

MODELAGEM MOLECULAR COMO FERRAMENTA PARA VERIFICAR A REPIGMENTAÇÃO DE CORAIS ARTIFICIAIS

MOLECULAR MODELING AS A TOOL TO VERIFY THE REPIGMENTATION OF ARTIFICIAL CORALS

Manuella de Lima Ribeiro

Graduanda em Engenharia Química, 7º período, UERJ
Bolsista CETEM/MCT, junho de 2026 até agosto de 2026
manuellar4@gmail.com

Julio Cesar Guedes Correia

Químico Industrial, D.Sc.
Orientador
jguedes@cetem.gov.br

Gabriel Seufftelles Purificação

Químico
Co-orientador
gabrielpurificacao9@gmail.com

RESUMO

O branqueamento dos corais constitui um dos principais desafios para a conservação dos ecossistemas de recifes, sendo causado principalmente pelo aumento da temperatura dos oceanos e por outros estresses ambientais que levam à perda das zooxantelas simbiotes ou de seus pigmentos fotossintéticos. A redução desses microrganismos compromete a atividade fotossintética e, consequentemente, o metabolismo, o crescimento e a sobrevivência dos corais. Nesse contexto, estratégias que favoreçam a repigmentação e a recolonização por zooxantelas tornam-se fundamentais para a recuperação desses organismos. O presente trabalho teve como objetivo investigar, por meio de modelagem molecular, as interações entre o carbonato de cálcio, principal constituinte do calcário marinho, e as moléculas de clorofila e piridina, empregadas como modelos para avaliação dos mecanismos de adsorção. A metodologia compreendeu a caracterização química do calcário por Fluorescência de Raios X (FRX), a caracterização mineralógica por Difração de Raios X (DRX) e a análise das interações moleculares utilizando o software *Spartan*. Os resultados de FRX evidenciaram a predominância de CaO na composição do calcário marinho, enquanto o DRX confirmou a calcita como fase mineral predominante. A modelagem molecular indicou que tanto a clorofila quanto a piridina apresentam afinidade pela superfície da calcita, sendo a clorofila a molécula que apresentou maior estabilidade de adsorção, com energias variando entre -45 e -60 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, enquanto a piridina apresentou energias entre -35 e -55 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. A maior afinidade da clorofila foi atribuída à atuação conjunta de interações de coordenação entre o átomo de magnésio e os íons cálcio da superfície, além da formação de ligações de hidrogênio pelos grupos carbonila. Os resultados obtidos demonstram o potencial do calcário marinho como suporte mineral para a adsorção e estabilização de biomoléculas relacionadas às zooxantelas, reforçando sua aplicação no desenvolvimento de corais artificiais destinados à recuperação e repigmentação de recifes de coral degradados.

Palavras-chave: Recifes de corais, calcário marinho, modelagem molecular.

ABSTRACT

Coral bleaching is one of the major challenges to the conservation of reef ecosystems, primarily caused by rising ocean temperatures and other environmental stressors that lead to the loss of symbiotic zooxanthellae or their photosynthetic pigments. The reduction of these microorganisms severely impairs photosynthetic activity and, consequently, compromises coral metabolism, growth, and survival. In this context, strategies that promote coral repigmentation

and recolonization by zooxanthellae are essential for reef restoration. This study aimed to investigate, through molecular modeling, the interactions between calcium carbonate, the main constituent of marine limestone, and chlorophyll and pyridine molecules, used as model compounds to evaluate adsorption mechanisms. The methodology included the chemical characterization of the limestone by X-ray fluorescence (XRF), mineralogical characterization by X-ray diffraction (XRD), and the analysis of molecular interactions using the *Spartan* software. XRF results revealed the predominance of CaO in the composition of the marine limestone, while XRD confirmed calcite as the predominant mineral phase. Molecular modeling indicated that both chlorophyll and pyridine exhibit affinity for the calcite surface, with chlorophyll showing greater adsorption stability, presenting adsorption energies ranging from -45 to -60 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, whereas pyridine exhibited adsorption energies between -35 and -55 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. The higher affinity of chlorophyll was attributed to the combined effect of coordination interactions between the magnesium atom and surface calcium ions, together with hydrogen bonding involving carbonyl groups. These findings demonstrate the potential of marine limestone as a mineral support for the adsorption and stabilization of biomolecules associated with zooxanthellae, reinforcing its applicability in the development of artificial corals for the restoration and repigmentation of degraded coral reefs.

Keywords: Coral reefs, marine limestone, molecular modeling.

1. INTRODUÇÃO

O branqueamento dos corais marinhos (Figuras 1A e 1B) representa um dos principais desafios ambientais enfrentados pelos ecossistemas de recifes, sendo desencadeado, principalmente, pelo aumento da temperatura da água, acidificação dos oceanos, radiação ultravioleta excessiva, poluição e outros fatores de estresse ambiental. Essas condições promovem a ruptura da simbiose entre os cnidários construtores de recifes e as microalgas fotossintéticas da família *Symbiodiniaceae* (popularmente conhecidas como zooxantelas), levando à expulsão dessas algas ou à perda de seus pigmentos fotossintéticos. Como consequência, o coral perde sua principal fonte de energia metabólica, proveniente dos produtos da fotossíntese, tornando-se fisiologicamente debilitado e altamente suscetível à mortalidade caso o estresse persista. O agravamento dos eventos de branqueamento em escala global tem sido associado às mudanças climáticas, comprometendo significativamente a biodiversidade, os serviços ecossistêmicos e a estabilidade dos recifes de coral (Hoegh-Guldberg et al., 2007; Hughes et al., 2017; IPCC, 2023).

A recuperação dos corais se inicia com a impressão 3D, em pasta, utilizando os próprios corais marinhos degradados e uma pasta cerâmica rica em sílica para dar maior resistência mecânica. Posteriormente, os corais branqueados dependem fundamentalmente do restabelecimento da simbiose com zooxantelas compatíveis, processo conhecido como repigmentação ou ressimbiose. Durante essa etapa, novas células de *Symbiodiniaceae* colonizam novamente os tecidos do hospedeiro, restabelecendo a atividade fotossintética e o fornecimento de carboidratos, lipídios e outros metabólitos essenciais ao metabolismo coralino. Entretanto, a eficiência desse processo está diretamente relacionada à compatibilidade genética e fisiológica entre o coral e a linhagem de zooxantela, bem como à capacidade dessas microalgas de tolerar temperaturas elevadas e outros estresses ambientais. Estudos recentes demonstram que determinadas linhagens apresentam maior resistência térmica e podem aumentar significativamente a resiliência dos recifes quando utilizadas em estratégias de evolução assistida tornando a seleção racional dessas associações um importante foco da pesquisa contemporânea (Baker, 2003; van Oppen et al., 2015; Buerger et al., 2020).

Nesse contexto, a modelagem molecular constitui uma ferramenta computacional de elevada relevância para compreender os mecanismos bioquímicos envolvidos na interação coral artificial–zooxantela e acelerar o desenvolvimento de estratégias de repigmentação. Métodos como dinâmica molecular, molecular docking, predição estrutural por inteligência artificial e cálculos de energia livre permitem investigar proteínas relacionadas ao reconhecimento celular, adesão, sinalização metabólica, resposta ao estresse oxidativo e mecanismos de tolerância

térmica das *Symbiodiniaceae*. Essas abordagens possibilitam identificar biomarcadores de compatibilidade simbiótica, prever a estabilidade de interações proteína-proteína e selecionar variantes moleculares com maior potencial adaptativo antes da realização de experimentos laboratoriais, reduzindo custos, tempo experimental e aumentando a eficiência dos programas de restauração de recifes. Dessa forma, a integração entre biologia molecular, bioinformática e modelagem computacional representa uma abordagem promissora para apoiar a conservação dos corais frente às mudanças climáticas globais (van Oppen et al., 2018; Jumper et al., 2021; Wooldridge, 2022).



Figura 1A: Recifes integros.



Figura 1B: Recifes degradados.

2. OBJETIVO

O objetivo do presente trabalho foi utilizar a modelagem molecular como ferramenta para investigar os mecanismos de interação entre corais artificiais gerados em impressão 3D em pasta, com zooxantelas, visando identificar fatores moleculares que favoreçam a repigmentação de corais branqueados e contribuam para a restauração de recifes frente às mudanças climáticas.

3. METODOLOGIA

3.1. Origem dos Materiais

Utilizou-se um resíduo de calcário marinho, oriundo do Estado da Paraíba como matéria-prima para o desenvolvimento deste estudo. Em relação às zooxantelas, foram escolhidas as moléculas de clorofila e piridina para avaliar suas interações com a superfície mineral.

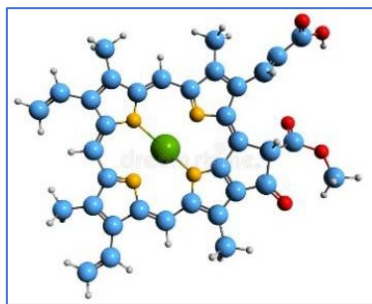


Figura 2A: Molécula de clorofila

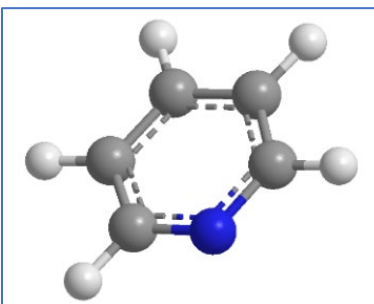


Figura 2B: Molécula de piridina.

3.2. Análise Química – FRX

A análise química do calcário marinho foi realizada pelo método de Fluorescência de Raio-X na Coordenação de análise Minerais – COAMI do CETEM, onde a amostra foi fundida a 1.100°C com mistura de tetraborato de lítio ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) e metaborato de lítio (LiBO_2) como fundente e iodeto de lítio (LiI) como desmoldante, na proporção de 1:10 em máquina de fusão FORJ da PANalytical e analisadas por WDXRF num equipamento da PANalytical, modelo Axios Max. Os ensaios de perda por calcinação (PPC) foram realizados no TGA-701 da LECO, utilizando 1,0 g de amostra a 1.000°C.

3.3. Análise Mineralógica – DRX

A avaliação mineralógica do calcário marinho foi realizada por Difração de Raio-X, por meio do equipamento *D4 Endeavor da Bruker*, na Coordenação de Análises Químicas e Mineralógicas do CETEM – COAMI.

3.4. Modelagem Molecular

A modelagem molecular foi realizada com o auxílio do software *Spartan* (Wavefunction Inc.), a fim de investigar as interações entre o carbonato de cálcio (CaCO_3), principal constituinte do calcário marinho, identificado nas análises de FRX e DRX, e moléculas representativas das zooxantelas, nesse caso clorofila e piridina. Inicialmente, as estruturas moleculares foram construídas no software e submetidas à otimização geométrica, e em seguida, foram avaliadas as possíveis interações entre as moléculas, buscando identificar as regiões de maior afinidade molecular.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Análise Química – FRX

Os resultados de FRX indicaram que o calcário marinho apresenta em média 40% de CaO , 20% SiO_2 , 5% MgO e 35% de perda por calcinação.

4.2. Análise Mineralógica – DRX

Na Figura 2 apresenta-se o difratograma da amostra de calcário marinho. Nesse observa-se através da análise dos picos, que o mineral majoritário é a calcita (CaCO_3), corroborando com os resultados da análise química e servindo de base para os ensaios em modelagem molecular.

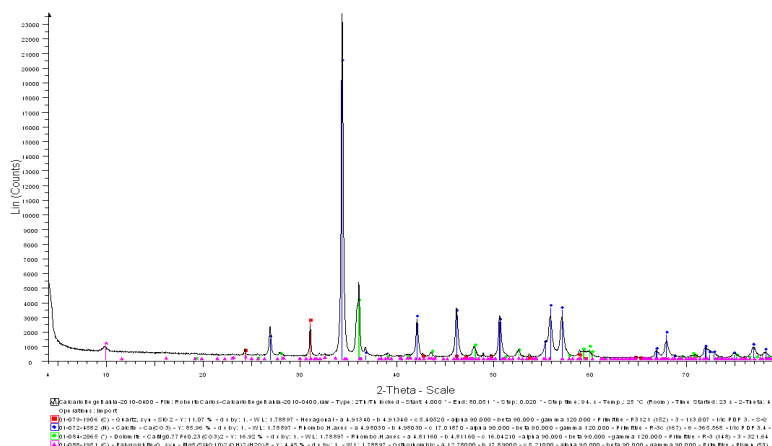


Figura 3: Difratograma de Raios-X da amostra de calcário marinho.

4.3. Modelagem Molecular

A molécula de clorofila apresentou elevada afinidade pela superfície da calcita. Essa interação é favorecida pela coordenação entre o átomo de magnésio localizado no centro do anel porfirínico da clorofila e os íons cálcio expostos na superfície do mineral. Além disso, grupos carbonila presentes na molécula podem estabelecer ligações de hidrogênio com os oxigênios do carbonato. A presença de múltiplos sítios de interação favorece uma adsorção mais intensa, refletida em energias de adsorção entre -45 e $-60 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, indicando uma interação suficientemente forte para promover a retenção superficial da molécula sem comprometer sua estabilidade estrutural.

A molécula de piridina, também apresentou interação com a superfície da calcita, porém por um mecanismo distinto. O par de elétrons livre do átomo de nitrogênio coordena-se aos íons Ca^{2+} superficialmente expostos, que atuam como sítios ácidos de Lewis. Além da coordenação

$N \rightarrow Ca^{2+}$, observam-se contribuições de forças de Van der Waals entre o anel aromático e a superfície mineral e uma pequena contribuição eletrostática. A distância de coordenação prevista entre o nitrogênio da piridina e o cálcio superficial situa-se entre 2,4 e 2,7 Å, enquanto a energia de adsorção varia de -35 a $-55 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, caracterizando uma quimissorção de baixa intensidade.

Comparando os resultados obtidos, observa-se que a clorofila apresenta energias de adsorção mais negativas que a piridina, evidenciando maior afinidade pela superfície da calcita. Esse comportamento é atribuído à presença de diferentes grupos funcionais na molécula de clorofila, capazes de estabelecer simultaneamente interações de coordenação, ligações de hidrogênio e forças de dispersão. Em contrapartida, a piridina interage predominantemente por meio da coordenação do átomo de nitrogênio aos sítios ácidos de Lewis da superfície, resultando em menor número de contatos intermoleculares e, conseqüentemente, menor estabilização do sistema.

5. CONCLUSÕES

Conclui-se que a modelagem molecular permitiu compreender as interações entre o carbonato de cálcio ($CaCO_3$), principal constituinte do calcário marinho, e as moléculas de clorofila e piridina. Os resultados indicaram que ambas apresentam afinidade pela superfície da calcita, porém por mecanismos distintos de adsorção.

A clorofila apresentou maior estabilidade de adsorção, com energias variando entre -45 e $-60 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, resultado atribuído à atuação simultânea de diferentes tipos de interação, incluindo a coordenação entre o átomo de magnésio da molécula e os íons cálcio da superfície, além da formação de ligações de hidrogênio envolvendo os grupos carbonila. Essa combinação favorece uma interação mais intensa e estável com o mineral.

A piridina também apresentou adsorção sobre a calcita, com energias entre -35 e $-55 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, predominando a coordenação do átomo de nitrogênio aos sítios ácidos de Lewis presentes na superfície do carbonato de cálcio. Apesar de apresentar afinidade pela calcita, a menor quantidade de grupos funcionais disponíveis resulta em menor número de interações intermoleculares quando comparada à clorofila.

Dessa forma, os resultados obtidos reforçam o potencial do calcário marinho como suporte mineral para a adsorção e estabilização de biomoléculas relacionadas às zooxantelas, especialmente da clorofila. A elevada afinidade observada entre essa molécula e a superfície da calcita evidencia a aplicabilidade de materiais à base de carbonato de cálcio no desenvolvimento de corais artificiais, contribuindo para estratégias voltadas à recuperação e repigmentação de recifes de coral degradados.

6. AGRADECIMENTOS

Ao CETEM pela infraestrutura, aos colegas do LABMOL e ao CNPq pela bolsa.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BAKER, A. C. (2003). Flexibility and specificity in coral-algal symbiosis: Diversity, ecology, and biogeography of Symbiodinium. *Annual Review of Ecology, Evolution, and Systematics*, 34.

BUERGER, P., et al. (2020). Heat-evolved microalgal symbionts increase coral bleaching tolerance. *Science Advances*, 6(20), eaba2498.

HOEGH-GULDBERG, O., et al. (2007). Coral reefs under rapid climate change and ocean acidification. *Science*, 318(5857), 1737-1742.

HUGHES, T. P., et al. (2017). Global warming and recurrent mass bleaching of corals. *Nature*, 373.

IPCC. (2023). *Climate Change 2023: Synthesis* Intergovernmental Panel on Climate Change.

JUMPER, J., et al. (2021). Highly accurate protein structure prediction with AlphaFold. *Nature*, 596.

VAN OPPEN, M. J. H., et al. (2015). Building coral reef resilience through assisted evolution. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 112(8), 2307-2313.

VAN OPPEN, M. J. H., et al. (2018). Adaptation to reef habitats through selection on the coral animal and its associated microbiome. *Molecular Ecology*, 27, 2956-2971.

WOOLDRIDGE, S. A. (2022). Advancing coral reef restoration through improved understanding of coral–algal symbiosis and thermal tolerance. *Annual Review of Marine Science*, 14, 301-327.