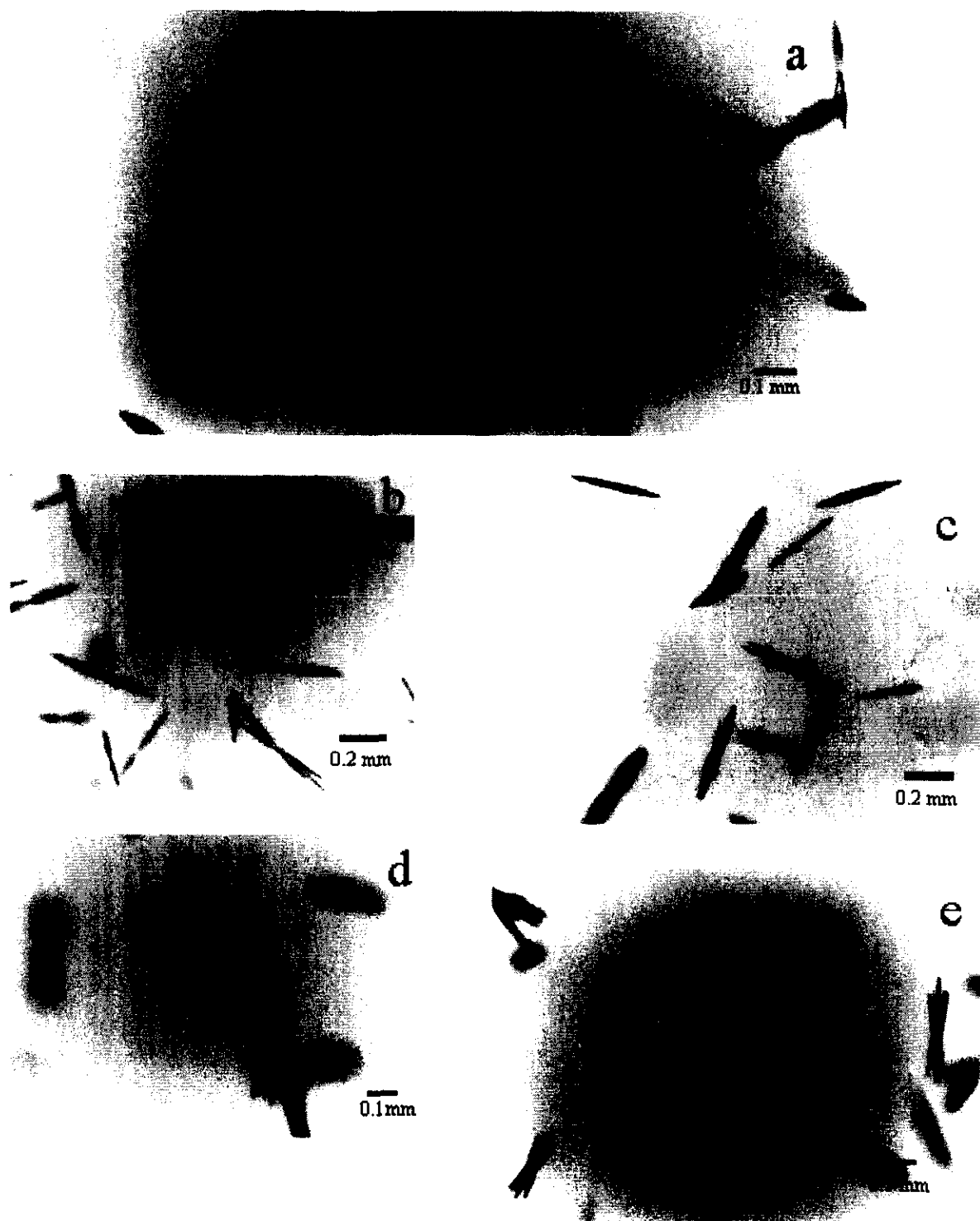


Figura 12. a-e) Evolución morfológica de los agregados de  $\text{CaCO}_3$  obtenidos en geles de sílice preparados a pH 10 en ausencia de aminoácido, con aminoácidos de cadenas laterales cargadas negativamente y aminoácidos con cadenas laterales cargadas positivamente

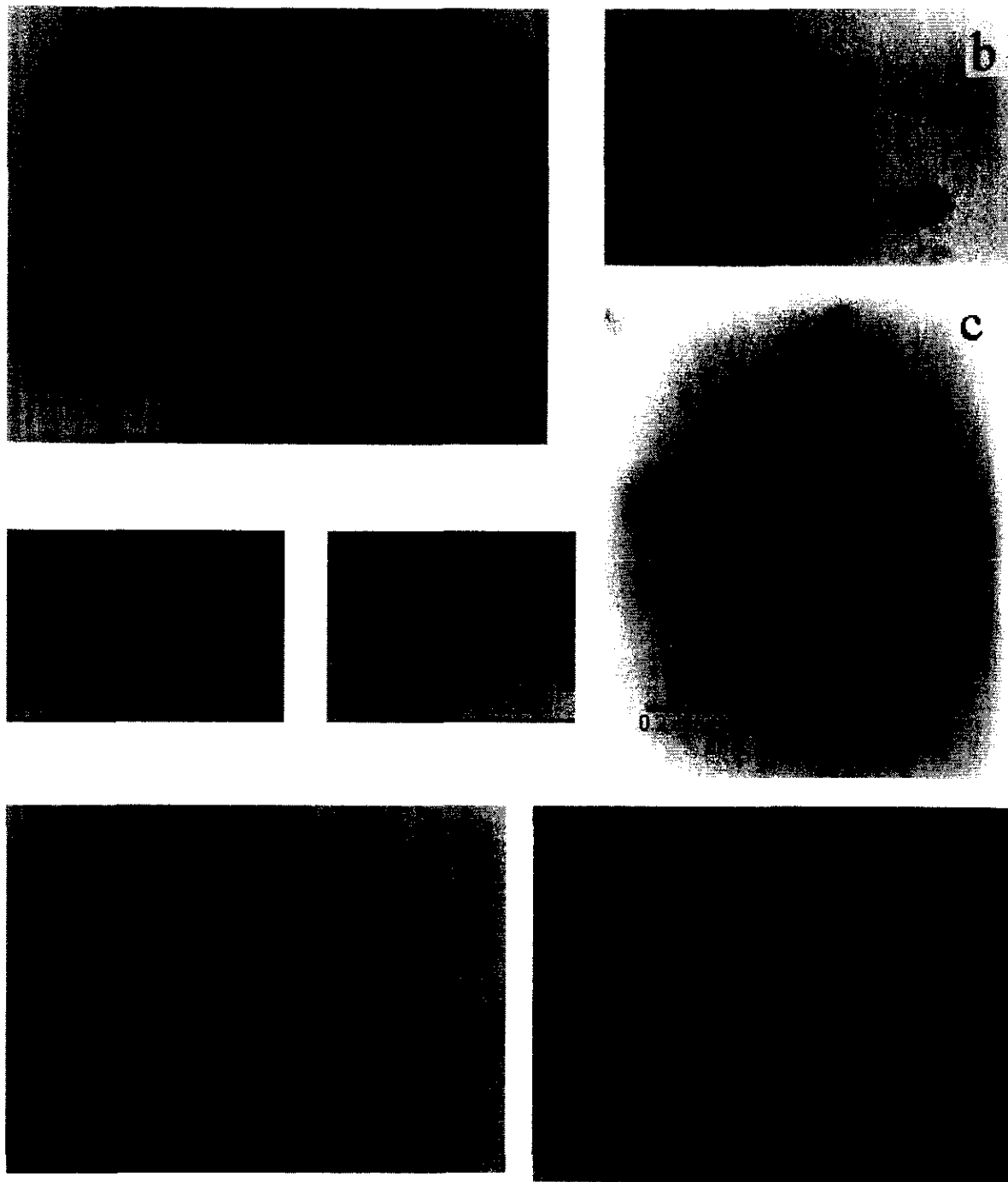


Figura 13. a-g) Evolución morfológica de los agregados de  $\text{CaCO}_3$  obtenidos en geles de sílice preparados a pH 10 en presencia de aminoácidos con cadenas laterales no polares.

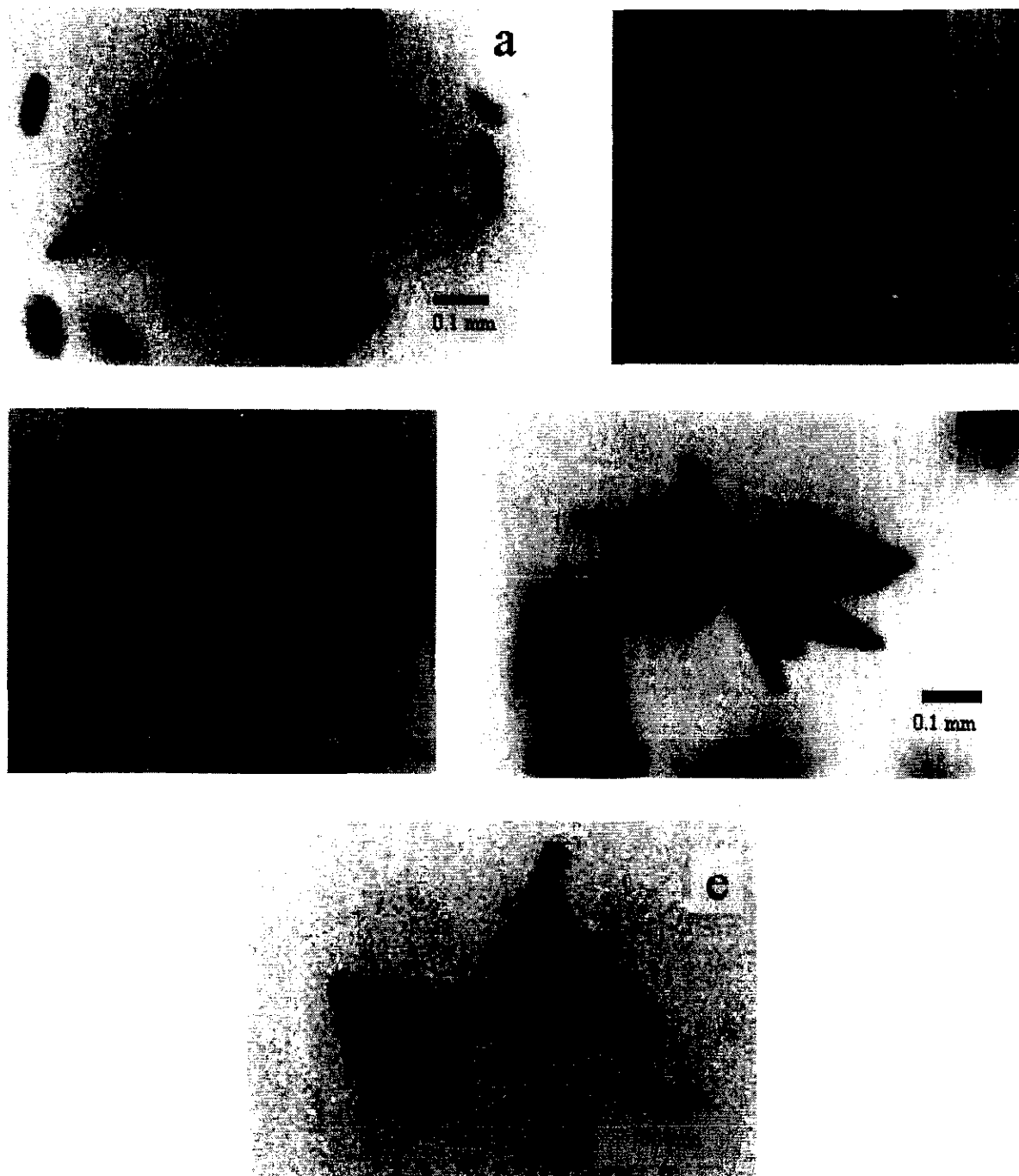


Figura 14. Principales morfologías de los agregados de  $\text{CaCO}_3$  obtenidos en geles de sílice preparados a pH 10 en presencia de a y b) aminoácidos con cadenas laterales no polares. c) Arg, d) Ile y e) Met.

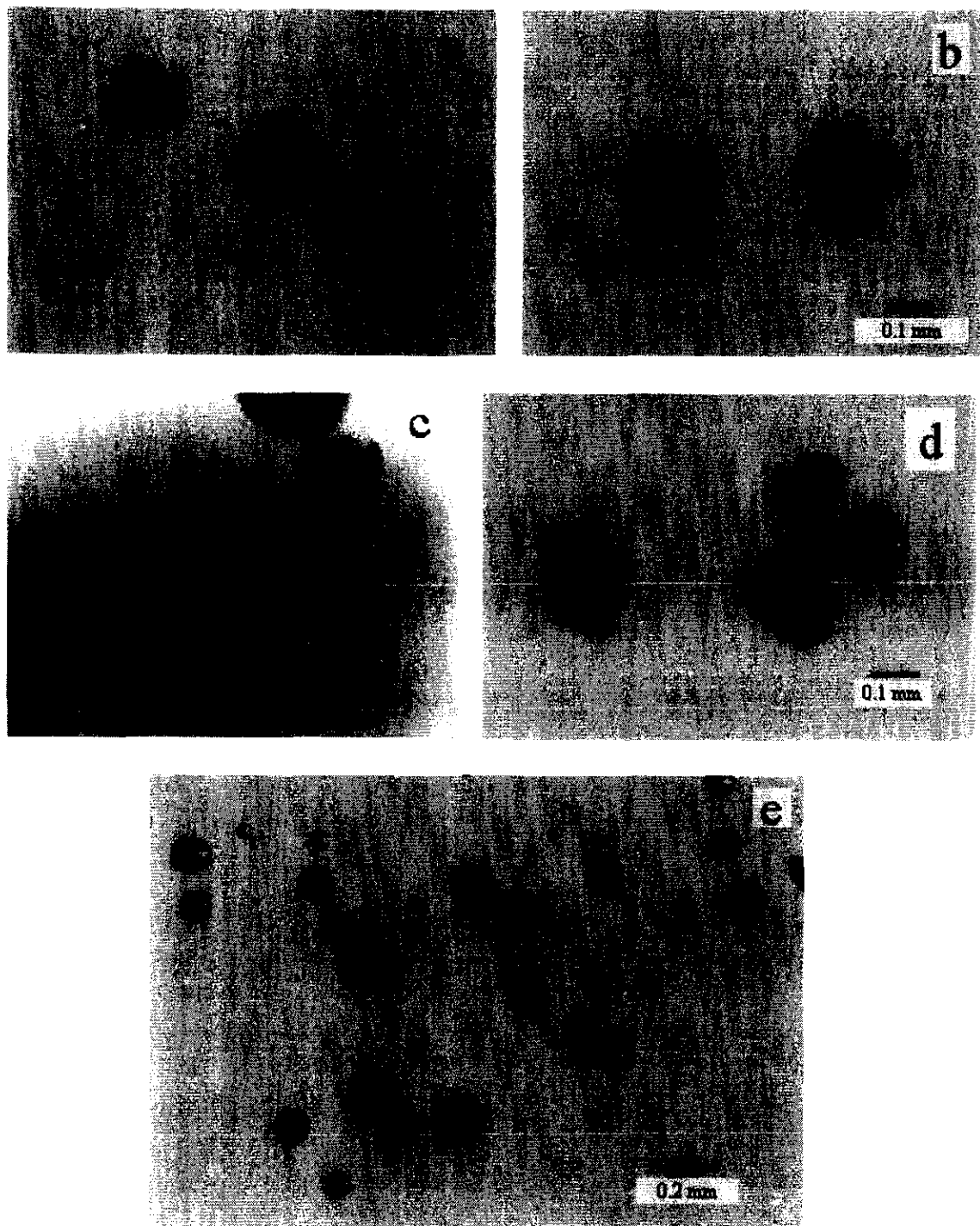


Figura 15. Principales morfologías de los agregados de SrCO<sub>3</sub> obtenidas en geles de sílice preparados a pH 8 en presencia de a-d) Todas las placas de experimentación, con excepción de Lys y Trp. e) Morfologías obtenidas solamente con Lys y Trp.

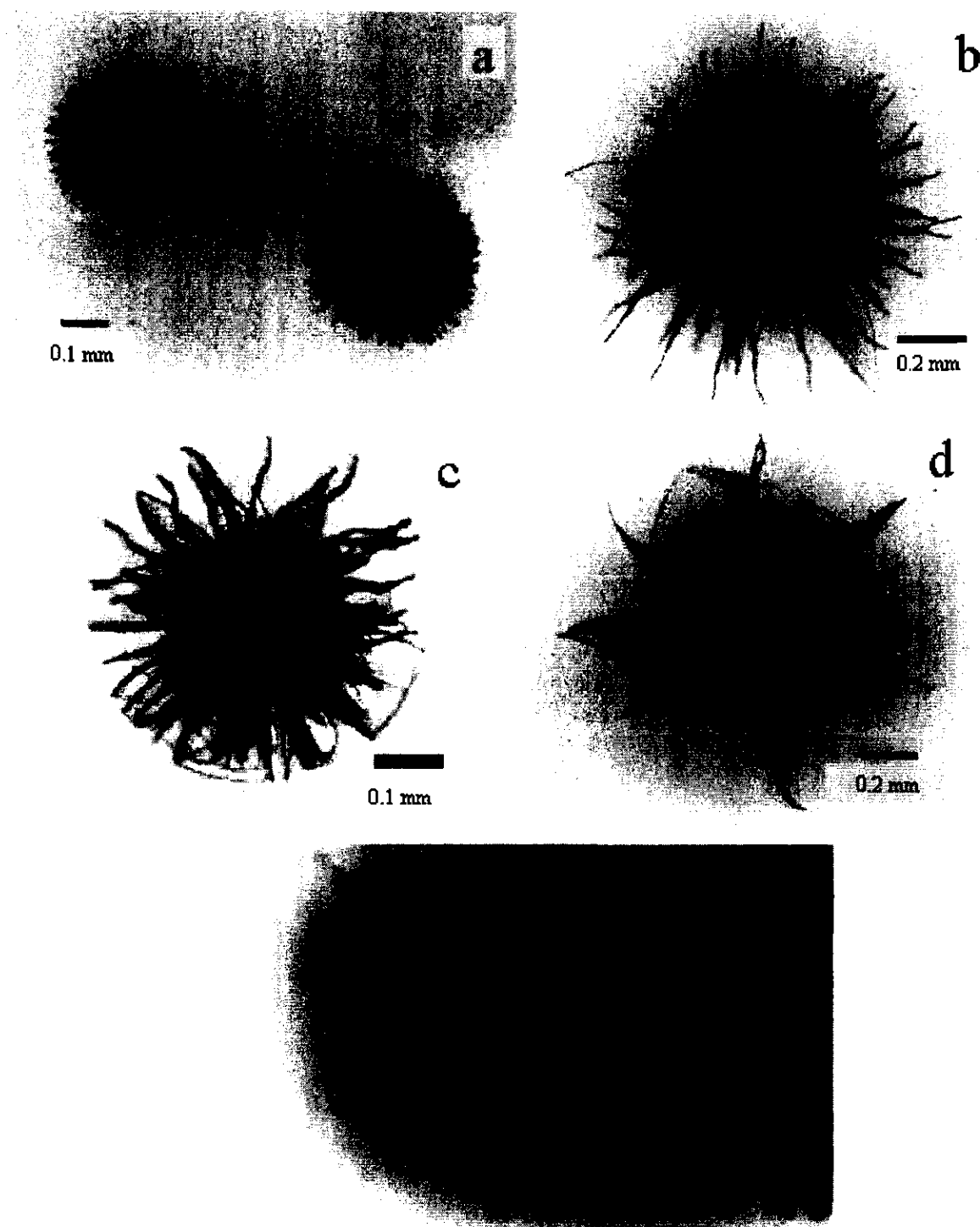


Figura 16. a-d) Evolución morfológica de los agregados de SrCO<sub>3</sub> obtenidos en geles de sílice preparados a pH 9 en todas las placas de experimentación. e) Estructuras laminares onduladas sencillas que aparecieron en todas las placas de experimentación.

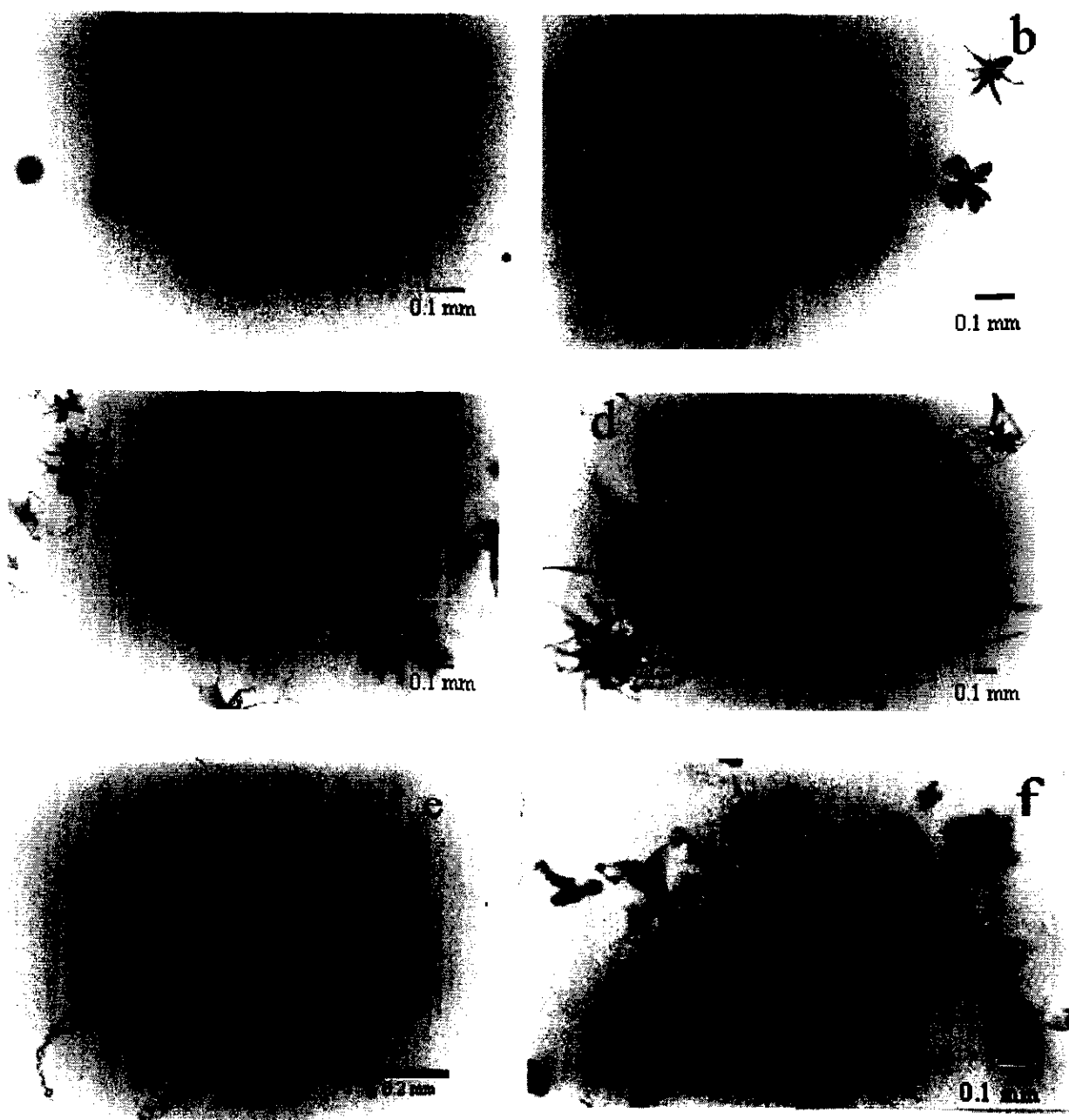


Figura 17. Morfologías más representativas de los agregados de  $\text{SrCO}_3$  obtenidos en geles de sílice preparados a pH 9 en todas las placas de experimentación. a, b y c) Estructuras laminares complejas en forma de flores. d) Estructuras laminares planas de forma irregular y estructuras en forma de flores. e y f) Estructuras laminares onduladas sencillas.

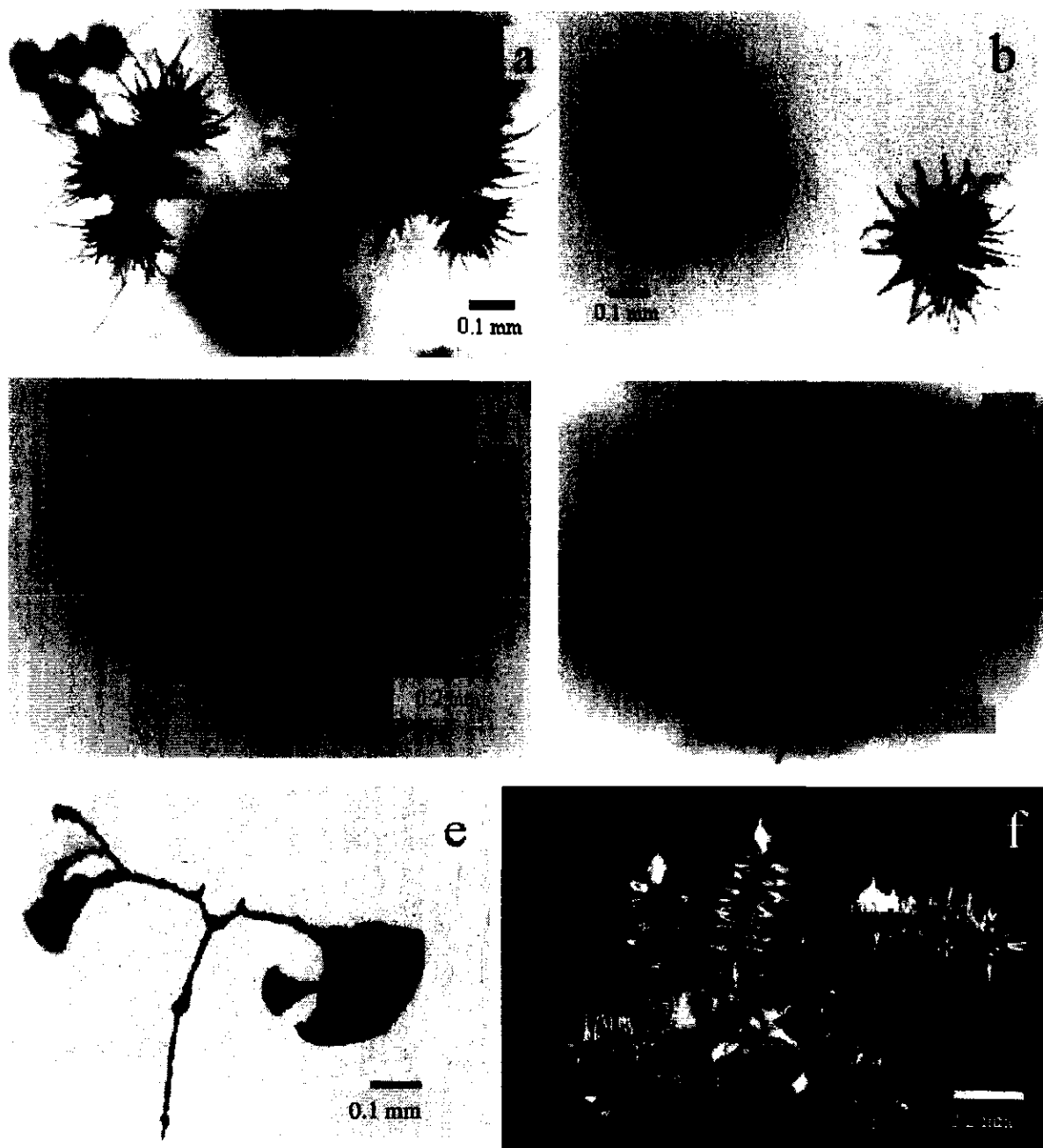


Figura 18. Morfologías de los agregados de SrCO<sub>3</sub> obtenidos en geles de sílice preparados a pH 9 en presencia de a y b) Trp y Phe. c,d,e y f) His y Arg.





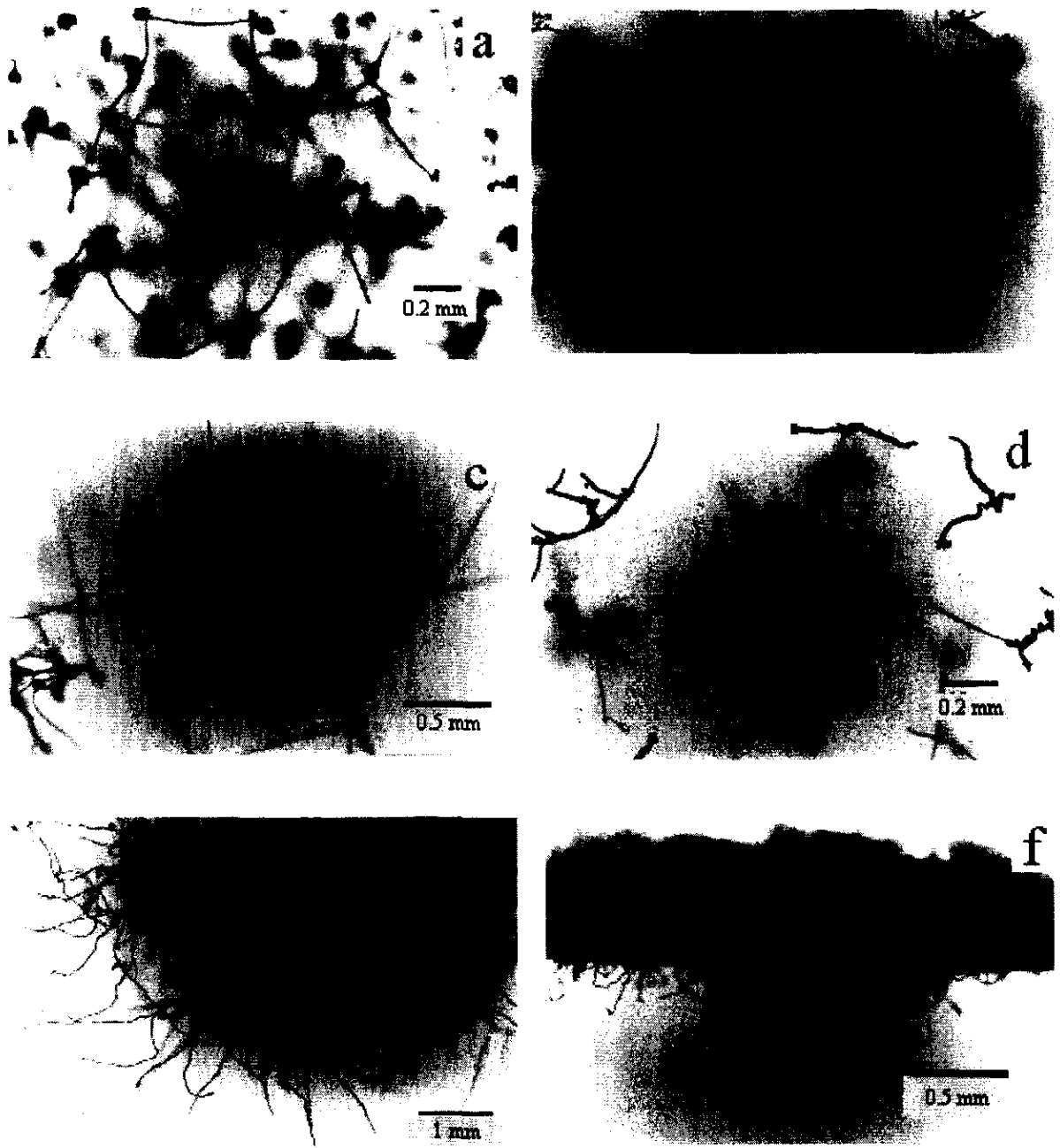


Figura 19. a-e) Evolución morfológica de los agregados de  $\text{SrCO}_3$  obtenidos en geles de sílice preparados a pH10 en todas las placas de experimentación. f) Morfologías obtenidas en la placa control en la cual no se le adiciono Carbonato de Sodio al gel.

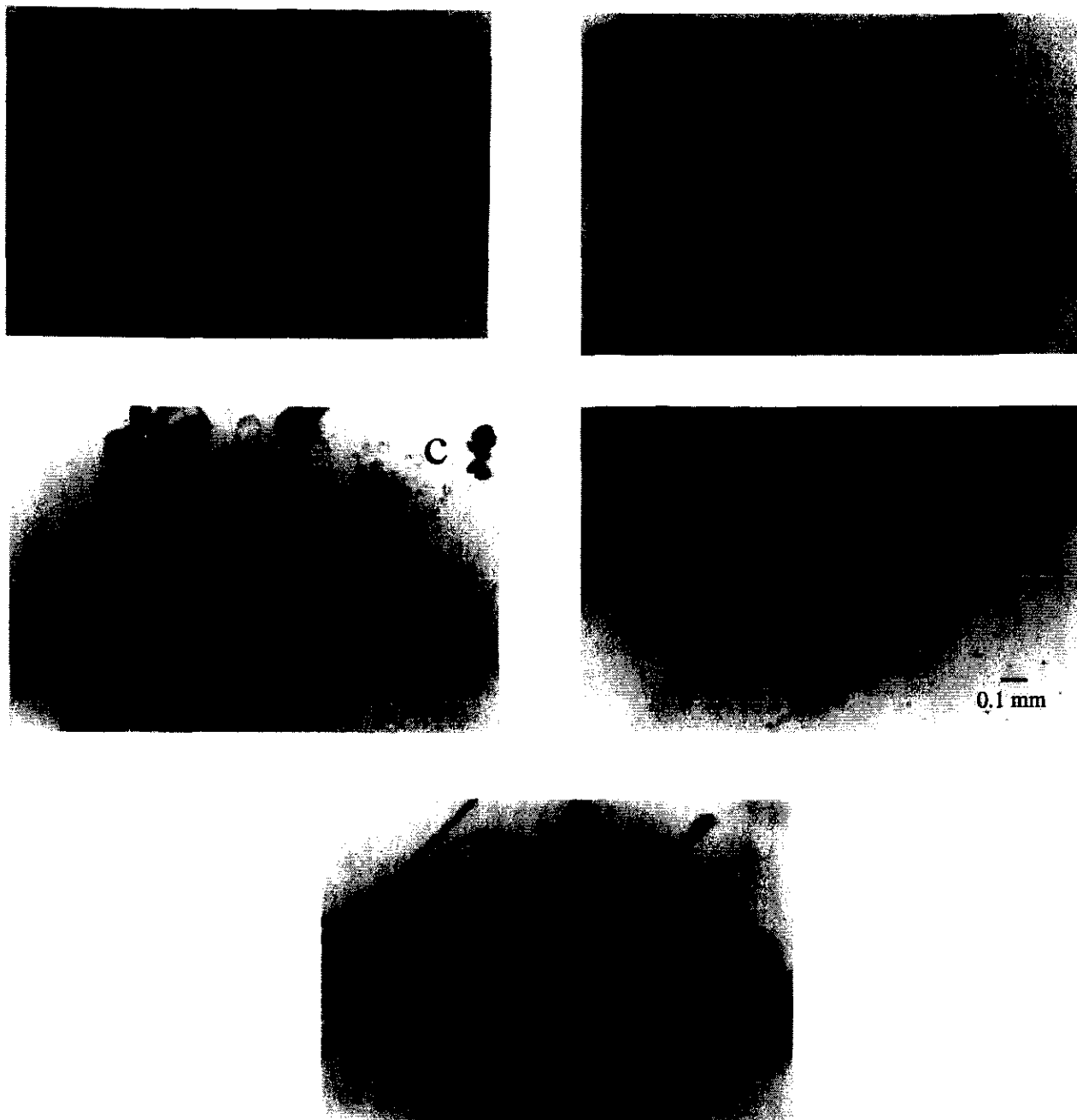


Figura 20. a-e) Algunas de las morfologías más representativas de los agregados de  $\text{SrCO}_3$  obtenidas en geles de sílice preparados a pH10 en todas las placas de experimentación.

“AHÍ DONDE ESTÉN LOS OÍDOS  
PRESTOS A OÍR, ESTARÁN LOS LABIOS  
DEL MAESTRO, PARA LLENARLOS DE  
SABIDURÍA”

EL KYBALION

“LA LUCHA DE CONTRARIOS ES  
SIEMPRE EL GERMEN CREADOR DE  
TODO LO VITAL Y TRASCENDENTAL”

FRIEDRICH NIETZSCHE

## Discusión y Conclusiones



## 1. Discusión de Resultados Experimentales.

### 1.1 *Discusión general.*

En todas las placas donde no se inhibió la precipitación de los agregados, éstos aparecieron unos cuantos minutos después de colocada la solución del cloruro del metal alcalinotérreo, y dependiendo de las condiciones específicas de cada experimento, un número de morfologías espectaculares aparecieron en el gel después de algunas horas, observándose una evolución morfológica conforme avanzaba la difusión de la solución donadora de iones de metal alcalinotérreo en el gel, desde los primeros precipitados, hasta los últimos que aparecieron. Además, cada agregado cristalino evolucionó con el tiempo conforme a diferentes patrones morfológicos, siendo algo característico de la mayoría de los agregados la presentación de una simetría no cristalográfica bien definida.

La formación de este tipo de agregados cristalinos puede ser explicada basándose en dos procesos necesariamente simultáneos: 1) La nucleación y crecimiento de cristales de carbonato de metales alcalinotérreos y 2) la formación de una matriz de silicato, como resultado de la hidratación del ácido silícico y iones metálicos. Así, la formación de los agregados cristalinos de morfología inducida está necesariamente controlada por la relación entre la precipitación de cristales de carbonato y la precipitación de una matriz de silicato (de la cual aún no se conoce su naturaleza exacta). Dados los resultados en los experimentos realizados por García-Ruiz, en donde se ve que hay relaciones cristalográficas entre los microcristales de carbonato, aún y cuando no hay un contacto físico entre ellos, se puede establecer que hay una correlación cristalográfica entre la matriz y los cristales de carbonato, pero desgraciadamente aún no se conoce la ultraestructura del polisilicato metálico hidratado que conforma la matriz y no se pueden establecer relaciones epitaxiales cuantitativas entre ellos (García-Ruiz, 1985). Por otro lado, el rango de crecimiento del agregado no está exclusivamente gobernado por el transporte de la solución del cloruro a la superficie del cristal, implicando un



importante papel de la co-precipitación membranosa de la matriz (Domínguez-Bella y col, 1987).

## 1.2 Discusión de los efectos del pH y la concentración:

En los resultados experimentales de este trabajo es evidente que los agregados cristalinos de morfología inducida son extremadamente sensibles al pH de formación del gel. Por ejemplo, en geles formados a valores de pH menores de 9, en los agregados de calcio y estroncio se obtienen morfologías mucho más similares a las morfologías típicas de cristales euhedrales de  $\text{CaCO}_3$  y  $\text{SrCO}_3$ , mientras que si se aumenta el pH se obtienen las morfologías más espectaculares de los IMCA (como estructuras helicoidales y laminares), esto presumiblemente porque a valores altos de pH el sílice se solubiliza y favorece la formación de la matriz del silicato del metal alcalinotérreo de los iones de sílice y  $\text{Ca}^{2+}$  o  $\text{Sr}^{2+}$  (Baird, 1992), en tanto que a valores de pH menores no hay la cantidad suficiente de sílice libre para formar la membrana y no se obtienen morfologías espectaculares de los carbonatos.

Por otro lado también se observa una gradación en el patrón morfológico que se presenta en una sola placa a un mismo pH de experimentación, esto puede explicarse considerando que no hay una concentración homogénea de los iones de  $\text{Ca}^{2+}$  o  $\text{Sr}^{2+}$  en la placa de experimentación, debido a inhomogeneidades en el patrón de difusión en el gel (Nicolis y Prigogine, 1977), ya que conforme difunde la solución donadora de iones de metal alcalinotérreo a través del gel, ésta disminuye su concentración. Así, hay concentraciones locales diferenciales en cada punto del gel. Por lo que las diferentes morfologías que se dan en un mismo pH de experimentación son debido a que al disminuir la concentración de iones de metal alcalinotérreo disminuye la capacidad del sistema para formar las membranas del metal-silicato.

Por otro lado, en algunas placas de experimentación para los carbonatos de estroncio se observó el crecimiento de estructuras helicoidales por encima del gel de experimentación creciendo hacia el interior de la solución del cloruro de Sr,



esto debido probablemente a una redisolución de la parte superior del gel, a la invasión de iones carbonato y silicato en la solución de  $\text{SrCl}_2$  y al aumento de pH de esta solución (García-Ruiz y Moreno, 1996).

En cuanto a la placa de experimentación de estroncio a la cual no se le agregó la solución de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  en el gel, y donde se obtuvieron pequeños agregados cristalinos en forma de hélice, puede explicarse debido a que las soluciones comerciales de metasilicato de sodio comercial contienen siempre una contaminación de carbonatos. Así, con este resultado podemos decir que los iones carbonato también participan en la formación de la membrana que controla la precipitación de los agregados cristalinos confirmando los resultados obtenidos por García-Ruiz (1985).

### **1.3 Discusión de los efectos de la presencia de los aminoácidos:**

La presencia de aminoácidos en las placas de experimentación provocaron sólo pequeños cambios en las morfologías presentadas por los agregados cristalinos de morfología inducida crecidos en presencia de ellos, en comparación de los que crecieron en las placas de experimentación sin aminoácidos. Aun así, los cambios morfológicos son apreciables. Los cambios más pronunciados se dieron en las placas de experimentación con valores de pH de 9 y 10 con los aminoácidos de cadenas polares cargadas positivamente, como son la lisina, arginina e histidina, Los cambios morfológicos que se presentaron en los agregados con estos aminoácidos parecen ser debidos a una mayor precipitación de cristales aciculares sobre un solo agregado. Por otro lado, los agregados laminares que presentaron bandas de precipitación en las placas de Estroncio, aparecieron hacia el final del tiempo de experimentación en la parte final de la placa, por lo que no es difícil suponer que estos agregados sean producto de discontinuidades de la difusión de la solución de  $\text{SrCl}_2$  como las que se describieron para la formación de los patrones de crecimiento mineral.

La aparición de esferulitos en algunas placas puede explicarse por un aumento en la concentración de iones carbonato en ese punto específico del gel. Esto también



podría explicar la aparición de únicamente cristales de tipo esferulítico en las placas de experimentación de estroncio con los aminoácidos lisina y triptofano a pH 8.

Es importante destacar que la presencia de los aminoácidos inhibió la precipitación de los agregados de calcio a pH 8 hasta por 672 horas, y en el caso de la fenilalanina se dio una inhibición completa de la precipitación de los agregados, además de que disminuyó considerablemente el número de agregados tanto de calcio como de estroncio al mismo valor de pH, esto puede explicarse debido probablemente a que los aminoácidos presentan cargas y entonces fueran adsorbidos por caras específicas de los cristales, ocupando sitios aniónicos o cationicos, dependiendo de su carga, y esto frenara el crecimiento de las caras cristalinas. Por otro lado, esto también podría explicar algunos cambios en la morfología de los agregados (Grases y col, 1988). Cabe destacar que los grupos amino y carboxilo de los aminoácidos se encuentran ionizados cuando éstos se disuelven en agua.

En general, no se puede asociar a un tipo de aminoácido un cambio morfológico específico sobre los agregados cristalinos de morfología inducida, dado que algunos cambios morfológicos fueron dados tanto por los aminoácidos con cadenas laterales cargadas positivamente como por los aminoácidos con cadenas laterales no cargadas y algunos igual por todos los aminoácidos utilizados en los experimentos, aún y cuando el aminoácido Arginina provocó un aumento evidente en el número de acículas que se adosaban a los agregados.

#### **1.4 Discusión de la utilización del crecimiento de los IMCA como un modelo análogo a la biomineralización mediada por una matriz orgánica.**

Una de las más importantes y aún no resueltas preguntas en lo concerniente a la biomineralización, es el camino por el cual se ejerce el control en los procesos de formación cristalina a escala molecular. Es evidente que cuando consideramos las características de los minerales formados por organismos, el control se ejerce a diferentes niveles.



Las macromoléculas involucradas en la regulación biológica del crecimiento de minerales muestran claramente un carácter ácido, dado la abundancia de ácido aspártico y glutámico. Así, estudios previos sugieren que algunas de esas macromoléculas sólo unidas a un sustrato sólido y algunas otras sólo en solución modifican la estructura cristalina uniéndose selectivamente a ciertas caras e inhibiendo su crecimiento, induciendo la formación de caras cristalinas inusuales. Todo lo anterior sugiere que los agregados cristalinos de morfología inducida crecidos en geles preparados a pH básicos, sí pueden considerarse como análogos a la biomineralización natural, debido a la membrana de sílice, que actúa como sitio de nucleación y crecimiento y la cual puede adsorber moléculas orgánicas actuando como el sustrato necesario para que las macromoléculas modifiquen el hábito cristalino, e incluso que la membrana de silicato modifique el hábito mismo, por medio de interacciones del cristal con las cargas de los grupos hidroxilo no condensados.

## 2. Conclusiones.

- a) Juzgando la variedad de eventos observados en la precipitación de los agregados cristalinos de morfología inducida y con la compleja fenomenología asociada con su evolución morfológica, este fenómeno no puede estudiarse en términos de los problemas del crecimiento cristalino clásico. Este es un fenómeno complicado en el cual muchos factores actúan juntos.
- b) Los factores que principalmente controlan la evolución morfológica de los IMCA son la coprecipitación de los cristales de carbonato de metal alcalinotérreo y la matriz de silicato.
- c) En la formación de la matriz (dados los resultados de este trabajo) es viable decir que participan los iones del carbonato, del metal alcalinotérreo y del silicato, y las concentraciones diferenciales de cada uno de los iones también juegan un papel importante en la formación de los agregados cristalinos de morfología inducida.





- d) La morfología de los IMCA es extremadamente sensible al pH de formación del gel, debido presumiblemente a que entre más alto es el valor de pH se solubiliza con mayor facilidad el sílice y promueve la formación de la membrana.
- e) El cambio en la morfología de los IMCA debido a la presencia de aminoácidos no es muy drástica, ya que sólo se presentaron pequeños cambios con los aminoácidos con cadenas polares cargadas positivamente.
- f) La presencia de aminoácidos inhibe el crecimiento de cristales de carbonato de calcio a valores de pH menores, debido probablemente a la adsorción no específica de los aminoácidos en las caras cristalinas.
- g) La existencia de un control efectivo sobre la morfología de los agregados cristalinos por una matriz polimérica, recalca la posibilidad de utilizar el sistema experimental mostrado aquí como un análogo de la biomineralización mediada por una matriz orgánica.

### 3. Perspectivas.

El estudio de los agregados cristalinos de morfología inducida que se presenta en este trabajo, es una primera aproximación, ya que faltan muchas cosas por resolver aún, como la naturaleza, morfología y composición exacta de la matriz de sílice que controla la precipitación de los cristales, las relaciones cristalográficas que se presentan entre la matriz y los cristales de los carbonatos de metales alcalinotérreos y el por qué de ciertas morfologías como las hélices o las estructuras laminares. Así que investigaciones a futuro con técnicas más especializadas como los microanálisis con rayos X, la microscopía electrónica de barrido y de fuerza atómica podrían proporcionar datos concluyentes para el estudio de la fenomenología de los agregados cristalinos de morfología inducida. Por otro lado, también plantea una brillante perspectiva el estudio de las interacciones entre caras específicas de un cristal y algunas moléculas orgánicas que estén implicadas en los fenómenos de biomineralización, y que tengan la capacidad de modificar el hábito cristalino, induciendo la formación de nuevas



morfologías en los monocristales, que se verían reflejadas en el desarrollo del agregado cristalino, lo cual podría ayudar en el diseño de nuevos tipos de compuestos y materiales con las propiedades más deseadas de los biomateriales sin la formación de los residuos agresivos con el medio ambiente que caracterizan a la producción industrial en masa.





## 1. Apéndice A:

### Tabla de algunos hábitos de agregados cristalinos de Morfología Inducida

**Acicular:** Forma alargada y rígida, similar a una aguja.

**Barrilete:** Cristal de forma cilíndrica más ancha en la parte media que en sus extremos.

**Dendrítico:** Crecimiento ramificado dicotómico de gran complejidad.

**Esferulítico:** Agregados de forma redondeada de gran tamaño.

**Estelar:** Agregado esférico radial que imita la forma de una estrella.

**Estriado:** Agregados con líneas paralelas de depositación.

**Haces de trigo:** Paquete de agregados que se asemejan a los haces de trigo después de la siega, similares a abanicos abiertos.

**Helicoidal:** Formaciones que imitan la figura de una hélice.

**Laminar:** Agregados en forma de hojas delgadas.

**Nodular:** Formas tuberosas que tienen protuberancias irregulares sobre la superficie.

**Mamilar:** Agregados de forma redondeada similares a racimos de uvas.

**Pisolítico:** Granos de cristales esféricos de menos de 3 mm.

**Radial:** Cristales radiados de un centro sin que produzcan formas estelares.

**Yunque:** Formas terminadas en punta en sus extremos similares a un diente bicúspide.



**Bibliografía**



## 1. Referencias Bibliográficas.

1. Addadi, L. y Weiner, S. 1985 Interactions between acidic proteins and crystals: Stereochemical requirements in biomineralization. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 82: 4110-4114.
2. Addadi, L. y Weiner, S. 1989 Stereochemical and Structural Relations between Macromolecules and Crystals in Biomineralization publicado en *Biomineralization Chemical and Biochemical Perspectives* Editado por Stephen Mann, John Webb, y Robert Williams. VCH Publishers NY USA. pp. 136-156
3. Amoros, J.L. 1990. El Cristal, morfología, estructura y propiedades físicas. Ed. Atlas. Madrid. 600 pp.
4. Baird, T. et. al. 1992 Morphology of gel-grown carbonate aggregates pH effect on control by a silicate-carbonate membrane. *Mat. Res. Bull.* 27: 1031-1040.
5. Cairns-Smith. 1982. Genetic Takeover. Cambridge University Press pp 150-187
6. Cairns-Smith. 1992. Mineral Theories of the Origin of Life and an Iron Sulfide Example. *Origins of life and Evolution of the Biosphere.* 22: 161-180.
7. Castets, V. y col. 1990. Experimental evidence of a sustained standing Turing-type nonequilibrium chemical pattern. *Physical Review Letters*, 64(24): 2953-6.
8. Corliss, J. B. 1986 Eighth International conference on The Origin of life Berkeley, California. July 21-25
9. Domínguez B. y García-Ruiz JM. 1983 Agregados cristalinos de morfología inducida de carbonato cálcico. I. Secuencias morfológicas a pH 10 *Bol. R. Soc. Esp. Hist. Nat.* 81(3-4): 173-185.
10. Eigen, M. 1971 Self-Organization of Matter and the Evolution of Biological Macromolecules *Naturwissenschaften* 58: 465-523
11. Eigen, M. y col. 1977 The Hypercycle: A Principle of Natural Self-Organization *Naturwissenschaften* 64: 541-565.
12. Falini, G y col. 1996. Control of Aragonite or Calcite Polymorphism by Mollusk Shell Macromolecules. *Science* 271: 67-69
13. Fox, S.W. 1980 Life from an Ordely Cosmos. *Naturwissenschaften* 65: 576-581.



14. Fox, S.W. et. al. 1983 Ancient microspheres: Abiogenic, protobiogenic, or biogenic? *Precambrian Research* 23: 1-8.
15. Garcia-Ruiz JM. and Amoros JL. 1981 Morphological aspects of some symmetrical crystal aggregates grown by silica gel technique. *Journal of Crystal Growth*. 55(2): 379-383.
16. Garcia-Ruiz JM. 1985. On the formation of induced morphology crystal aggregates. *Journal of Crystal Growth*. 73(2). 251-262.
17. Garcia-Ruiz JM. 1993. Inorganic self-organisation in Precambrian Cherts *Origins of Life*. 24: 451-467.
18. Garcia-Ruiz JM and Moreno A. 1997 Growth behaviour of twisted ribbons of barium carbonate silica self assembled ceramics. *Anales de Quimica Int Ed*. 93 1-2.
19. Grases F. y col. 1988 The Crystallization of Calcium oxalate in the Presence of Aminoacids. *Journal of Crystal Growth* 87: 299-304.
20. Ferris, J.P. y col. 1996. Synthesis of long prebiotic oligomers on mineral surfaces. *Nature* 381: 59-61
21. Haken, 1985, Sinergetics. Springer Series Vol. 1 Third Edition.
22. Henisch. H.K. "Crystal Growth in Gels and Liesegang Rings" Cambridge University press (1988). pp. 1-47.
23. Herrera A.L. 1942 A new theory of the origin and nature of life. *Science* 96(2479): 14.
24. Hill Jr. and col. 1998 Polymerization on the rocks: Negatively-Charged  $\alpha$ -aminoacids. *Origins of life*. 28: 235-244
25. Jacob, H. y col. 1994 Self-Organization of Mineral Fabrics publicado en *Fractals and Dynamics systems in Geoscience* Editado por J.H. Kruhl. Springer, Berlin pp. 259-268.
26. Kauffman, S.A. 1991. *The Origin of Order: Self-Organization and selection in evolution* Oxford University Press.
27. Krug, H y col. 1994 The Formation and Fragmentation of Periodic Bands Trough Precipitation and Oswald Ripening in *Geoscience* Editado por J.H. Kruhl. Springer, Berlin. pp 269-282.



28. Liu, R and Orgel L.E. 1998 Polymerization on the rocks:  $\beta$ -aminoacids and  $\alpha$ -arginine. *Origins of life*. 28: 245-
29. Lowenstam, H. 1981. Minerals formed by organisms. *Science*. 211: 1126-1131.
30. Lowenstam, H and Weiner, S. 1983 Mineralization by organisms and the evolution of biomineralization. Publicado en *Biomineralization and Biological Metal Accumulation, Biological and Geological Perspective*. Editado por P. Westbroek y E. W. de Jong. D. Reidel Publishing Company. pp 191-103.
31. Mann, S y col. 1983 Problems in the understanding of biominerals Publicado en *Biomineralization and Biological Metal Accumulation, Biological and Geological Perspective*. Editado por P. Westbroek y E. W. de Jong. D. Reidel Publishing Company. pp .171-183.
32. Mann, S. 1988 Molecular recognition in biomineralization. *Nature*. 332: 119-124
33. Moreno, A. 1995. Conducta de crecimiento cristalino en sistemas de difusión-reacción. Aplicación a macromoléculas y compuestos de nueva síntesis. Tesis doctoral. Universidad de Granada. *Journal of Crystal Growth*. 205: 375-381
34. Moreno, A. 1998. Cristalogénesis biomacromolecular y patrones de crecimiento mineral: una nueva línea de investigación en México. Facultad de Ciencias U.N.A.M. y SEMARNAP(ed). Homenaje al pensamiento y obra de Alfonso L. Herrera. Capítulo I. Pp. 1-17
35. Moreno, A. et. al. 1999 Physical and chemical properties of gels Application to protein nucleation control in the gel acupuncture technique. *Journal of Crystal Growth* 205: 375-381.
36. Newman, M. 1997 A Model of Mass Extinction *J. Theor. Biol.* 189: 235-252
37. Nicolis, G. & I. Prigogine. 1977. *Self-Organization in Nonequilibrium Systems*. John Wiley & Sons. USA. 491pp.
38. Orgel L.E. 1998 Polymerization on the rocks. Theoretical introduction *Origins of life* 28: 227-234,
39. Patel A. and Bhat H. 1972 Growth of single crystals of BaSO<sub>4</sub> and SrSO<sub>4</sub> from gels. *Journal of Crystal Growth*. 12(4) 288-290.
40. Prieto, M. et. al. 1981 Growth of calcite crystals with non-singular faces *Journal of Crystal Growth*. 52: 864-867.





41. Scott, R. 1993. Silica Gel and Bonded Phases. John Wiley & Sons. England. 261pp.
42. Turing, A.M. 1952. Phil. Trans. R. Soc. Lond. B 327; 37-72
43. Watabe, N. 1974 Crystal growth of calcium carbonate in biological systems. *Journal of Crystal Growth*. 24/25: 116-122.
44. Weiner, S and Traub, W. 1983 Organic Matrix in Calcified Exoskeletons Publicado en Biomineralization and Biological Metal Accumulation, Biological and Geological Perspective. Editado por P. Westbroek y E. W. de Jong. D. Reidel Publishing Company. pp .205-219.
45. Yockey, H.P.1995. Comments on "Let there be Life: Thermodynamic Reflections on Biogenesis and Evolution" by Avshalom C. Elitzur. *J. theor. Biol.* 176: 349-355.

