

FACULTAD DE CIENCIAS
GRADO EN CIENCIAS DEL MAR
TRABAJO FIN DE GRADO
CURSO ACADÉMICO [2017-2018]

TÍTULO:

**DEPÓSITOS MINERALES OBTENIDOS POR ELECTROLISIS Y SUS
POSIBLES APLICACIONES EN RESTAURACIÓN DE ARRECIFES DE
CORAL**

AUTOR:

AMANDA COHEN-SÁNCHEZ

Resumen

El cambio climático y el gran aumento de los gases de efecto invernadero producen una gran cantidad de daños. En el océano, uno de los problemas más acusados, junto con los microplásticos, es la acidificación y subida de las temperaturas. La acidificación produce una reducción en el pH. Eso afecta gravemente a los corales, ya que se reduce la cantidad de carbonato cálcico en el agua y junto con la subida de la temperatura provoca un estrés que lleva a la expulsión de zooxantelas (las algas simbióticas de los corales) y produce el conocido blanqueamiento coralino. El incremento de la acidificación y la temperatura lleva a los corales a la muerte e incluso puede llegar a disolver su esqueleto calcáreo.

Para resolver el problema de la desaparición coralina, se llevan a cabo un gran número de planes de protección, conservación y restauración, que van de áreas marinas protegidas, a cultivo y trasplante de corales. También existen técnicas avanzadas, entre las cuales destaca la restauración de corales por electrolisis. Esta técnica deposita carbonato cálcico por medio de una corriente. Esto es lo que se ha hecho en este estudio en un sistema cerrado, mediante una rejilla actuando como cátodo, sobre la cual se han colocado corales del género *Echinophylia* dentro de un tanque. Se ha realizado un seguimiento de los corales, analizando distintos parámetros del agua (salinidad, temperatura, pH, variación de iones...), los depósitos generados, mediante la técnica DRX (Difracción de Rayos X) y el crecimiento de corales, mediante la toma de imágenes. Se observa: que el consumo del calcio es más rápido en el tanque expuesto a este tratamiento, que la composición de los depósitos es mayoritariamente aragonito, con presencia de brucita para aquellos depósitos generados a alta intensidad de corriente y que existe un crecimiento ligeramente inferior en los individuos tratados con electrolisis frente a los del control.

Sin embargo, al ser un estudio piloto, no se puede llegar a ninguna conclusión significativa. Sería necesario la continuación del estudio, con un mayor número de individuos y un tiempo experimental más extenso, con el fin de obtener unos resultados más claros para esta propuesta de restauración tan interesante.

Palabras clave: electrolisis; arrecifes de coral; electroquímica; depósito; restauración

Summary:

Climate change and the increase in green-house effect gases harm the planet deeply. In the marine environment, one of the worst problems, together with microplastics, is ocean acidification and sea temperature rising. Acidification produces a reduction in the sea's natural pH. This affects corals gravely, due to the fact calcium carbonate concentration decreases in the water and that, together with the rising temperatures, cause stress that leads to the release of zooxanthellae, the symbiotic algae in corals, causing the infamous coral bleaching. The acidification and temperature increase lead corals to their death and can even start dissolving their calcareous skeleton.

To solve this coral crisis, a great number of protection, conservation and restoration programmes are taking place around the world, from Marine Protected Areas (MPAs) to mariculture and coral transplant. Advanced techniques also exist, among which coral restoration by electrolysis stands out. This technique consists in the deposition of calcium carbonate by means of an electrical current. This is the purpose of this study in a closed system, using an iron mesh as a cathode, on which corals of the *Echinophyllia* genus have been placed in a tank. These corals have been monitored, observing the changes in the water parameters (salinity, temperature, pH, ion variation), studying the depositions of the cathode with XRD (X-Ray Diffraction) technique and evaluating the coral growth through the taking of images. It is seen that more calcium is precipitated in the tank with electrolysis, the depositions are mostly formed by aragonite, with the presence of brucite in the ones where the current density has been higher, and there is a slightly lower growth rate for the experimental tank.

This study, however, is preliminary and therefore, no significant conclusions can be drawn from it. A new, full scale study should be carried out, with a larger number of individuals and a longer experimental time, as to obtain clearer results to this interesting technique.

Key words: electrolysis; coral reefs; electrochemistry; depositions; restoration

Tabla de contenidos:

1. INTRODUCCIÓN	4
1.1 Justificación	4
1.1.1. Caracterización e importancia de los arrecifes de coral	4
1.1.2. Amenazas a los corales	5
1.2. Posibles soluciones	6
1.2.1. Soluciones convencionales	6
1.2.2. Técnicas avanzadas	7
1.2.3. Técnicas electrolíticas	7
1.3. Antecedentes	8
1.4. Corales usados	9
1.5. Objetivos	9
2. MATERIAL Y MÉTODOS	9
2.1 Materiales	9
2.1.1 Reactivos químicos	9
2.1.2. Materiales electroquímicos y aparatos de medida	10
2.1.3. Especies de coral estudiadas	10
2.2. Métodos	10
2.2.1. Condiciones electroquímicas	10
2.2.1.1. Electrólisis con agua sintética	10
2.2.1.2. Análisis de las aguas	13
2.2.1.3. Medidas de salinidad	13
2.2.1.4. Alcalinidad total y sistema carbonato-bicarbonato	14
2.2.1.5. Dureza total y dureza magnésica	14
2.3. Mantenimiento de las aguas:	16
2.4. DRX	16
2.5. Crecimiento de corales:	17
3. PLAN DE TRABAJO:	19
4. RESULTADOS:	20
4.1. Parámetros del agua	20
4.2. DRX:	23
4.3. Tamaño de cristalita:	27
4.4. Crecimiento de los corales:	29
5. DISCUSIÓN:	30
6. CONCLUSIONES:	35
REFERENCIAS:	37
APÉNDICES:	40

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Justificación

1.1.1. Caracterización e importancia de los arrecifes de coral

Los corales generan unas estructuras tridimensionales en aguas someras, formadas, casi en su totalidad, por especies del orden Scleractinia (Bellwood et al., 2004). Éstas son la clave para la formación de arrecifes, proporcionando sus características tanto físicas (formando bioconstrucciones), como biológicas (Coker et al., 2013; Hoegh-Guldberg, 1999).

A pesar de representar únicamente el 0.2% de los ecosistemas marinos, los arrecifes de coral son uno de los ecosistemas más productivos y con más diversidad biológica del mundo (Odum y Odum, 1995) y se estima que en ellos habita un tercio de todas las especies marinas descritas (McAllister, 1991). Han tenido una gran importancia en cuanto a la evolución de los ecosistemas. En ocasiones los corales se encuentran conectados a otros sistemas - manglares o praderas de fanerógamas. Estos sistemas interrumpen el flujo de agua dulce y atrapan contaminantes y materia orgánica e inorgánica, manteniendo las aguas en las mejores condiciones para los corales, que, a su vez, sirven de buffer físico de corrientes y olas, generando, con el tiempo, ambientes adecuados para fanerógamas y manglares (Morbeg y Folke, 1999). Funcionan además como fijadores del nitrógeno, la fijación del mismo en los arrecifes ocurre en una tasa elevada (Sorokin, 1993, citado en Morbeg y Folke, 1999).

Los corales se han considerado “oasis” en el desierto del gran azul (Hoegh-Guldberg, 1999), proporcionando alimento y protección, además de un nicho para muchas especies, aumentando la supervivencia individual y permitiendo la coexistencia de muchas especies (Cole et al., 2008) además de ser una zona de cría y guardería (Yamamoto, 1980; Nakishima et al., 1996, citado en Morbeg y Folke, 1999). La cadena alimentaria pelágica se ve favorecida por los corales, gracias a su excreción de productos orgánicos de desecho, como mucus, ésteres y materia orgánica particulada, lo cual aumenta la productividad local, beneficiando a las pesquerías (Muscatine et al., 1984; Crossland, 1987; citado en Hatcher, 1988).

Únicamente en la Gran Barrera de Coral australiana se encuentran 600 tipos de corales, más de 100 especies de medusas, 3000 variedades de moluscos, 133 tipos de rayas y tiburones, y más de 30 especies de delfines y ballenas (Foxwell-Norton y Lester, 2017). Incluso se ha visto que especies que no son directamente dependientes de los arrecifes se encuentran en éstos en mayor abundancia (Pratchett et al., 2008).

Pero los arrecifes no son sólo una fuente de productividad para el ecosistema marino; también tienen un gran número de funciones sociales, y millones de personas dependen de este

hábitat (Morbeg y Folke, 1999). En primer lugar, el turismo, y en menor cantidad las pesquerías, son dos sectores altamente beneficiados por los arrecifes. El turismo de corales es una industria aún en desarrollo que proporciona ingresos y puesto de trabajo a más de 100 jurisdicciones, y se estima que aporta más de 35.8 millones de dólares al año a la economía mundial (Spalding *et al.*, 2017). Sólo en las Maldivas, atrae aproximadamente a 1 millón de turistas al año (Cowburn *et al.*, 2018). La pesca en arrecife constituye el 10% del pescado consumido (Smith, 1978; citado en Morbeg y Folke, 1999) y proporciona sustento a decenas de millones de pequeñas empresas y particulares (Bryant *et al.*, 1998; citado en Rogers *et al.*, 2018). Pero además de beneficiar a estos dos sectores, los arrecifes también contribuyen a proteger las costas de erosión, crean islas, sirven como hábitat para especies valiosas, contienen principios activos muy estudiados en medicina y proporcionan un valor cultural a la zona (Carté, 1996; citado en Hoegh-Guldberg, 1999; Jaap, 2000; Hicks, 2011).

1.1.2. Amenazas a los corales

Los corales sobreviven únicamente en un rango de condiciones muy específico, lo cual las hace especies muy vulnerables (Kleypas, 1999; citado en Descombes *et al.*, 2015).

Hasta hace poco, los efectos de la sobrepesca, tanto directos como indirectos, eran la gran amenaza a los arrecifes, ya que la disminución de la población de herbívoros propiciaba un mayor crecimiento de algas desplazando a los corales (Hay, 1984), sin mencionar la destrucción directa de los arrecifes por impactos de barcos o buques, o pesca con dinamita (Jaap, 2000). A esto se le suman la eutrofización, el exceso de sedimento proveniente de zonas terrestres, la sobreexplotación de especies marinas, enfermedades, el turismo masificado de buceo y la explotación de arrecifes (Hoegh-Guldberg, 1999; Molberg y Folke, 1999; van Treeck y Schuhmacher, 1999; McCulloch *et al.*, 2003).

Sin embargo, recientemente, debido al exceso de gases de efecto invernadero, y al cambio climático, el océano se está calentando y acidificando. Este proceso afecta gravemente a los corales, provocando su blanqueamiento y deterioro. El blanqueo está asociado predominantemente a momentos en los que aumenta la temperatura del océano, especialmente durante ENSO (El Niño South Oscillation). En este momento los corales se encuentran estresados por el exceso térmico, y sus zooxantelas son expulsadas, quedando los pólipos blancos, de ahí el denominado blanqueamiento (Glynn, 1993). Asimismo, se le asocian al cambio climático eventos extremos, tales que tormentas, huracanes, tsunamis, etc.

(Houghton et al., 1996; citado en Lastra et al., 2008), que pueden afectar, a pesar de su alta resiliencia a los impactos físicos (Jaap, 2000), a la estructura de corales.

Actualmente, ya no existen arrecifes en condiciones prístinas. Se estima que un 30% se encuentran ya dañados, y en 2030 podría haber desaparecido hasta el 60%. (Wilkinson, 2002; citado en Hughes et al., 2003). Los síntomas ecológicos de la pérdida de los arrecifes resultan en una pérdida de macrofauna, reducción de los stocks de peces y una transición de un ambiente coralino dominado por peces, a un sistema dominado por algas y equinodermos. Este prevailecimiento de equinodermos, generalmente monoespecífica, lleva un ramoneo y bioerosión destructivos (Hay, 1984), lo cual hace de la zona un área poco óptima para el futuro reclutamiento coralino (Sammarco, 1980).

Las acciones humanas condicionan profundamente el clima y los cambios que se producen. En cuanto a los arrecifes, el estado actual de los océanos y la creciente fragmentación del sistema arrecifal ha minado la resiliencia del mismo, haciendo de este hábitat más susceptible a cambios. Es posible que, a la velocidad que está cambiando el clima, una gran parte de los corales y sus zooxantelas no sean capaces de adaptarse a tiempo (Hughes et al., 2003).

La pérdida de los arrecifes tendría consecuencias desastrosas, tanto económicamente, al perder todo el capital asociado a ellos mencionado anteriormente, como biológicamente, con la irrecuperable pérdida de biodiversidad: debido a la alta cantidad de especies dependientes de los corales, se podrían producir extinciones en cascada, en particular para las especies que dependen directamente de los corales, que se alimentan o viven en ellos (Wilson et al., 2008; citado en Descombes et al., 2015).

1.2. Posibles soluciones

Desde hace ya varias décadas, el problema de los arrecifes empieza a visibilizarse. Las comunidades se conciencian, y en los años 60 y 70 aparecen varios proyectos de protección de corales, tales como “Save the Reefs” o “Fight for the Reefs” en Australia (Foxwell-Norton y Lester, 2017).

1.2.1. Soluciones convencionales

Las soluciones de la comunidad científica a esta crisis coralina se definen con dos conceptos clave: “conservación” y “restauración” que agrupan las distintas medidas (Rinkevich, 2005). Un enfoque conservacionista tratará de recuperar el hábitat perdido dejando que la

naturaleza siga su curso, tratando de afectar lo menos posible. Este proceso se realizaría mediante restricciones, reducción de la contaminación, tomar acción contra el cambio climático, en adición a la creación de AMPs (Áreas Marinas Protegidas), en particular NTAs (*No-Take Areas*) y reservas que aumentarán el número de peces herbívoros, desplazando algas - eliminando la competencia - y equinodermos - reduciendo la bioerosión - y propiciando unas condiciones más favorables para el reclutamiento coralino (Hay, 1984; Sammarco, 1980).

En cambio, el concepto de restauración se basa en la suposición de que hay una parte de los sistemas que se beneficiarían de una actuación humana externa (Hobbs y Harris, 2001). Estas medidas de restauración son, entre otras, el trasplante de corales, la restauración de zonas de buques hundidos, la estabilización del sustrato, el uso de arrecifes artificiales, y la maricultura, tanto *in situ*- en la propia zona arrecifal - como *ex situ* - se trasplantan una vez cultivados. (Rinkevich, 2005; Epstein *et al.*, 2001).

1.2.2. Técnicas avanzadas

Aparecen otras técnicas más avanzadas, que tratan de mejorar la restauración (Rinkevich, 2005):

- (1) El uso de los *nubbins* o fragmentos muy pequeños de coral, en lugar de corales enteros o fragmentos grandes de los mismos (Rinkevich y Shafir, 2000; Soong y Chen, 2003).
- (2) Señales químicas y química de sustrato: se genera un sustrato llamado "atrapacorales". Se trata de un sustrato diseñado con las sustancias químicas que atraen a los corales, y que, además, repelen a estos organismos competidores. De esta forma se crea un sustrato ideal para el reclutamiento coralino (Morse *et al.*, 1994; Morse, 1996; Morse *et al.*, 1996).
- (3) Técnicas electrolíticas y de electrodeposición.

1.2.3. Técnicas electrolíticas

Las técnicas electrolíticas se basan en la acreción mineral: se trata de una corriente eléctrica continua de bajo voltaje sobre una estructura metálica que provoca una acreción de carbonato y una calcificación natural de los corales. La formación de este sustrato semi artificial se genera por electrolisis. Fue propuesto y descrito por Hilbertz *et al.* (1977) y Hilbertz (1988, 1992). Schuhmacher y Schillak (1994) (citados en van Treeck y Schuhmacher, 1999) lo desarrollaron en mayor profundidad. Se basa en la celda galvánica, y en la idea que los iones de

calcio y magnesio pueden depositarse de forma electroquímica. Estos iones cálcicos y magnésicos precipitan en el cátodo, mientras que se generan cloro y oxígeno en el ánodo. En general el depósito consiste sobre todo de carbonato cálcico, y tiene unas características similares a la caliza (van Treeck y Schuhmacher, 1999).

El cátodo usado puede ser cualquier material conductor, preferiblemente una rejilla de acero, mientras que el ánodo puede estar formado de carbono, plomo o titanio.

La corriente se mantiene por debajo de 3mA, ya que a corrientes de alta densidad se genera brucita en lugar de aragonito. A corrientes bajas las rejillas se han visto colonizadas por especies bentónicas de forma espontánea (van Treeck y Schuhmacher, 1999).

Esta técnica se basa en tres puntos clave, sugeridos por Hilbertz y Goreau: (1) Que el campo eléctrico permite el depósito de carbonato cálcico sobre el esqueleto coralino. (2) El CaCO_3 se encuentra en mayor concentración cerca del cátodo y facilita la calcificación. (3) El exceso de electrones pueden afectar a los productores de ATP, dando a los corales más energía para su crecimiento (Sabater y Yap, 2002).

1.3. Antecedentes

Olivé, (2016) realizó varios experimentos electrolíticos en sistema cerrado en la Universidad de Alicante. Concluyó que el electrodo más electrocatalítico es el de platino, pero el titanio, más accesible económicamente también presentaba un sobrepotencial bajo y era efectivo para la precipitación de minerales. Se vio también que, con el proceso de electrólisis, el pH del tanque aumenta, por la generación de iones hidroxilo debido a la reacción de reducción del agua, aumentando el carbonato en relación al bicarbonato. Cuanto menor es la corriente, mayor es la cristalinidad y mayor es la proporción de aragonito frente a brucita, y por eso se recomienda una corriente entre 0.01 y 1 mA/cm².

En el estudio de Herrero, (2017) se concluyó que a altas temperaturas hay un mayor depósito de aragonito frente a brucita. Se realizó un estudio preliminar sobre el efecto del depósito electroquímico en la velocidad de crecimiento de corales (*Echinophyllia* sp., *Montipora* sp. y *Turbinaria remiformis*) en la empresa Todopez. Se observó que el tratamiento electroquímico no mejoraba el crecimiento de los corales ya que la malla metálica que actuaba como cátodo al inicio no estaba recubierta de carbonato de calcio. El contacto directo de los corales con la red metálica produjo un cierto estrés en los corales que se encogieron parcialmente durante el periodo de estudio.

1.4. Corales usados

El coral usado para este estudio es *Echinophyllia* (Klunzinger, 1879), un coral de la orden Scleratinia y la familia Lobophylliidae. El género incluye ocho especies que presentan zooxantelas. Se encuentra en el Indo-Pacífico, en los mares cercanos a Arabia, el océano Índico y el océano Pacífico oeste y central. Se trata de un género corales incrustantes, laminares o foliáceos, con una forma redonda u ovalada. Puede presentar uno o varios coralitos. En el segundo caso, presenta un coralito central y varios periféricos distribuidos irregularmente. Los pólipos se extienden únicamente durante la noche. Puede presentar además tentáculos cargados de nematocistos para defenderse (Veron, 1986).

Se ha elegido por su interés comercial y por la facilidad para medir su área. Asimismo, Sabater y Yap (2002) sugieren que el método funciona mejor en corales que crecen a lo ancho, en vez de a lo largo, ya que la concentración mayor de iones se encuentra más cerca del cátodo y disminuye con la distancia. El estudio supone que un coral con un mayor crecimiento en horizontal tendrá los bordes de crecimiento en contacto con la zona de máxima concentración de CaCO_3 , estimulando así su crecimiento.

1.5. Objetivos

Los estudios realizados sobre técnicas avanzadas de restauración de corales son escasos, y se encuentran, en su mayoría, realizados en mar abierto. El objetivo del estudio es determinar si se puede llevar a cabo esta técnica en un sistema cerrado de poco volumen. Si se logran mantener unas condiciones controladas y este experimento se lleva a cabo exitosamente, esta técnica podría utilizarse para fortalecer corales antes de su trasplante, minimizando, idealmente, la tasa de mortalidad.

2. MATERIAL Y MÉTODOS

2.1 Materiales

2.1.1 Reactivos químicos

Se preparó agua de mar sintética empleando la sal de acuario marca *Red Sea Coral Pro Salt* en concentración de 38,2 g/L de agua destilada.

El resto de reactivos fueron nitrato potásico (Labkem, Analytical Grade ACS); cloruro potásico (Panreac, PRS); Ácido clorhídrico (VWR, 35% GPR Rectapure); sal disódica de ácido

etilendiaminotetracético (Panreac, PRS-CODEX); negro de eriocromo T (VWR, Prolabo); etanol (Azlon, Dripblock); cloruro amónico (VWR, Rectapur); amoníaco (Merck, pro analysi); hidróxido sódico (VWR, Prolabo); cloruro de calcio (Panreac, pure); cloruro de magnesio (Alfa Aesar, 98%); carbonato de Sodio (Merck, pro), Bicarbonato de sodio (Merck, pro analysi), Tampón $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ (Merck, pro analysi).

2.1.2. Materiales electroquímicos y aparatos de medida

Se empleó malla de titanio expandido (Goodfellow) y malla de acero inoxidable (ATSI 304). Se ha utilizado una fuente de corriente constante (galvanostato) BLAUSONIC DC. Además, para la realización de las mediciones de los diversos parámetros se ha requerido el uso de un voltímetro (Silver electronics UT30B), un pH-metro (CRISON GLP 22) y de un conductímetro (Eutech instruments CON 700).

2.1.3. Especies de coral estudiadas

Los corales estudiados fueron del género *Echinophyllia*. Se obtuvieron de la empresa Todopez SI. en Monforte del Cid, que cedió los individuos para el estudio. Se cedieron ocho individuos.

2.2. Métodos

2.2.1. Condiciones electroquímicas

2.2.1.1. Electrólisis con agua sintética

Este método de la formación de un sustrato semi artificial por medio de electrolisis fue propuesto y descrito por Hilbertz et al. (1997) y Hilbertz (1988, 1992), y fue posteriormente desarrollado por Schuhmacher y Schillak (1994) y Goreau y Hilbertz (1997) (citado en van Treeck y Schuhmacher, 1997).



Figura 1: Disposición de los tanques en el laboratorio. De izquierda a derecha, el regulador de pH, el tanque experimental, el tanque anolito y el tanque control. Ambos tanques, experimental y blanco, tienen sobre ellos soportes con móviles para las fotografías.

Se usaron dos tanques de 20x20x50 cm de material metacrilato transparente (*Figura 1*). Éstos se llenaron con 24L de agua de mar preparada en el laboratorio. En cada tanque se colocó un filtro de mochila, con el objetivo de mantener el tanque limpio y un filtro de corriente, generando un flujo del agua. Un tanque se empleó para realizar los experimentos de electrólisis y el otro se empleó como tanque de control (sin aplicación de corriente).

En el tanque donde se realizó la electrólisis, se colocó una rejilla metálica de hierro galvanizado, actuando como cátodo, en el fondo del tanque. En esta red se generaron tres bahías a ambos lados para colocar los corales y minimizar el área (*Figura 2*). El área de este cátodo era de 610 cm².



Figura 2: Rejilla actuando de cátodo en el tanque de electrolisis.

Mediante una patilla que sobresale del tanque, se le enganchó a la rejilla un electrodo que conecta el cátodo a la fuente de corriente.

Un compartimento separado actuó como anolito: un tanque de plástico de menor medida que se llenó con una disolución de nitrato potásico 0.7M. El ánodo, que se introdujo en este compartimento, consistió en una tira de titanio (25 cm²). Ambos tanques se unieron entre sí con un puente salino de PVC, envuelto en vendas y algodón. De esta forma se pretende evitar la formación de especies indeseables por parte de la reacción de oxidación (como el Cl₂). Se colocó, además, una membrana catiónica en el puente salino, separándolo de la disolución de nitrato potásico, evitando así el paso de cloruros al tanque del cátodo (*Figura 1*). Antes de comenzar las medidas con corales se aplicó una corriente de 10 A/m² durante una semana para comenzar el depósito de minerales sobre la superficie del metal y no colocar los corales directamente sobre el mismo (Herrero, 2017).

Una vez recubierta la malla se realizó un cambio completo del agua y se introdujeron los corales objetos del estudio.

Al introducir los corales la corriente se bajó a 1A/m² que es una corriente óptima para producir el depósito de carbonato de calcio en forma de aragonito (Olivé, 2016). El tanque de control consistió en un tanque de igual dimensiones y con el mismo volumen de agua. No presentaba rejilla ni tanque complementario (*Figura 1*). Los corales se introdujeron sin soporte.

Además de esto, cabe destacar que el pH subía de forma alarmante en el tanque electrolítico en los primeros días de precondicionamiento, mientras que en el tanque control se mantuvo aproximadamente estable. No se introdujeron los corales hasta que se hubo solucionado el problema, mediante un regulador del pH (*Figura 1*).

2.2.1.2. Análisis de las aguas

Se realizó un análisis de aguas semanalmente, tras realizar el cambio del 20% del tanque. Se analizaron los siguientes parámetros: pH, temperatura, salinidad, alcalinidad, dureza total y dureza magnésica.

2.2.1.3. Medidas de salinidad

Se obtuvo mediante la medición de conductividad. Se midió, con un conductímetro, la conductividad del tanque (valor de la muestra) y la conductividad de una disolución ya preparada (referencia) de 32.4356 g de KCl por kg de disolución. Con estos dos números se obtuvo la relación de conductividades "R":

$$R = \frac{\text{conductividad en el agua de mar}}{\text{conductividad en la referencia}}$$

Este valor se convirtió en un valor de salinidad con la ecuación de la Escala de Salinidad Práctica de 1978 (PSS-78).

$$S = \left[\sum_i^5 a_i R^i \right] + \frac{t - 15}{1 + k(t - 15)} \left[\sum_i^5 b_i R^i \right]$$

Donde la temperatura se encuentra en °C y k, a y b son parámetros constantes.

2.2.1.4. Alcalinidad total y sistema carbonato-bicarbonato

Se realizó la determinación de la alcalinidad total por el método de Anderson y Robinson (Pilson, 1998). Esto se hizo tomando 20 mL del tanque y mezclándolo en un vaso de precipitados de 150 mL con 5 mL de HCl 0.01M. Seguidamente se midió el pH de esta mezcla con el pH-metro debidamente calibrado. Con este dato obtenido, se determinó la cantidad de protones:

$$[H_3O^+] = \frac{10^{-pH}}{\gamma}$$

siendo γ el coeficiente de actividad del protón. Este coeficiente de actividad se calcula a partir de la salinidad y la temperatura. Seguidamente, se calculó la alcalinidad, con la siguiente ecuación:

$$AT = \frac{V_{HCl} - [HCl] - (V_M + V_{HCl}) * [H_3O^+]}{V_M}$$

Una vez obtenida la alcalinidad se determina la concentración de carbonato, bicarbonato y CO₂ disuelto.

$$[CO_3^{2-}] = A_c \frac{K_{a2}}{[H_3O^+] + 2K_{a2}}$$

$$[HCO_3^-] = A_c - 2[CO_3^{2-}]$$

$$[CO_2] = \frac{[H_3O^+][HCO_3^-]}{K_{a1}}$$

2.2.1.5. Dureza total y dureza magnésica

La concentración de calcio y magnesio se determinó midiendo la dureza total, y la dureza magnésica.

La dureza total se considera el valor de la suma de la concentración de cationes divalentes, principalmente de calcio y magnesio. En este caso, consideramos sólo estos dos cationes, y

despreciamos otros, como el estroncio que se encuentran en muy baja concentración en el agua de mar.

La medida de la dureza total del agua se realizó mediante una compleximetría. Se tomaron 5 mL de la muestra de agua analizar y se introdujeron en un matraz Erlenmeyer. Se le añadieron 2.5 mL de una disolución tampón $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ de pH 10. Se añade Negro de Eriocromo T (NET) como indicador (6 gotas) lo que tiñe la disolución de rojo. Se valoró esta disolución con EDTA 0.01M hasta que se produjo el viraje de rojo a azul. El volumen de EDTA usado nos permite calcular el valor de dureza total:

$$[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}] = \frac{[\text{EDTA}] * V_{\text{EDTA}}}{V_{\text{muestra}}}$$

Se realizó esta medida por triplicado y se obtuvo como valor final la media de los tres resultados. Para la medida de la dureza magnésica se tomaron 10 mL de la muestra de agua a analizar y se vertieron en un vaso de precipitados. Posteriormente, se le añadieron aproximadamente 6 gotas de HCl 1M, comprobando con una tira indicadora de pH, hasta un valor entre 1 y 2. Este paso se realiza para acidificar, y de esta forma, eliminar el carbonato. Se calentó la muestra durante aproximadamente un minuto, eliminando así el CO_2 . Finalmente, se añadió una punta de espátula de oxalato sódico. Se dejó enfriar y se añadieron unas 20-30 gotas de NH_3 1M hasta que el pH tuvo un valor de 9-10. El calcio forma un compuesto insoluble con el oxalato y precipita. El precipitado blanco se retiró por filtración. Una vez la disolución fue filtrada, se extrajeron 2.5 mL y se introdujeron en un matraz Erlenmeyer. Se le añadieron 1.25 mL de la disolución tampón de pH 10 y 3 gotas de NET, y se procedió a la valoración con EDTA como se ha explicado anteriormente. Con el volumen de EDTA se calculó la concentración de magnesio:

$$[\text{Mg}^{2+}] = \frac{[\text{EDTA}] * V_{\text{EDTA}}}{V_{\text{muestra}}}$$

También estas valoraciones se realizan por triplicado.

El valor de la concentración del calcio se obtiene de la siguiente ecuación:

$$[Ca^{2+}] = [Ca^{2+} + Mg^{2+}] - [Mg^{2+}]$$

2.3. Mantenimiento de las aguas:

Cada semana se realizó un cambio del 20% del agua del tanque. Después del cambio, se midieron los parámetros químicos indicados en el apartado anterior. y se ajustaron para mantenerlos como el agua al inicio (*Tabla 1*).

Para rectificar valores de calcio, magnesio y carbono inorgánico total (CIT) se añadieron: $CaCl_2$, $MgCl_2:MgSO_4$ (ratio molar 1.34) y Na_2CO_3 , respectivamente (faltan marcas). Debido a la evaporación, el nivel del agua disminuye, aumentando la salinidad. Este problema se solucionó enrasando con agua destilada los tanques hasta la marca de 24L. El pH aumenta con este proceso electrolítico (Olivé, 2016) y en un volumen tan pequeño, esta variación es muy acusada. El problema se solucionó con un regulador de pH: un pH-metro conectado a una bomba dosificadora que se activaba cuando el pH pasa de 8.3. Al conectarse, burbujeara CO_2 al tanque, acidificando el agua. Esto se hizo mediante la introducción de ácido clorhídrico a una disolución de carbonato. Esto generaba CO_2 que era conducido al tanque, mediante un conducto al que se trataba de dar el mayor recorrido para asegurar una mejor disolución del dióxido de carbono. (*Figura 1*).

2.4. DRX

Se hizo uso de los equipos de los Servicios Técnicos de Investigación de la Universidad de Alicante. El análisis de DRX (Difracción de Rayos X) se realizó con un equipo Bruker (D8-Advance) con espejo Göebel y con un generador de rayos X KRISTALLOFLEX (K 7 60-80F).



Figura 3: Depósitos analizados por DRX. A) de izquierda a derecha, (1) el depósito de Todopez, (2,3) capas superiores de los depósitos formados en el preacondicionamiento, (4,5) capas inferiores de los depósitos formados en el preacondicionamiento, (6) Echinophyllia, (7) depósito del periodo 1 (una semana después del comienzo). B) de izquierda a derecha los depósitos formados en las patillas al finalizar el experimento, de la más cercana a la más alejada del puente salino. C) de izquierda a derecha, el depósito formado en el periodo 2 (a mitad del experimento), Acropora, Echinophyllia.

La composición, morfología y estructura cristalina de los depósitos se determinaron mediante difracción de rayos X. Esta técnica ofrece una caracterización cristalográfica de los depósitos. Se estudiaron mediante la DRX la composición de cada uno de los depósitos, identificando las distintas fases cristalinas mayoritarias. Estas difracciones se analizan con el programa "Match!", mirando el porcentaje de aragonito, calcita y brucita en cada una de las muestras. Para identificar los diferentes compuestos, se utilizó la *Open Data Base*, tratando de seleccionar la misma referencia para cada compuesto, siempre que fuera posible.

2.5. Crecimiento de corales:

Para analizar el crecimiento de corales, se tomaron fotografías, semanalmente. Estas imágenes se clasificaron cronológicamente y se analizaron con el software ImageJ, que permitió la medición del área de los corales en mm^2 . Estos datos recopilados con el software se trataron y analizaron con Excel, realizando regresiones lineales y gráficos para mostrar si hay diferencia de crecimiento entre los dos tanques.

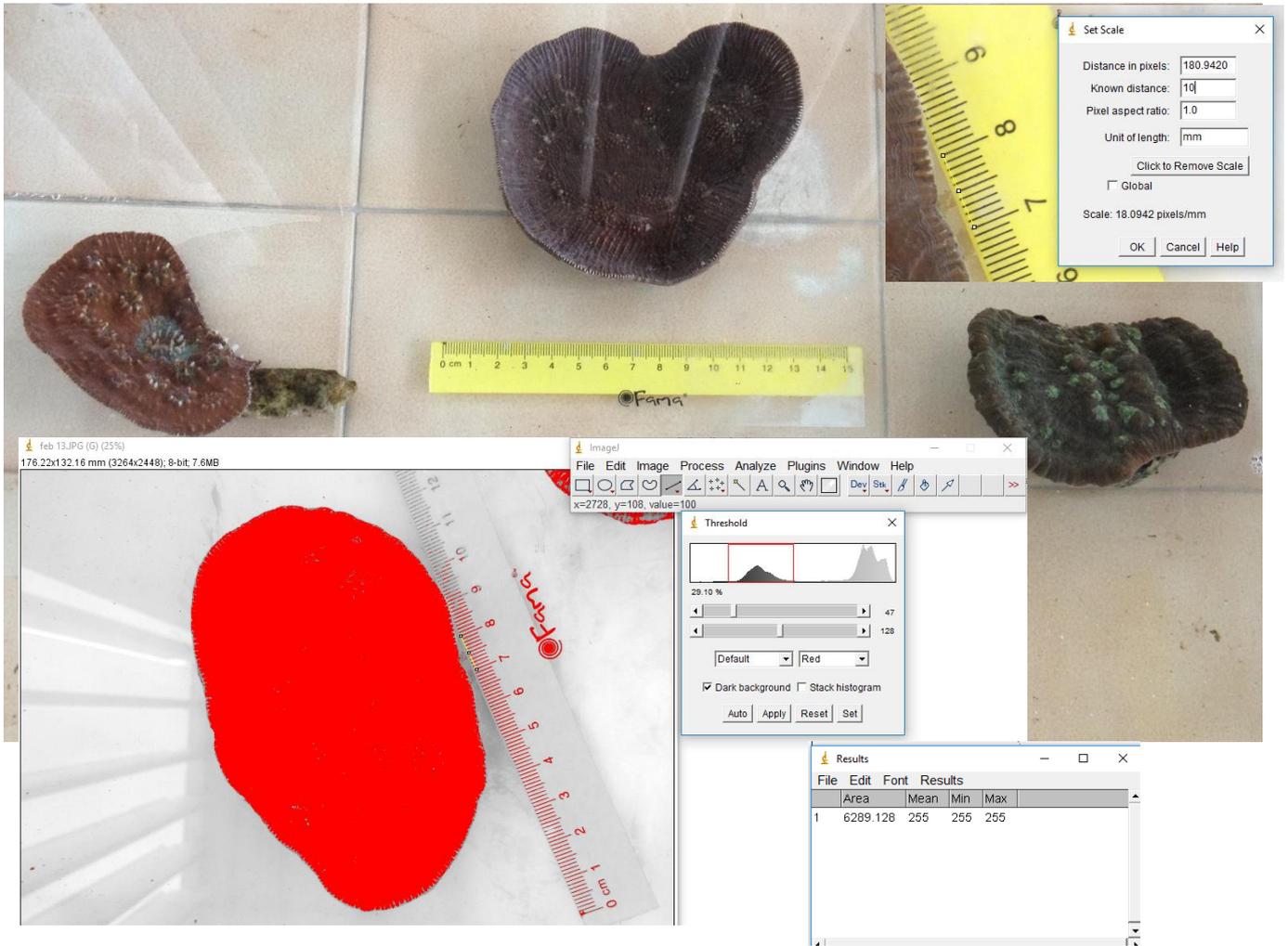


Figura 4: Programa ImageJ usado en la medición de los corales.

4. RESULTADOS:

4.1. Parámetros del agua

Parámetros	Composición del agua de mar estándar (Pilson, 1998)	Composición del agua sintética fabricada en el laboratorio
Temperatura (T)	20°C	17°C
pH	8.2	8.02
Alcalinidad total (At)	2.3700×10^{-3} M	2.0234×10^{-3} M
PSS(1978)=	35 psu	33.4214 psu
Concentración de hidronios ([H ₃ O ⁺])	-	1.2943×10^{-8} M
Concentración de hidroxilos ([OH ⁻])	-	2.3164×10^{-6} M
Concentración de borato ([B(OH) ₄ ⁻])	8.3900×10^{-5} M	5.2938×10^{-5} M
Alcalinidad carbónica (Ac)	-	1.9682×10^{-3} M
Concentración de carbonatos ([CO ₃ (²⁻))	1.8900×10^{-5} M	8.0002×10^{-5} M
Concentración de bicarbonatos ([HCO ₃ ⁻])	1.8910×10^{-3} M	1.8081×10^{-3} M
Concentración de dióxido de carbono ([CO ₂])	1.3300×10^{-5} M	2.6654×10^{-5} M
Carbono Inoránico Total (CIT)	2.0933×10^{-3} M	1.9148×10^{-3} M
Presión parcial del dióxido de carbono (PCO ₂)	-	7.3086×10^{-4} M
Concentración de iones divalentes ([Ca ²⁺ + Mg ²⁺])	6.4650×10^{-2} M	7.3224×10^{-2} M
Concentración de calcio ([Ca ²⁺])	1.0520×10^{-2} M	1.2240×10^{-2} M
Concentración de magnesio ([Mg ²⁺])	5.4130×10^{-2} M	6.0984×10^{-2} M

Tabla 1: Muestra los parámetros del agua de mar sintética medidos, frente a los parámetros del agua de mar estándar de Pilson (1998).

La *Tabla 1* muestra los parámetros químicos medidos durante el experimento, comparados con el agua estándar de Pilson (1998).

Se observa que los valores son bastante similares en la comparativa. Tanto el pH, como la salinidad, como la concentración de carbonatos son algo más bajos en el agua sintética, mientras que los cationes divalentes (calcio y magnesio) presentan valores más altos que el agua estándar.

Para mantener estables los parámetros del agua, se realizaron mediciones semanales de los mismos, y se corrigieron utilizando como referencia los parámetros calculados del agua inicial preparada.

En cuanto a los parámetros, fluctúan en el tiempo, por lo que se tienen que reajustar. Para la mayoría de los elementos las variaciones son mínimas. Se observan las mayores variaciones en la salinidad, y en calcio.

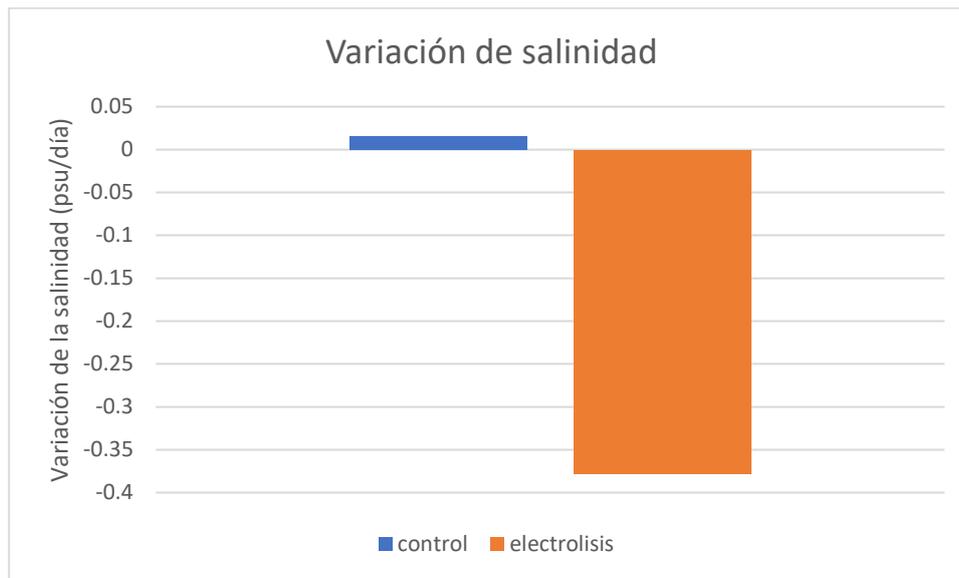


Figura 5: La gráfica muestra la media de la variación de la salinidad en M/día, respecto a los distintos tratamientos.

La *Figura 5* muestra el promedio diario de variación de la salinidad (psu/día) en ambos tanques durante los procesos de electrolisis llevados a cabo a 1 A/m^2 .

La salinidad del tanque control aumenta en 0.015 psu cada día.

Respecto al tanque de electrolisis se observa un mayor cambio y se observa una disminución más importante de la salinidad de 0.378 psu/día.

Mientras que los cambios de la salinidad en el tanque de control no son significativos, la disminución de la salinidad del agua tratada electroquímicamente puede ser debida a la formación de depósitos en la superficie del electrodo.

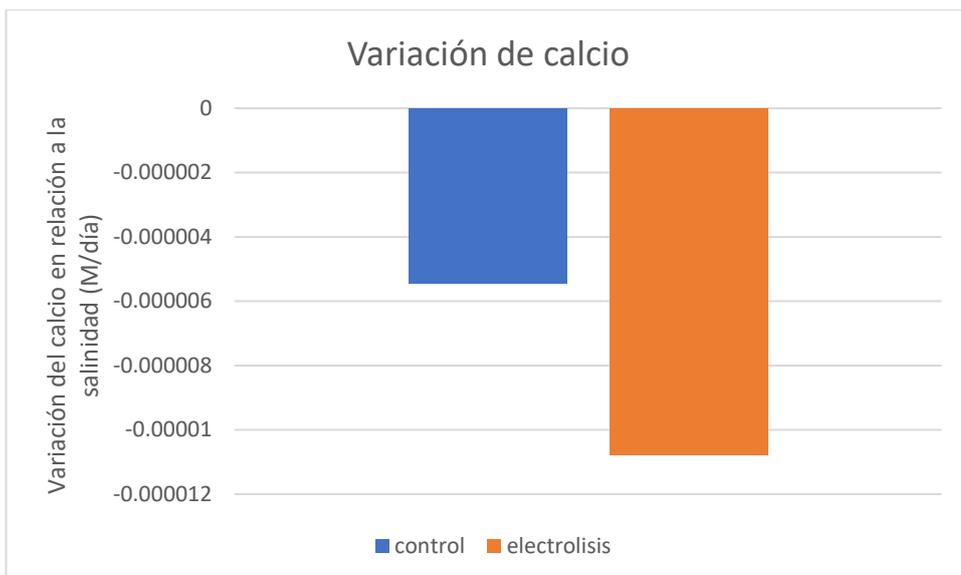


Figura 6: La gráfica muestra la media de la variación diaria del calcio con respecto a la salinidad en M/día, frente a los distintos tratamientos.

La *Figura 6* muestra el promedio de la variación diaria del calcio, en relación a la salinidad en ambos tanques. Los valores de calcio se han dividido entre los valores de salinidad para obtener este dato.

Se observa que en el tanque control, la variación del calcio diaria es de $-5.434 \text{ E}^{-06} \text{ M/día}$, mientras que, en el tanque piloto, la del calcio es de $-1.078 \text{ E}^{-05} \text{ M/día}$.

En ambos se ve, por tanto, una disminución del calcio, siendo ésta más acusada en el tanque electrolítico.

En cuanto al magnesio, éste se ha mantenido constante, o ha disminuido en muy pequeña proporción.

4.2. DRX:

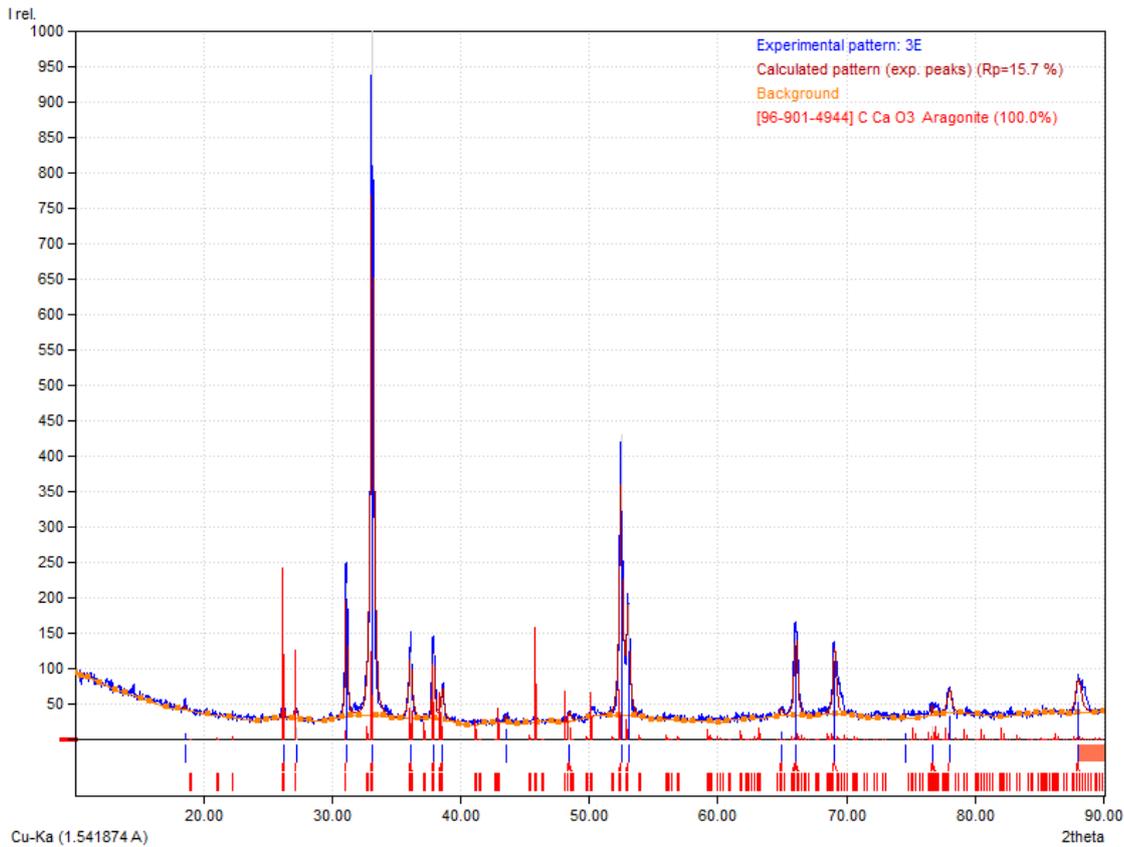


Figura 7: La gráfica muestra el espectro de difracción de rayos X (DRX) del depósito generado en la patilla al finalizar el experimento. Muestra la intensidad de la difracción frente al ángulo del mismo.

La Figura 7 muestra el espectro de difracción de rayos X del depósito al finalizar el experimento.

Muestra la intensidad de la difracción frente al ángulo del mismo (2θ) con picos de intensidad mostrando los diferentes componentes.

Este depósito se obtuvo con una densidad de corriente de 1 A/m^2 . Observamos hasta 16 picos de máxima difracción. Este depósito únicamente contiene aragonito, con lo que todos los picos de mayor intensidad corresponden a esta especie. La gráfica presenta el patrón experimental en azul y en rojo el contenido de aragonito. Los picos de máxima intensidad se encuentran en 33.2° y 52.9° .

Se trató de usar la misma referencia del ODB (*Open Data Base*) para todas las muestras, y para cada especie: aragonito (96-901-4944), brucita (96-100-0055).

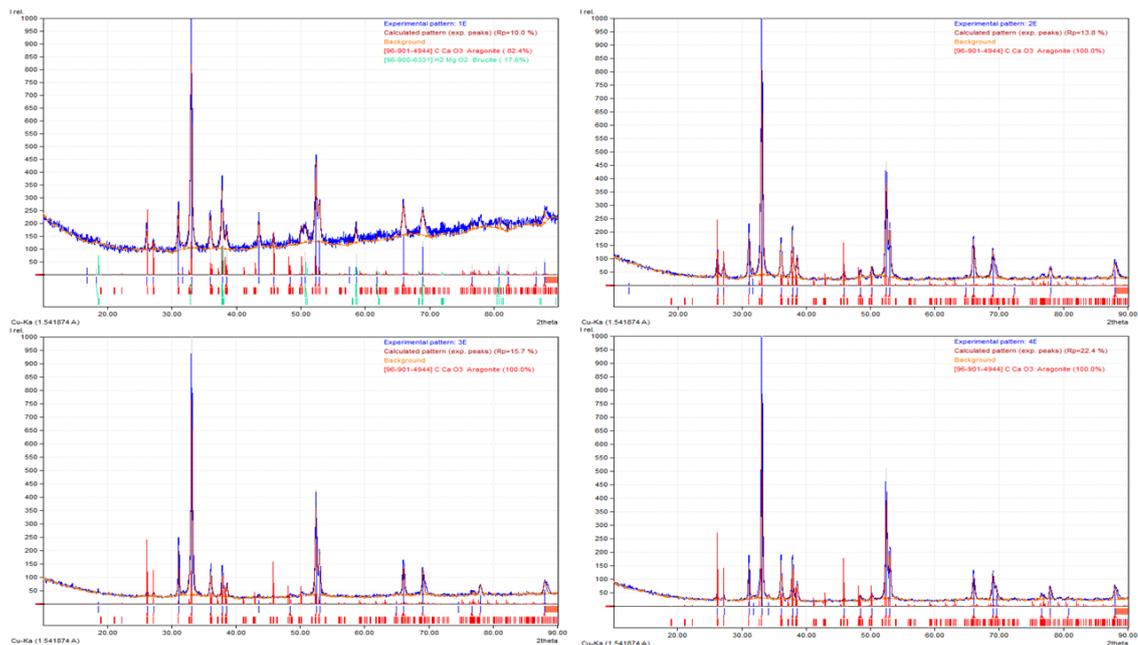


Figura 8: La gráfica muestra una comparativa de los depósitos generados en las cuatro patillas al finalizar el experimento. De izquierda a derecha y de arriba a abajo, la más cercana a la más alejada del puente salino. Muestran la intensidad de la difracción frente al ángulo de la misma.

La Figura 8 muestra la comparación entre las cuatro patillas del cátodo.

Respecto a los picos de difracción, encontramos la misma distribución en todas las gráficas, a pesar de encontrar más ruido en la patilla más cercana. En cuanto a la composición, es esta patilla también la que se diferencia, presentando además de aragonito, un 17.6% de brucita. Ninguna de las otras patillas presenta brucita.

Se observó que las patillas más cercanas al puente se recubrían de un depósito más grueso, y que además se desprendía con mayor facilidad.

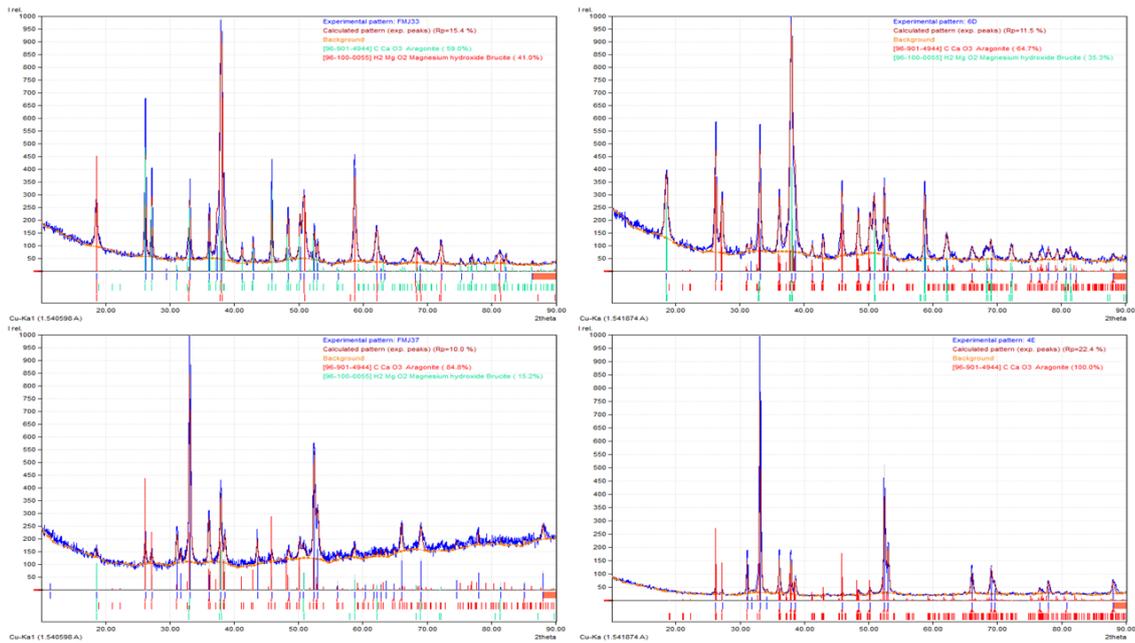


Figura 9: La figura muestra una comparativa de gráficas: los depósitos generados a lo largo del tiempo. Muestran, de izquierda a derecha y de arriba a abajo, el depósito del periodo de preacondicionamiento, el periodo 1 (tras una semana de experimento), periodo 2 (a la mitad del experimento) y periodo final.

La Figura 9 muestra los difractogramas de rayos X de los depósitos del cátodo a lo largo del tiempo.

Sus composiciones varían, ya que cuanto antes se realizó la DRX, mayor proporción de brucita se encuentra en el depósito, es decir, la cantidad de brucita ha ido disminuyendo.

Se observó que la brucita generaba depósitos más gruesos y que se desprendían con mayor facilidad que el aragonito, que tendía a permanecer unido al cátodo.

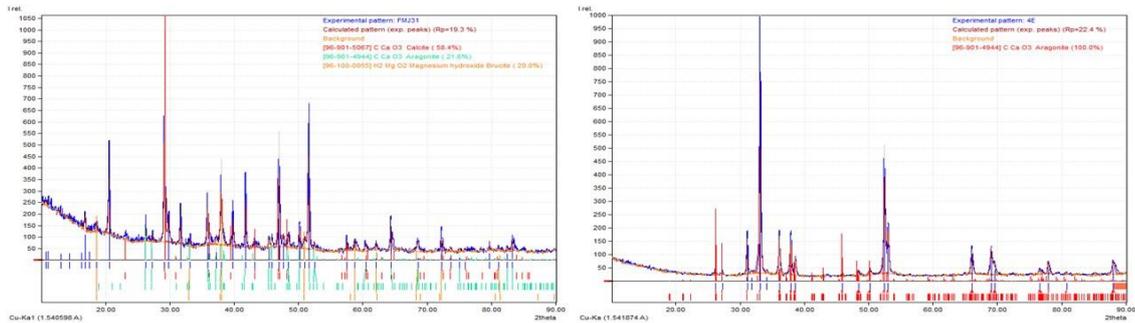


Figura 10: La figura muestra la comparativa entre dos gráficas: a la izquierda la gráfica del depósito de Todopez (Herrero, 2017) y a la derecha la gráfica del depósito de nuestra rejilla al terminar el experimento. Ambos muestran la intensidad de la difracción frente al ángulo.

La Figura 10 muestra la comparación entre los tres depósitos una vez finalizados los experimentos: A la izquierda, el difractograma de rayos X del depósito de la empresa TodoPez

(Herrero, 2017), una vez finalizado el experimento, al principio de este curso. Este es el único depósito que presenta calcita (58.4%), además de aragonito (21.6%) y brucita (20.0%). La figura de la derecha muestra el difractograma de rayos X del depósito del cátodo una vez terminado nuestro periodo de experimentación en el laboratorio de la Universidad de Alicante, formado al 100% por aragonito. En cuanto a los picos de máxima difracción, en las dos imágenes se encuentran picos distintos.

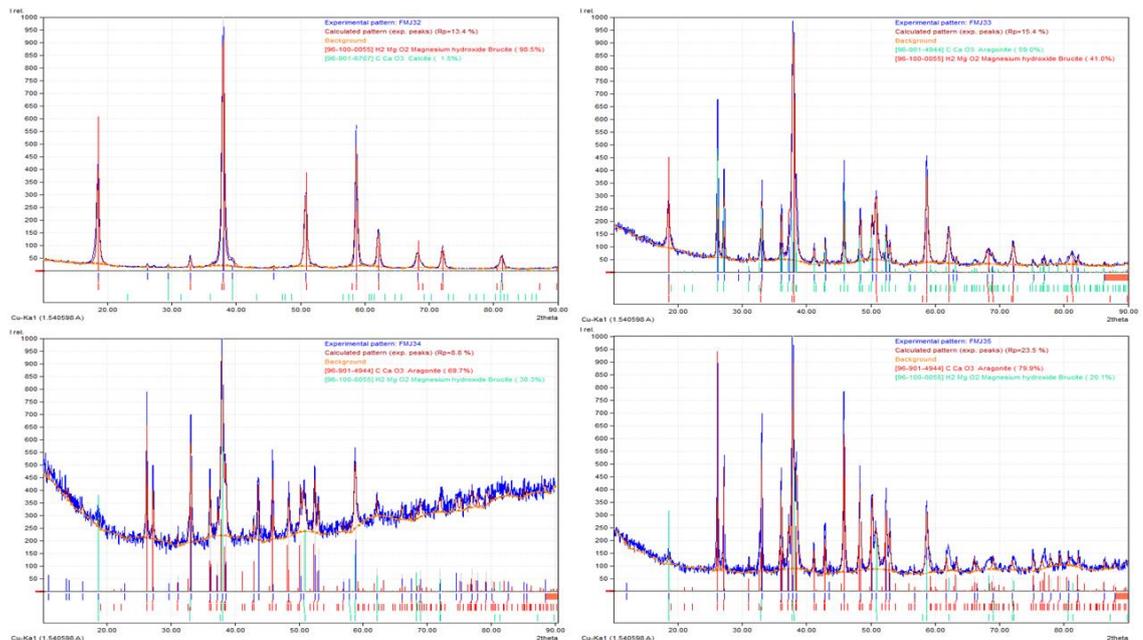


Figura 11: La figura muestra la comparativa entre las distintas gráficas de las distintas capas del periodo de preacondicionamiento. De izquierda a derecha y de arriba a abajo, se ordenan de capa más superficial a capa más pegada al cátodo. Muestran la intensidad de la difracción frente al ángulo de la misma.

Esta figura (Figura 11) muestra la comparación entre las distintas capas del preacondicionamiento. Al realizarse con una corriente más alta, se creó una capa más gruesa que se desprendía: las capas van de la superior (arriba, izquierda) a la más pegada al electrodo (abajo, derecha). El preacondicionamiento se realizó con una corriente más alta. El depósito se encuentra compuesto tanto de brucita como de aragonito, a excepción del más alejado del cátodo, que se encuentra compuesto de brucita con una proporción ínfima de calcita (1.5%). Los depósitos presentan una proporción mayor de aragonito cuanto más cerca del electrodo. En cuanto a los picos de máxima difracción, las capas más cercanas al electrodo (las dos figuras inferiores) tienen picos parecidos, mientras que la capa superior (arriba, izquierda) es la que más difiere.

También se realizaron difractogramas de algunos de los individuos de coral utilizados, antes y después del experimento. No se encontraron diferencias. Los corales presentaron unos picos de difracción y una distribución de los mismos muy similar, correspondientes al material identificado por el programa *Match!* como aragonito.

4.3. Tamaño de cristalita:

Se analizaron los distintos tamaños de cristalita de cada uno de los depósitos. Para observar si hay tendencias en los tamaños, se han comparado entre ellos en las siguientes figuras.

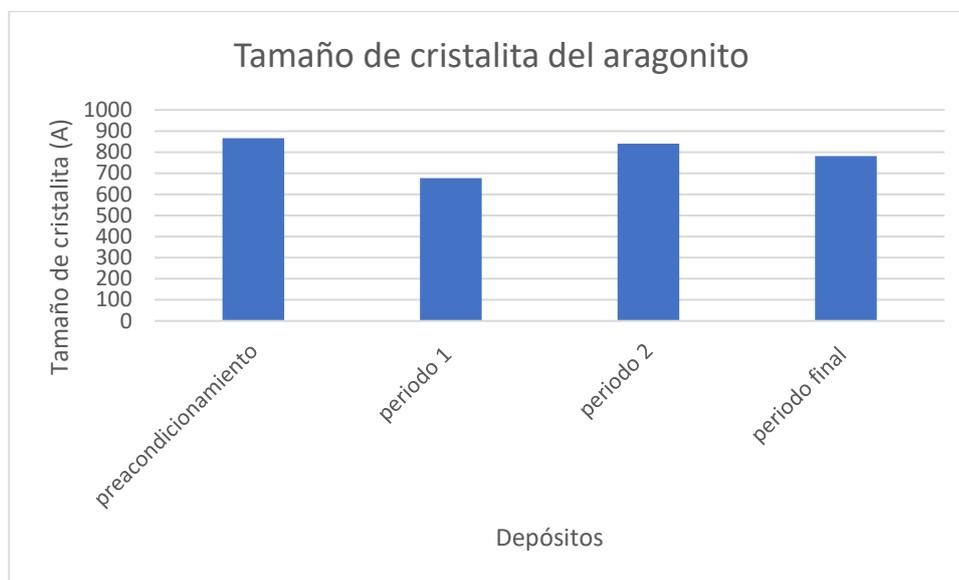


Figura 12: La figura muestra el tamaño medio de cristalita (A) de aragonito para cada uno de los periodos del experimento: el preacondicionamiento, el periodo 1 (tras una semana de experimento), periodo 2 (a mitad del experimento) y periodo final.

La Figura 12 muestra los tamaños medios de la cristalita de los distintos depósitos. En esta gráfica sólo se muestra el tamaño de cristalita del aragonito. Las cristalitas del preacondicionamiento son las que muestran valores más altos, seguidos del periodo 2, el final, y el periodo 1 tras una semana.

Se observa que no hay una tendencia clara en la progresión ni en la bajada de corriente.

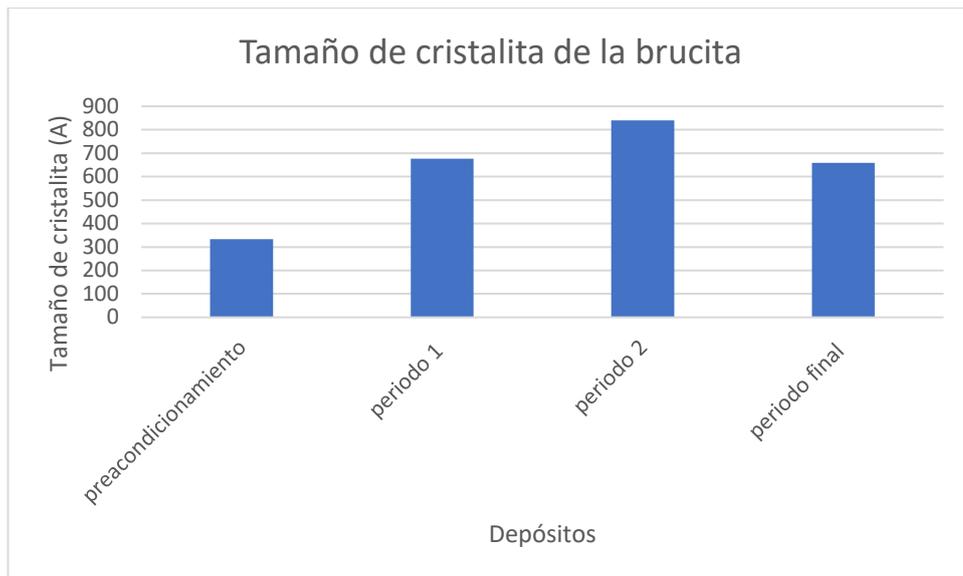


Figura 13: La figura muestra el tamaño medio de cristalita (A) de brucita para cada uno de los periodos del experimento: el preacondicionamiento, el periodo 1 (tras una semana de experimento), periodo 2 (a mitad del experimento) y periodo final.

La Figura 13 muestra los tamaños medios de cristalita para los distintos depósitos. Se trata únicamente los valores de brucita. Los valores más altos de cristalita los presenta el depósito del periodo 2, seguido del periodo 1, periodo final, y por último el periodo de preacondicionamiento.

Se observa una ligera tendencia a obtener cristalitas más grandes con el tiempo, a pesar de que el depósito al final del experimento presente cristalitas más pequeñas que el anterior.

4.4. Crecimiento de los corales:

Crecimiento coralino frente a tratamientos

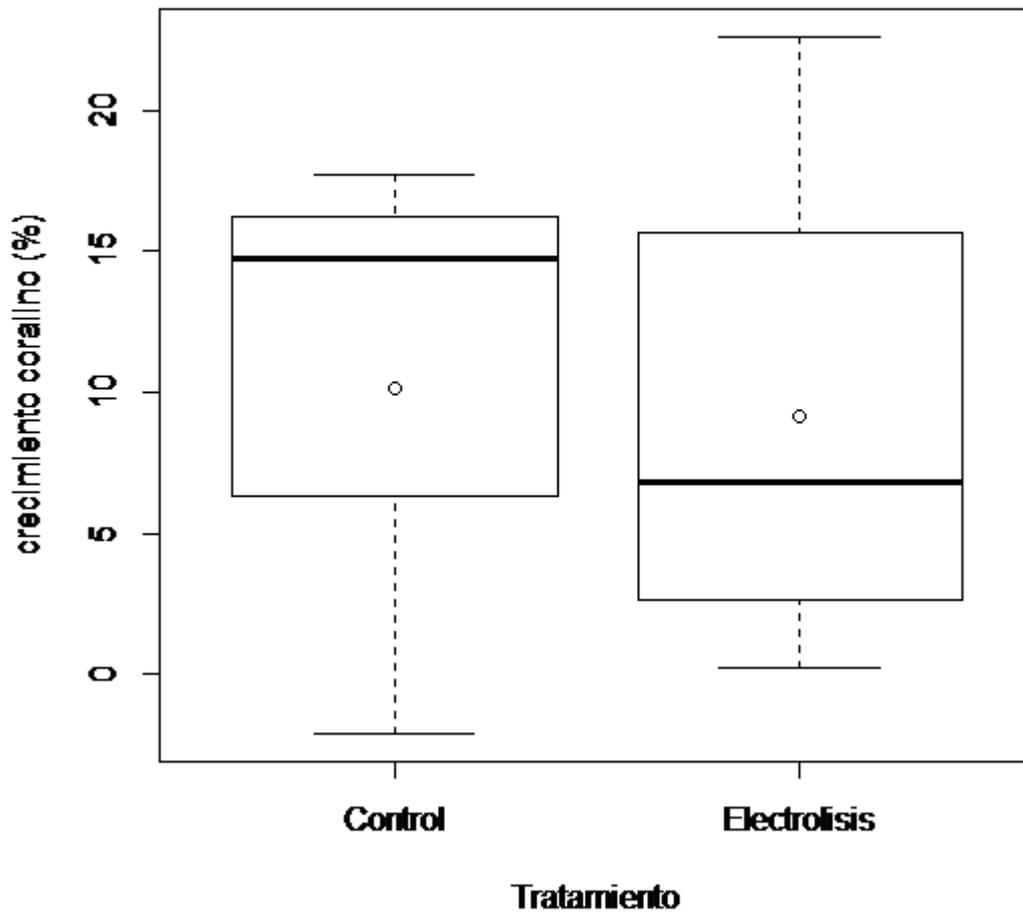


Figura 14: La figura muestra un boxplot en el que se observa la comparación del crecimiento coralino (tasa de crecimiento en porcentaje) frente a los distintos tratamientos.

La Figura 14 muestra el porcentaje de crecimiento de los corales frente a los distintos tratamientos. Muestra un boxplot en el que se observa la media de porcentaje de crecimiento como puntos y la mediana como barras. Las barras de error se tratan de la desviación típica.

La tasa de crecimiento media del tanque control fue de un 10.13%.

En el tanque electrolítico, la tasa fue del 9.13%.

En cuanto a las medianas, se observa que hay gran diferencia entre estas y sus respectivas medias. La mediana del tanque control siendo 14.77% y la del tanque electrolítico de 6.84%.

El crecimiento medio del tanque de control es ligeramente superior al crecimiento del tanque electrolítico, los corales crecen un 1% más en los blancos, mientras que para la mediana, el crecimiento del tanque control supera al del experimental por casi un 8%.

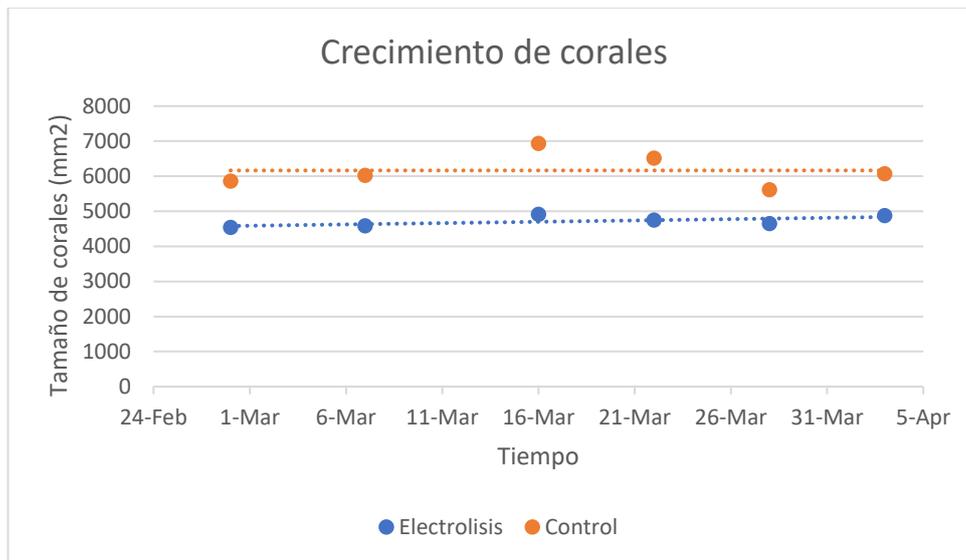


Figura 15: La figura muestra una gráfica en la que se observa el tamaño de los corales en mm², frente al tiempo. Se muestran tanto los valores del control (naranja) como los del experimental (azul).

En la *Figura 15*, se observan los valores medios del área coralina en mm² para cada uno de los tratamientos, a lo largo del tiempo.

Se observan unas tendencias similares, con valores que aumentan en una muy pequeña proporción con el tiempo, manteniéndose prácticamente estables.

5. DISCUSIÓN:

Los parámetros fisicoquímicos, tales que salinidad, pH, temperatura y concentraciones de iones del agua de mar son los que les dan sus características y permiten la vida. Se ven alterados de formas mínimas, pero en un sistema cerrado sufren un mayor número de variaciones por los volúmenes reducidos. Como se observa en la *Tabla 1*, en comparación con el agua estándar de Pilson (1998), en general, las condiciones se mantienen más o menos estables, variando los parámetros cantidades ínfimas. Destacan entre las variaciones, la salinidad y la concentración del calcio.

Mientras que, en el tanque de control, ocurre lo que se esperaba, que la salinidad aumente por la evaporación diaria del agua, en el tanque electrolítico ocurre lo contrario: la salinidad disminuye (*Figura 5*).

La salinidad representa una mezcla de un gran número de compuestos, entre los cuales se encuentra el calcio (Pilson, 1998). Habiendo establecido esto, el cátodo, que precipita carbonatos, puede tener influencia sobre la reducción de salinidad, ya que atraparía parte de esta, en forma de calcio. Olivé (2016) observó halita en los análisis, llevándola a conjeturar que la rejilla atrapaba moléculas de cloruro de sodio. Sin embargo, al analizar los depósitos, no se ha encontrado ningún rastro de halita. Esto lleva a suponer que el cátodo no atrapa, en efecto, las moléculas de sal, y, cuando se encontraron, debió de ser una simple sedimentación que se podría haber eliminado mediante el lavado de la rejilla.

En cuanto al calcio, sí se muestra lo esperado: ocurre una precipitación mayor del calcio en el tanque de electrolisis, debido a la actuación conjunta de corales y cátodo (Hilbertz *et al.*, 1977; Hilbertz (1988, 1992); Schuhmacher y Schillak, 1994; citados en van Treeck y Schuhmacher, 1999). Este calcio se deposita en forma de carbonato cálcico, que es el compuesto principal del esqueleto calcáreo de los corales (*Figura 6*).

El carbonato cálcico, tiene dos formas polimorfas con una estructura cristalina muy similar: la calcita y el aragonito (Falini *et al.*, 1996).

La calcita absorbe capas superficiales de iones de magnesio, que hacen del carbonato cálcico un material soluble. A diferencia de la calcita, los núcleos del aragonito no absorben capas superficiales de iones de magnesio (Goreau, 2012). Esto favorece la precipitación del aragonito en el agua de mar frente a la calcita, haciendo del aragonito la fase inorgánica dominante en la vida marina, tanto en corales, como en bivalvos o sedimentos geológicos marinos (Tas, 2015). Esto concuerda con los resultados, en los que se encuentra que en los depósitos se encuentra principalmente aragonito. Que el carbonato precipite en forma de aragonito polimorfo metaestable y no como una fase estable de calcita, tiene gran relevancia en la biomineralización y en la vulnerabilidad de la vida marina a la acidificación oceánica ya que es más soluble, en la secuestración de carbono, ya que el aragonito secuestrará una menor cantidad de dióxido de carbono para una misma presión de CO₂ (Sun, *et al.*, 2014).

En los depósitos en los que se ha usado una corriente más alta, es decir, los depósitos de preacondicionamiento, apreciamos, además, la generación de brucita, confirmando así que el uso de estas corrientes más elevadas, favorece el depósito (Olivé, 2016; Hilbertz y Goreau,

1980; van Treeck y Schuhmacher, 1997; Goreau, 2012). Estos depósitos son, además, más gruesos y se desprenden con mayor facilidad (Goreau, 2012).

El análisis de los depósitos a través del tiempo: periodo de precondicionamiento, periodo 1 (una semana después de empezar el experimento), periodo 2 (a mitad del experimento) y en el periodo final del experimento (*Figura 9*), muestran una cantidad decreciente de brucita cuanto más tiempo pasa, al disminuir la corriente. Esto se puede deber a que las capas de brucita generadas por el precondicionamiento, se van desprendiendo.

Al terminar el experimento, las patillas se analizan y se encuentra brucita únicamente en la patilla más cercana al puente salino (*Figura 10*). Esta es la patilla con mayor grosor, y se puede haber quedado retenida brucita.

Cuando comparamos el depósito del experimento actual con el depósito producido por Herrero (2017) en TodoPez (*Figura 11*), observamos el depósito de TodoPez es el único que presenta calcita. La calcita es la única forma de carbonato cálcico puro que es termodinámicamente estable a temperatura ambiente y presión atmosférica (Wray y Daniels, 1956; Tas, 2015). Al estar, por tanto, el depósito un tiempo sin corriente y fuera del agua, es posible que el aragonito tomara la forma más estable de la calcita.

Tanto calcita como aragonito, como brucita, están formados por cristales. Estos cristales forman la estructura mineral de estas especies. Son más grandes, cuanto más lento es el depósito. El tamaño de estos cristales o cristalitas se midió con el programa *Match!* Como se puede ver en la *Figura 12*, no se observan ningún patrón en los tamaños de las cristalitas para el aragonito. En cuanto a la brucita, se observa que, con el tiempo, aumenta el tamaño de cristalita, con la excepción del último depósito, en el que se observan cristalitas más pequeñas (*Figura 13*). Al ser el depósito de precondicionamiento mucho más rápido por su elevada densidad de corriente (10 A/m²), estos cristales son menores. Al reducir la corriente (1 A/m²), el tamaño de cristalita aumenta. En el periodo final del experimento, es posible que, al haberse desprendido parte del depósito, las cristalitas no hubieran tenido el tiempo suficiente para alcanzar su máximo tamaño.

Una revisión bibliográfica muestra un número reducido de artículos que tratan este tema. La mayoría de estos realizan los experimentos sobre corales en mar abierto (van Treeck y Schuhmacher, 1997; van Treeck y Schuhmacher, 1999; Sabater y Yap, 2002; Sabater y Yap, 2004, Goreau y Hilbertz, 2005; Siboni et al., 2009; Strömberg et al., 2010; Romatzki, 2014).

Se encontró un número muy reducido de artículos que realizaron el experimento en un sistema cerrado. Este trabajo es, por tanto, una innovación en el mundo de la restauración

coralina. Al ser uno de los pocos experimentos de este tipo que se realiza en un sistema cerrado de estas dimensiones, se considera un éxito únicamente haber logrado la supervivencia de estos organismos.

Los resultados muestran que hay una tasa de crecimiento mínima (*Figuras 14 Y 15*), tanto para el control (10.13%) como para el tanque experimental (9.13%). Herrero, (2017) describe unas tasas de crecimiento del 4.44% para el tanque experimental, mientras que en el blanco se observan unas tasas superiores al 30%. Difieren mucho más entre ellas, sin embargo, las medianas de las tasas de crecimiento, con una diferencia de casi el 8%. Esto nos da también una idea de cómo se desarrolló el experimento. En el control observamos una mediana de la tasa de crecimiento de más del 14% que en comparación con la media (10%), nos hace pensar en un mejor desarrollo general con pocos individuos con peor crecimiento mientras que el blanco, con una mediana del casi el 7% (con media de 9%), nos hace pensar lo contrario. Sin embargo, al no tener suficientes réplicas, estos datos son solo suposiciones.

Dado que las condiciones del tanque no eran las ideales, es posible que esto haya retrasado el crecimiento de los corales. Las variaciones de los parámetros en un sistema cerrado tan pequeño son más acusadas, y tal vez en la empresa Todopez, las instalaciones están más preparadas para la presencia de estos organismos tan delicados.

En cuanto a otros experimentos realizados en mar abierto, la gran mayoría presenta una metodología similar: los corales sin tratar se colocan sobre la misma rejilla que los experimentales, pero en este caso una rejilla sin corriente. Esta rejilla, por tanto, se oxida y degrada, soltando cantidad de sustancias tóxicas o dañinas para los corales. Herrero (2017) observó que los corales encogieron con el contacto del hierro galvanizado sin recubrir. Si incluso el contacto con una red galvanizada hace que los corales se encojan, el contacto con una red sin galvanizar sería muy dañino para los corales (Fitzhardinge y Bailey-Brock, 1989; Strömberg *et al.*, 2010, Romatzki, 2014). Como se observan en varios experimentos, los corales sin tratar (con rejilla) crecen menos que los tratados, pero los corales control, que no han sido trasplantados ni tienen ninguna rejilla, son los que mejor crecen (Sabater y Yap, 2004). Esto puede deberse tanto al metal como al estrés por trasplante. De estos difieren los resultados de Strömberg *et al.* (2010), corales de agua fría, que, a pesar de no ser significativos, muestran que una corriente muy baja (0.06 A/m²), puede ser beneficioso para el crecimiento, sugiriendo que los experimentos previos han usado unas densidades de corriente excesivamente altas, en un rango de 1.67 a 9.5 A/m² (van Treeck y Schuhmacher, 1997; Sabater y Yap, 2004; Romatzki, 2008; Borell *et al.*, 2010; citado en Strömberg *et al.*, 2010). Esto incluiría el presente experimento, que se ha

realizado a una densidad de corriente de 1 A/m². Strömberg et al. (2010) sugiere, sin embargo, que es posible que una variación de intensidades sea beneficioso para los corales (Sabater y Yap, 2002).

Las rejillas, además, generan depósitos de minerales (Goreau 2012). Esto puede ser, en vez de una ventaja, un inconveniente para los corales, generando un tipo de competencia a la hora de absorber aragonito.

Un tema sin abordar todavía es la interacción de este sistema de restauración con otros organismos del mar. Mientras que Herrero (2017) menciona la presencia de ofiuras, peces y gasterópodos alrededor de los cátodos, y Goreau (2012) habla de los efectos del cloro provocado por el ánodo en sistemas cerrados sobre peces y mamíferos, Uchoa et al. (2017) trata un tema más delicado: la interacción de estas redes galvanizadas con organismos electroreceptores. Estudia la respuesta en el comportamiento de dos especies elasmobranquias, *Carchiranus leucas* y *Carchiranus perezii* que, a pesar de no mostrar impactos significativos, sí evitaron y se alimentaron menos cerca del electrodo de baja densidad de corriente, el electrodo que sería más efectivo para el crecimiento coralino. Se debería tener estas especies en cuenta, por tanto, a la hora de realizar esta clase de instalaciones, para no alterar su medio ni sus patrones de comportamiento.

La gran importancia de los corales para el ecosistema marino y su peligro inminente, hacen de estos estudios de regeneración una necesidad y un camino por el que seguir investigando. Ningún estudio ha confirmado todavía las altas tasas de crecimiento de los programas de restauración (Strömberg et al., 2010), y nuestros resultados no son muy prometedores.

Sin embargo, al tratarse de un estudio piloto, debido al número tan reducido de individuos y un tiempo experimental tan corto, los datos no pueden ser significativos. Para futuros estudios, se necesitaría un mayor número de réplicas y un tiempo más largo. Por todo esto sería interesante la realización de un futuro estudio, que remarcará los errores de otros métodos, tales como la rejilla metálica para los corales sin tratar, el efecto sobre el medio y otros organismos, la gran diferencia entre especies de corales o la dificultad de la realización en mar abierto. Podría ser interesante, además, alargar el periodo de estudio para estudiar las variaciones del clima sobre el crecimiento coralino, o utilizar corales mediterráneos o especies fanerógamas para que el estudio fuera aplicable a nuestro entorno más cercano.

6. CONCLUSIONES:

1. La bibliografía muestra un número reducido de experimentos con técnicas electrolíticas sobre corales. Casi todos estos experimentos se encuentran realizados en mar abierto y sólo un número reducido en circuito cerrado.
2. La gran cantidad de contaminación, y en concreto la emisión de gases de efecto invernadero, genera acidificación oceánica. Los corales, formados por aragonito, que es una forma muy soluble de carbonato cálcico, se ven gravemente afectados por lo que se denomina comúnmente “blanqueamiento coralino”.
3. La electrolisis de agua de mar sintética produce un depósito de minerales en el cátodo.
4. Los depósitos se encuentran compuestos mayoritariamente por aragonito. La brucita se forma a altas densidades de corriente. A mayor corriente, mayor cantidad de brucita depositada.
5. El calcio se consume a mayor velocidad en el tanque electrolítico, probablemente debido a la acción conjunta de corales y rejilla, en lugar de únicamente corales.
6. Las tasas de crecimiento de los individuos fueron parecidas tanto para el control como para el experimental, creciendo únicamente un 1% más en el control.
7. En muchos experimentos se utiliza una rejilla sin corriente, en la que se colocan los individuos del control. Esta malla metálica puede ser altamente dañina por la oxidación y liberación de materiales tóxicos.
8. Es necesario realizar un mayor número de experimentos en los que se tengan en cuenta factores que no se han observado en experimentos anteriores. Este es un experimento piloto con una cantidad limitada de réplicas, con lo cual las conclusiones no son estadísticamente significativas.

CONCLUSIONS:

1. The bibliographical review shows a small number of articles that use electrolytical techniques on corals. Of these few, almost all take place in open ocean, with only a few in closed systems.
2. The high quantity of pollutants, and especially the green-house effect gasses, generate ocean acidification. Corals, formed by aragonite, a very soluble form of calcium carbonate, are highly affected by what is called “coral bleaching”.
3. Synthetic marine water electrolysis generates a mineral deposition on the cathode.
4. Depositions are found to be mainly formed by aragonite. Brucite forms when the cathode is subject to high intensity currents. The higher the current, the more brucite is deposited.
5. Calcium is consumed quicker in the experimental tank. This is most likely due to the joint action of both cathode and coral.
6. The growth rates of the individuals are similar in both tanks, growing only 1% more in the control tanks.
7. The mesh used in the untreated corals in many experiments may be harmful, as it oxidizes and releases toxic substances.
8. It is necessary to continue studying this topic, taking into account factors that have not been assessed in previous experiments. This experiment is preliminary and has a small sample size, therefore the conclusions are not statistically significant.

REFERENCIAS:

- Bellwood, D.R., Hughes, T.P., Folke, C. and Nyström, M. 2004, "Confronting the coral reef crisis", *Nature*, vol. 429, no. 6994, pp. 827.
- Borell, E., Romatzki, S. and Ferse, S. 2010, "Differential physiological responses of two congeneric scleractinian corals to mineral accretion and an electric field", *Coral Reefs*, vol. 29, no. 1, pp. 191-200.
- Coker, D.J., Wilson, S.K. and Pratchett, M.S. 2014, "Importance of live coral habitat for reef fishes", *Reviews in Fish Biology and Fisheries*, vol. 24, no. 1, pp. 89-126.
- Cole, A.J., Pratchett, M.S. and Jones, G.P. 2008, "Diversity and functional importance of coral-feeding fishes on tropical coral reefs", *Fish and Fisheries*, vol. 9, no. 3, pp. 286-307.
- Cowburn, B., Moritz, C., Birrell, C., Grimsditch, G. and Abdulla, A. 2018, "Can luxury and environmental sustainability co-exist? Assessing the environmental impact of resort tourism on coral reefs in the Maldives", *Ocean and Coastal Management*, vol. 158, pp. 120-127.
- Descombes, P., Wisz, M.S., Leprieur, F., Parravicini, V., Heine, C., Olsen, S.M., Swingedouw, D., Kulbicki, M., Mouillot, D. and Pellissier, L. 2015, "Forecasted coral reef decline in marine biodiversity hotspots under climate change", *Global Change Biology*, vol. 21, no. 7, pp. 2479-2487.
- Epstein, N., Bak, R. and Rinkevich, B. 2001, "Strategies for gardening denuded coral reef areas: the applicability of using different types of coral material for reef restoration", *Restoration Ecology*, vol. 9, no. 4, pp. 432-442.
- Falini, G., Albeck, S., Weiner, S. and Addadi, L. 1996, "Control of aragonite or calcite polymorphism by mollusk shell macromolecules", *Science*, vol. 271, no. 5245, pp. 67-69.
- Fitzhardinge, R. and Bailey-Brock, J. 1989, "Colonization of artificial reef materials by corals and other sessile organisms", *Bulletin of Marine Science*, vol. 44, no. 2, pp. 567-579.
- Foxwell-Norton, K. and Lester, L. 2017, "Saving the Great Barrier Reef from disaster, media then and now", *Media, Culture and Society*, vol. 39, no. 4, pp. 568-581.
- Glynn, P. 1993, "Coral reef bleaching: ecological perspectives", *Coral Reefs*, vol. 12, no. 1, pp. 1-17.
- Goreau, T.J. 2012, "Marine electrolysis for building materials and environmental restoration" in *Electrolysis InTech*, .
- Goreau, T.J. and Hilbertz, W. 2005, "Marine ecosystem restoration: costs and benefits for coral reefs", *World Resource Review*, vol. 17, no. 3, pp. 375-409.

- Hatcher, B.G. 1988, "Coral reef primary productivity: a beggar's banquet", *Trends in Ecology and Evolution*, vol. 3, no. 5, pp. 106-111.
- Herrero Martínez, N. 2017, "Técnicas avanzadas para la restauración de arrecifes de coral", .
- Hicks, C.C. 2011, "How do we value our reefs? Risks and tradeoffs across scales in "biomass-based" economies", *Coastal Management*, vol. 39, no. 4, pp. 358-376.
- Hobbs, R.J. and Harris, J.A. 2001, "Restoration ecology: repairing the earth's ecosystems in the new millennium", *Restoration Ecology*, vol. 9, no. 2, pp. 239-246.
- Hoegh-Guldberg, O. 1999, "Climate change, coral bleaching and the future of the world's coral reefs", *Marine and freshwater research*, vol. 50, no. 8, pp. 839-866.
- Hughes, T.P., Baird, A.H., Bellwood, D.R., Card, M., Connolly, S.R., Folke, C., Grosberg, R., Hoegh-Guldberg, O., Jackson, J.B., Kleypas, J., Lough, J.M., Marshall, P., Nystrom, M., Palumbi, S.R., Pandolfi, J.M., Rosen, B. and Roughgarden, J. 2003, "Climate change, human impacts, and the resilience of coral reefs", *Science (New York, N.Y.)*, vol. 301, no. 5635, pp. 929-933.
- Jaap, W.C. 2000, "Coral reef restoration", *Ecological Engineering*, vol. 15, no. 3-4, pp. 345-364.
- Lastra, J.A.S., Carmona, M.L. and Mendoza, S.L. 2008, "Tendencias del cambio climático global y los eventos extremos asociados", *Ra Ximhai: revista científica de sociedad, cultura y desarrollo sostenible*, vol. 4, no. 3, pp. 625-634.
- Mcallister, D.E. 1991, "What is the status of the world's coral reef fishes", *Sea Wind*, vol. 5, no. 1, pp. 14-18.
- McCulloch, M., Fallon, S., Wyndham, T., Hendy, E., Lough, J. and Barnes, D. 2003, "Coral record of increased sediment flux to the inner Great Barrier Reef since European settlement", *Nature*, vol. 421, no. 6924, pp. 727.
- Moberg, F. and Folke, C. 1999, "Ecological goods and services of coral reef ecosystems", *Ecological Economics*, vol. 29, no. 2, pp. 215-233.
- Morse, A.N., Iwao, K., Baba, M., Shimoike, K., Hayashibara, T. and Omori, M. 1996, "An ancient chemosensory mechanism brings new life to coral reefs", *The Biological bulletin*, vol. 191, no. 2, pp. 149-154.
- Morse, D.E. 1996, "Flypapers for coral and other planktonic larvae", *Bioscience*, vol. 46, no. 4, pp. 254-262.
- Morse, D.E., Morse, A.N., Raimondi, P.T. and Hooker, N. 1994, "Morphogen-based chemical flypaper for *Agaricia humilis* coral larvae", *The Biological bulletin*, vol. 186, no. 2, pp. 172-181.

- Odum, H.T. and Odum, E.P. 1955, "Trophic structure and productivity of a windward coral reef community on Eniwetok Atoll", *Ecological Monographs*, vol. 25, no. 3, pp. 291-320.
- Oilvé Abelló, A. 2016, "Técnicas avanzadas para la restauración de arrecifes de coral", .
- Pratchett, M.S., Munday, P., Wilson, S.K., Graham, N., Cinner, J.E., Bellwood, D.R., Jones, G.P., Polunin, N. and McClanahan, T. 2008, "Effects of climate-induced coral bleaching on coral-reef fishes", *Ecological and economic consequences. Oceanography and Marine Biology: An Annual Review*, vol. 46, pp. 251-296.
- Pilson, M. 1998, "Major constituents of seawater", *An Introduction to the Chemistry of the Sea*, , pp. 58-65.
- Rinkevich, B. 2005, "Conservation of coral reefs through active restoration measures: recent approaches and last decade progress", *Environmental science and technology*, vol. 39, no. 12, pp. 4333-4342.
- Rogers, A., Blanchard, J.L. and Mumby, P.J. 2018, "Fisheries productivity under progressive coral reef degradation", *Journal of Applied Ecology*, vol. 55, no. 3, pp. 1041-1049.
- Romatzki, S.B.C. 2014, "Influence of electrical fields on the performance of *Acropora* coral transplants on two different designs of structures", *Marine Biology Research*, vol. 10, no. 5, pp. 449-459.
- Sabater, M.G. and Yap, H.T. 2004, "Long-term effects of induced mineral accretion on growth, survival and corallite properties of *Porites cylindrica* Dana", *Journal of experimental marine biology and ecology*, vol. 311, no. 2, pp. 355-374.
- Sabater, M.G. and Yap, H.T. 2002, "Growth and survival of coral transplants with and without electrochemical deposition of CaCO_3 ", *Journal of experimental marine biology and ecology*, vol. 272, no. 2, pp. 131-146.
- Sammarco, P.W. 1980, "Diadema and its relationship to coral spat mortality: grazing, competition, and biological disturbance", *Journal of experimental marine biology and ecology*, vol. 45, no. 2, pp. 245-272.
- Siboni, N., Abrego, D., Motti, C.A., Tebben, J. and Harder, T. 2014, "Gene expression patterns during the early stages of chemically induced larval metamorphosis and settlement of the coral *Acropora millepora*", *PLoS One*, vol. 9, no. 3, pp. e91082.
- Soong, K. and Chen, T. 2003, "Coral transplantation: regeneration and growth of *Acropora* fragments in a nursery", *Restoration Ecology*, vol. 11, no. 1, pp. 62-71.

- Spalding, M., Burke, L., Wood, S.A., Ashpole, J., Hutchison, J. and zu Ermgassen, P. 2017, "Mapping the global value and distribution of coral reef tourism", *Marine Policy*, vol. 82, pp. 104-113.
- Strömberg, S.M., Lundälv, T. and Goreau, T.J. 2010, "Suitability of mineral accretion as a rehabilitation method for cold-water coral reefs", *Journal of experimental marine biology and ecology*, vol. 395, no. 1-2, pp. 153-161.
- Sun, W., Jayaraman, S., Chen, W., Persson, K.A. and Ceder, G. 2015, "Nucleation of metastable aragonite CaCO₃ in seawater", *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, vol. 112, no. 11, pp. 3199-3204.
- Tas, A.C. 2015, "Aragonite coating solutions (ACS) based on artificial seawater", *Applied Surface Science*, vol. 330, pp. 262-269.
- Uchoa, M.P., O'Connell, C.P. and Goreau, T.J. 2017, "The effects of Biorock-associated electric fields on the Caribbean reef shark (*Carcharhinus perezi*) and the bull shark (*Carcharhinus leucas*)", .
- van Treeck, P. and Schuhmacher, H. 1999, "Artificial reefs created by electrolysis and coral transplantation: an approach ensuring the compatibility of environmental protection and diving tourism", *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, vol. 49, pp. 75-81.
- van Treeck, P. and Schuhmacher, H. 1997, "Initial survival of coral nubbins transplanted by a new coral transplantation technology—options for reef rehabilitation", *Marine Ecology Progress Series*, , pp. 287-292.
- Veron, J.E.N. 1993, "Corals of Australia and the Indo-pacific", .
- Wray, J.L. and Daniels, F. 1957, "Precipitation of calcite and aragonite", *Journal of the American Chemical Society*, vol. 79, no. 9, pp. 2031-2034.

APÉNDICES:

- Para la salinidad práctica:

$$k = 0.0162$$

$$a_0 = 0.0080; a_1 = 0.1692; a_2 = 25.3851; a_3 = 14.0941; a_4 = -7.0261; a_5 = 2.7081$$

$$b_0 = 0.0005; b_1 = -0.0056; b_2 = -0.0066; b_3 = -0.0375; b_4 = 0.0636; b_5 = -0.0144$$

- Para el cálculo de la concentración de hidronios:

$$pH = -\ln a_{H_3O^+} = -\ln(\gamma_{H_3O^+}[H_3O^+])$$

$$\gamma_{H_3O^+} = 0.739 + 0.0307 S + 0.0000794 S^2 + 0.00006443 T - 0.000117 S T$$

- Alcalinidad carbónica:

$$A_C = A_T - [B(OH)_4^-] - [OH^-]$$

- Ion borato:

$$[B(OH)_4^-] = \frac{K_B [BT]}{[H_3O^+] + K_B}$$

K_B es la constante de disociación del ácido bórico y $[BT]$ es la concentración del boro total.

- Constante de disociación aparente del ácido bórico:



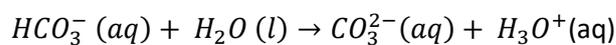
$$K_B = e^{\ln K_b}$$

$$\ln K_B = \frac{-8966.90 - 2890.53S^{0.5} - 77.942 S + 1.728 S^{1.5} - 0.9996S^2}{T} \\ + (148.0248 + 137.1942 S^{0.5} + 1.6214S^2) \\ + (-24.4344 - 25.085S^{0.5} - 0.2474S)\ln T + (0.053105S^{0.5})T$$

- Constante aparente de autoionización del agua:

$$[OH^-] = \frac{K_W}{[H_3O^+]}$$

- Constante de disociación aparente del bicarbonato:



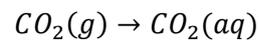
$$pK_2 = 20.919 - 0.064209 T - 0.011887 S + 8.7313 \times 10^{-5} T^2$$

- Constante de disociación aparente del dióxido de carbono disuelto:



$$pK_1 = 17.788 - 0.073104 T - 0.0051087 S + 1.1463 \times 10^{-4} T^2$$

- Constante de Henry para el dióxido de carbono:



$$\ln k_H^{CO_2} = 9345.17 \frac{1}{T} - 60.2409 + 23.3585 \ln \frac{T}{100} + (0.023517 - 2.365610^{-4} T + 4.703610^{-7} T^2) S$$