

## TUTUKLANMIŞ ENZİMLERİN KİNETİĞİ

**Gözeneksiz bir destek katısına yüzeyden bağlı enzimlerde kütle aktarım dirençleri**

$$Da = \frac{\text{maksimum tepkime hızı}}{\text{maksimum kütle aktarım hızı}} = \frac{r'_{\max}}{k_L C_{So}}$$

Katı yüzeyine adsorplanmış bir enzim sisteminde kütle aktarımı ve tepkime *ardışık* olaylardır; bu iki olaydan yavaş olanın hızı, sistemin hızını belirler.

Da <<1 için tepkime hızı kısıtlayıcı

Da >>1 için kütle aktarım hızı kısıtlayıcı

Da ≈1 için ise tepkime ve kütle aktarım hızları yaklaşık eşit

Yatışkın koşulda tepkime hızı kütle aktarım hızına eşittir:

$$k_L (C_{So} - C_{SS}) = \frac{r'_{\max} C_{SS}}{K_m + C_{SS}} \quad \text{Burada } r'_{\max} = \text{birim dış yüzey alanı başına maksimum tepkime hızı}$$

➤ Sistem çok kuvvetli bir kütle aktarım kısıtlamasında ise; yani tepkime hızı kütle aktarım hızı ile karşılaştırılınca çok hızlı ise (Da >>1) hız:

$$r = k_L C_{So} \quad C_{SS} \rightarrow 0 \quad \text{sistem birinci mertebe sistem gibi davranır}$$

➤ Sistemde tepkime hızı kısıtlayıcı ise (Da <<1) hız:

$$r = \frac{r'_{\max} C_{So}}{K_m + C_{So}} \quad C_{So} = C_{SS}$$

**Gözenekli bir matrise tutuklanmış enzimlerde yayılım etkileri**

Enzim gözenekli bir matrisin iç yüzeyine tutuklanmış ise substrat matris içinde kıvrımlı bir yol izleyerek difüzenir ve gözenek yüzeyine tutuklanmış enzim ile tepkimeye girer. Burada difüzyon ve tepkime hızı *eşanlı* proseslerdir.

Pellet içinde alınan bir hacim elemanında kütle korunum denkleminde:

$$D_e \left[ \frac{d^2 C_S}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dC_S}{dr} \right] = \frac{r''_m C_S}{K_m + C_S}$$

$$\text{Sınır koşulları: } r=R \quad C_S=C_{SS}$$

$$r=0 \quad dC_S/dt=0$$

Burada:  $r''_{\max}$  = taşıyıcı birim hacmi başına tepkime hızı

De= Substratın matrıste etkin difüzyon katsayısı

Denklem boyutsuzlaştırılarak çözülrse:

$$C_s = C_s/C_{ss} \quad r=r/R \quad \beta=K_m/C_{ss}$$

$$\left[ \frac{d^2 \bar{C}_s}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\bar{C}_s}{dr} \right] = \Phi^2 \left( \frac{\bar{C}_s}{1 + \frac{C_s}{\beta}} \right) \quad \text{Burada: } \Phi = R \sqrt{\frac{r_{\max}'' / K_m}{D_e}} \quad \text{Thiele Modülü}$$

Bu denklem matrıs içinde substrat derişim profilini bulmak için kullanılır; sayısal çözümler yapılır.

Difüzyon kısıtlamalı koşullarda hız genellikle etkinlik faktörü  $\eta$  cinsinden ifade edilir.

$$r_s = \eta \frac{r_{\max}'' C_{ss}}{K_m + C_{ss}}$$

Difüzyon kısıtlamalı koşullarda tepkime hızı

$$\eta \text{ etkinlik katsayısı} = \frac{\text{Difüzyon kısıtlamalı koşullarda tepkime hızı}}{\text{Difüzyon kısıtlamasız koşullarda tepkime hızı}}$$

olarak tanımlanır.  $\eta$ 'nın değeri difüzyon kısıtlama derecesinin bir ölçüsüdür.

$\eta < 1$  için dönüşüm difüzyon kısıtlamalı

$\eta \approx 1$  için dönüşüm tepkime hızı kısıtlamalı ve difüzyon kısıtlamaları ihmal edilebilir

Bu faktör  $\phi$  ve  $\beta$ 'nin fonksiyonudur

$\beta = K_m/C_{ss}$  Boyutsuz MM sabiti

- Sıfırıncı mertebe tepkime için ( $C_{ss} > K_m$ ;  $\beta \rightarrow 0$ ;  $r=r_{\max}$ ) Thiele modülünün geniş bir aralığında:  $1 < \phi < 100$   $\eta = 1$  dir.
- Birinci mertebe tepkime için ( $K_m > C_{ss}$ ;  $\beta \rightarrow \infty$ )  $\eta = f(\phi, \beta)$  dir ve yüksek  $\phi$  değerleri için  $\eta$  aşağıdaki denklemden hesaplanır:

$$\eta = \frac{3}{\Phi} \left[ \frac{1}{\tanh \Phi} - \frac{1}{\Phi} \right]$$

- MM kinetiği için Thiele Modülü kullanılarak  $\eta = f(\phi, \beta)$  grafiği yardımıyla  $\eta$  hesaplanır.

Thiele Modülü hesaplanması için gerekli olan gerçek  $r_{\max}$  sabiti her zaman kolay bulunmadığı için gözlenen hız değerine bağlı olarak gözlenen Thiele Modülü tanımlanmıştır:

$$\Phi_{göz} = \frac{r_{göz}}{D_e C_{so}} \left( \frac{R}{3} \right)^2$$

- Bu durumda gözlenen Thiele Modülü kullanarak  $\eta=f(\Phi,\beta)$  grafiği yardımıyla  $\eta$  hesaplanır.

**Kaynak:**

Shuler,ML and Kargı F, 2001. Bioprocess Engineering: Basic Concepts, 2. Baskı, Prentice Hall, NJ