

“Caracterización de sustratos de dermatán sulfato 'DS' para precipitación de CaCO₃”

R. González^a, L. Caballero^b, F. Melo^b.

^a(C)Dr. Ciencia de los Materiales, FCFM, Universidad de Chile. rodrigo_materia@yahoo.com

^b Departamento de Física, Universidad de Santiago de Chile.

CIMAT, Octubre 2006

Muchos organismos han desarrollado durante su evolución biomateriales utilizados en diversas funciones, tal es el caso de las cáscaras de huevo. Éstas son formadas por cristales de carbonato de calcio en fase calcita embebidos en una matriz orgánica. Dentro de la gran variedad de biomoléculas que componen la matriz orgánica, está el ovoglicán que se constituye de un pequeño péptido glicosilado con el polisacárido polianiónico (cargas negativas de grupos carboxilato y sulfato) dermatán sulfato [1].

Para averiguar la manera en que interactúa la molécula de DS con calcita, hemos investigado cada etapa de la formación de sustratos de dermatán sulfato, sobre el cual, se hace precipitar carbonato de calcio, cuya fase cristalina más estable es calcita romboédrica. La interacción con DS se produce en planos específicos del cristal de modo que el sustrato muestra orientaciones preferenciales para el crecimiento cristalino.

Procedimientos

Inicialmente se dispuso DS directamente sobre una superficie fresca de mica (figura 1 y 2), al lavar con agua el DS se desprende de la superficie, como el crecimiento de carbonato de calcio se realizará a partir de una solución líquida sobresaturada, es imprescindible que las moléculas de DS permanezcan en la superficie aunque la muestra se moje con agua. Luego intentamos vincular el DS a la superficie de mica (cargada negativamente a pH>4) con iones Ca²⁺ (ver figura 3), al lavar con agua estos iones se disuelven, así el DS se desprende de la superficie. Esto ha sido observado con una punta de silicio en TM-AFM (sigla en inglés de: Microscopía de Fuerza Atómica en Modo de Contacto Intermitente)

Figura 1. Mica recién clivada, obtenida en TMAFM

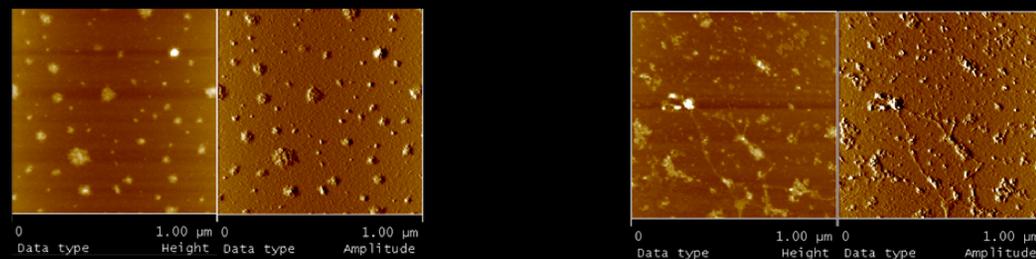
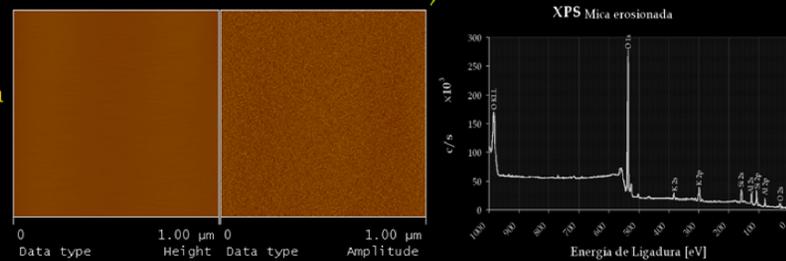


Figura 2. Mica fresca con DS disuelto en agua y secado en N_{2(g)}

Para lograr vincular firmemente el DS, a un sustrato de mica, se deposita una monocapa molecular de 3-aminopropiltrimetoxisilano (APTMS, ver figura 4). Esta molécula se une covalentemente a la mica a través del grupo silano y deja expuestos sus grupos amino (cargados positivamente a pH<7) que utilizaremos para asentar al DS (con cargas negativas a pH>5).

Figura 3. Mica fresca con DS disuelto en agua y secado en N_{2(g)} + CaCl₂ 0,1M

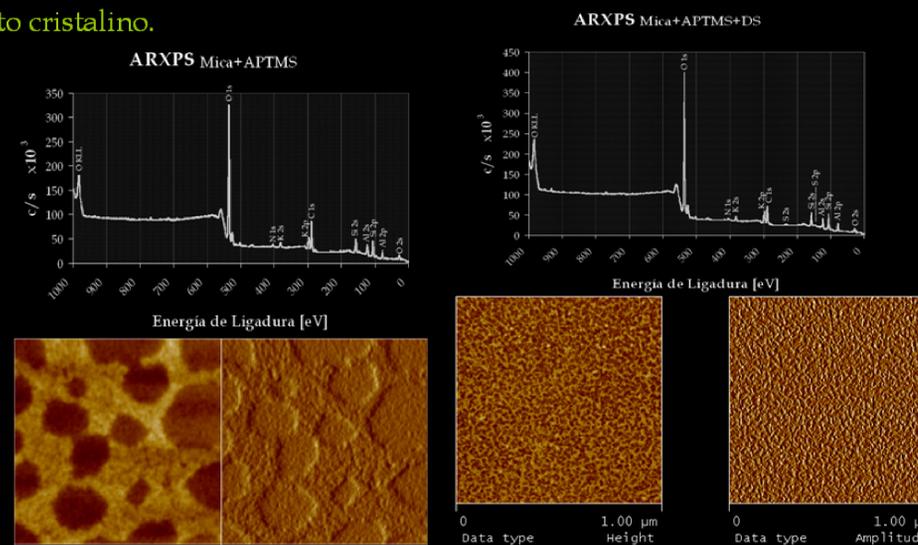
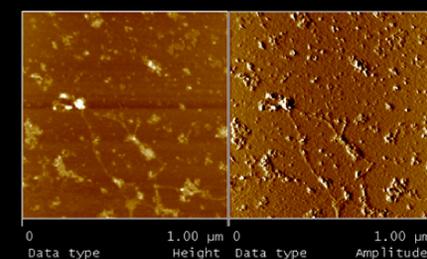


Figura 4. Mica + APTMS 0,1%

Figura 5. Mica + APTMS 0,3% + DS

Las cargas electrostáticas de estas superficies deben ser distintas por las diferencias de las moléculas que las recubren, para comprobar estas diferencias enfrentamos las superficies a otra superficie similar, de esto se debe obtener una fuerza repulsiva, de ser así, se verifica que la molécula de interés se encuentra en la superficie. La técnica de enfrentar dos materiales para investigar sus interacciones es conocida como espectroscopia de fuerzas [2]. Esta técnica fue utilizada en cada etapa de la construcción del sustrato, con una microesfera de dióxido de silicio amorfo (vidrio), así se estima la distribución superficial promedio de cargas [3], variando el pH y por lo tanto el estado de cargas en la superficie.

$$F[D] = \frac{4 \pi R \lambda \sigma_R \sigma_S}{\epsilon} e^{-D/\lambda}$$

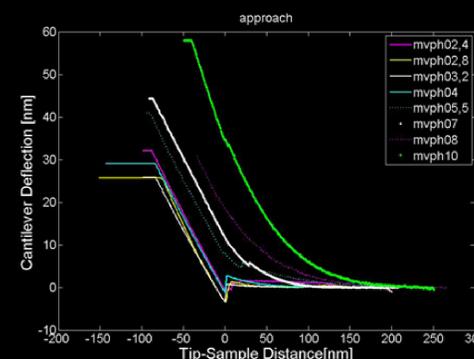
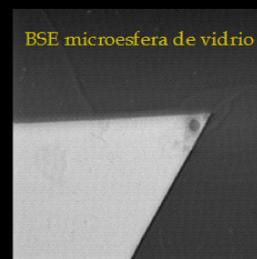
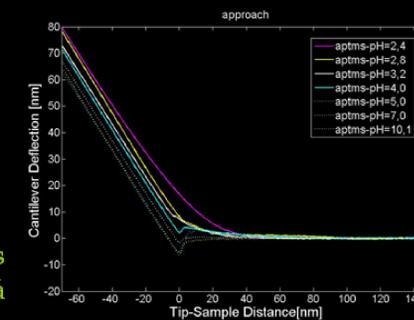


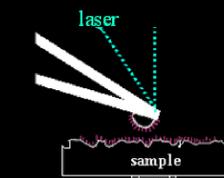
Figura 6. Espectroscopia de fuerzas con microesfera de vidrio vs. mica a varios pH's.



En el caso de la muestra con APTMS se funcionalizó la microesfera con una monocapa de APTMS, así $\sigma_R = \sigma_S$

Figura 7.

Espectroscopia de fuerzas de APTMS vs. APTMS, a varios pH's.



Posteriormente, se activa la superficie del sustrato de DS con una solución de CaCl₂ [4] y luego se induce el crecimiento de cristales con una solución de sales sobresaturada [5]. Se analizará la presencia de fases y orientaciones cristalinas mediante difracción de rayos X apoyado por imágenes de AFM.

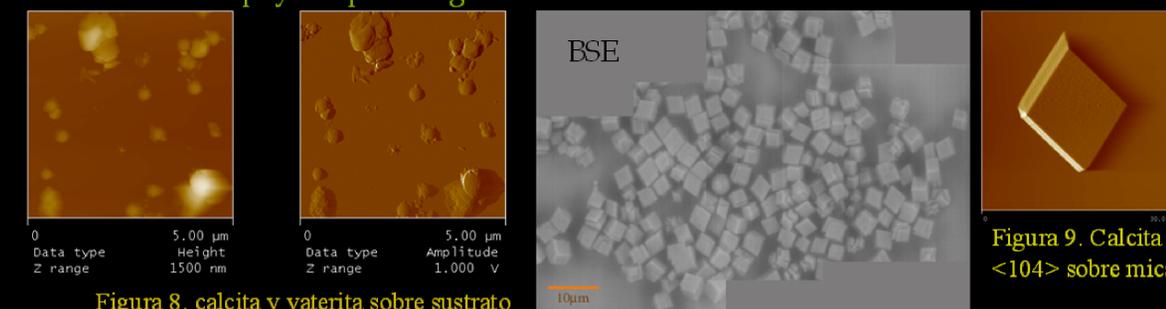


Figura 8. calcita y vaterita sobre sustrato de DS

Figura 9. Calcita <104> sobre mica

Conclusiones:

- Precipitación de CaCO₃ sobre mica presenta nucleación de cristales de calcita romboédrica con orientación preferencial en el plano <104>.
- La superficie de APTMS no favorece nucleación de cristales, se observan estructuras amorfas que se atribuyen a carbonato de calcio y cloruro de sodio. Los cristales que aparecen muestran la orientación <104>, se asume que nuclearon directamente sobre mica.
- En presencia de DS se observan conglomerados de cristales y además cristales romboédricos en distintas orientaciones que la usual sobre mica.

Agradecimientos:

Proyecto Fondap 11980002

XPS: Boris Chornik

BSE: Mauricio Belmar

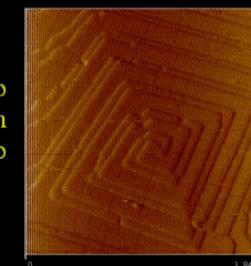
DS: José Luis Arias

Referencias:

- [1] J.L.Arias et al. J. Mater. Chem. 10(2004)1039 “Sulfated Polymers in biological mineralization: a plausible source for bio-inspired engineering”
- [2] W.F.Heinz et al. Nanotechnology 17(1999)143-150 “Spatially resolved force spectroscopy of biological surfaces using the atomic force microscope”
- [3] S.H.Behrens et al. J. of Chem. Phys. 115(2001) 14, 6716-6721 “The Charge of Glass and Silica Surfaces”
- [4] J. Aizenberg et al. J. Am. Chem. Soc. 121 (1999) 4500-4509 “Oriented Growth of Calcite Controlled by Self-Assembled Monolayer of functionalized Alkanethiols Supported on Gold and Silver”
- [5] H.H. Teng et al. Geochimica et Cosmochimica Acta 64(2000)13, 2255-2266 “Kinetics of calcite growth: Surface processes and relationships to macroscopic rate laws”

Investigación en desarrollo...

adición de DS al crecimiento cristalino de una dislocación helicoidal sobre el plano <104>



Para asegurar que el sustrato se formó de la manera esperada, se realizaron análisis por espectroscopia de fotoelectrones inducidos por rayos X (XPS, por su sigla en inglés).