

Evaluación de membranas compuestas de quitosano-bentonita para la remoción aparente de NaCl en agua salobre sintética

Evaluation of chitosan-bentonite composite membranes for apparent NaCl removal from synthetic brackish water

María Victoria C. Almonte Henríquez¹ , Félix Alan D. Aguilar Carrera¹ 

¹Escuela Regional de Ingeniería Sanitaria y Recursos Hidráulicos, Facultad de Ingeniería, Universidad de San Carlos de Guatemala

Dirección para recibir correspondencia: mariav.almonte@gmail.com

Recibido: 19/09/2025 Revisión: 22/10/2025 Aceptado: 08/12/2025

Resumen

Se evaluaron membranas compuestas de quitosano-bentonita para la remoción aparente de NaCl en agua salobre sintética mediante filtración por gravedad. Los soportes de quitosano se prepararon por dos procedimientos y la capa activa se obtuvo por polimerización interfacial con bentonita natural y modificada con CTAB en concentraciones de 0.5%, 1% y 5%. Las membranas se caracterizaron por propiedades físicas, morfológicas, texturales e hidráulicas; la remoción aparente de NaCl se estimó a partir de cambios en la conductividad eléctrica. Todas presentaron comportamiento hidrofílico y alta permeabilidad, con flujo superficial promedio de 633.00 L/(m²·h) y flujo volumétrico promedio de 0.010 mL/s. La mayor remoción aparente ajustada fue de 3.70% en la membrana 1% Qt-A1, con promedio general ajustado de 1.00%; no se encontraron diferencias estadísticas significativas entre tipos de membrana ni concentraciones de bentonita. La baja remoción podría asociarse con limitada selectividad porosa, distribución heterogénea de bentonita, aglomeración de partículas e intercambio catiónico insuficiente. Las membranas Qt-Bt muestran potencial como material base para tratamiento de agua, pero requieren optimización estructural y química para mejorar selectividad y estabilidad.

Palabras clave: agua salobre, bentonita, cloruro de sodio, filtración por gravedad, membranas de quitosano, polimerización interfacial.

Abstract

Chitosan-bentonite composite membranes were evaluated for apparent NaCl removal from synthetic brackish water using gravity-driven filtration. Chitosan supports were prepared by two procedures, and the active layer was obtained by interfacial polymerization with natural or CTAB-modified bentonite at 0.5%, 1%, and 5%. The membranes were characterized by physical, morphological, textural, and hydraulic properties, and apparent NaCl removal was estimated from changes in electrical conductivity. All membranes showed hydrophilic behavior and high permeability, with an average surface flux of 633.00 L/(m²·h) and an average volumetric flow of 0.010 mL/s. The highest adjusted apparent removal was 3.70% for the 1% Qt-A1 membrane, with an overall adjusted average of 1.00%; no statistically significant differences were found among membrane types or bentonite concentrations. The low removal could be associated with limited pore selectivity, heterogeneous bentonite distribution, particle agglomeration, and insufficient cation exchange. Qt-Bt membranes show potential as base materials for water treatment, but structural and chemical optimization is required to improve selectivity and stability.

Key words: saltwater, bentonite, sodium chloride, gravity filtration, chitosan membranes, interfacial polymerization.



Introducción

La escasez de agua y el deterioro de su calidad constituyen desafíos crecientes a nivel mundial debido al crecimiento poblacional, el incremento de las actividades económicas y los efectos del cambio climático (Kadhom & Deng, 2019). En zonas costeras, uno de los principales problemas es la intrusión salina, fenómeno mediante el cual el agua de mar invade los acuíferos y deteriora la calidad del agua subterránea, generando aguas salobres con limitaciones para consumo humano (Bocanegra et al., 2022).

La desalinización representa una alternativa para el aprovechamiento de fuentes salinas y salobres. Entre las tecnologías disponibles, los procesos de membrana han demostrado elevada eficiencia para la separación de sales disueltas. La microfiltración y la ultrafiltración son tecnologías ampliamente utilizadas para separar partículas y compuestos presentes en el agua, diferenciándose principalmente por el tamaño de poro y el tipo de contaminantes retenidos (Grueso-Dominguez et al., 2019). Una variante de estas tecnologías es la filtración con membrana por gravedad (FMG), la cual opera sin presión mecánica externa y permite disminuir el consumo energético del proceso (Shiguang et al., 2021).

Las membranas compuestas de película delgada (MPD) están constituidas por una capa selectiva delgada soportada sobre una estructura porosa que proporciona estabilidad mecánica. Estas membranas pueden fabricarse mediante polimerización interfacial, técnica ampliamente utilizada en aplicaciones de separación y desalinización debido a su capacidad para producir capas selectivas altamente funcionales (Cadotte, 1977; Paseta, 2019; Purkait et al., 2018).

En la búsqueda de materiales más sostenibles, el quitosano ha despertado interés por su biodegradabilidad, baja toxicidad y potencial aplicación en tratamiento de agua. Diversos estudios han reportado su uso en retención bacteriana, remoción de metales pesados y eliminación de contaminantes orgánicos (Arianita et al., 2019; Guerrero-Gutiérrez et al., 2022; Vakili et al., 2014; Vidal & Moraes, 2019). Por su parte, la bentonita es una arcilla de bajo costo con elevada capacidad de intercambio catiónico y propiedades adsorbentes que favorecen su aplicación en procesos de tratamiento y purificación de agua (Al-

Shaeli et al., 2022; Kadhom & Deng, 2019; Reyes, 2017; Worrall, 1968).

No obstante, ambos materiales presentan limitaciones cuando se utilizan en membranas. El quitosano requiere modificaciones que mejoren su flexibilidad, estabilidad en medios acuosos y resistencia mecánica; en este contexto, el uso de agentes reticulantes como el glutaraldehído puede contribuir a mejorar su estabilidad estructural. Por su parte, la bentonita necesita optimizar su adsorción, flujo y rechazo de sales para aplicaciones de desalinización (Aguilar et al., 2020; Arianita et al., 2019; Atamanova et al., 2020; Sajjan et al., 2015). Entre las estrategias reportadas se encuentra la modificación de bentonita mediante bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB), la cual puede alterar sus propiedades superficiales y favorecer la adsorción de contaminantes (Wang et al., 2021).

A pesar de estos avances, existe información limitada sobre el desempeño de membranas compuestas de quitosano y bentonita obtenidas por polimerización interfacial para la remoción de cloruro de sodio en agua salobre mediante filtración por gravedad. Esta brecha de conocimiento evidencia la necesidad de evaluar alternativas biodegradables y de bajo costo para el tratamiento de aguas afectadas por intrusión salina.

Por ello, la presente investigación tuvo como objetivo evaluar membranas compuestas de película delgada con soporte de quitosano y capa activa de bentonita natural y modificada con CTAB, preparadas mediante polimerización interfacial, para la remoción aparente de cloruro de sodio en agua salobre mediante filtración por gravedad, relacionando su desempeño con propiedades físicas, hidrofiliicidad, contenido de humedad, características texturales y morfológicas.

Materiales y métodos

Materiales

La bentonita, el bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB), el quitosano de cáscara de camarón ($\geq 75\%$), la glicerina (99%), el ácido sulfúrico (20%), el glutaraldehído (25%), la *m*-fenilendiamina, el cloruro de trimesoilo (98%) y el isooctano (99%) fueron adquiridos en Sigma-Aldrich. El ácido acético glacial fue adquirido en VWR Chemicals BDH, mientras que el ácido

metanosulfónico y el cloruro de calcio ($\geq 99\%$) fueron adquiridos en Carl Roth.

Preparación de los soportes de quitosano

Los soportes de quitosano se prepararon mediante dos procedimientos, identificados como Qt-A y Qt-B. Para Qt-A se adaptó el método de Guerrero-Gutiérrez y colaboradores (2022): quitosano al 1% p/v se disolvió en ácido acético al 1% p/v y se agitó a 45 °C durante 3 h; luego se incorporó glutaraldehído al 1% gota a gota y se agitó 1 h adicional. La solución reposó 24 h, se vertió en cajas Petri y se secó a temperatura ambiente durante 72 h. Las membranas se sumergieron en ácido sulfúrico 0.5 M durante 24 h y se neutralizaron con hidróxido de sodio 2 M.

Para Qt-B se adaptó el procedimiento de Aguilar y colaboradores (2020): quitosano al 1% p/v se disolvió en ácido acético 0.1 M y se agitó a 45 °C durante 24 h. Posteriormente, se añadió glicerina al 0.1% p/v gota a gota y se continuó la agitación durante 4 h. La solución reposó 1 h, se vertió en cajas Petri y se secó a 50 °C durante 24 h. Las membranas se sumergieron en ácido sulfúrico 0.5 M durante 24 h y se neutralizaron con hidróxido de sodio 2 M durante 5 min.

Modificación de la bentonita con CTAB

La bentonita modificada con CTAB (Bt-CTAB) se preparó mediante una adaptación de Li y colaboradores (2018). Se incorporó CTAB en proporción de 30% en masa respecto de la bentonita en una pulpa acuosa, se agitó durante 2 h a 70 °C y el producto se secó a 80 °C durante 24 h. El material seco se identificó como Bt-CTAB y se almacenó hasta su uso.

Preparación de membranas compuestas de película delgada Qt-Bt

Las membranas compuestas de película delgada se prepararon por polimerización interfacial, mediante adaptación de Kadhon y Deng (2019). Los soportes Qt-A y Qt-B se sumergieron 15 s en una solución acuosa de m-fenilendiamina (2% p/p), ácido metanosulfónico (1% p/p), CaCl_2 (0.01% p/p) y bentonita natural y modificada con CTAB en concentraciones de 0.5%, 1% y 5%.

Tras retirar el exceso de solución acuosa, las membranas se sumergieron 5 s en cloruro de trimesoilo al 0.15% p/p en isooctano, se secaron a 60 °C durante 6 min y se almacenaron en agua destilada a 4 °C durante

20 h. Se identificaron como Qt-A1 (Qt-A con Bt), Qt-A2 (Qt-A con Bt-CTAB), Qt-B1 (Qt-B con Bt) y Qt-B2 (Qt-B con Bt-CTAB); el conjunto se denominó Qt-Bt.

Diseño experimental y análisis estadístico

Se aplicó un diseño experimental completamente al azar con cuatro niveles de bentonita en la capa activa: 0%, 0.5%, 1% y 5%. La variable independiente fue la concentración de bentonita y la variable dependiente, el porcentaje de remoción aparente de NaCl. Se prepararon tres réplicas por tratamiento para caracterización, filtración y estimación de remoción. La normalidad se evaluó con Shapiro-Wilk y la homogeneidad de varianzas con Bartlett o Levene; cuando se cumplieron los supuestos se aplicó ANOVA de una vía y, en caso contrario, pruebas robustas o no paramétricas. El nivel de significancia fue $\alpha = 0.05$.

Los análisis estadísticos se realizaron con IBM SPSS Statistics.

Caracterización de las membranas

La caracterización de las membranas incluyó espesor, apariencia, ángulo de contacto, contenido de humedad, propiedades texturales BET/BJH, morfología por microscopia electrónica de barrido (SEM), flujo volumétrico, flujo superficial y remoción aparente de NaCl. Estas variables permitieron relacionar la estructura de las membranas con su comportamiento hidráulico y su capacidad de remoción en filtración por gravedad (Kadhon & Deng, 2019; Maldonado, 2017; Paseta, 2019).

El espesor se midió con vernier electrónico. La hidrofiliidad se evaluó mediante ángulo de contacto con una gota de agua desionizada; valores menores de 90° se consideraron hidrofílicos. Cada medición se realizó por triplicado y se reportó el promedio.

El contenido de humedad se determinó secando las membranas a 50 °C durante 12 h, pesándolas en balanza analítica, sumergiéndolas en agua desionizada durante 24 h y retirando el exceso superficial antes del segundo pesaje. El contenido de humedad se calculó con la Ecuación 1 y se reportó como promedio de tres mediciones.

$$CH \% = \frac{\text{PesoHumedo} - \text{PesoSeco}}{\text{PesoSeco}} * 100 \quad (1)$$

Las propiedades texturales de membranas y materiales base se determinaron mediante adsorción-desorción de nitrógeno y análisis BET/BJH. Las isotermas se compararon con la clasificación IUPAC para interpretar micro, meso o macroporosidad, según Thommes y colaboradores (2015).

La morfología y el tamaño de partículas se evaluaron mediante SEM. El desempeño hidráulico se determinó por filtración con membrana por gravedad (FMG), calculando flujo superficial y flujo volumétrico mediante las Ecuaciones 2 y 3, para comparar la permeabilidad de las membranas con valores reportados para sistemas de filtración por gravedad (Shiguang et al., 2021; Stoffel et al., 2023).

$$\text{Flujo Superficial} = \frac{\text{Volumen (ml)}}{\text{Tiempo (segundos)} \cdot \text{Area (mm}^2\text{)}} \quad (2)$$

$$\text{Flujo volumétrico} = \frac{\text{Volumen (ml)}}{\text{Tiempo (segundos)}} \quad (3)$$

La remoción aparente de NaCl se evaluó indirectamente por FMG, a partir de la variación de la conductividad eléctrica del permeado respecto de la solución salobre sintética inicial. El porcentaje de remoción aparente se calculó mediante la Ecuación 4.

$$R = \frac{CEi - CEf}{CEi} * 100 \quad (4)$$

Donde:

R = remoción aparente de NaCl en %.

CEi = conductividad eléctrica inicial de la solución salobre sintética.

CEf = conductividad eléctrica final del permeado.

Preparación de la muestra de agua salobre sintética

La solución salobre sintética se preparó a partir de la caracterización de agua de un pozo ubicado en el Parque Arca, El Hawái, Guatemala, seleccionado como referencia por encontrarse en zona costera con reportes de incremento perceptible de salinidad. El pozo tiene profundidad aproximada de 7 m, antigüedad de 14 años para 2024 y extrae agua mediante bomba de 1 HP.

La solución utilizada en los ensayos se preparó con base en los parámetros fisicoquímicos de la muestra de referencia. Antes de cada filtración se midió la conductividad eléctrica de la solución inicial y del

permeado, y la remoción se expresó como remoción aparente de NaCl mediante la Ecuación 4.

Resultados

Caracterización fisicoquímica del agua de referencia

La muestra de agua tomada como referencia para preparar la solución salobre sintética se analizó a 25 °C. La caracterización fisicoquímica reportó una concentración de cloruro (Cl⁻) de 185.00 mg/L y una conductividad eléctrica de 3,630.00 µS/cm. Estos valores se emplearon como base para definir la solución inicial utilizada en los ensayos de filtración. La Tabla 1 resume los parámetros fisicoquímicos de la muestra de referencia.

Tabla 1. Caracterización fisicoquímica del agua de referencia del pozo ubicado en el Parque Arca, El Hawái, Guatemala.

Parámetro	Resultado	Unidad
Conductividad	3,630.00	µS/cm
Temperatura	25.00	°C
Salinidad	2.10	ppt
pH	7.70	—
Turbiedad	1.27	UTN
Cloruro (Cl ⁻)	185.00	mg/L
Alcalinidad (como HCO ₃ ⁻)	510.00	mg/L
Sólidos disueltos totales (estimados)	2,360	mg/L

Nota. La conductividad fue determinada a 25 °C y expresada en µS/cm. La salinidad fue registrada en ppt. Para los análisis de cloruro y alcalinidad se utilizaron 100 cm³ de muestra. La alcalinidad se determinó mediante el método de naranja de metilo. Los sólidos disueltos totales fueron estimados a partir de la conductividad eléctrica, utilizando un factor de conversión de 0.65 (American Public Health Association et al., 2017), debido a que el valor calculado sobrepasó el rango de detección del equipo.

Caracterización de las membranas

Se obtuvieron tres ejemplares de cada tipo de membrana Qt-Bt (Qt-A1, Qt-A2, Qt-B1 y Qt-B2), los cuales se emplearon para la caracterización, los ensayos de filtración y la evaluación de remoción mediante filtración por gravedad.

Espesor y apariencia

Las membranas tipo Qt-A registraron un espesor promedio de 0.01 mm, mientras que las membranas tipo Qt-B presentaron un espesor promedio de 0.03 mm. La apariencia macroscópica de las membranas Qt-A1 y Qt-B1, sin bentonita y con 5% de bentonita natural, se muestra en las Figuras 1 y 2, respectivamente.

Figura 1. Apariencia macroscópica de las membranas Qt-A1 con 0% y 5% de bentonita natural.

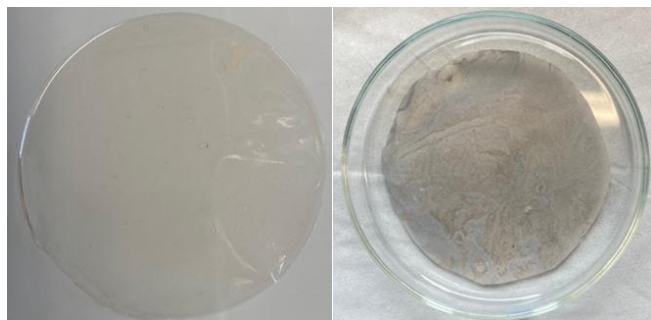


Figura 2. Apariencia macroscópica de las membranas Qt-B1 con 0% y 5% de bentonita natural.



Hidrofilicidad

Todas las muestras presentaron comportamiento hidrofílico, con ángulos de contacto menores que 90°. La Tabla 2 muestra los resultados promedio de ángulo de contacto de las membranas Qt-Bt.

Tabla 2. Ángulo de contacto promedio (°) de las membranas Qt-Bt.

Membrana	0% Qt-A1/A2	0% Qt-B1/B2	Qt-A1	Qt-A2	Qt-B1	Qt-B2
Ángulo de contacto (°)	40.28	38.63	48.52	54.46	56.86	49.88

Contenido de humedad

La Tabla 3 muestra los porcentajes promedio de contenido de humedad de las membranas Qt-Bt. Los resultados evidencian que el contenido de humedad fue mayor en las membranas Qt-B que en las Qt-A, con valores de 887.00% y 351.00%, respectivamente, para las membranas sin bentonita.

Tabla 3. Contenido de humedad promedio (%) de las membranas Qt-Bt.

Membrana	0% Qt-A1/A2	0% Qt-B1/B2	Qt-A1	Qt-A2	Qt-B1	Qt-B2
Contenido de humedad (%)	351	887	372	830	270	811

Área superficial y volumen de poros

Las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de los materiales base utilizados para preparar las membranas se presentan en las Figuras 3, 4 y 5. En estas gráficas, el eje vertical representa la cantidad de gas adsorbido, expresada como volumen por gramo a temperatura y presión estándar, mientras que el eje horizontal corresponde a la presión relativa. Esta caracterización permite describir la estructura porosa del quitosano y de la bentonita natural y modificada con CTAB; no obstante, su interpretación debe diferenciarse de la porosidad final de las membranas, la cual se analiza comparativamente mediante la distribución de tamaño de poro presentada en la Figura 6.

La Figura 4 corresponde a la isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno de la bentonita natural (Bt).

La Figura 5 presenta la isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno de la bentonita modificada con CTAB (Bt-CTAB).

La Figura 6 presenta la distribución de tamaños de poro del quitosano, la bentonita natural, una membrana sin bentonita (0%) y una membrana con 5% de bentonita. Esta comparación permite observar el efecto de la incorporación de bentonita en la distribución de poros de la membrana, sin extender dicha interpretación a todas las formulaciones evaluadas.

Figura 3. Isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno del quitosano.

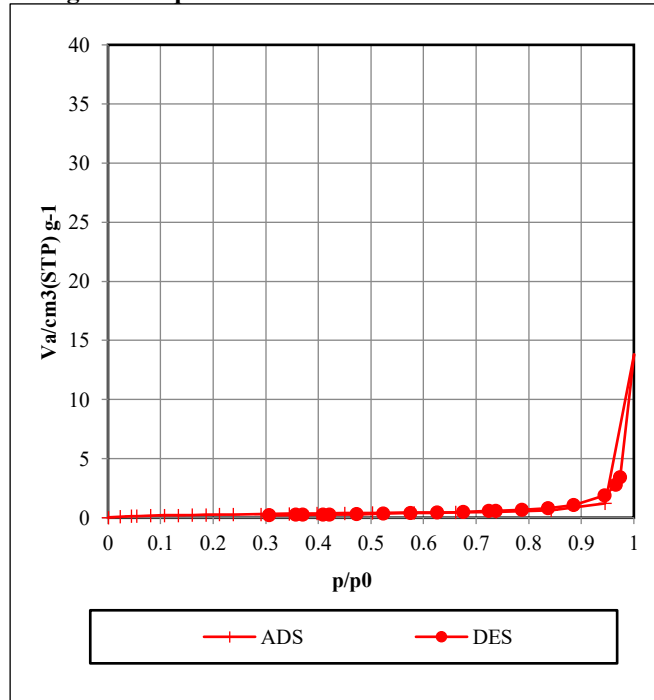


Figura 5. Isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno de la bentonita modificada con CTAB.

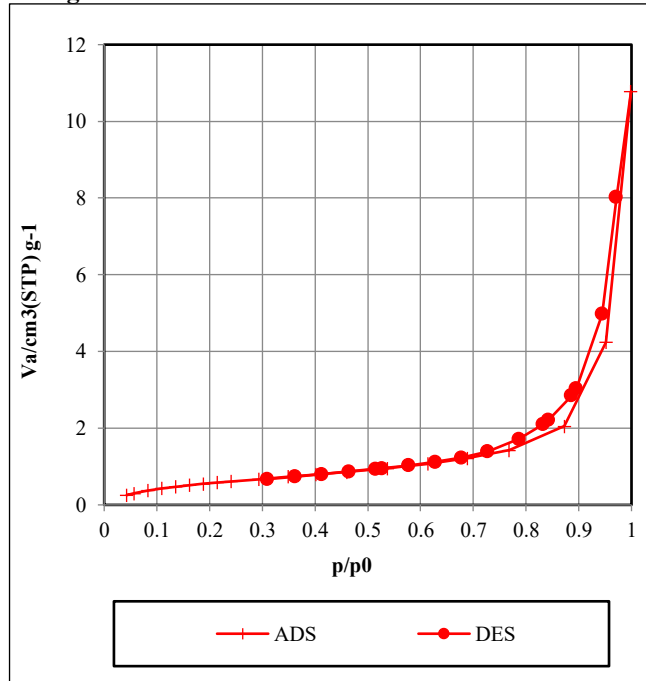


Figura 4. Isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno de la bentonita natural.

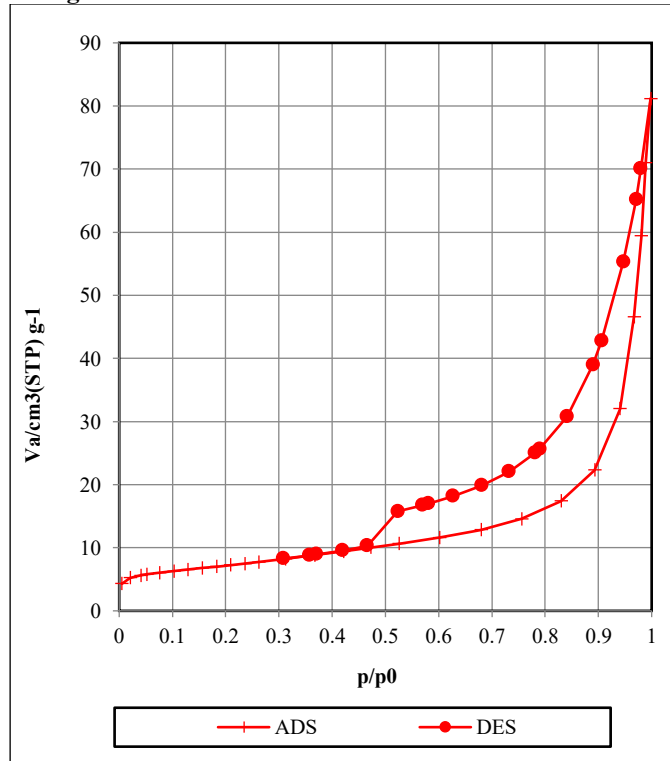
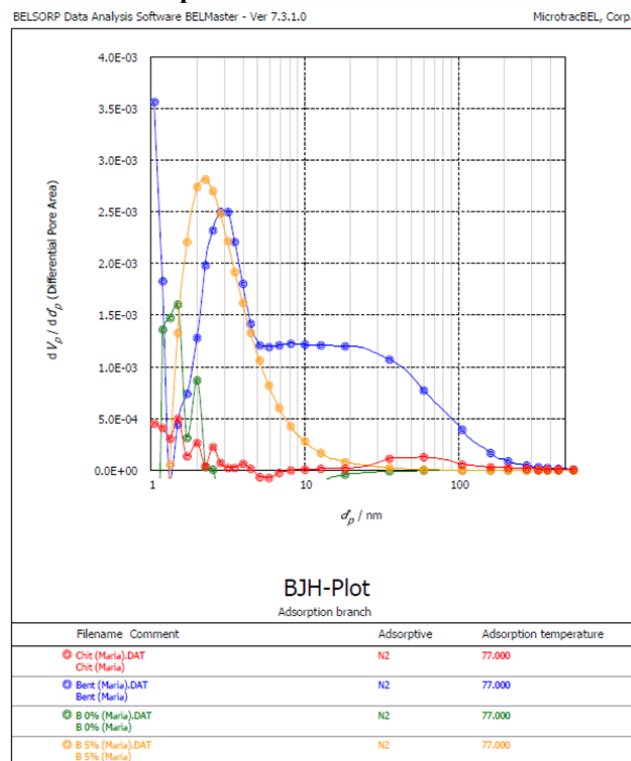


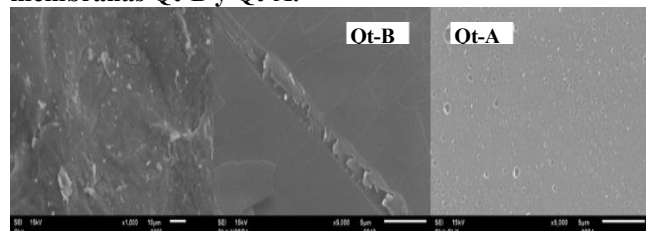
Figura 6. Distribución de tamaño de poro obtenida por el método BJH a partir de la rama de adsorción.



Morfología y tamaño de partículas

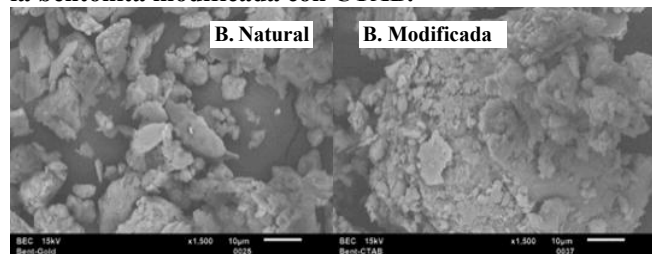
La Figura 7 muestra las micrografías obtenidas por microscopia electrónica de barrido (SEM) del quitosano y de las membranas Qt-B y Qt-A (Figura 7).

Figura 7. Micrografías SEM del quitosano y de las membranas Qt-B y Qt-A.



La Figura 8 muestra las micrografías SEM de la bentonita natural y de la bentonita modificada con CTAB.

Figura 8. Micrografías SEM de la bentonita natural y de la bentonita modificada con CTAB.



Las Figuras 9, 10, 11 y 12 presentan las micrografías SEM de los diferentes tipos de membranas Qt-Bt con concentraciones de bentonita de 0.5%, 1% y 5%.

Figura 9. Micrografías SEM de las membranas Qt-A1 con 0.5%, 1% y 5% de bentonita natural.

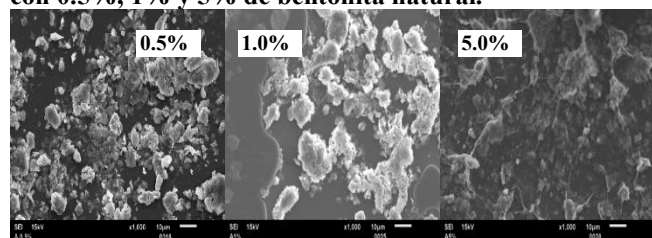


Figura 10. Micrografías SEM de las membranas Qt-B1 con 0.5%, 1% y 5% de bentonita natural.

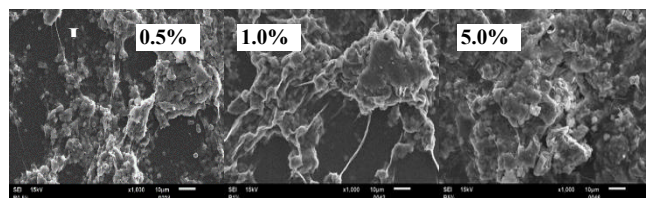


Figura 11. Micrografías SEM de las membranas Qt-A2 con 0.5%, 1% y 5% de bentonita modificada con CTAB.

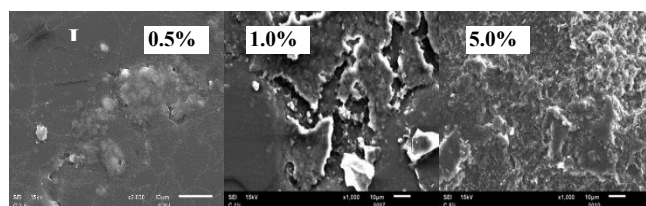
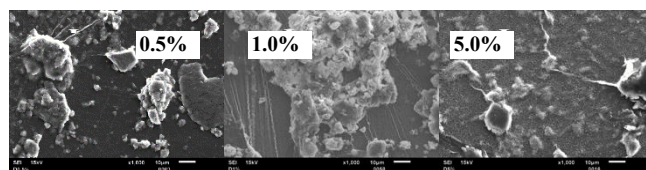


Figura 12. Micrografías SEM de las membranas Qt-B2 con 0.5%, 1% y 5% de bentonita modificada con CTAB.



Flujo

Durante la filtración por gravedad, el tiempo máximo de ensayo fue de 35 min (2100 s). El flujo superficial promedio fue de 633.00 L/(m²·h), equivalente a 1.76×10^{-4} mL/(s·mm²). Los resultados por membrana se presentan en la Tabla 4.

Los resultados de flujo volumétrico de las membranas Qt-Bt se presentan en la Tabla 5. El promedio general fue de 0.010 mL/s, y el flujo volumétrico más alto correspondió a la membrana 0.5% Qt-B1, con 0.0182 mL/s. Estos resultados se interpretan de forma complementaria al flujo superficial, ya que ambos describen el comportamiento hidráulico desde unidades distintas.

Tabla 4. Flujo superficial promedio ($L/(m^2 \cdot h)$) de las membranas Qt-Bt.

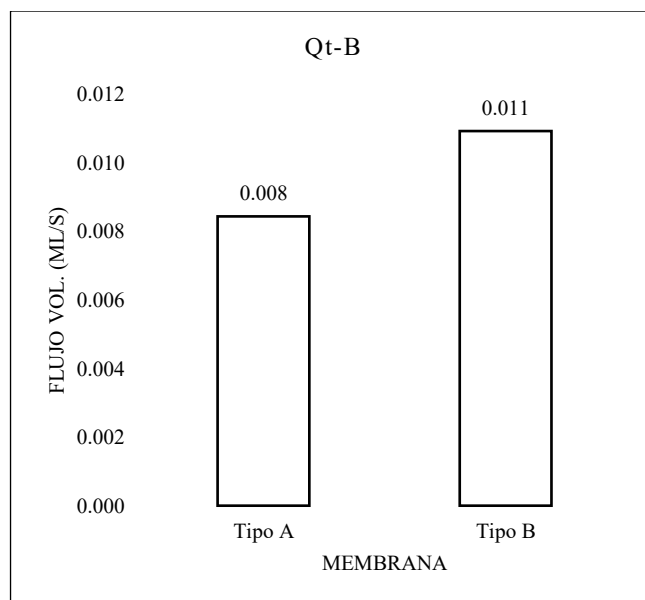
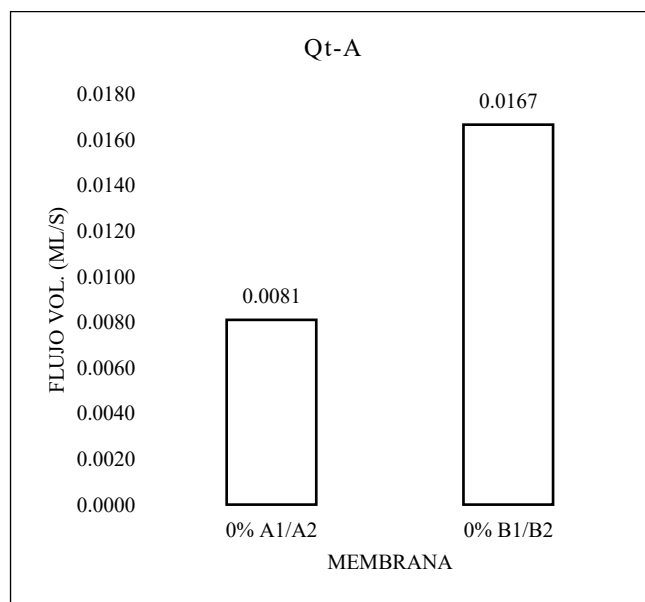
Membrana	Flujo superficial ($L/(m^2 \cdot h)$)
0% Qt-A1/A2	349.92
0.5% Qt-A1	450.00
1% Qt-A1	432.00
5% Qt-A1	330.84
0.5% Qt-A2	648.00
1% Qt-A2	360.00
5% Qt-A2	360.00
0% Qt-B1/B2	166.32
0.5% Qt-B1	2440.80
1% Qt-B1	1764.00
5% Qt-B1	349.92
0.5% Qt-B2	197.64
1% Qt-B2	504.00
5% Qt-B2	511.20

Tabla 5. Flujo volumétrico promedio (mL/s) de las membranas Qt-Bt.

Muestra	Flujo volumétrico (mL/s)
0% Qt-A1/A2	0.0081
0.5% Qt-A1	0.0120
1% Qt-A1	0.0090
5% Qt-A1	0.0005
0.5% Qt-A2	0.0144
1% Qt-A2	0.0098
5% Qt-A2	0.0049
0% Qt-B1/B2	0.0167
0.5% Qt-B1	0.0182
1% Qt-B1	0.0111
5% Qt-B1	0.0095
0.5% Qt-B2	0.0042
1% Qt-B2	0.0086
5% Qt-B2	0.0139

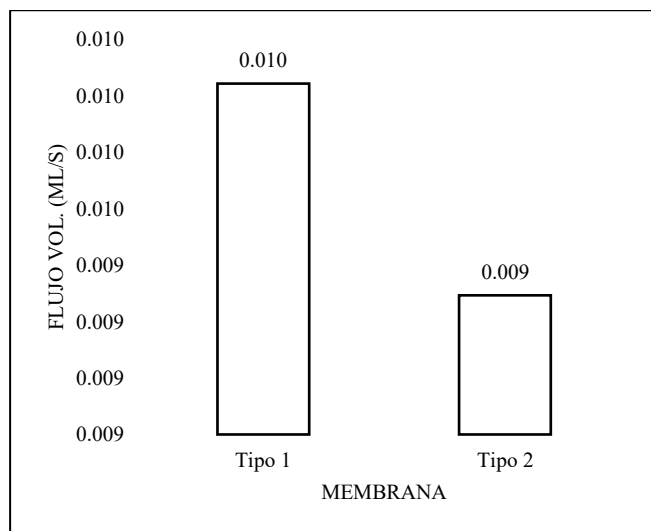
La Figura 13 presenta el flujo volumétrico promedio de las membranas Qt-A y Qt-B, incluyendo las membranas sin bentonita y las formulaciones con bentonita.

Figura 13. Flujo volumétrico promedio de las membranas Qt-A y Qt-B.



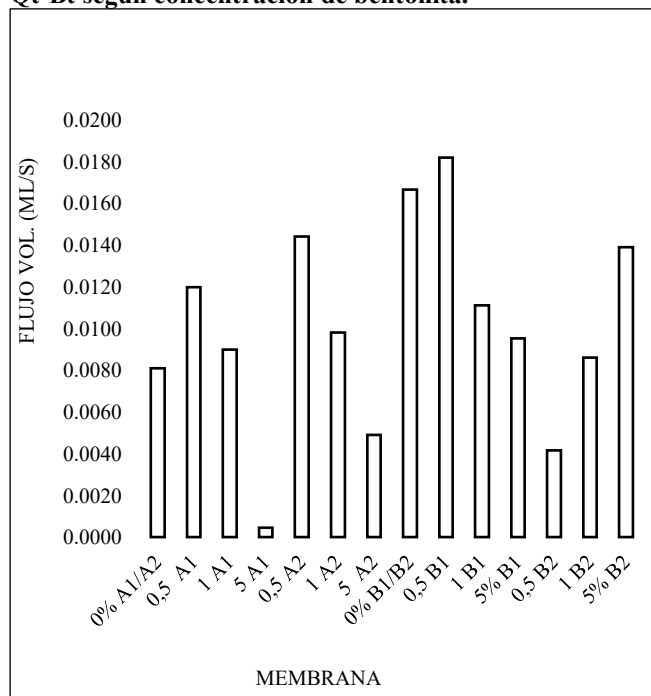
La Figura 14 presenta el promedio del flujo volumétrico de las membranas tipo 1, preparadas con bentonita natural (Bt), y tipo 2, preparadas con bentonita modificada con CTAB (Bt-CTAB). Los resultados muestran el comportamiento de las membranas elaboradas con bentonita natural y modificada con CTAB, con un desempeño ligeramente mayor en las membranas tipo 1.

Figura 14. Flujo volumétrico promedio de las membranas con Bt y Bt-CTAB.



La Figura 15 muestra los resultados de flujo volumétrico de los diferentes tipos de membranas, con el propósito de evaluar el efecto de la adición de bentonita en la capa activa.

Figura 15. Flujo volumétrico promedio de las membranas Qt-Bt según concentración de bentonita.



Remoción aparente de NaCl

Después del procedimiento de filtración, se midió la conductividad eléctrica del permeado en cada muestra y se calculó el porcentaje de remoción aparente de NaCl respecto de la solución inicial. Los resultados observados se presentan en la Tabla 6. El promedio inicial de remoción fue de 1.64%, considerando todos los valores registrados.

Tabla 6. Remoción aparente observada de NaCl (%) en las membranas Qt-Bt.

Membrana	Remoción aparente de NaCl observada (%)
0% Qt-A1/A2	-0.12
0.5% Qt-A1	2.89
1% Qt-A1	3.70
5% Qt-A1	0.58
0.5% Qt-A2	0.92
1% Qt-A2	1.16
5% Qt-A2	1.04
0% Qt-B1/B2	-0.12
0.5% Qt-B1	1.97
1% Qt-B1	1.73
5% Qt-B1	0.58
0.5% Qt-B2	10.17
1% Qt-B2	-3.01
5% Qt-B2	1.50

El valor de 10.17% obtenido para la muestra 0.5% Qt-B2 fue tratado como valor atípico para el análisis comparativo, al encontrarse a más de tres desviaciones estándar del conjunto de datos de remoción. Tras esta depuración exploratoria y el tratamiento de los valores negativos como cero, el promedio ajustado de remoción fue de 1.00%. Los valores ajustados utilizados para la interpretación comparativa se presentan en la Tabla 7.

En la Tabla 6 se identificaron valores negativos de remoción en las muestras control 0% Qt-A1/A2 y 0% Qt-B1/B2 (-0.12%), así como en la muestra 1% Qt-B2 (-3.01%). Estos valores pudieron asociarse con el aumento de la conductividad del permeado, posiblemente por desprendimiento o lixiviación de compuestos iónicos desde la membrana hacia la solución durante la filtración. Este comportamiento sugiere una limitada estabilidad de la capa activa en algunas formulaciones y justifica que dichos valores se trataran como cero en el análisis ajustado presentado en la Tabla 7.

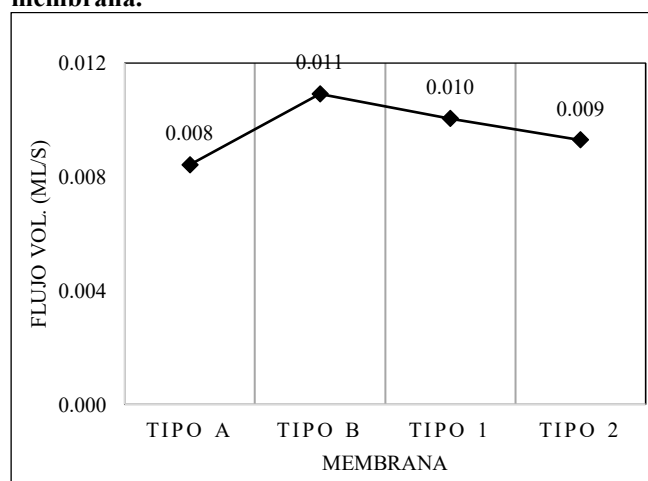
Tabla 7. Remoción aparente ajustada de NaCl (%) en las membranas Qt-Bt.

Membrana	Remoción aparente de NaCl ajustada (%)
0% Qt-A1/A2	0.00
0.5% Qt-A1	2.89
1% Qt-A1	3.70
5% Qt-A1	0.58
0.5% Qt-A2	0.92
1% Qt-A2	1.16
5% Qt-A2	1.04
0% Qt-B1/B2	0.00
0.5% Qt-B1	1.97
1% Qt-B1	1.73
5% Qt-B1	0.58
1% Qt-B2	0.00
5% Qt-B2	1.50

Nota. El ajuste excluye el valor atípico de 10.17% y considera como cero los valores negativos de remoción.

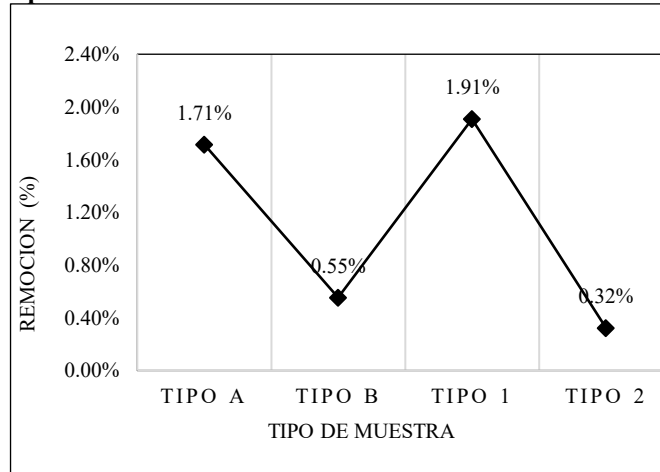
Con el fin de contrastar el comportamiento de remoción con el desempeño hidráulico, la Figura 16 presenta los promedios de flujo volumétrico por tipo de membrana.

Figura 16. Flujo volumétrico promedio según tipo de membrana.



La Figura 17 presenta los resultados promedio de remoción aparente de NaCl, expresados en porcentaje y clasificados por tipo de membrana.

Figura 17. Remoción aparente promedio de NaCl según tipo de membrana.



Análisis estadístico de la remoción aparente de NaCl

Con el objetivo de evaluar si existían diferencias estadísticamente significativas en el porcentaje de remoción aparente de NaCl según el tipo de membrana y el porcentaje de bentonita incorporado, se realizó el análisis estadístico de los resultados ajustados de remoción. La normalidad se verificó mediante la prueba de Shapiro-Wilk. En todos los casos, los valores de significancia fueron mayores que 0.05, por lo que se asumió normalidad en los datos.

Posteriormente, se aplicó la prueba de Levene para determinar la homogeneidad de varianzas. Para el análisis por tipo de membrana no se cumplió el supuesto de homocedasticidad, debido a que el valor de significancia basado en la media fue menor que 0.05. En cambio, para el análisis por porcentaje de bentonita, los valores de significancia fueron mayores que 0.05, por lo que se asumió igualdad de varianzas entre grupos.

Dado que se cumplieron los supuestos de normalidad, pero no en todos los casos los de homocedasticidad, se utilizó ANOVA de una vía únicamente cuando ambos supuestos se cumplieron, específicamente en las muestras agrupadas por porcentaje de bentonita. Para el análisis por tipo de membrana se emplearon las pruebas robustas de Welch y Brown-Forsythe.

Por tipo de membrana, los valores de significancia de las pruebas robustas de Welch ($p = 0.620$) y Brown-

Forsythe ($p = 0.384$) indicaron que no existen diferencias estadísticamente significativas entre los diferentes tipos de membranas respecto del porcentaje de remoción aparente de NaCl. Por porcentaje de bentonita, el valor de significancia del ANOVA también fue mayor que 0.05 ($p = 0.286$), por lo que no se encontraron diferencias estadísticamente significativas entre los porcentajes evaluados.

Se calcularon tamaños del efecto mediante eta cuadrado, épsilon cuadrado y omega cuadrado. Aunque eta cuadrado presentó un valor moderado, aproximadamente 0.34, este no fue suficiente para alcanzar significancia estadística, lo cual puede relacionarse con la baja potencia del análisis derivada del número limitado de réplicas. En conjunto, estos resultados indican que las diferencias observadas entre formulaciones deben interpretarse como tendencias experimentales y no como diferencias estadísticamente confirmadas.

En consecuencia, los resultados de remoción deben interpretarse como una estimación indirecta basada en cambios de conductividad eléctrica, no como una cuantificación directa de la concentración química de NaCl en el permeado.

Discusión de resultados

Espesor y apariencia

Las membranas presentaron diferencias de color, apariencia y flexibilidad asociadas con el procedimiento de preparación del soporte de quitosano. Las membranas Qt-A, preparadas con glutaraldehído, mostraron una apariencia transparente con ligero tono naranja y una estructura más rígida, similar a una lámina plástica (Figura 1). En cambio, las membranas Qt-B, preparadas con glicerina y reticuladas con ácido sulfúrico, presentaron una apariencia transparente y una estructura más elástica (Figura 2). La incorporación de 5% de bentonita produjo un oscurecimiento visible de la membrana, atribuible a la presencia de partículas de arcilla en la matriz.

Hidrofilicidad

Los resultados de ángulo de contacto confirmaron el carácter hidrofílico de todas las membranas, debido a que los valores fueron menores que 90° (Tabla 2). Las membranas sin bentonita Qt-A1/A2 y Qt-B1/B2 presentaron valores de 40.28° y 38.63° , respectivamente, lo que indica alta afinidad superficial

por el agua. Esta propiedad es coherente con la presencia de grupos hidroxilo y amino del quitosano, aunque la reticulación con glutaraldehído puede disminuir parcialmente la disponibilidad de grupos hidrofílicos, como se ha reportado en sistemas de quitosano modificados (Hou et al., 2018).

La incorporación de bentonita modificó la respuesta de mojabilidad de las membranas, aunque todas conservaron comportamiento hidrofílico. En las muestras Qt-A, el uso de Bt-CTAB incrementó el ángulo de contacto respecto de la bentonita natural, mientras que en las muestras Qt-B se observó una tendencia diferente. Esto sugiere que la interacción entre quitosano, reticulantes, plastificante y tipo de bentonita condicionó la exposición de grupos polares en la superficie de la membrana.

Contenido de humedad (CH)

Los resultados de contenido de humedad (Tabla 3) muestran que las membranas Qt-B presentaron mayor absorción de agua que las Qt-A. Este comportamiento puede relacionarse con el uso de glicerina como plastificante y con una estructura más flexible del soporte, lo cual favorece la retención de agua. La tendencia es coherente con los resultados de ángulo de contacto, ya que las membranas con mayor afinidad superficial por el agua también presentaron mayor contenido de humedad. Sin embargo, al incorporar bentonita, la relación entre mojabilidad y humedad se vuelve menos directa, posiblemente por cambios en la distribución de partículas y en la estructura interna de la capa activa.

Área superficial y volumen de poros

La Figura 3 muestra una isoterma con comportamiento cercano al tipo II de la clasificación IUPAC, asociada con materiales no porosos o macroporosos. Este resultado es consistente con el comportamiento esperado para el quitosano, que suele presentar baja área superficial específica cuando no se incorpora una estructura porosa adicional.

Para la bentonita natural (Figura 4), la isoterma presentó un comportamiento tipo IV según la IUPAC, con presencia de histéresis. Este comportamiento es característico de materiales mesoporosos y se asocia con fenómenos de condensación capilar en los poros. En sistemas evaluados con nitrógeno a 77 K, la histéresis suele relacionarse con poros de tamaño

mesoporoso, lo que coincide con la naturaleza laminar y porosa de la bentonita (Thommes et al., 2015).

En la bentonita modificada con CTAB (Figura 5), la isoterma conservó rasgos asociados con materiales mesoporosos, aunque con cambios en la forma de la curva respecto de la bentonita natural. Este comportamiento puede relacionarse con la incorporación del surfactante en la estructura interlaminar de la arcilla, lo cual podría modificar la accesibilidad de los poros e incluso generar bloqueo parcial de sitios disponibles para adsorción.

La distribución de tamaños de poro (Figura 6) sugiere el efecto de la bentonita sobre la estructura porosa de las membranas comparadas. La membrana con 5% de bentonita mostró una distribución más cercana a la bentonita natural que la membrana sin bentonita, lo que indica una posible influencia de la arcilla en la porosidad de la capa activa; sin embargo, esta interpretación se limita a las muestras incluidas en dicha comparación.

Morfología y tamaño de partículas

En la Figura 7 se observa que el quitosano presenta una superficie relativamente lisa con organización laminar y pequeños agregados, comportamiento similar al reportado por Dey y colaboradores (2016). Al comparar las membranas Qt-B y Qt-A (Figura 7), se identifican diferencias morfológicas atribuibles al procedimiento de preparación del soporte. La membrana Qt-B muestra una superficie más lisa y abierta, posiblemente asociada con la presencia de glicerina y grupos polares, mientras que la membrana Qt-A presenta zonas con poros o cavidades menores de 5 μm , lo que sugiere cambios estructurales asociados con la reticulación con glutaraldehído.

La bentonita natural (Figura 8) mostró una morfología irregular, con superficies laminares compactas. En contraste, la bentonita modificada con CTAB (Figura 8) presentó una apariencia más granular, rugosa y dispersa, con capas aparentemente más separadas. Estas diferencias son coherentes con la incorporación del surfactante catiónico en la estructura interlaminar de la bentonita, lo cual puede modificar la textura superficial y la disponibilidad de espacios de adsorción.

En las membranas con bentonita se observó una distribución heterogénea de partículas, especialmente en las formulaciones con 0.5% y 1%, donde se identificaron espacios vacíos y zonas con baja cobertura. En las membranas con 5% de bentonita se observaron aglomeraciones, aunque algunas muestras mostraron una superficie más homogénea. Esta distribución no uniforme puede atribuirse a la hidratación de la bentonita durante la polimerización interfacial y a posibles interacciones entre la solución acuosa y la solución orgánica de TMC, lo cual pudo afectar la formación de la capa activa y, posteriormente, influir en el flujo y en la remoción aparente de NaCl.

Flujo

El flujo superficial promedio fue de 633.00 L/(m²·h) (Tabla 4), valor superior al rango típico reportado para sistemas de ultrafiltración por gravedad, generalmente entre 1 y 20 L/(m²·h). Este comportamiento sugiere que las membranas presentaron baja resistencia hidráulica, posiblemente asociada con poros, discontinuidades o zonas heterogéneas en la capa activa. Aunque este flujo elevado favorece la permeabilidad, también pudo reducir el tiempo de contacto entre la solución salobre y los sitios activos de la membrana, limitando la remoción aparente de NaCl.

Las membranas tipo Qt-B mostraron mayor flujo volumétrico que las tipo Qt-A (Figura 13), lo cual es coherente con su mayor contenido de humedad y estructura más flexible. Esta combinación de mayor hidratación y menor rigidez pudo favorecer el paso del agua a través de la matriz polimérica.

La Figura 15 muestra que la incorporación de bentonita incrementó el flujo volumétrico principalmente en las membranas con 0.5% y 1% de bentonita. Sin embargo, a 5% se registró una disminución del flujo en la mayoría de las formulaciones, lo que sugiere obstrucción parcial de poros, aglomeración de partículas o aumento de la resistencia hidráulica en la capa activa.

Remoción aparente de NaCl

En la Tabla 6 se identificaron valores negativos de remoción en las muestras control de 0% (-0.12%) y en la muestra 1% Qt-B2 (-3.01%). Estos valores pudieron deberse al aumento de la conductividad eléctrica del permeado por lixiviación o desprendimiento de compuestos iónicos desde la membrana hacia la

solución durante la filtración. Este comportamiento sugiere una estabilidad limitada de la capa activa en algunas formulaciones y coincide con la distribución heterogénea de bentonita observada en las micrografías SEM.

No se observó una relación directa entre el incremento de bentonita y el aumento del porcentaje de remoción aparente de NaCl. En algunas formulaciones, las membranas con 0.5% o 1% presentaron mayor remoción que las de 5%, como ocurrió en el grupo Qt-B1. Este comportamiento podría explicarse por la combinación de varios factores: distribución no homogénea de la bentonita, posible aglomeración de partículas, deficiencias en la formación de la capa activa durante la polimerización interfacial y tiempo de contacto limitado entre la solución salobre y los sitios activos de la membrana.

Al comparar los promedios de flujo volumétrico por tipo de membrana (Figura 16) con el porcentaje promedio de remoción aparente de NaCl (Figura 17), se observa una tendencia inversa entre permeabilidad y remoción. Esta tendencia debe interpretarse con cautela, debido a que el análisis estadístico no evidenció diferencias significativas entre tipos de membrana ni entre concentraciones de bentonita.

Una posible explicación de esta tendencia es que las membranas con menor flujo volumétrico ofrecieron mayor tiempo de contacto entre la solución salobre y la capa activa, lo que pudo favorecer interacciones de adsorción o intercambio iónico. Por el contrario, los flujos elevados pudieron facilitar el paso rápido del agua y reducir la eficiencia de remoción aparente. No obstante, esta interpretación debe considerarse como una hipótesis derivada del comportamiento observado, ya que las diferencias no fueron estadísticamente significativas.

Conclusiones

En esta investigación se prepararon membranas compuestas de quitosano con capa activa de bentonita natural y modificada con CTAB mediante polimerización interfacial, y se evaluó su desempeño en filtración por gravedad para el tratamiento de agua salobre sintética. La caracterización física, textural, morfológica e hidráulica permitió relacionar la estructura de las membranas con su permeabilidad y

con la remoción aparente de NaCl estimada a partir de conductividad eléctrica.

La mayor remoción aparente ajustada de NaCl se obtuvo con la membrana 1% Qt-A1, con 3.70%, mientras que el promedio ajustado general fue de 1.00%. Estos resultados evidencian una baja eficiencia de remoción bajo las condiciones evaluadas. Además, el análisis estadístico no mostró diferencias significativas entre tipos de membrana ni entre concentraciones de bentonita, por lo que las diferencias observadas deben interpretarse como tendencias experimentales y no como efectos estadísticamente confirmados.

Las membranas presentaron comportamiento hidrofílico y alta permeabilidad, con flujo volumétrico promedio de 0.010 mL/s y flujo superficial promedio de 633.00 L/(m²·h). La incorporación de bentonita natural y modificada con CTAB mostró una tendencia a favorecer la permeabilidad principalmente en concentraciones de 0.5% y 1%; sin embargo, a 5% se observó disminución del flujo en la mayoría de las formulaciones, posiblemente por aglomeración de partículas, obstrucción parcial de poros o aumento de la resistencia hidráulica de la capa activa.

La baja remoción aparente de NaCl podría asociarse con la limitada selectividad de la estructura porosa, la distribución heterogénea de bentonita natural y la posible aglomeración de partículas, el intercambio catiónico insuficiente frente a la concentración salina evaluada y la posible lixiviación de compuestos iónicos desde algunas membranas. En conjunto, los resultados indican que las membranas Qt-Bt funcionaron principalmente como materiales altamente permeables, pero no como barreras selectivas eficientes para sales disueltas bajo las condiciones ensayadas.

Como línea futura de investigación, se recomienda optimizar las condiciones de síntesis mediante un control más riguroso de la polimerización interfacial y la exploración de nuevas concentraciones de quitosano, bentonita y agentes de modificación. También se recomienda aumentar el número de réplicas, evaluar ciclos repetidos de filtración y complementar la caracterización con técnicas como FTIR, análisis térmico, XRD y pruebas específicas de lixiviación, con el fin de comprender mejor la estabilidad química, la

estructura de la capa activa y los mecanismos que influyen en la remoción aparente de sales.

Agradecimientos

A Chidinma G. Olorunnisola (Nee Ugwuja) PhD, al profesor H. M. Taubert, Dr., de la Universidad de Potsdam, por el apoyo brindado y el acceso a instalaciones de laboratorio. Al equipo del Laboratorio de Química de la Universidad de Potsdam. A Ing. Zenón Much, MSc., y Moisés Adolfo Dubón Gálvez, del Laboratorio Unificado de Química y Microbiología Sanitaria de ERIS; y al Ing. Renato Ponciano, PhD., por su apoyo en la conceptualización del tema de investigación.

Financiamiento

Este trabajo fue financiado con fondos propios, fondos proporcionados por el Servicio Alemán de Intercambio Académico (DAAD) y el laboratorio de química de la Universidad de Potsdam, Alemania.

Conflicto de interés

Los autores declaran que no existe ningún conflicto de interés que haya influido en el desarrollo o los resultados de la presente investigación.

Como citar este documento

Almonte Henríquez, M. V. C., & Aguilar Carrera, F. A.D. (2025). Evaluación de membranas compuestas de quitosano-bentonita para la remoción aparente de NaCl en agua salobre sintética. *Agua, Saneamiento & Ambiente*, 20(1), 1–16.
<https://doi.org/10.36829/08ASA.v20i1.2132>

Consentimiento informado

No aplica.

Contribuciones de autor

Diseño, laboratorio, análisis de datos, elaboración del documento: M.V.C.A.H.

Supervisión de investigación y revisión del manuscrito: F.A.D.A.C.

Referencias

- Aguilar, J. A., Badillo, M., García Castro, M. A., Varela Caselis, J. L., Solís Martínez, C., & Ortega P., J. (2020). Efecto de la concentración de glicerina en el desempeño de membranas de quitosano utilizadas en permeación en fase acuosa. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 20(1), 87–96.
- Al-Shaeli, M., Al-Juboori, R. A., Al Aani, S., Ladewig, B. P., & Hilal, N. (2022). Natural and recycled materials for sustainable membrane modification: Recent trends and prospects. *Science of The Total Environment*, 838, 156014. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.156014>
- Arianita, A., Cahyaningtyas, Amalia, B., Pudjiastuti, W., Melanie, S., Fauzia, V., & Imawan, C. (2019). Effect of glutaraldehyde to the mechanical properties of chitosan/nanocellulose. *Journal of Physics: Conference Series*, 1317(1), 012045. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1317/1/012045>
- Atamanova, O. V., Tikhomirova, E. I., Podoxenov, A. A., Vedeneva, N. V., & Grishin, M. A. (2020). Adsorption of aromatic nitro and amino compounds with modified bentonite. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 905(1), 012003. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/905/1/012003>
- Bocanegra, E. M., Quiroz Londoño, O. M., Grondona, S., & Martínez, D. E. (2022). Acuíferos costeros explotados intensamente: Modelo conceptual, respuesta hidrodinámica y simulación numérica del acuífero de Mar del Plata. *Revista Argentina de Hidrogeología*, 1(1), 58–78.
- Cadotte, J. E. (1977). *Reverse osmosis membrane* (U.S. Patent No. 4,039,440). U.S. Patent and Trademark Office.
- Dey, S., Al-Amin, M., Rashid, T., Sultan, Z., Ashaduzzaman, M., Sarker, M., & Shamsuddin, S. (2016). Preparation, characterization and performance evaluation of chitosan as an adsorbent for remazol red. *International Journal of Latest Research in Engineering and Technology*, 2, 52–62.
- Grueso-Dominguez, M. C., Castro-Jiménez, C. C., Correa-Ochoa, M. A., & Saldarriaga-Molina, J. C. (2019). Estado del arte: Desalinización mediante tecnologías de membrana como alternativa frente al problema de escasez de agua

- dulce. *Revista Ingenierías Universidad de Medellín*, 18(35), 69–89.
<https://doi.org/10.22395/rium.v18n35a5>
- Guerrero-Gutiérrez, E. M. A., Abad, M., Gaitán, I., & Guerrero, K. (2022). Efecto de las membranas con Cu^{2+} sobre el proceso de filtración y capacidad de biocida contra *Escherichia coli*. *Ciencia, Tecnología y Salud*, 9(1), 98–115.
<https://doi.org/10.36829/63CTS.v9i1.1041>
- Hou, D., Ding, C., Li, K., Lin, D., Wang, D., & Wang, J. (2018). A novel dual-layer composite membrane with underwater-superoleophobic/hydrophobic asymmetric wettability for robust oil-fouling resistance in membrane distillation desalination. *Desalination*, 428, 240–249.
<https://doi.org/10.1016/j.desal.2017.11.039>
- Kadhom, M., & Deng, B. (2019). Thin film nanocomposite membranes filled with bentonite nanoparticles for brackish water desalination: A novel water uptake concept. *Microporous and Mesoporous Materials*, 279, 82–91.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.12.020>
- Li, W., Bai, Y., Ma, Q., Chen, W., Wu, M., & Ma, H. (2018). Polyacrylic acid/CTAB-bentonite coated filter paper: Efficient and rapid removal of anionic and cationic dyes. *Applied Surface Science*, 458, 903–909.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.07.169>
- Maldonado, E. (2017). *Obtención y caracterización de membranas poliméricas para desalinización de agua* [Tesis, Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica].
<https://repositorio.ipicyt.edu.mx/handle/11627/3095>
- Paseta, L. (2019). *Desarrollo de membranas nanocompuestas de película delgada basadas en materiales metal-orgánicos porosos y grafeno para su aplicación en nanofiltración* [Tesis doctoral, Universidad de Zaragoza].
https://zaguan.unizar.es/record/106299/files/TE_SIS-2021-215.pdf
- Purkait, M. K., Sinha, M. K., Mondal, P., & Singh, R. (2018). *Stimuli responsive polymeric membranes: Smart polymeric membranes*. Academic Press.
- Reyes, C. A. (2017). *Modelación del intercambio iónico de arcillas en un flujo turbulento de una pulpa con agua de mar dentro de una tubería* [Tesis, Universidad de Chile].
- American Public Health Association, American Water Works Association, & Water Environment Federation. (2017). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (23rd ed.). American Public Health Association.
- Sajjan, A. M., Premakshi, H. G., & Kariduraganavar, M. Y. (2015). Synthesis and characterization of GTMAC grafted chitosan membranes for the dehydration of low water content isopropanol by pervaporation. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 25, 151–161.
<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.10.027>
- Shiguang, C., Hongwei, S., & Qiuli, C. (2021). Performance of an innovative gravity-driven micro-filtration technology for roof rainwater treatment. *Environmental Engineering Research*, 26(6), 200450.
<https://doi.org/10.4491/eer.2020.450>
- Stoffel, D., Derlon, N., Traber, J., Staaks, C., Heijnen, M., Morgenroth, E., & Jacquin, C. (2023). Gravity-driven membrane filtration with compact second-life modules daily backwashed: An alternative to conventional ultrafiltration for centralized facilities. *Water Research X*, 18, 100178.
<https://doi.org/10.1016/j.wroa.2023.100178>
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodríguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. S. W. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 87(9–10), 1051–1069.
<https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
- Vakili, M., Rafatullah, M., Salamatinia, B., Abdullah, A. Z., Ibrahim, M. H., Tan, K. B., Gholami, Z., & Amouzgar, P. (2014). Application of chitosan and its derivatives as adsorbents for dye removal from water and wastewater: A review. *Carbohydrate Polymers*, 113, 115–130.
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.07.007>
- Vidal, R. R. L., & Moraes, J. S. (2019). Removal of organic pollutants from wastewater using chitosan: A literature review. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 16(3), 1741–1754.
<https://doi.org/10.1007/s13762-018-2061-8>

- Wang, Y., Jiang, Q., Cheng, J., Pan, Y., Yang, G., Liu, Y., Wang, L., Leng, Y., & Tuo, X. (2021). Synthesis and characterization of CTAB-modified bentonite composites for the removal of Cs^+ . *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 329(1), 451–461. <https://doi.org/10.1007/s10967-021-07797-7>
- Worrall, W. E. (1968). *Clays: Their nature, origin and general properties*. Maclaren.