

# Efectos de asimetría en membranas cargadas

## Resumen

Se han revisado algunos de los modelos propuestos previamente para la descripción del transporte de iones en membranas cargadas asimétricamente. A partir de las ecuaciones obtenidas por Takagi y Nakagaki [1] hemos considerado los efectos que la asimetría en la carga fija sobre la membrana ejerce en los flujos iónicos, el potencial de membrana y las curvas voltaje-corriente. Asimismo, se ha discutido brevemente la naturaleza de algunos de los fenómenos de asimetría observados experimentalmente. Los efectos de asimetría son muy comunes en sistemas biológicos y están también presentes en muchas membranas sintéticas como resultado de la fabricación o de su uso continuo.

## Abstract

Some of the models previously proposed for describing ion transport through asymmetric charged membranes have been reviewed. From the equations derived by Takagi and Nakagaki [1] we have considered the effects that the asymmetry in the membrane fixed charge exerts on the ionic fluxes, the membrane potential and the current-voltage curves. The nature of some asymmetric phenomena experimentally observed is also briefly discussed. Membrane asymmetry is very common in biological systems and is also present in many synthetic membranes as a result of either fabrication or continuous use.

S. MAFÉ

Dpto. Física Aplicada. E.U. Politécnica. Univ. Castilla-La Mancha.  
02071 Albacete. SPAIN.

J. A. MANZANARES  
V. COMPAÑ

Dpto. Termodinámica. Fac. Física. Univ. Valencia.  
46100-Burjasot (Valencia). SPAIN

## I. INTRODUCCION

En una membrana asimétrica respecto a la densidad de carga fija, la diferencia de concentraciones iónicas dentro de la misma puede ser muy distinta a la impuesta externamente en las disoluciones masa. Así, si esta diferencia interna es mayor que la que se establecería en una membrana simétrica de características similares, podemos observar transporte facilitado por dicha asimetría. Cabe preguntarnos si es posible incluso que el sentido del gradiente de concentraciones dentro de la membrana simétrica sea opuesto al externo, de modo que se observa transporte inverso (contra el gradiente de concentraciones impuesto externamente).

Los fenómenos de transporte facilitado e inverso asociado a las membranas asimétricas sugieren su uso en la técnica de separación de diálisis, donde la característica de asimetría favorece la eficiencia del proceso, especialmente en muestras de baja concentración [1]. Por otra parte, la asimetría en la carga fija aparece en la práctica en membranas intercambiadoras de iones supuestamente "simétricas" [2] bien co-

mo resultado del proceso de fabricación o de su uso continuo. Se han descrito asimismo membranas biológicas donde la asimetría en la carga fija parece jugar un papel crucial [3].

La descripción de los fenómenos físicos asociados a la existencia de un gradiente de selectividad dentro de la membrana asimétrica plantea la necesidad de revisar y extender los modelos clásicos de transporte derivados de la Termodinámica de Procesos Irreversibles (TPI) y de la teoría de Teorell-Meyer-Sievers (TMS). Los objetivos de este artículo son:

- i) Revisar brevemente algunos de los modelos de transporte en membranas asimétricas.
- ii) Estudiar a partir de uno de los modelos anteriores [1] el efecto que la asimetría en la carga fija produce sobre los flujos iónicos, el potencial de membrana y las curvas voltaje-corriente.
- iii) Discutir brevemente la naturaleza de estos fenómenos.



En estos últimos puntos, el presenta artículo pretende ser una extensión del análisis previo realizado por Takagi y Nakagaki [1].

## II. MODELOS DE TRANSPORTE

Uno de los primeros estudios sobre el potencial de membrana en membranas asimétricas parece ser el de Liquori y Botré [4]. Estos autores observaron un potencial de membrana no nulo cuando las dos disoluciones electrolíticas a ambos lados de la membrana asimétrica tenían la misma concentración, efecto que consideraron debido a una distribución no uniforme de carga fija a lo largo de la membrana. El modelo de Liquori y Botré describe la membrana asimétrica como formada por dos membranas simétricas 1 y 2 de distintas densidades de carga fija en contacto con dos disoluciones externas de actividades  $a_1$  y  $a_2$  y separadas entre sí por un compartimento intermedio que contiene también disolución externa pero a una actividad  $a_m$  que es un parámetro de la teoría. Los autores proponen una ecuación para el potencial de membrana con tres parámetros ajustables. Esta ecuación puede en realidad obtenerse de la TPI considerando el potencial de membrana total  $\Delta\phi$  como la suma de los debidos a dos celdas de concentración en serie,

$$\Delta\phi = \frac{RT}{F} \left\{ (2\bar{t}_{+1}-1) \ln \frac{a_m}{a_1} + (2\bar{t}_{+2}-1) \ln \frac{a_2}{a_m} \right\},$$

$$\bar{t}_{+1} > \bar{t}_{+2} \quad (1)$$

donde  $\bar{t}_{+1,2}$  son, respectivamente, los números de transporte del catión en las membranas simétricas, y las constantes  $R$ ,  $T$  y  $F$  tienen su significado habitual. Nótese que en el caso de Liquori y Botré  $a_1 = a_2 = a$ , e

$$\Delta\phi = \frac{2RT}{F} (\bar{t}_{+1} - \bar{t}_{+2}) \ln \frac{a_m}{a} \quad (2)$$

La ecuación (2) coincide con la ecuación (4) de la ref. [4] si identificamos los tres parámetros de la teoría propuesta por Liquori y Botré con  $\bar{t}_{+1}$ ,  $\bar{t}_{+2}$  y  $a_m$ .

Un modelo alternativo ha sido propuesto por Ohki [3], y se basa en el concepto de

potencial de superficie de la teoría de Gouy-Chapman para la doble capa eléctrica membrana-disolución. A partir de la solución de la ecuación de Poisson-Boltzmann (P-B) linealizada, el potencial de membrana resulta ser:

$$\Delta\phi = \frac{L_D}{\epsilon} (\sigma_1 - \sigma_2) \quad (3)$$

donde  $\epsilon$  es la constante dieléctrica de la disolución externa,  $L_D$  la longitud de Debye

$$(L_D \equiv (\epsilon RT/2F^2 c_0)^{1/2},$$

siendo  $c_0$  una concentración característica del problema) y  $\sigma_{1,2}$  son las densidades superficiales de carga sobre las dos superficies externas de la membrana asimétrica ( $\sigma_1 \neq \sigma_2$ ). Si se emplea la ecuación de P-B no linealizada, el potencial de membrana es más pequeño que el dado por la ecuación (3), no siendo proporcional ahora a la diferencia ( $\sigma_1 - \sigma_2$ ) [3].

La ecuación (3) puede obtenerse de una forma más sencilla aplicando el teorema de Gauss al "plano infinito" constituido por cada superficie externa de la membrana, de donde resultan unos campos eléctricos medios  $\bar{E}_{1,2} = \pm \sigma_{1,2}/\epsilon$ . Teniendo en cuenta que dicho campo eléctrico cae rápidamente cuando nos alejamos a distancias mayores de  $L_D$  de la superficie externa de la membrana ( $L_D$  es el tamaño característico de la doble capa eléctrica), la ecuación (3) es inmediata. Nótese que considerar la superficie externa  $A$  de la membrana como un "plano infinito" es razonable a distancias del orden de  $L_D$ , pues

$$\sqrt{A} \approx 1 \text{ cm} \gg L_D \approx 10^{-7} \text{ cm}$$

La ecuación (3) considera nulo el gradiente de potencial dentro de la membrana, de modo que  $\Delta\phi$  sólo se debe a dos potenciales de superficie.

Los dos modelos anteriores han sido empleados por Kamo y Kobatake [5] para describir el potencial de membrana en membranas asimétricas de colodión. El modelo de Ohki basado en la ecuación de P-B no linealizada puede explicar los resultados experimentales de la ref. [5] cualitativamente. El potencial de membrana aparece así asociado a la diferencia de potenciales de superficie entre las dos interfases membrana-disolución, no siendo válido en este

caso la teoría de Liquori y Botré, que incorporaba la posibilidad de que la permeación de los iones a través de la membrana contribuyera al potencial de membrana.

Aunque en general no es evidente que la contribución del potencial de difusión dentro de la membrana sea despreciable frente a los potenciales de superficie en membranas asimétricas, lo cierto es que un análisis más detallado de la situación experimental considerada en la ref. [5] nos llevaría a las siguientes conclusiones:

- i) La permeabilidad de las membranas consideradas es muy baja.
- ii) La densidad volúmica de carga fija distribuida asimétricamente dentro de la membrana debe ser muy pequeña, pues las estimaciones efectuadas en la ref. [5] para dicha densidad en la interfase membrana-disolución la sitúan entre 0.00072 M y 0.05 M para las distintas membranas.

Por tanto, los coeficientes de difusión  $D_i$  de los iones ( $i = +, -$ ) apenas se verán afectados por dicha densidad volúmica de carga, y como el electrolito considerado por Kamo y Kobatake es  $ek\text{KCl}$ ,  $D_+ \approx D_-$ . Las conclusiones i) e ii) constituyen, por separado, dos posibles explicaciones del resultado experimental encontrado en la ref. [5] de que el potencial de difusión dentro de la membrana sea despreciable. (Un análisis de la relación entre el potencial de membrana, el potencial de difusión y el potencial de superficie en membranas simétricas puede encontrarse en un trabajo de Ohki [6]. En relación con la conclusión ii), véase la Fig. 2(a) de la citada referencia.)

Una teoría reciente para la descripción de los procesos de transporte de membranas asimétricas es la presentada por Takagi y Nakagaki [1]. El modelo empleado por estos autores puede considerarse como una extensión de la teoría clásica TMS. Los potenciales de superficie son sustituidos por la idea de potencial interfacial debida a Donnan, y el potencial de difusión dentro de la membrana se evalúa vía ecuación de Henderson. Aunque las expresiones para el potencial de membrana y los flujos iónicos son relativamente complicadas debido a la introducción de la asimetría en la carga fija, lo cierto es que la obtención de las mismas se basa

en hipótesis clásicas bien conocidas (equilibrio local en la interfase membrana-disolución, electroneutralidad local dentro de la membrana y aplicación de las ecuaciones de flujo de Nernst-Planck para la descripción de los flujos iónicos). El lector interesado puede consultar la ref. [7] para detalles generales sobre las ecuaciones de transporte, y la ref. [1] para detalles específicos. El modelo propuesto por Takagi y Nakagaki es el más completo de los considerados hasta el momento, y engloba a los anteriores como casos particulares. Además, algunas de sus conclusiones parecen haber sido verificadas experimentalmente en membranas de colodión.

### III. FLUJOS IONICOS, POTENCIAL DE MEMBRANA Y CURVAS VOLTAJE-CORRIENTE

Aunque, como ya hemos indicado, el modelo de Takagi y Nakagaki es una extensión directa de la teoría TMS para membranas cargadas, el planteamiento por ellos efectuado pretende ser tan general (incorpora incluso efectos de asimetría en el coeficiente de partición para las interfases membrana-disolución) que muchos efectos de interés originados por la asimetría en la carga de la membrana quedan oscurecidos por el gran número de parámetros incluidos en la teoría. Así, no se discute en la ref. [1] el caso en que las concentraciones a ambos lados de la membrana sean iguales, cuestión experimental de gran interés, pues debido a la asimetría de la membrana cabría esperar unos flujos iónicos y un potencial de membrana no nulos aún cuando la diferencia de concentraciones impuesta externamente sea cero (el carácter de estos flujos y potencial será considerado más adelante). Asimismo, el modelo no contempla la posibilidad de transporte por conducción eléctrica, con lo que los fenómenos asociados al paso de corriente eléctrica (como por ejemplo las curvas voltaje-corriente) no pueden ser analizados. Todas estas cuestiones serán estudiadas en esta sección.

La Figura 1 muestra la situación experimental considerada. Nuestra pretensión es estudiar los flujos iónicos y el potencial de membrana en función de los parámetros  $r$  y  $r_\theta$ ,

que corresponden, respectivamente, al “grado de asimetría” existente en las concentraciones de las disoluciones masa y en la carga fija a lo largo de la membrana. Finalmente, consideraremos también los efectos que la asimetría de la carga de la membrana puede ejercer sobre las curvas voltaje-corriente.

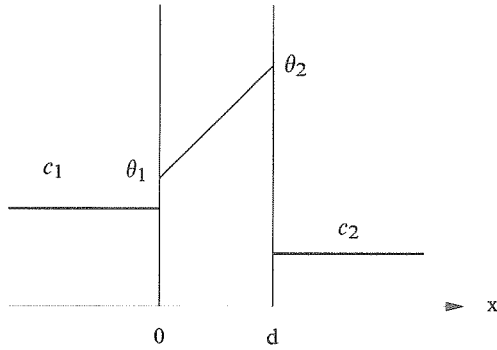


Figura 1. Representación esquemática del sistema estudiado. Los parámetros  $r$  y  $r_\theta$  se definen como  $r \equiv c_1/c_2$ ,  $r_\theta \equiv \theta_1/\theta_2$ , donde  $c_{1,2}$  son las concentraciones en las disoluciones masa 1,2, y  $\theta_{1,2}$  las concentraciones de carga fija en los extremos correspondientes de la membrana. Los parámetros característicos del sistema son  $d = 10^{-2}$  cm,  $c_2 = 10^{-5}$  mol/cm<sup>3</sup> y  $\theta_2 = 10^{-3}$  mol/cm<sup>3</sup> (carga fija positiva). El electrolito considerado es KCl. Todos los valores son típicos en membranas intercambiadoras de iones comerciales.

La expresión para los flujos iónicos  $j$  en ausencia de corriente eléctrica es:

$$j = \frac{W^2 - x^2}{W - \tau x} \frac{\bar{D} c_2}{d} \left\{ 1 - \frac{\theta r_\theta (\tau W - x) W'}{(W - \tau x)(W^2 - x^2)} \right.$$

$$\left. \ln \left[ \frac{\sqrt{\theta^2 + 1} - \tau \theta}{r_\theta (\sqrt{\theta^2 + (r/r_\theta)^2} - \tau \theta)} \right] \right\}$$

$$\bar{D} \equiv \frac{2D_+ D_-}{D_+ + D_-}, \quad \tau \equiv \frac{D_+ - D_-}{D_+ + D_-},$$

$$W \equiv r_\theta \sqrt{\theta^2 + (r/r_\theta)^2} - \sqrt{\theta^2 + 1}$$

$$W' \equiv \sqrt{\theta^2 + (r/r_\theta)^2} - \sqrt{\theta^2 + 1}$$

$$x \equiv (r_\theta - 1)\theta, \quad \theta \equiv \frac{\theta_2}{2c_2} \quad (4)$$

en donde hemos empleado la misma notación que en la ref. [1]. La Figura 2 muestra el flujo de la ecuación (4) en función de  $r_\theta$  para diversos valores del parámetro  $r$ . El flujo toma

valores no nulos incluso cuando el gradiente de concentraciones externo es nulo (caso  $r = 1$ ). Obsérvese además que el orden de magnitud de  $j$  es comparable con el que se obtendría para una membrana homogénea con  $r_\theta = 1$  y una diferencia de concentraciones  $c_2 - c_1 = 10^{-5}$  mol/cm<sup>3</sup>, que es el valor típico considerado para las concentraciones externas. Como era de esperar,  $j(r = 1)$  cae a cero a medida que la membrana pierde sus propiedades de asimetría ( $r_\theta \rightarrow 1$ ). El flujo es siempre negativo en este caso, pues  $r_\theta = \theta_1/\theta_2 \leq 1$ . Sin embargo, para  $r > 1$   $j$  pasa de tomar valores negativos a positivos a medida que disminuimos el efecto de asimetría de la membrana. Cuanto mayor es  $r$ , mayor debe ser la asimetría para que aparezcan  $j$  negativos. A partir de un cierto  $r$ , entre 15 y 20, el gradiente de concentraciones impuesto externamente domina sobre el efecto de asimetría, de modo que siempre  $j > 0$ . Es interesante mencionar que  $j$  tiene un valor máximo para  $r_\theta \approx 0.4$ , el cual es prácticamente independiente de  $r$ . El valor máximo alcanzado es mayor que el flujo que se obtendría para una membrana simétrica ( $r_\theta = 1$ ), lo que constituye un caso de transporte facilitado. Para  $r_\theta > 1$  el flujo disminuye hacia un valor nulo. Nótese que para altas densidades de carga fija el flujo viene dominado por la concentración del coión y ésta cae a cero con el aumento de carga fija.

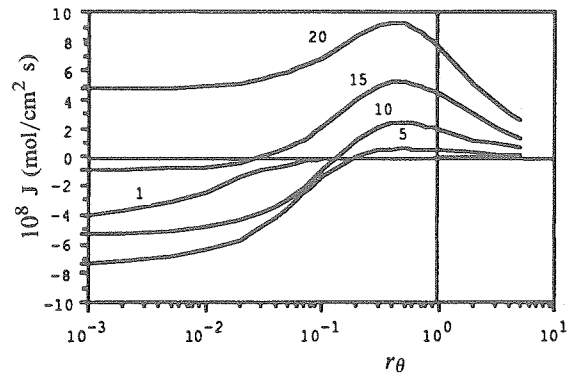


Figura 2. Flujo frente a  $r_\theta$  para distintos valores del parámetro  $r$ . En primera aproximación, se han tomado para los  $D_i$  los valores correspondientes a disolución infinita.

Los valores negativos de  $j$  que aparecen en la Figura 2 corresponden, evidentemente, a un caso de flujo inverso; el gradiente de concentraciones del contraión dentro de la membra-

na es el contrario del que esperaríamos a partir de la diferencia de concentraciones externa. Los transportes facilitado e inverso tienen su explicación en la condición de equilibrio Donnan para las interfases membrana-disolución. En efecto, debido a la carga fija situada sobre la membrana, las concentraciones iónicas dentro de la misma pueden ser muy distintas respecto de las impuestas en las disoluciones masa. Sin embargo, otra cuestión es la de cómo mantener estos flujos de forma estacionaria.

En la Figura 2, así como en las Figuras 4 y 5, se consideran como primera aproximación los coeficientes de difusión a disolución infinita. Cuando la carga fija en la membrana toma valores mucho más altos que las concentraciones iónicas en las disoluciones masa, se hace necesario considerar correcciones sobre los  $D_i$ . Un método habitual [8] es:

- i) Asignar al coeficiente de difusión del coión el mismo valor que tendría en una membrana similar pero con carga fija pequeña.
- ii) Disminuir el valor del coeficiente de difusión del contraión. La Figura 3 muestra el efecto de esta disminución en  $D_-$  sobre el flujo. Aunque como es lógico la disminución en  $D_-$  provoca el consiguiente decrecimiento de los flujos, los efectos de asimetría en la membrana siguen presentes en el comportamiento  $j$ .

Hemos calculado asimismo el flujo  $j$  en función de  $r$  y  $r_\theta$  en el caso en que la membrana esté cargada negativamente. Los resultados son similares a los obtenidos con carga fija positiva.

Aunque los efectos de asimetría sobre los flujos mostrados en la Figura 2 pueden tener cierta relación con fenómenos de transporte observados en membranas biológicas, dado el gran número de factores involucrados en este tipo de membrana (no homogeneidad, transporte activo, etc) no parece conveniente insistir más sobre esta cuestión. No obstante, la asimetría estructural es conocido que juega un papel esencial en el transporte a través de membranas biológicas [9]. Es interesante mencionar también que es posible transportar iones contra su gradiente de concentración en membranas intercambiadoras de iones comerciales imponiendo la asimetría no en la membrana, sino en las

disoluciones masa. Esta cuestión ha sido verificada recientemente por Schwahn y Woermann [10]. La fuerza impulsora responsable de este transporte inverso se genera por una diferencia de pH impuesta entre las dos disoluciones masa.

Consideremos ahora los efectos de asimetría sobre el potencial de membrana y las curvas voltaje-corriente. Una generalización del modelo propuesto en la ref. [1] que incluya la posibilidad de corriente eléctrica no nula  $i$  lleva a la expresión:

$$-\Delta\Psi \equiv -\frac{F}{RT} \Delta\phi = \frac{1}{z_i} \ln \left( \frac{\bar{c}_{1i} c_{2i}}{\bar{c}_{2i} c_{1i}} \right) + \frac{\sum_k z_k D_z \Delta\bar{c}_k + \frac{id}{F} \left( \frac{\sum_k z_k^2 D_z \bar{c}_{2k}}{\sum_k z_k^2 D_z \bar{c}_{1k}} \right)}{\sum_k z_k^2 D_z \Delta\bar{c}_k} \ln \left( \frac{\sum_k z_k^2 D_z \bar{c}_{2k}}{\sum_k z_k^2 D_z \bar{c}_{1k}} \right) \quad (5)$$

para la caída de potencial eléctrico (adimensional)  $\Psi$  a lo largo de la membrana. En la ecuación (5),  $z_i$  es el número de carga del ión  $i$ , pudiendo referirse este primer término al coión o al contraión. Las magnitudes con barra superior corresponden a la fase de la membrana, y los incrementos  $\Delta$  consideran las diferencias  $\Delta\Psi \equiv \Psi_2 - \Psi_1$  e  $\Delta\bar{c}_k = \bar{c}_{2k} - \bar{c}_{1k}$ .

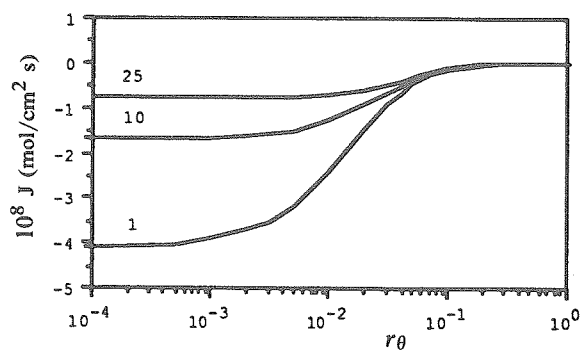


Figura 3. Flujo frente a  $r_\theta$  para distintos valores del cociente ( $D_-$  (disolución infinita)/ $D_-$ ). La carga fija de la membrana es positiva, de modo que el ión negativo es el contraión. Se ha considerado sólo el caso  $r = 1$ .

La Figura 4 corresponde al potencial de membrana (ecuación (5) con  $i = 0$ ) para el caso en que  $r = 1$ . Se observa que la asimetría en la distribución de carga dentro de la membrana provoca una diferencia de potencial

apreciable (3-14 mV) aún cuando la diferencia de concentraciones en las disoluciones masa es cero. Cada curva de parámetro  $r_\theta$  presenta un máximo para una determinada concentración  $c$  de las disoluciones masa. Como es lógico, este valor máximo del potencial de membrana crece con la asimetría de la misma ( $r_\theta \rightarrow 0$ ), observándose un desplazamiento del máximo hacia concentraciones decrecientes a medida que  $r_\theta$  disminuye. Kamo y Komatake [5] encontraron experimentalmente que una condición necesaria para la aparición de un potencial de membrana no nulo estacionario es la ausencia de permeación de los iones a través de la membrana asimétrica (si los iones fueran capaces de penetrar a través de la membrana, "la diferencia entre los dos potenciales de superficie podría ser cancelada por el potencial de difusión establecido en la fase de la membrana" [5]). Aunque esta cuestión merece sin duda mayor consideración, la ecuación (5) y la Figura 4 parecen poner

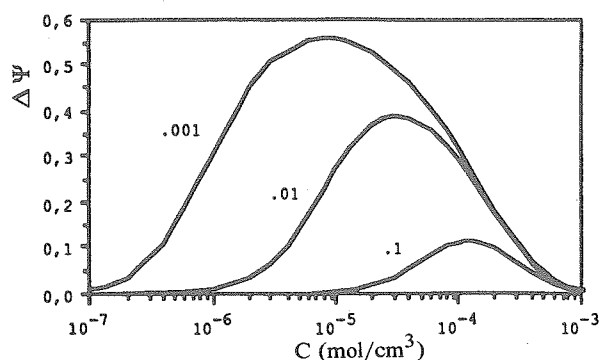


Figura 4. Potencial de membrana (adimensional) frente a  $C$  en función del parámetro  $r_\theta$ .

de manifiesto sin embargo que puede existir un potencial de membrana no nulo aún cuando los iones difundan a través de la membrana asimétrica. Los resultados experimentales de Takagi y Nakagaki respaldan esta última conclusión. El carácter de este potencial de membrana será analizado en la discusión.

Por último, la Figura 5 muestra algunas curvas voltaje-corriente típicas obtenidas a partir de la ecuación (5) en función del parámetro  $r_\theta$ . Cabe resaltar que el comportamiento del sistema es óhmico, observándose una dependencia

de la resistencia de la membrana con el grado de asimetría. Los valores típicos encontrados para esta resistencia son de unos 10-20  $\Omega$   $\text{cm}^2$ . Aunque es sabida la importancia que estas curvas presentan para el estudio de membranas cargadas, la complejidad de los fenómenos de polarización que aparecen en las interfases membrana-disolución a intensidades de corriente relativamente moderadas [11] requiere un estudio más detallado que el que hemos efectuado aquí.

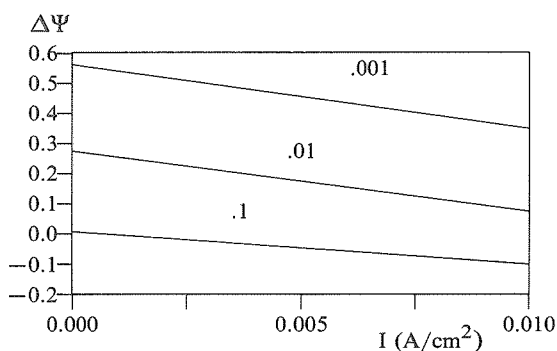


Figura 5. Curvas voltaje-corriente en función del parámetro  $r_\theta$ .

#### IV. DISCUSION

Los valores de los flujos y del potencial de membrana que aparecen en las Figuras 2, 3 y 4 se han obtenido a partir de las ecuaciones de transporte en estado estacionario. Serían, en principio, magnitudes *permanentes* en la medida en que se mantuvieran experimentalmente las condiciones de contorno impuestas a las ecuaciones. El hecho de que resulte un flujo nulo cuando las dos concentraciones de masa son iguales ( $r = 1$ ) no violaría a priori el Primer Principio de la Termodinámica: el sistema de membrana *no está aislado*, y la energía requerida para mantener este transporte se suministraría renovando las dos disoluciones masa (nótese que el estado de equilibrio resultante de imponer  $j = 0$ ; esto es, el caso  $r = 1$  "no sería de equilibrio" de acuerdo con la solución obtenida). Sin embargo, no está claro que el sistema verifique el Segundo Principio de la Termodinámica. De esta forma, los resultados que hemos reflejado así como muchos de los fenóme-

nos experimentales descritos en las referencias anteriores podrían tener solamente una naturaleza transitoria, cayendo flujos y potencial de membrana a cero a medida que se modificara el estado de la membrana debido al transporte a su través (nótese que en este estudio, así como en las referencias [1], [3]-[5], dicho estado se supone que *no* sufre cambios). Esta modificación del estado de la membrana podría requerir en

algunos casos tiempos muy largos [12, 13, 14], de modo que los resultados experimentales parezcan a primera vista "estacionarios".

## V. AGRADECIMIENTOS

Se agradece a la CICYT su apoyo económico a través del proyecto PB87-0016.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] TAKAGI, R. Y NAKAGAKI, M.: *J. Membrane Sci.* **27** (1986), 285.
- [2] PINERI, M. (1987): "Microstructure of Organic Ionic Membranes" en 4th European Summer School on Membrane Science; Chester, Reino Unido.
- [3] OHKI, S.: *J. Colloid Interface Sci.* **37** (1971), 318.
- [4] LIQUORI, A. M. Y BOTRE, C.: *J. Phys. Chem.* **71** (1967), 3765.
- [5] KAMO, N. Y KOBATAKE, Y.: *J. Colloid Interface Sci.* **46** (1974), 85.
- [6] OHKI, S.: *Phys. Lett.* **75A** (1979), 149.
- [7] LAKSHMINAYANAIAH, N. (1987): "Equations of Membrane Biophysics". Academic Press.
- [8] UEDA, T., KAMO, N., ISHIDA, N. Y KOBATAKE, Y.: *J. Phys. Chem.* **76** (1972), 2447.
- [9] HOPPE, W., LOHMANN, W., MARKLI, H. Y ZIEGLER, H. (EDS.) (1983): "Biophysics", Springer-Verlag.
- [10] SCHWAHN, P. Y WOERMANN, D.: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **90** (1986), 773.
- [11] JONSSON, G. Y BOESSEN, C. E. (1987): "Polarization Phenomena in Membrane Processes" en 4th European Summer School on Membrane Science; Chester, Reino Unido.
- [12] DE KÖRÖSY, F.: *J. Phys. Chem.* **72** (1968), 2591.
- [13] MANZANARES, J. A., MAFÉ, S. Y PELLICER, J.: *J. Phys. Chem.* **95** (1991), 5620.
- [14] GARRIDO, J. Y COMPAÑA, V.: *J. Phys. Chem.* **96**, (1992), 2721.