

УДК 519.688:66.081.3

Аркадьева И.Н., Фокина Е.А., Василенко В.А., Кольцова Э.М.

## МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ АДсорбЦИИ ЛАККАЗЫ НА УГЛЕРОДНОМ НОСИТЕЛЕ ПРИ КОНСТРУИРОВАНИИ КАТОДА БИОТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА

**Аркадьева Ирина Николаевна**, аспирант факультета информационных технологий и управления;

**Фокина Евгения Алексеевна**, студент 4 курса бакалавриата факультета информационных технологий и управления;

**Василенко Виолетта Анатольевна**, к.т.н, доцент кафедры информационных компьютерных технологий, e-mail: violetta.a.vas@gmail.com;

**Кольцова Элеонора Моисеевна**, д.т.н., профессор, заведующая кафедрой информационных компьютерных технологий;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия  
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

*Разработана математическая модель самопроизвольной адсорбционной иммобилизации лакказы на углеродном носителе. Модель включает в себя уравнения изменения концентрации фермента в результате его адсорбции на поверхности углеродного материала и вследствие диффузии фермента по толщине углеродного материала. Модель позволяет определить величину адсорбции и распределение фермента по толщине адсорбента.*

**Ключевые слова:** лакказа, адсорбция, нанотрубки, математическое моделирование.

## MATHEMATICAL MODEL OF THE LACCASE ADSORPTION ON THE CARBON SUPPORT AT CONSTRUCTION OF THE ENZYMATIC FUEL CELL CATHODE

Arkadeva I.N., Fokina E.A., Vasilenko V.A., Koltsova E.M.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

*The mathematical model of laccase spontaneous adsorption immobilization on the carbon support has been developed. The model includes the equations of the enzyme concentration changing due to its adsorption on the surface of the carbon material and the enzyme diffusion along the thickness of the carbon material. The model allows to determine the value of adsorption and the enzyme distribution along the adsorbent thickness.*

**Keywords:** laccase, adsorption, carbon nanotubes, mathematical modeling.

В настоящее время наблюдается значительный интерес к исследованиям в области создания электродов с катализаторами на основе ферментов в связи с их использованием в биосенсорах и биотопливных элементах [1,2]. Такие электроды рассматриваются как возможная альтернатива электродам с катализаторами на основе благородных металлов, поскольку они способны функционировать в мягких условиях – при комнатной температуре и нейтральных pH. Однако выходные электрохимические характеристики таких биотопливных электродов невысоки, и потому актуальным является вопрос создания высокоактивных биокаталитических систем. Активность биоэлектродов во многом определяется количеством фермента, адсорбированного в его активном слое, в том числе его распределением по толщине, что необходимо также при расчетах по математической модели процессов биоэлектрокатализа. Возможность предсказания характеристик биоэлектрокатализа и основанных на его действии устройств, а также сокращения количества лабораторных исследований обуславливает интерес к математическому моделированию таких систем.

В данной работе представлена математическая модель процесса самопроизвольной адсорбционной иммобилизации фермента (лакказы) на углеродных

материалах (УМ) различной дисперсности. При тестировании модели использовали данные экспериментального исследования по влиянию природы УМ на биоэлектрокаталитическую активность лакказы в реакции электровосстановления кислорода до воды, проводимые в ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина РАН под руководством в.н.с., д.х.н. Богдановской В.А. [3]. Исследования проводили на “плавающем” электроде, изготовленном из навески гидрофобизированной сажи в виде таблетки с нанесенным на ее поверхность УМ. Толщина электрода составляла 2 мм, площадь контакта с раствором 1 см<sup>2</sup>. Адсорбцию фермента проводили в течение 2 часов из фосфатно-ацетатного буферного раствора (pH ~ 4,2), содержащего 0,154 мг/мл лакказы.

При разработке математической модели рассматривали 2 области протекания процесса – объем раствора и активный слой углеродного материала, который вследствие шероховатостей, пористости и других неоднородностей обладает фрактальной структурой. Модель включает в себя уравнения изменения концентрации фермента в результате его адсорбции на поверхности УМ и вследствие диффузии фермента по толщине УМ.

Сток вещества из фазы электролита происходит лишь за счет ухода адсорбированных молекул и

описывается моделью идеального смешения, т.е. в области объема раствора ( $0 < x < \delta$ , где  $\delta$  – граница раствор/слой УМ [м],  $x$  – координата по толщине активного слоя [м]) отсутствуют градиенты концентраций, а убыль вещества происходит только за счет адсорбции:

$$V \frac{dc_s}{dt} = -aW_{\text{ads}}, \quad (1)$$

где  $V$  – объем раствора, из которого осуществляется адсорбция,  $\text{м}^3$ ;

$c_s$  – концентрация фермента в растворе,  $\text{моль}/\text{м}^3$ ;

$a$  – площадь поверхности УМ, доступная для адсорбции фермента,  $\text{м}^2$ ;

$W_{\text{ads}}$  – скорость процесса адсорбции,  $\text{моль}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ , выражается по аналогии [4]:

$$W_{\text{ads}} = pJ_{\text{ads}} = pc_s \left( \frac{k_B T}{2\pi m} \right)^{1/2}, \quad (2)$$

где  $p$  – вероятность адсорбции;

$J_{\text{ads}}$  – поток адсорбата к поверхности,  $\text{моль}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ ;

$k_B$  – постоянная Больцмана,  $\text{Дж}/\text{К}$ ;

$T$  – температура,  $\text{К}$ ;

$m$  – масса молекулы адсорбата,  $\text{кг}$ .

Уравнение (1) решали аналитически. Выражение для нахождения концентрации адсорбата в растворе от времени адсорбции имеет вид:

$$c_s(t) = c_s^0 \exp \left( - \frac{ap \left( \frac{k_B T}{2\pi m} \right)^{1/2}}{V} t \right), \quad (3)$$

где  $c_s^0$  – концентрация лакказы в растворе в начальный момент времени,  $\text{моль}/\text{м}^3$ .

Величина поверхности, доступной для адсорбции, определяется исходя из известных данных по удельной внешней поверхности материала  $S_{\text{внеш.}}$  [ $\text{м}^2/\text{г}$ ] и загрузки углеродного материала  $m_{\text{УМ}}$  [ $\text{г}$ ]:

$$a = S_{\text{внеш.}} m_{\text{УМ}}. \quad (4)$$

Вероятность адсорбции  $p$  является параметром, величину которого подбирали из условия соответствия расчетных данных экспериментальным.

Уравнение диффузии описывается на основе второго закона Фика и содержит дробные производные вместо обычных вследствие фрактальной структуры пористого УМ, причем показатель дробной производной характеризует пористость материала, соответствует доле каналов, открытых для протекания  $\gamma$  ( $0 < \gamma < 1$ ), так как уже было показано, что в таких структурах могут реализовываться сверхмедленные процессы переноса [5]:

$$\frac{\partial^\gamma c}{\partial t^\gamma} = D_\gamma \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \quad (5)$$

где  $D_\gamma$  – коэффициент диффузии фермента в пористой среде,  $\text{м}^2/\text{с}^\gamma$ , определяется по соотношению:

$$D_\gamma = D^\gamma \cdot S^{(1-\gamma)}, \quad (6)$$

где  $D$  – коэффициент диффузии фермента,  $\text{м}^2/\text{с}$ ;

$S$  – площадь сечения канала, доступного для протекания,  $\text{м}^2$  (рассчитывали на основе данных по диаметру пор  $d_p$ ,  $\text{м}$ ).

Значение доли каналов, доступных для протекания, можно определить из соотношения значений площади доступной для адсорбции поверхности ( $S_{\text{внеш.}}$ ) и общей поверхности материала, определенной методом БЭТ ( $S_{\text{БЭТ}}$ ).

Уравнение распределения фермента по толщине активного слоя (5) решали конечно-разностным методом с использованием неявной схемы [5]. Данная схема абсолютно устойчива и аппроксимирует уравнение (5)  $(2-\gamma)$ -м порядком по времени и 2-м порядком по координате [5]. Порядок аппроксимации по времени  $(2-\gamma)$  показывает, что уравнение с дробной производной более точно описывает процесс массопереноса, чем уравнение в частных производных, где данный порядок равен 1.

Неявную разностную схему решали методом прогонки с граничными условиями, представленными ниже. Концентрация адсорбированного фермента на левой границе раствор/УМ равна концентрации раствора:

$$c_s(x = \delta, t) = c_p(t). \quad (7)$$

Отсутствие градиента концентрации по толщине на правой границе:

$$D_\gamma \frac{\partial c(x = H, t)}{\partial x} = 0, \quad (8)$$

где  $H$  – толщина пропитки УМ,  $\text{м}$ .

Решение уравнения (5) проводили с использованием "плавающей" координаты  $x$  для определения меняющейся по времени толщины пропитки  $H$ . Значение толщины  $H$  определяли из условия соблюдения материального баланса: масса фермента, ушедшая из раствора, равна массе адсорбированной на УМ.

В результате расчета по математической модели получили значения толщины пропитки УМ лакказы, зависимость концентрации фермента в растворе от времени адсорбции, распределение концентрации фермента по толщине слоя УМ в различные моменты времени, распределение концентрации фермента различными слоями УМ в зависимости от времени адсорбции (рис.1).

В таблице 1 приведены параметры, используемые при расчете процесса адсорбции лакказы на УНТ, а также параметры, найденные в результате расчёта модели (вероятность адсорбции, доля каналов, доступных для протекания, коэффициент диффузии лакказы в УМ).

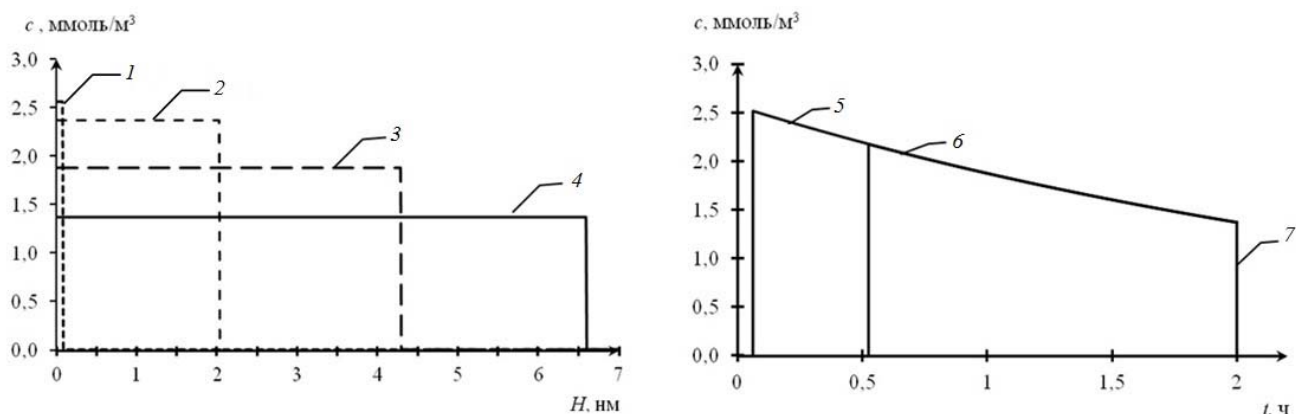


Рис.1. Распределение концентрации адсорбированной лакказы ( $c$ ) по толщине ( $H$ ) углеродного материала (слева) и в зависимости от времени адсорбции ( $t$ ) (справа): 1 – через 1 мин после начала адсорбции, 2 – через 15 мин, 3 – через 1 ч, 4 – через 2 ч; 5 – толщина слоя 1 мкм, 6 – толщина слоя 3 мкм, 7 – толщина слоя 6,5 мкм

Таблица 1. Значения исходных и найденных параметров модели адсорбции лакказы на УНТ

Наименование параметра	Обозначение, размерность	Значение
Температура	$T$ , К	298
Объем раствора	$V$ , м <sup>3</sup>	$5 \cdot 10^{-7}$
Начальная концентрация фермента в растворе	$c_s^0$ , кг/м <sup>3</sup>	0,154
Масса УМ на электроде	$m_{UM}$ , кг	$62 \cdot 10^{-6}$
Поверхность УМ по БЭТ [3]	$S_{БЭТ}$ , м <sup>2</sup> /кг	$210 \cdot 10^3$
Площадь поверхности, доступной для адсорбции молекул лакказы [3]	$S_{внеш.}$ , м <sup>2</sup> /кг	$198 \cdot 10^3$
Средний диаметр пор [3]	$d_p$ , м	$11 \cdot 10^{-7}$
Коэффициент диффузии лакказы [6]	$D$ , м <sup>2</sup> /с	$1,49 \cdot 10^{-10}$
Вероятность адсорбции	$p$	$1,38 \cdot 10^{-10}$
Доля каналов, доступных для протекания	$\gamma$	0,94
Коэффициент диффузии лакказы в активном слое	$D_\gamma$ , м <sup>2</sup> /с <sup><math>\gamma</math></sup>	$6,59 \cdot 10^{-11}$

Параметры модели, указанные в таблице 1, были использованы при расчетах адсорбции лакказы для разного количества впрессованного УМ. При этом рассчитанные по модели данные соответствуют экспериментальным данным.

Для проверки адекватности разработанной модели необходимо провести расчеты процесса адсорбции на УМ различной степени дисперсности. Так же с целью установления воспроизводимости необходимо провести большее количество повторяющихся экспериментов и определить данные по структурным характеристикам этих материалов.

*Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта РФФИ 16-08-01140 А.*

*Авторы выражают благодарность ведущему научному сотруднику ИФХ им. А.Н. Фрумкина РАН, д.х.н. Богдановской В.А. за помощь и консультации.*

#### Список литературы

1. Barton S.C., Gallaway J., Atanassov P. Enzymatic biofuel cell for implantable and microscale devices // Chem. Rev. 2004. V. 104(10). P. 4867-4886.

2. Ivanov I., Vidakovic-Koch T., Sundmacher K. Recent advances in enzymatic fuel cells: experiments and modelling // Energies. 2010. V. 3. P. 803-846.

3. Богдановская В.А., Аркадьева И.Н., Осина М.А. Биоэлектродокаталитическое восстановление кислорода лакказой, иммобилизованной на различных углеродных носителях // Электрохимия. 2017. (в печати).

4. Jung L.S., Campbell C.T. Sticking probabilities in adsorption from liquid solutions: alkylthiols on gold // Physical review letters. 2000. V. 84, № 22. P. 5164-5167.

5. Кольцова Э.М., Василенко В.А. Моделирование во фрактальных средах. Saarbrücken: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2011. 185 p.

6. Gelo-Pujic M., Kim H.H., Butlin N.G., Palmore G.T. Electrochemical studies of a truncated laccase produced in *Pichia pastoris* // Applied and environmental microbiology. 1999. V. 65(12). P. 5515-5521.