

ХМЕЛЬНИЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Факультет технологій та дизайну
Кафедра хімії та хімічної інженерії

КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА
ОЦІНКА ЕФЕКТИВНОСТІ АМІНОКИСЛОТ У ЯКОСТІ МОДИФІКАТОРІВ
ПОВЕРХНІ ГЛИНИСТИХ МІНЕРАЛІВ

Галузь знань 10 – Природничі науки

Спеціальність 102 – Хімія

Освітня програма – Хімія

ДРХІМ. 201100.01.02.00

Виконала: здобувач V курсу група ХІМм-20-1 _____ А. О. Благодир

Керівник : к.т.н., доцент кафедри хімії
та хімічної інженерії _____ А. Я. Ганзюк

Нормоконтролер
ст.викладач _____ О. І. Стремецький

До захисту допускаю:
Зав. кафедри хімії та хімічної інженерії
к.т.н., доцент _____ Т.В. Іванішена
_____ 2021 р.

Хмельницький 2021

ХМЕЛЬНИЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Факультет технологій і дизайну

Кафедра хімії та хімічної інженерії

Освітній рівень – магістр

Галузь знань – 10 Природничі науки

Спеціальність 102 Хімія

Освітня програма підготовки магістрів

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри хімії та хімічної інженерії

к.т.н., доцент Т.В. Іванішена

«_____»_____ 2021 року

ЗАВДАННЯ НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ

Благодир Анастасії Олександрівни

1. Тема роботи: «Оцінка ефективності амінокислот у якості модифікаторів поверхні глинистих мінералів»

Керівник роботи - к.т.н., доцент кафедри хімії та хімічної інженерії Ганзюк А.Я.

Затверджено наказом ректора університету від «___»_____ 2021 р. № ___

2. Термін подання здобувачем роботи на кафедру 15.12.2021 р.

3. Вихідні дані до проекту (роботи)

Випускні магістерські роботи студентів: Сокол Галини, Васільєвої Аліни.

4. Зміст пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити): провести літературний огляд і патентний пошук згідно з тематикою дослідницької роботи, запропонувати методики досліджень, описати об'єкти і методи експериментів, провести експериментальні дослідження, обґрунтувати результати та сформулювати відповідні висновки.

5. Перелік графічного матеріалу: 16 слайдів презентації

6. Консультанти розділів кваліфікаційної роботи

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		Завдання видав	Завдання прийняв
Теоретичний розділ	Ганзюк А.Я., к.т.н., доцент кафедри хімії та хімічної інженерії	12.02.2021 р.	
Методичний розділ	Ганзюк А.Я., к.т.н., доцент кафедри хімії та хімічної інженерії	22.03.2021 р.	
Експериментальний розділ	Ганзюк А.Я., к.т.н., доцент кафедри хімії та хімічної інженерії	04.06.2021 р.	

5. Дата видачі завдання _____

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

Назва етапів (розділів) кваліфікаційної роботи	Термін виконання етапів роботи	Примітка
1. Отримання теми магістерської роботи та аналіз науково-технічної літератури з дослідницької тематики	12.02.2021 – 19.03.2021	Виконано
2. Підбір методик для проведення експерименту, які співвимірні з існуючим обладнанням кафедри хімії та хімічної інженерії	22.03.2021 – 12.04.2021 р.	Виконано
3. Підготовка зразків глауконітової, сапонітової глин; дослідження залежності концентрації амінокислоти та часу перемішування на ефективність модифікації	14.04.2021– 28.05. 2021 р.	Виконано
4. Визначення рН водних суспензій; отримання ІЧ спектрів та їх інтерпретація	04.06.2021 – 20.07.2021р.	Виконано
5. Інтерпретація структури глауконітової та сапонітової порід за результатами рентгенофлуорисцентного та рентгенофазового аналізу	23.07.2021 – 18.08.2021р.	Виконано
6. Дослідження розміру частинок та модифікованих глин методом лазерної дифракції; оцінка поверхні отриманих органоглин з використанням СЕМ	27.08.2021 – 28.09.2021р.	Виконано
7. Хроматографічне дослідження вуглеводневого складу бензину А-92 та очищених зразків вуглеводневих сумішей	04.10.2021 – 29.10.2021р.	Виконано
8. Побудова діаграм, графіків та таблиць, оформлення магістерської роботи, формулювання висновків, підготовка доповіді на захист та презентації	01.11.2021 – 29.10.2021р.	Виконано

Здобувач _____ А. О. Благодир

Керівник проєкту _____ А. Я. Ганзюк

АНОТАЦІЯ

Тема кваліфікаційної роботи: «Оцінка ефективності амінокислот у якості модифікаторів поверхні глинистих мінералів»

Виконавець – студентка VI курсу, ХІМм-20-1 – Благодир Анастасія Олександрівна.

Керівник кваліфікаційної роботи – к.т.н., доцент кафедри хімії та хімічної інженерії – Ганзюк Алла Ярославівна.

Обсяг кваліфікаційної роботи – 75 сторінок, графічної частини – 17 слайдів презентації, рисунків – 50, таблиць – 14, додатків – 0, джерел посилань – 28.

Ключові слова: АДСОРБЦІЯ, АКТИВАЦІЯ, ВУГЛЕВОДНЕВА СУМІШ, ОКТАНОВЕ ЧИСЛО, ТИСК НАСИЧЕНОЇ ПАРИ, ХРОМАТОГРАМА, САПОНІТ, ГЛАУКОНІТ, АМІНОКИСЛОТИ.

Підібрано та розроблено методику модифікації глини за допомогою амінокислот. Констатовано наявність груп – COOH – та – NH_2 – у всіх зразках модифікованих глини. Досліджено вміст елементів у модифікованих глинах. За допомогою рентгеноструктурного аналізу доведено, що після модифікації амінокислотами структура глини і надалі залишається кристалічною та впорядкованою.

Проведено дослідження розмірів частинок природних та модифікованих глини за допомогою методу лазерної дифракції. Оцінено поверхні отриманих органоглини з використанням СЕМ. Газохроматографічним методом доведено, що після очищення вуглеводневих сумішей органомінеральними глинами відбувається зменшення вмісту олефінів на 30% у всіх зразках.

Студентка групи ХІМм-20-1 _____ Благодир А. О.

Дата подання роботи до захисту 15.12.2021.

ЗМІСТ

Скорочення та умовні позначення	6
Вступ.....	7
1 ТЕОРЕТИЧНИЙ РОЗДІЛ	9
1.1 Глини Подільського регіону, їх структура та застосування	9
1.2 Глауконіт та сапоніт – перспективні сорбційні мінерали для очищення водних органічних середовищ	11
1.3 Загальна класифікація амінокислот, хімічні властивості, клініко - біохімічна характеристика	13
1.4 L-arginine, огляд літератури з сучасних наукових джерел.....	18
1.5 L -lysine, перспективи використання у якості модифікаторів поверхневих глин	20
1.6 Властивості та структура незамінної сульфуровмісної амінокислоти – Methionine.....	22
2 Об’єкти та методи досліджень	24
2.1 Загальна характеристика речовин та методика модифікації глин амінокислотами різних класів та структури	24
2.2 Фізико-хімічні та фізичні методи досліджень	25
3 Експериментальна частина.....	30
3.1 Дослідження складу глинистих мінералів	30
3.2 Дослідження залежності концентрації амінокислоти та часу перемішування на ефективність модифікації	30
3.3 Інтерпретація показників рН водних суспензій модифікованих глин	34
3.4 Дослідження структури отриманих модифікованих глин за допомогою ІЧ – спектроскопії	35
3.5 Результати досліджень рентгенофлуорисцентного аналізу	39
3.6 Результати досліджень рентгенофазового аналізу	44
3.7 Результати досліджень розмірі частинок за допомогою методу лазерної дифракції	47

3.8 Оцінка поверхні отриманих органоглин з використанням СЕМ.....	52
3.9 Газохроматографічне дослідження бензинів, очищених з використанням органоглин	54
Висновки.....	70
Перелік джерел посилання	72

СКОРОЧЕННЯ ТА УМОВНІ ПОЗНАЧЕННЯ

АК – амінокислоти

РФА – рентгенофлуорисцентний аналіз

ІЧ – інфрачервона спектроскопія

SEM - скануюча електронна мікроскопія

ОЧ – октанове число

ВСТУП

Адсорбція – це поглинання поверхневим шаром твердого тіла речовини з газового чи рідкого середовища.

Вона широко застосовується для очищення стічних вод від розчинених органічних речовин після біохімічної очистки, також в локальних установках, якщо невелика концентрація цих речовин та вони не є токсичними[1]. Найбільш ефективним адсорбентом є активоване вугілля, але в сорбційних циклах активований вуглець не є бюджетним варіантом. На його заміну знайшли глинисті мінерали. Вони займають одну з перших позицій, є легкодоступними, ефективними та дешевшими. Одним з таких бентонітових глин є сапоніт з Ташківського родовища і глауконіт з Карачієвецького родовища (Хмельницька область) [2].

Об'єкт дослідження - глинисті мінерали Подільського регіону.

Предмет дослідження - сорбційні процеси очищення вуглеводневих сумішей з використанням органоглин.

Завдання, які потрібно виконати у роботі :

1) встановити оптимальні умови модифікації сапоніту та глауконіту амінокислотами, а саме концентрація модифікатора, час та швидкість перемішування з промивання водою та без неї;

2) дослідити сорбційну здатність отриманих модифікованих глин в органічному;

3) оцінити структуру отриманих модифікованих глин з використання ПЧ – спектроскопії, рентгенофлуорисцентного, рентгенофазового аналізу, скануючої електронної мікроскопії та лазерної дифракції.

Метою роботи є отримання органомінеральних, пористих матеріалів на основі природних глин сапоніту і глауконіту з використанням амінокислот різного складу.

Для досягнення вказаної мети поставлені наступні задачі:

1) розробити методики, які дозволять змінити знак заряду поверхні глини і дослідити адсорбційні властивості отриманих органо-сапонітових та органо-глауконітових композитів по відношенню до вуглеводневих сумішей;

2) підібрати оптимальні режими модифікації глини амінокислотами, а саме: час модифікації, швидкість перемішування, концентрацію;

3) дослідити зміни в структурі отриманих органоглин з використанням сучасних методів аналізу: ІЧ – спектроскопії, рентгенофазового аналізу;

4) оцінити поверхні отриманих модифікованих амінокислотами мінералів з використанням СЕМ;

5) вивчити та оцінити вміст елементів та їх оксидів за допомогою рентгенофлуорисцентного аналізу;

6) визначити розміри частинок до та після модифікації амінокислоти за допомогою методу лазерної дифракції;

7) провести газохроматографічне дослідження вуглеводних сумішей очищених органоглинами на підставі показників октанових чисел за моторним та дослідницьким методами, запропонувати найбільш ефективну органоглину для очищення вуглеводневих сумішей.

Роботу апробовано на міжнародній конференції «Львівські хімічні читання - 2021» : «ORGANO – MODIFIED SAPONITE FOR REDUCING OF VEHICLE EXHAUST GAS EMISSIONS», А. О. Blagodir, А. У. Ganzyuk, 31 травня – 2 червня 2021 року, Д1.

Опубліковано статтю: «Дослідження сорбційної здатності сапонітового грануляту щодо вуглеводневих сумішей у динамічному режимі», А. Я. Ганзюк, О. І. Стремецький, А. О. Благодир, О. П. Шелестюк, О. М. Міщук, Вісник ХНУ, серія Технічні науки, №3, 2021, С. 186-193.

1 ТЕОРЕТИЧНИЙ РОЗДІЛ

1.1 Глини Подільського регіону, їх структура та застосування

Глина - складна багатокомпонентна система. Вона складається з глинистих і неглинистих мінералів, аморфних неорганічних та органічних речовин.

Глинисті мінерали можна розділити на три категорії: шаруваті мінерали з розширеною кристалічною решіткою. Основними представниками цієї групи є монтморилоніт та вермикуліт. Вони відносяться до тонкодисперсних адсорбентів. Їх структура має первинну та вторинну пористість. Первинні пори зумовлені кристалічною структурою мінералів, а вторинні пори утворені зазорами між контактними частинками. У процесі адсорбції полярних речовин ґратка основних пор розшириться, і один або кілька шарів адсорбованих речовин проникають у міжшаровий простір; шарувато - стрічкові мінерали: типовими представниками є палигорскіт і сепіоліт. Основні пори цих мінералів представлені цеолітовими каналами. Туди проникає вода, метанол та аміак. Вторинна поверхня пор цих мінералів дуже розвинена, оскільки адсорбент активно поглинає високомолекулярні речовини, особливо вуглеводні; шаруваті мінерали з міцною сіткою: основними їх представниками є тальк, пірофіліт, гідроломіт, каолініт. Пористість цих мінералів обумовлена зазорами між частинками, що контактують, відсутні мікропори. Плоскі мінеральні частинки, шаруваті, характеризуються жорсткою решіткою, укладаються в основному в базових площинах відносно одна одної.

Порівняно з олівіном у мантії та польовим шпатом у континентальній корі глина не є найпоширенішим компонентом мінерального царства. Однак вона займає особливе місце в наукових дослідженнях, оскільки в її середовище постійно проникає діяльність людини. Дійсно, оскільки глина має характеристики ґрунту та змінених порід, вона є центром сільськогосподарської діяльності та будівельних робіт. Вони сформували ряд діагенезів, які використовуються для дослідження нафтових ресурсів. Вони кристалізуються в геотермальних полях, а

поклади енергії та корисних копалин у геотермальних полях є цінними. Глина відіграє важливу роль у повсякденному житті - від паперу з білим покриттям, до континенту зберігання небезпечних відходів, від косметики до пневматичних інструментів, від фарби до будівельних матеріалів [3].

Тільки глина утворює цілий світ, в якому геологи, мінералоги, фізики, інженери-механіки та хіміки можуть знайти надзвичайні об'єкти досліджень. Ці дрібні мінерали насправді широко взаємодіють з навколишнім середовищем. Вони поглинають, утримують, вивільняють і містять у своїй кристалічній решітці різні іони або молекули. Їх величезна зовнішня поверхня (порівняно з об'ємом) робить їх першокласним каталізом, зберігаючи токсичні речовини або матеріали для подальшого використання в композитних носіях. Глина складається з частинок, які утворюють у воді стійку суспензію. Ці суспензії здавна використовувались для буріння свердловин або використання технік проколювання тунелю. Підвішена глина тече у вигляді рідини, що допомагає утворювати готові вироби, такі як кераміка [4].

У Подільському регіоні є важливі промислові родовища. Будівельні корисні копалини представлені покладами граніту, каоліну, вапняку, цегляної глини, суглинку, крейди, піску та гіпсу.

Хмельницька область - єдина в Україні область, де вивчались родовища сапонітової глини (Варварівське та Ташківське родовища на півночі області).

Бентонітові глини знайдені в Новоушицькому районі.

Застосовується в хімічній та інших галузях промисловості. Найвища їх концентрація зафіксована поблизу села Піжівка.

Каоліни - поширений на північному сході Хмельницької області. Склади: Судимонське та Купинецьке з Шепетівського району, Майдан-Вільське та Буртинське з Полонського району. Каолін використовується як сировина для виробництва вогнетривкої цегли, вогнетривкого глиняного порошку.

Суглинки – в області 80 глинистих родовищ, на базі яких функціонує ряд заводів з виробництва цегли та черепиці.

Граніти (сірі граніти) в основному зосереджені в Шепетівському, Полонському, Старокостянтинівському та Славутському районах. Добування ведеться відкритим шляхом (кар'єрним). Найбільші кар'єри знаходяться поблизу міст Полонне, Шепетівка та сіл Нова Синявка та Кудинка. Граніт переважно перетворюється на щебінь для будівництва доріг. В області розвідано 21 родовище граніту із запасами 230-250 млн куб. м, що повністю забезпечує потреби регіону в будівельних матеріалах на 100-120 років

Інші нерудні мінерали. У Хмельницькій області є родовища доломіту, трепелу (Кам'янець-Подільський район), невеликі прояви флюориту, фосфоритів. Найбільше скупчень фосфоритів виявлено в районах Вінницької ОТГ (Дунаєвецького, Новошушицького, Віньковецького та Ярмолинецького), але вони не мають промислового значення [5].

1.2 Глауконіт та сапоніт – перспективні сорбційні мінерали для очищення водних органічних середовищ

Адсорбція - універсальний метод, який дозволяє видаляти велику кількість домішок з різних середовищ, щоб широко використовувати різні штучні та природні адсорбенти з розвиненими внутрішніми поверхнями (силікагель, алюмінієвий гель, активоване вугілля, оксид алюмінію, глина, глинозем). Завдяки своїй розробленій питомій площі поверхні та ефективним (як правило, специфічним) відбілюючим властивостям, вони у кілька разів дешевші та безпечніші за штучні адсорбенти. На сьогоднішній день спектр галузей, що застосовують природні адсорбенти з різними типами активації, дуже широкий, і їх кількість щороку збільшується завдяки розробці нових родовищ [6].

Глауконіт - гідрогенний мінерал шаруватого силікатного підкласу, широко поширені в осадових породах. Це водний розчин алюмосилікату калію, магнію та заліза. Знаходиться у вигляді невеликих зелених зерен у фосфатній породі розміром 0,1-0,9 мм. Вміст глауконіту в гірській породі сягає 70-80%. Його колір

коливається від темно зеленого то жовто – зеленого, має матовий блиск, непрозорий, крихкий.



Рисунок 1.1 – Фото глауконіту

Унікальні фізико-хімічні властивості глауконіту пояснюють його широкий спектр застосування. Його можна використовувати як добриво і мінеральні добавки, які допомагають відновити втрати структури ґрунту. Глауконіт є більш ефективним в адсорбції з точки зору енергетичних потреб хімічної промисловості, медицини та екології, тому, що він не повертає назад поглинуті шкідливі та токсичні речовини, що запобігають вторинному забрудненню.

Сапонітові глини є унікальним природним шаром, і їх промислові родовища вперше були виявлені в північній частині Хмельницької області України. Вони представлені різнобарвною корою із вивітряненого туфу.

Сапоніт - природний адсорбент з високими адсорбційними, іонообмінними, каталітичними та фільтраційними властивостями. Цей мінерал має темно-червоний, іноді темно-коричневий колір, без запаху та смаку [7].

Серед багатьох природних алюмосилікатів бентонітові (сапонітова) глини широко використовуються. Завдяки пористій структурі та сильно розвиненій поверхні ці адсорбенти можуть вибірково видаляти різні речовини, а їх нетоксичність допомагає вирішити екологічні проблеми та потреби галузі [8].

Природний сапоніт є більш ефективним адсорбентом для катіонних барвників, тому що поверхня частинок заряджена негативно, вона не може компенсувати у мінеральній структурі із заміщеними катіонами [9].



Рисунок 1.2 – Фото сапоніту

1.3 Загальна класифікація амінокислот, хімічні властивості, клініко-біохімічна характеристика

Амінокислоти - органічні сполуки, в молекулі яких одночасно містяться карбоксильні і аміногрупи. Амінокислоти є мономерними одиницями білків, у складі яких залишки амінокислот з'єднані пептидними зв'язками. Більшість білків побудовані із комбінації дев'ятнадцяти «первинних» амінокислот, тобто таких, що містять первинну аміногрупу, і однієї «вторинної» амінокислоти або імінокислоти (містить вторинну аміногрупу) проліну, що кодуються генетичним кодом. Їх називають стандартними або протеїногенними амінокислотами. Крім стандартних в живих організмах зустрічаються інші амінокислоти, які можуть входити до складу білків або виконувати інші функції. У залежності від того, до якого атому вуглецю приєднана аміно- група, амінокислоти поділяються на α -, β -, γ - і тощо. α - атомом вважається той атом карбону, до якого приєднана карбоксильна група,

якщо біля нього ж розташована й аміногрупа, така амінокислота називається α -амінокислотою. Якщо аміногрупа приєднана до наступного (β) атома карбону, це буде β - амінокислота і так далі. Всі протеїногенні амінокислоти є α - амінокислотами.

Класифікація за хімічною будовою радикалів. За хімічною будовою амінокислоти можна розділити на аліфатичні, ароматичні та гетероциклічні. У складі аліфатичних можуть знаходитись функціональні групи, що надають їм специфічних властивостей: карбоксильна (-COOH), аміно (-NH₂), тіольна (-SH), амідна (-CO-NH₂), гідроксильна (-OH) та гуанідинова. Назви амінокислот можна побудувати за замісниковій номенклатурі, але зазвичай використовують тривіальні назви. Для запису амінокислотних залишків у молекулах пептидів та білків використовують трибуквені скорочення їх тривіальних назв, а у деяких випадках та одно-буквені символи. Тривіальні назви часто походять від назв джерела, з якого вони уперше були отримані, або від властивостей даної амінокислоти.

Незамінні амінокислоти: рослини та деякі мікроорганізми можуть виробляти всі амінокислоти, необхідні для синтезу клітинних білків. Тваринні організми можуть синтезувати лише 10 білкових амінокислот. Останні 10 неможливо отримати за допомогою біосинтезу. Вони мають продовжувати надходити в організм людини у вигляді харчового білка. Їх відсутність в організмі може призвести до явищ, що загрожують життю. Біологічна цінність харчового білка повністю залежить від того, наскільки він засвоюється організмом людини, а останній визначається відповідністю між амінокислотним складом споживаного білка та амінокислотним складом білка людини. Цей дієтичний білок краще використовується організмом для синтезу тканинного білка. Для людини білки м'яса, молока та яєць є біологічно більш цінними, оскільки їх амінокислотний склад ближчий до складу людських органів та тканин. Однак це не виключає надходження рослинного білка, що містить набір необхідних амінокислот, але в різних пропорціях. Тому, щоб забезпечити біосинтез необхідної кількості

ендогенного білка, людині потрібно набагато більше рослинного білка, ніж тваринного [10].

Важливість амінокислот для організму полягає головним чином у тому, що вони використовуються для синтезу білків. Білковий обмін займає особливе місце в процесі обміну речовин між організмом та навколишнім середовищем. Амінокислоти беруть безпосередню участь у біосинтезі великої кількості інших біологічно активних сполук, які регулюють обмінні процеси в організмі, таких як нейромедіатори та гормони. Амінокислоти діють як донори азоту в синтезі всіх азотовмісних небілкових сполук (включаючи нуклеотиди, гем, креатин, холін тощо).

Амінокислотний катаболізм є джерелом енергії для синтезу АТФ. Під час голоду, певних патологічних станів (діабет) енергетична функція амінокислот стає важливою. Взаємозв'язок між обміном амінокислот та різними хімічними перетвореннями в організмі.

80% амінокислот, що надходять в організм людини зі шлунково-кишкового тракту, використовуються для синтезу білка. Решта 20% надходить у метаболічний процес. Всі ці процеси можна розділити на дві групи:

1. Загальний шлях катаболізму амінокислот (усі амінокислоти однакові). Вони залучають загальні частини молекул амінокислот.
2. Специфічний метаболічний шлях кожної амінокислоти (різні амінокислоти різні), що включають вільні радикали амінокислот. Це характеристики єдиного амінокислотного обміну.

Загальний метод перетворення амінокислот. Амінокислоти – це двофункціональні сполуки, що містять амінні та карбоксильні групи. Реакції в цих групах є загальними для різних амінокислот. До них належать: по амінній групі - реакції дезамінування і трансамінування; по карбоксильній групі - реакції декарбоксілювання.

Трансамінування амінокислот – це реакція, яка переносить α - аміногрупи з амінокислот в α -кетокислоти, в результаті чого утворюються нові кетокислоти та нові амінокислоти. Ця реакція каталізується амінотрансферазою. Це складні

ферменти, кофермент яких є похідним вітаміну В6-піридоксальфосфату, який може перетворюватися на піридоксамін фосфат. Реакція трансамінування є оборотною і може відбуватися в цитоплазмі та мітохондріях клітини. У клітинах людини виявлено понад 10 аміотрансфераз, і їх специфічні субстрати різні. За винятком лізину, треоніну та проліну, майже всі амінокислоти можуть зазнавати реакцій трансамінування.

Трансамінування – перша стадія дезамінування більшості амінокислот, тобто початковий етап їх катаболізму. Утворені при цьому кетокислоти окислюються в ЦТК або використовуються для синтезу глюкози і кетонових тіл. Оскільки цей процес обернений, ферменти аміотрансферази функціонують як в процесах катаболізму, так і біосинтезу амінокислот. Трансамінування – заключний етап синтезу замінних амінокислот з відповідних кетокислот, якщо вони необхідні в даний момент клітинам. В результаті відбувається перерозподіл амінного азоту в тканинах. При трансамінуванні, загальна кількість амінокислот в клітині не змінюється.

Дезамінування амінокислот – реакція відщеплення α -аміногрупи від амінокислоти з виділенням аміаку. Розрізняють два типи реакцій дезамінування: пряме і непряме.

Пряме дезамінування амінокислот – це відщеплення аміногрупи від амінокислоти без проміжних посередників. У живій природі можливі такі типи прямого дезамінування: окисне, відновне, гідролітичне і шляхом внутрішньомолекулярної перебудови. Але у людини дезамінування відбувається переважно окислювальним шляхом в результаті чого утворюється відповідна α -кетокислота і виділяється аміак. Процес йде за участю ферментів оксидаз.

Непряме дезамінування амінокислот: більшість амінокислот не здатна дезамінуватись в одну стадію. Аміногрупи таких амінокислот переносяться на α -кетоглутарат з утворенням глютамінової кислоти, яка потім піддається прямому окислювальному дезамінуванню. Такий механізм дезамінування амінокислот в 2 стадії отримав назву трансдезамінування або непрямого дезамінування. Він відбувається за участю 2 ферментів аміотрансферази і глютаматдегідрогенази.

Значення цих реакцій в обміні амінокислот дуже велике, так як непряме дезамінування – основний спосіб дезамінування більшості амінокислот. Обидві стадії непрямого дезамінування оборотні, що забезпечує як катаболізм амінокислот, так і можливість утворення практично будь-якої амінокислоти з відповідної α -кетокислоти. Зворотна послідовність реакцій, при якій відбувається синтез амінокислот з кетокислот, отримала назву трансреамінування [11].

Декарбоксілювання амінокислот: деякі амінокислоти та їх похідні можуть піддаватись декарбоксілюванню. Реакції декарбоксілювання незворотні і каталізуються ферментами декарбоксілаз, які потребують піридоксальфосфат як кофермент. Продуктами реакції є CO_2 і аміни, які мають виражену біологічну дію на організм, і тому названі біогенними амінами. Вони виконують функцію нейромедіаторів (серотонін, дофамін, та ін.), гормонів (норадреналін, адреналін), регуляторних факторів місцевої дії (гістамін, карнозин, спермін і ін.).

Порушення загальних шляхів перетворення амінокислот: якщо в окремих органах виникає некроз (інфаркт міокарда або легенів, панкреатит, гепатит тощо), то внаслідок руйнування клітин тканинні амінотрансферази надходять у кров і підвищення їх активності в крові є одним із діагностичних тестів. У зміні швидкості трансамінування істотну роль відіграють порушення співвідношень між субстратами реакції, а також вплив гормонів, особливо глюкокортикоїдів та гормонів щитоподібної залози, які стимулюють цей процес. Інгібування окисного дезамінування, що призводить до руйнування невикористаних амінокислот, спричинює зростання концентрації амінокислот у крові — гіпераміноацидемію. Наслідком цього є посилена екскреція амінокислот нирками.

Дезамінування порушується в разі дефіциту компонентів, які прямо чи опосередковано беруть участь у реакції (піридоксин, рибофлавін, нікотинова кислота), під час гіпоксії, голодування (білкова недостатність). Патології обміну декарбоксілаз є дуже небезпечними для головного мозку, оскільки впливають на утворення дофаміну та діоксифенілаланіну. У таких випадках погіршується робота стріопалідарної системи, дегенерують дофамінсекретуючі нейтрони, що призводить до виникнення хвороби Паркінсона.

Моноаміноксидази беруть участь в інактивації біологічно активних амінів. Порушення функціонування цієї групи ферментів підвищує чутливість організму до екзогенних амінів. Наприклад, при вживанні сиру, деяких сортів червоного вина, багатих на тирамін, виникає гіпертензія. Згодом розвиваються хронічні ниркова та печінкова недостатності, тяжкі депресивні стани [12].

1.4 L-arginine, огляд літератури з сучасних наукових джерел

L-arginine – основна ендогенна амінокислота. Значною метаболічною роллю є продукт детоксикації аміаком, циклсечовини метаболіт, попередник білків, орнітин, сечовина та креатинін, та амінокислота, що бере участь у формуванні активного ферменту.

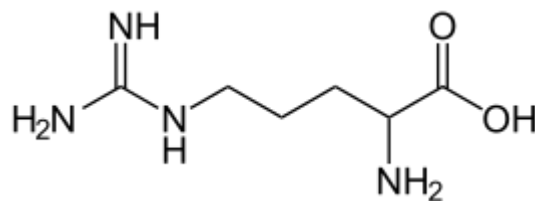


Рисунок 1.3 – Структурна формула L-arginine

Сучасний інтерес до цієї амінокислоти стосується головним чином її тісного зв'язку з молекулою оксиду азоту (NO). Огляд літератури демонструє, що L-arginine, єдиний субстрат виробництва NO, впливає на серцево-судинну систему. Більшість експериментальних та клінічних досліджень чітко показують сприятливий ефект L-arginine на ендотелії в умовах пов'язаних з його гіпофункцією і, таким чином, зі зниженим синтезом NO. Деякі клінічні дослідження залучення здорових добровольців або пацієнтів, які страждають гіпертонією та діабетом, свідчать про те, що він також може регулювати судинну систему – гемостаз. Крім того, експерименти на тваринах та дані *in vitro* також можуть припустити, що L-arginine може мати комплекс антиагрегаційної,

антикоагулянтної та профібринолітичної дій. Тому слід сприймати новий терапевтичний потенціал L-arginine.

L-arginine є фізіологічним попередником оксиду азоту, який викликає розширення судин і пригнічує агрегацію тромбоцитів за рахунок утворення циклічного GMP. У цьому дослідженні ми досліджували вплив інфузії L-arginine (30 г, 30 хв) у порівнянні з плацебо на артеріальний тиск, частоту серцевих скорочень і периферичну гемодинаміку у десяти здорових чоловіків. Циклічний GMP, NO_2^- і NO_3^- визначали в плазмі і сечі для оцінки продукції NO in vivo за допомогою нового високоспецифічного і чутливого методу газової хроматографії-мас-спектрометрії. L-arginine значно знизив середній артеріальний кров'яний тиск і збільшив частоту серцевих скорочень. Ефект був більш вираженим на диастолічному, ніж на систолічному артеріальному тиску. Це було пов'язано зі зниженням периферичного артеріолярного опору, як і при доплерографії стегнової артерії, діаметр артерії не змінився, але кровотік збільшився. Ці гемодинамічні ефекти не спостерігалося після прийому плацебо. Екскреція циклічного GMP з сечею збільшилася на 65,4% після прийому L-arginine і на 25,1% після прийому плацебо. Виведення NO_2^- з сечею було близько до порогу виявлення. Виведення NO_2^- з сечею після прийому L-arginine збільшилася на 79,7%. Рівні аргініну в плазмі збільшилися майже в десять разів після інфузії L-arginine, а циклічний GMP в плазмі збільшився з тією ж швидкістю, що і в сечі. Однак NO_2^- і NO_3^- в плазмі залишалися незмінними після обох обробок, як і рівні альфа-передсердного натрійуретичного пептиду в плазмі. Агрегація тромбоцитів була інгібувати на 32,7% після прийому L-arginine ($P < 0,05$), але не змінилася після прийому плацебо. Внутрішньоклітинний циклічний GMP тромбоцитів збільшувався на 43,0% після прийому L-arginine [13].

Вплив L-arginine на судини та серце. Ізольовані фрагменти судин щурів досліджували експериментально in vitro. У 1991 р. Шині та Ванхутт використовували різні фрагменти судин щурів, щоб показати, що роль L-аргініну мав кращий ефект за наявності та відсутності ендотеліальних клітин, і вчені

припустили існування метаболічного шляху L-arginine / NO у клітинах гладких м'язів судин [14].

Порівняно з дієтою з високим вмістом холестерину, пероральне введення L-arginine кроликам протягом 10 днів значно покращило судинорозширювальний ефект та зменшило формування атеросклерозу порівняно з контрольною групою. Хамон, Террі та Махоул вивчали співвідношення холестерину у кроликів, використовуючи дієту, багату L-arginine. Хамон спостерігав, що L-arginine зменшує помірне потовщення після денудації та покращує залежність релаксації нео-ендотелію. Террі та Махоул виявили, що ця амінокислота може посилити вироблення NO під час загоєння судин та зменшити інтимну гіперплазію [15].

Бюгер вивчав вплив введення L-arginine в судини кроликів на дієті з високим вмістом холестерину. При гіперхолестеринемії синтез NO порушується і продукція супероксид-аніонів збільшується, але L-arginine відновлює нормальну функцію ендотелію. Використовуючи подібні експериментальні види тварин, автор повторив, що L-arginine у раціоні може покращити NO-залежну вазодилатацію, пригнічувати розширення атеросклерозу, нормалізуючи субстрат синтезу NO, і знижувати високий рівень холестерину.

Експерименти, проведені на моделі сімейної гіперхолестеринемії мишей, показали, що L-arginine сприятливо впливає на ендотелій судин та інгібує ріст атеросклерозу, але цей ефект протилежний ефекту аналогів L-arginine. Запобігають виробленню NO. Більшість цитованих досліджень чітко показують, що L-arginine сприятливо впливає на ендотелій в умовах, пов'язаних зі зниженим синтезом NO [16].

1.5 L -lysine, перспективи використання у якості модифікаторів поверхневих глин

L-lysine – незамінна амінокислота, важлива для підтримки здоров'я людини. Вона не може генеруватися в людському тілі і відноситься до числа незамінних

амінокислот. У зв'язку з цим лізин повинен надходити в організм людини разом з прийомом їжі.

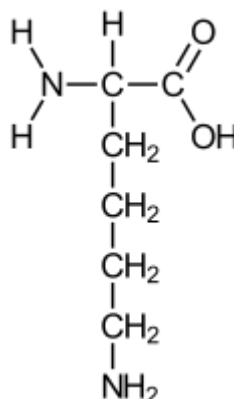


Рисунок 1.4 – Структурна формула L-lysine

На сьогоднішній день розроблено безліч ферментативних методів визначення L – lysine. Перший метод був розроблений з використанням L – lysine – α - оксидази. Однак низька специфічність відносно L – lysine є недоліком цього методу. Нещодавно були розроблені методи, більш специфічні для L - lysine, з використанням недавно відкритих ферментів, таких як L – lysine - L - амінокислотна оксидаза / монооксигенази і L – lysine декарбоксілаза / оксидаза. Ці селективні аналізи L – lysine засновані на виявленні та кількісному визначенні перекису водню, продукту, що утворюється в результаті оксидазної реакції цих ферментів. Окислювальне дезамінування ϵ -аміногруп L – lysine, тому аналізи з використанням цього ферменту більш специфічні щодо L – lysine [17].

В даний час використання амінокислот у добавках та функціональних продуктах харчування у всьому світі зростає. Однак немає вказівок щодо верхньої межі прийому всередину для безпечного використання цих амінокислот. Оцінка безпеки хімічних речовин, як правило, проводиться за допомогою неклінічних та клінічних досліджень. Однак амінокислоти, які мають ці дані про безпеку, обмежені. Тому ми використовували підхід систематичного огляду для оцінки безпеки амінокислот. У цьому дослідженні ми оцінили безпеку L – lysine, який додається до звичайної дієти у людей. Використовуючи PubMed, Cochrane Library,

Ichushi Web та EBSCOhost в якості пошукових баз даних, ми всебічно досліджували дослідження людей щодо перорального прийому L – lysine. Зрештою, для оцінки було відібрано 71 дослідження. З них 12 досліджень були відносно високої якості з оцінками Jadad ≥ 3 . Діапазон доз L - lysine у вибраних дослідженнях становив 16,8-17 500 мг / добу, а діапазон періоду дозування становив 1 - 1095 днів. За спостереженням побічні явища були головним чином суб'єктивними симптомами, пов'язаними з шлунково-кишковим трактом, такими як нудота, біль у животі та діарея [18].

1.6 Властивості та структура незамінної сульфуровмісної амінокислоти – Methionine

Methionine – це амінокислота, частина ферментів і майже всіх тканин. Вона добре впливає на стан нирок, зменшує токсичність багатьох речовин за допомогою метилювання, відновлює функції печінки та сприяє виробленню в організмі неорганічної сірки. Призводять до прискореного зростання. Призводить до швидкого росту тіла.

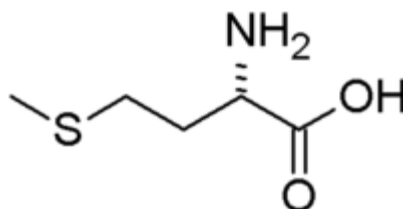


Рисунок 1.5 – Структурна формула Methionine

Methionine допомагає синтезувати холін, тим самим нормалізуючи синтез фосфоліпідів у жирі та зменшуючи відкладення нейтрального жиру в печінці. Бере участь у синтезі адреналіну та креатину, активуючи різні гормони, ферменти, ціанокобаламін, аскорбінову кислоту та фолієву кислоту [19].

Незамінна амінокислота, Methionine, важлива для росту та метаболізму ракових клітин. Зростаюча кількість доказів вказує на те, що обмеження Methionine пригнічує ріст клітин раку і може посилити ефективність

хіміотерапевтичних засобів. Цей огляд підсумовує ефективність та механізм дії обмеження Methionine на ознаки раку *in vitro* та *in vivo*. Огляд підкреслює роль утворення глутатіону, синтезу поліаміну та донорства метильних груп як медіаторів впливу обмеження метіоніну на біологію раку. Також обговорюється трансляційний потенціал використання обмеження метіоніну як персоналізованого підходу до харчування для лікування хворих на рак.

Передбачається, що Methionine у білках, крім його ролі в ініціації трансляції, відіграє просту структурну роль у гідрофобному ядрі, подібно до інших гідрофобних амінокислот, таких як лейцин, ізолейцин та валін. Однак дослідження ряду лабораторій підтримують концепцію того, що Methionine служить важливим клітинним антиоксидантом, стабілізує структуру білків, бере участь у незалежному від послідовності розпізнаванні білкових поверхонь і може діяти як регуляторний перемикач шляхом оборотного окислення та відновлення. Незважаючи на всі ці докази, роль метіоніну у структурі та функціях білка більшістю біохіміків ігнорується. Отже, основною метою цієї статті є не стільки вичерпний огляд багатьох і різноманітних процесів, в яких беруть участь залишки Methionine, скільки огляд деяких ілюстративних прикладів, які можуть допомогти неспеціалізованому читачеві сформулювати багатшого та більшого точне розуміння ролі залишків метіоніну в таких процесах [20].

2 МЕТОДИЧНИЙ РОЗДІЛ

2.1 Загальна характеристика речовин та методика модифікації глин амінокислотами різних класів та структури

Об'єктом дослідження є триоктаедр з групи смектитів (природний сапоніт), гідрослюда (природний глауконіт) і вуглеводнева суміш – бензин марки А-92 (Укрнафта). Також було використано амінокислоти такі як: Methionine, L – lysine, L – arginine.

У дослідженнях використано глини високого ступення дисперсності (0,1 – 0,25 мкм) у співвідношенні 1:2 (Т:Р) [21]. Для приготування розчину використано 10 гр амінокислоти та 1 літр теплої води. Глину модифікували за допомогою перемішування при швидкості 300 об/хв. Час модифікації 2 години. Після модифікації глину промивали теплою водою та висушували при кімнатній температурі. Висушені модифіковані зразки глини розтирали в агатовій ступці і після цього очищали вуглеводневі суміші.

В роботі досліджено вплив ультразвуку при очищенні бензинів за допомогою органо-сапонітових та органо-глауконітових комплексів. Попередні дослідження (магістерська робота Васильєвої Аліни) довели, що ефективним є при очищенні бензинів саме перемішування за допомогою ультразвуку на протязі 5 хвилин. А тому наступні режими очищення були проведені виключно з використанням ультразвуку.

Водневий показник, рН – це величина, що показує активність іонів водню (H^+) в розчині. Для вимірювання розведених розчинів цей показник є концентрацією. Водневий показник нейтрального розчину становить 7. Розчини з меншим значенням рН є лужними, а з більшим – кислими.

Для даного дослідження використовують рН – метри, які мають скляні електроди. За допомогою них проводять точне визначення рН, тому що ці електроди дуже чутливі до іонів H^+ , і в той же час не чутливі до інших катіонів.

В даному аналізі проводилось дослідження за допомогою професійного вологозахищеного рН-метра, який представлено на рисунку 2.1



Рисунок 2.1 – PH-200 HM Digital, Inc U.S.A.

2.2 Фізико-хімічні та фізичні методи досліджень

Інфрачервона спектроскопія або ж ІЧ – спектроскопія – це експрес-метод для ідентифікування різноманітних функціональних груп. ІЧ – отримують за допомогою спектрометрів, їх діапазон вимірювання знаходиться в межах фундаментальної області від 400 см^{-1} до 4000 см^{-1} .

Для того аби зняти спектр сполуки, потрібно попередньо підготувати таблетку. У ступці розтерти 1 грам калій броміду і 0,005 грам досліджуваного зразка, висушити і пресувати. Тоді отримуємо напівпрозорий диск 10 мм в діаметрі та 1-2 мм товщиною. Калій бромистий додається для того, щоб зняти повний спектр зразка, адже він не поглинає випромінювання в області 2,5-15 мк.

Спектри зразків знімали за допомогою ІЧ - спектрометра представленого на рисунку 2.2.



Рисунок 2.2 – ІЧ - Фур'є спектрофотометр Shimadzu (Японія)

Рентгенофлуоресцентний аналіз (РФА) – це метод, який визначає майже всі хімічні компоненти в рідких, твердих та порошкоподібних елементах. Цим методом можливо визначити найменшу концентрацію хімічних елементів, адже виміри проводяться у ppm (одна частина на мільйон).

За допомогою комп'ютера, що зображено на рисунку 2.3, в сучасних РФА – спектрометрах можна досягти гнучкості і універсальності в налаштуванні розрахунку концентрацій. А високий ступінь автоматизації процесу вимірювань робить прилад зручним для промислового використання.



Рисунок 2.3 – Фото приладу ELVAXPlus, ElvaxPro

Метод дифракції рентгенівських променів дозволяє якісно та кількісно визначати фазовий склад кристалічних зразків і є одним з методів рентгенографії. Основним рівнянням для дифракції рентгенівських променів є закон Вульфа – Бреґґа:

$$2 \cdot d \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda, \quad (1)$$

де θ – брегівський кут відбиття рентгенівських променів;

d – відстань між кристалографічними площинами;

λ – довжина хвилі випромінювання;

n – порядок відбиття ($n=1, 2, 3, \dots$).

Якісно за лініями рентгенограми чи положеннями дифракційних піків на дифрактограмі розраховують брегівські кути θ , визначають міжплощинні відстані d та порівнюють їх з відомими значеннями для індивідуальних фаз. Фазу вважають встановленою при наявності не менше трьох її найінтенсивніших піків та приблизної відповідності у співвідношенні інтенсивностей ліній довідковим даним.

Повздовжні розміри кристалітів визначали за формулою Шеррера-Селякова:

$$D = \frac{n \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta}, \quad (2)$$

де D – довжина кристаліту (нм);

n – константа, яка залежить від форми кристаліту (0,89);

λ – довжина хвилі випромінювання;

β – ширина рефлексу на половині його висоти.

Аналіз зразків проводили за допомогою дифрактометра MiniFlex 600 (Rigaku, Японія) з використанням монохроматичного випромінювання ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$). Рентгенівська трубка працювала в такому режимі: напруга – 40 кВ, струм – 15 мА. Швидкість сканування 1-4°/хв, а діапазон кутів сканування від 10°

до 120° . Інтерпретацію фазового складу проводили з використанням аналітичного програмного забезпечення PDXL-2.

Метод лазерної дифракції дозволяє визначити розмір частинок природних та модифікованих глин. Даний аналіз визначає характеристику розподілу частинок за розмірами. За допомогою лазерної дифракції яка лежить в основі роботи можна визначити розмір частинок в діапазоні від 0,5 до 1000 мкм. Тобто промінь світла (лазер) розсіюється обернено пропорційно розміру частинок (що менший розмір частинок, тим більший кут розміювання). Дослідження було проведено за допомогою приладу Anton Paar PSA 1190 L/D зображеного на рисунку 2.4.



Рисунок 2.4 – Лазерний дифрактометр Anton Paar PSA 1190 L/D

В результаті скануючої електронної мікроскопії можна одержати зображення поверхні зразка з великою роздільною здатністю. За допомогою нових методик досліджують не тільки властивості поверхні зразка, а й отримувати інформацію про властивості підповерхневих структур, які розташовані на глибині декілька мікрон від сканованої поверхні.

Поверхню глин оцінили за допомогою приладу, наведеного на рисунку 2.5.

Скануючий електронний мікроскоп, керований через персональний комп'ютер, з енергодисперсійною приставкою для елементного мікроаналізу і вакуумування зразків.



Рисунок 2.5 – Скануючий електронний мікроскоп Tescan Vega 3

Технічні характеристики:

Дозвіл: 3 нм при 30 кВ

8 нм при 3 кВ

Збільшення: від 4,5 до 1 000 000

Електронна гармата: вольфрамовий катод, що нагрівається, з термоелектронною емісією.

Газова хроматографія – це метод, що використовується для поділу та аналізу сполук, які можна випаровувати без розкладання.

Дослідження ефективності модифікації природного сапоніту та глауконіту проводилось за допомогою газового хроматографа зображеного на рисунку 2.6 та за допомогою програми «GAZOLIN» для оброблення результатів.



Рисунок 2.6 – Газовий хроматограф «Кристал 2000М»

3 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИЙ РОЗДІЛ

3.1 Дослідження складу глинистих мінералів

Таблиця 3.1 - Дослідження відсоткового вмісту оксидів у глауконітових та сапонітових мінералах за допомогою рентгенофлуоресцентного аналізу

Вид оксидів	Глауконітова порода	Сапонітова порода
	Вміст у %	Вміст у %
SiO ₂	80,48	43,40
TiO ₂	0,20	1,46
Al ₂ O ₃	4,87	14,67
Fe ₂ O ₃	2,89	12,27
FeO	1,50	1,73
MnO	<0,04	0,11
MgO	1,70	9,46
CaO	0,47	1,72
Na ₂ O	0,52	0,23
K ₂ O	2,98	0,79
P ₂ O ₅	0,08	0,13
H ₂ O	1,53	13,31
Сума	99,75	99,28

3.2 Дослідження залежності концентрації амінокислоти та часу перемішування на ефективність модифікації

Нами розроблено та запропоновано ефективну методику модифікації глин Подільського регіону з використанням амінокислот різного класу, структури та властивостей. Для того, щоб підібрати концентрацію амінокислоти, було проведено дослідження модифікації глин з вмістом кислоти 5 – 15%. При цьому

змінювали час та швидкість перемішування: час модифікації становив від 1 години до 3 годин. Швидкість перемішування від від 200 об/хв до 400 об/хв.

Попередні дослідження показали, що для модифікації амінокислотами доцільно використовувати їх концентрацію 10%, час модифікації 2 години, швидкість перемішування мішалки 300 об/хв. Серед використаних амінокислот найбільш ефективними (судячи з показників ОЧ) виявились Methionone та L – lysine, а тому подальші дослідження проводились саме з ними.

Таблиця 3.2 – Показники октанового числа, молярної маси, відносної густини, тиску насичених парів досліджених зразків нафтопродуктів

Зразок очищеної вуглеводної суміші	Октанове число		Молярна маса (г/моль)	Відносна густина	Тиск насичених парів (кПа)
	дослідницький метод	моторний метод			
1	2	3	4	5	6
А – 92 (неочищений)	91,631	81,605	102,821	0,761	65,114
А – 92, очищений, сапоніт модифікований Methionine (5%) промитий	94,262	81,721	102,616	0,763	57,003
А – 92, очищений, сапоніт модифікований Methionine (10%) промитий	98,583	81,510	99,405	0,755	61,392

Закінчення таблиці 3.2

1	2	3	4	5	6
А – 92, очищений, сапоніт модифікований Methionine (15%) промийтий	96,021	81,455	100,092	0,758	62,659
А – 92 очищений, сапоніт модифікований L – Lysine (5%) промийтий	94,835	80,820	102,260	0,759	58,668
А – 92 очищений, сапоніт модифікований L – Lysine (10%) промийтий	98,182	80,983	97,196	0,748	68,967
А – 92 очищений, сапоніт модифікований L – Lysine (15%) промийтий	96,898	80,934	98,755	0,754	63,346

Найкращий результат октанового числа за дослідницьким методом показано у вуглеводневій суміші очищеної 10% розчином. Для органієлини модифікованої Methionine ОЧ становить 98,583, а L – Lysine - 98,182, при умові, що зразки промивалися. Якщо зразки не промивалися, то ОЧ значно менше. Можливо, це пояснюється тим, що завдяки великим розмірам амінокислот, вони взаємодіють тільки з поверхнею мінералів, залишаючи в основному незмінним склад і структуру кристала.

Розміщення органічних замісників $-\text{COOH}-$ і $-\text{NH}_2-$ може бути різноманітним і залежить від розмірів і конфігурації молекул, характеру розміщення їх функціональних груп [22].

Між шарами мінерала утворюються комплекси, які складаються з декількох окремих шарів, але менших по розмірах [23].

Досліджено вплив концентрації амінокислоти на ефективність обробки та модифікації поверхні мінералів на прикладі сапоніту.

Результати наведено на рисунку 3.1, 3.2.

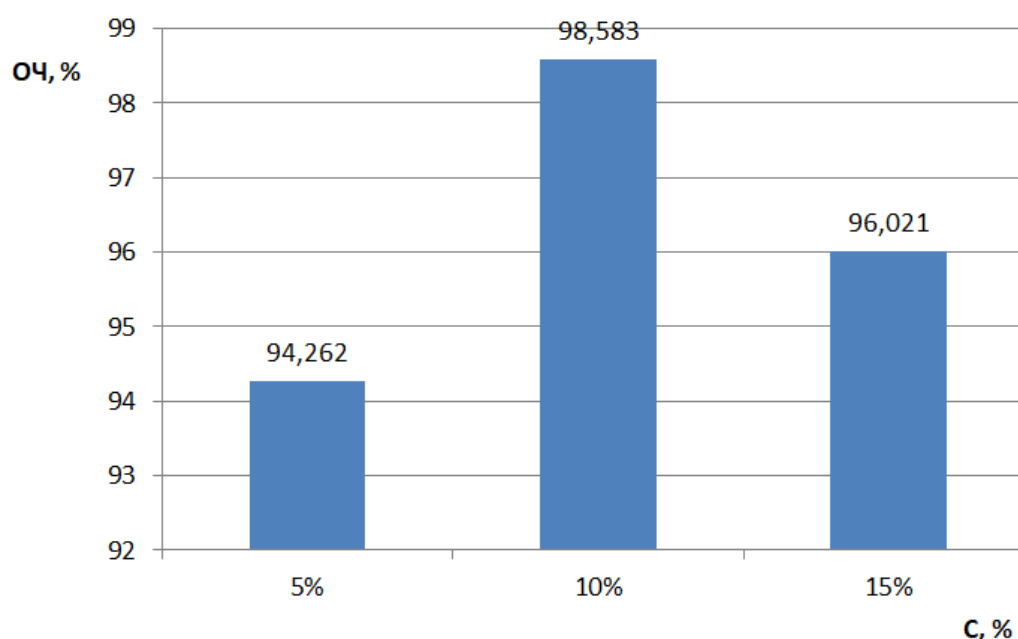


Рисунок 3.1 – Залежність концентрації розчину Methionin та показників октанового числа

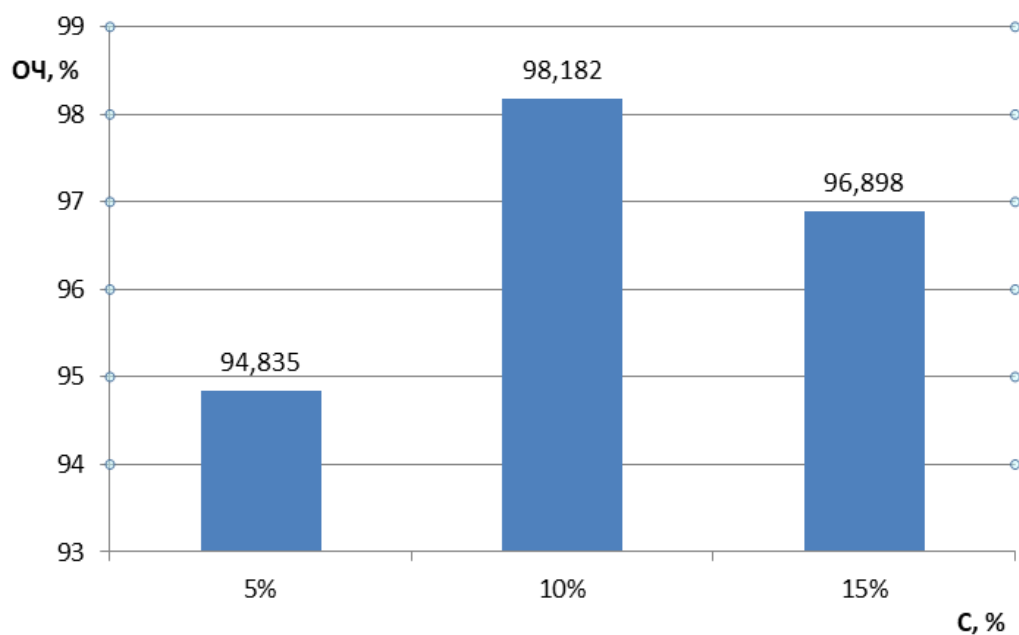


Рисунок 3.2 – Залежність концентрації розчину L – Lysine та показників октанового числа

3.3 Інтерпретація показників рН водних суспензій модифікованих глин

Для модифікації глин готували розчини амінокислот з різною концентрацією. Результати водневого показника різної концентрації розчину наведено в таблиці 3.3

Таблиця 3.3 – Результати рН - розчинів амінокислот

Амінокислоти	5% розчин	10% розчин	15% розчин
1	2	3	4
Methionine	6,22	6,25	6,37
	6,15	6,30	6,35
	6,14	6,31	6,30
	Середнє: 6,17	Середнє: 6,29	Середнє: 6,34

Кінець таблиці 3.3

1	2	3	4
L-lysine	6,85	6,30	6,00
	6,83	6,26	6,00
	6,78	6,25	5,96
	Середнє: 6,81	Середнє: 6,27	Середнє: 6,00

Зі збільшення концентрації розчину Methionine водневий показник зростає, набуває кисле середовище. А розчин L-lysine, навпаки, зі збільшенням концентрації водневий показник зменшується і середовище переходить з кислого в лужне.

3.4 Дослідження структури отриманих модифікованих глин за допомогою ІЧ – спектроскопії

За допомогою ІЧ – спектроскопії досліджено модифікований глауконіт та сапоніт, результати наведено у вигляді спектрів пропускання на рисунках 3.3 – 3.6

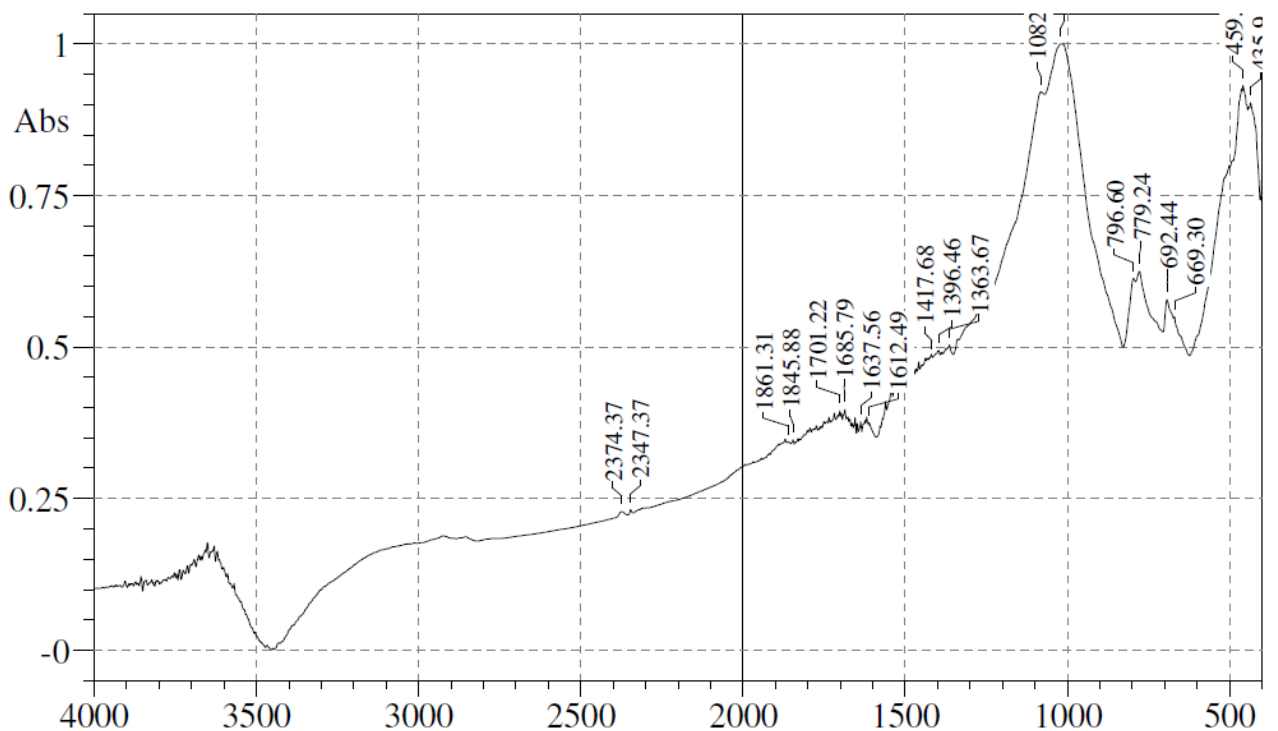


Рисунок 3.3 - ІЧ-спектр глауконіту, модифікованого L – lysine 10%

Таблиця 3.4 - Структурні фрагменти, хвильові числа та типи коливань ІЧ-спектру глауконіту, модифікованого L – lysine 10%

Структурні фрагменти	Хвильові числа, (см ⁻¹)	Типи коливань (інтенсивність)
Первинні валентні спирти -ОН	1020 - 1082	Сильне, широке
Первинні аміни -NH ₂ -	700 – 850	Середнє
Карбоксильна група -COOH-	3500-3700	Середнє

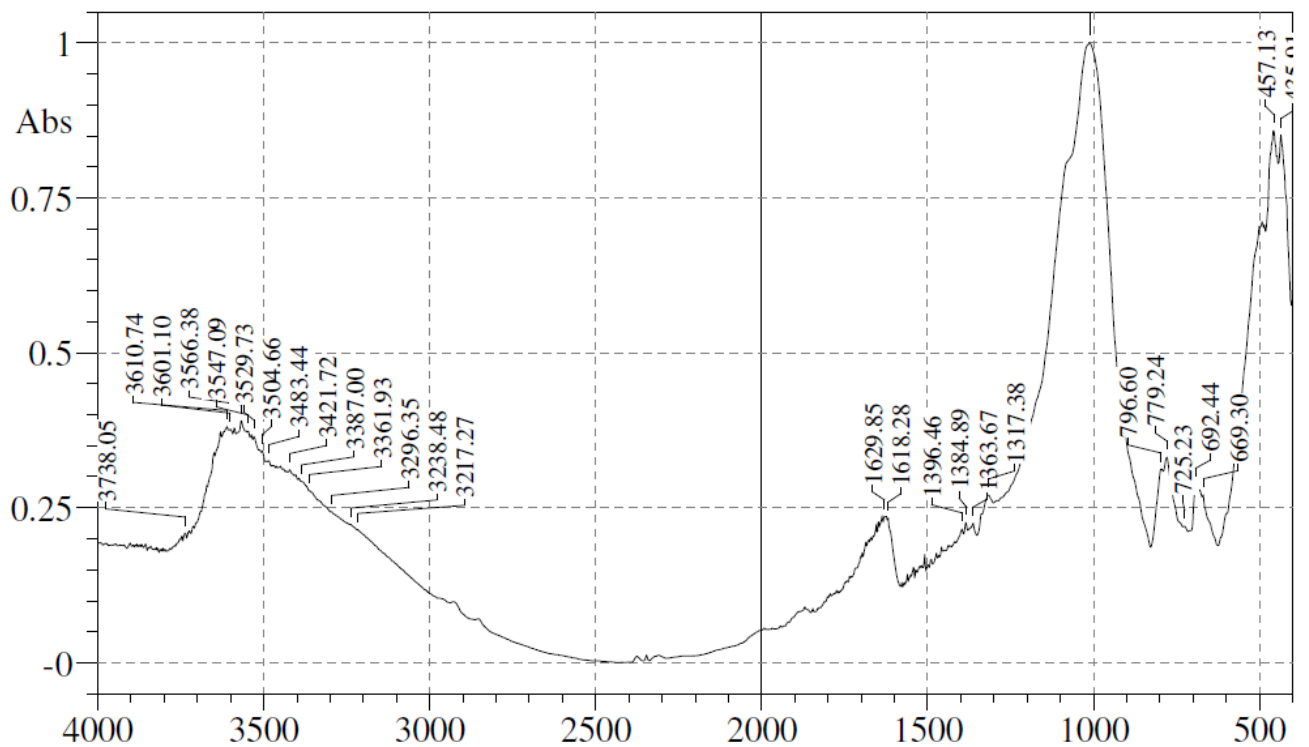


Рисунок 3.4 - ІЧ-спектр глауконіту, модифікованого 10% розчином Methionine

Таблиця 3.5 - Структурні фрагменти, хвильові числа та типи коливань ІЧ-спектру глауконіту, модифікованого 10% розчином Methionine

Структурні фрагменти	Хвильові числа, (см ⁻¹)	Типи коливань (інтенсивність)
Сульфооксиди S=O	1010	Сильне, широке
Первинні аміни -NH ₂ -	3361 - 3738	Середнє, широке
Карбоксильна група -COOH-	3500-3700	Середнє, широке

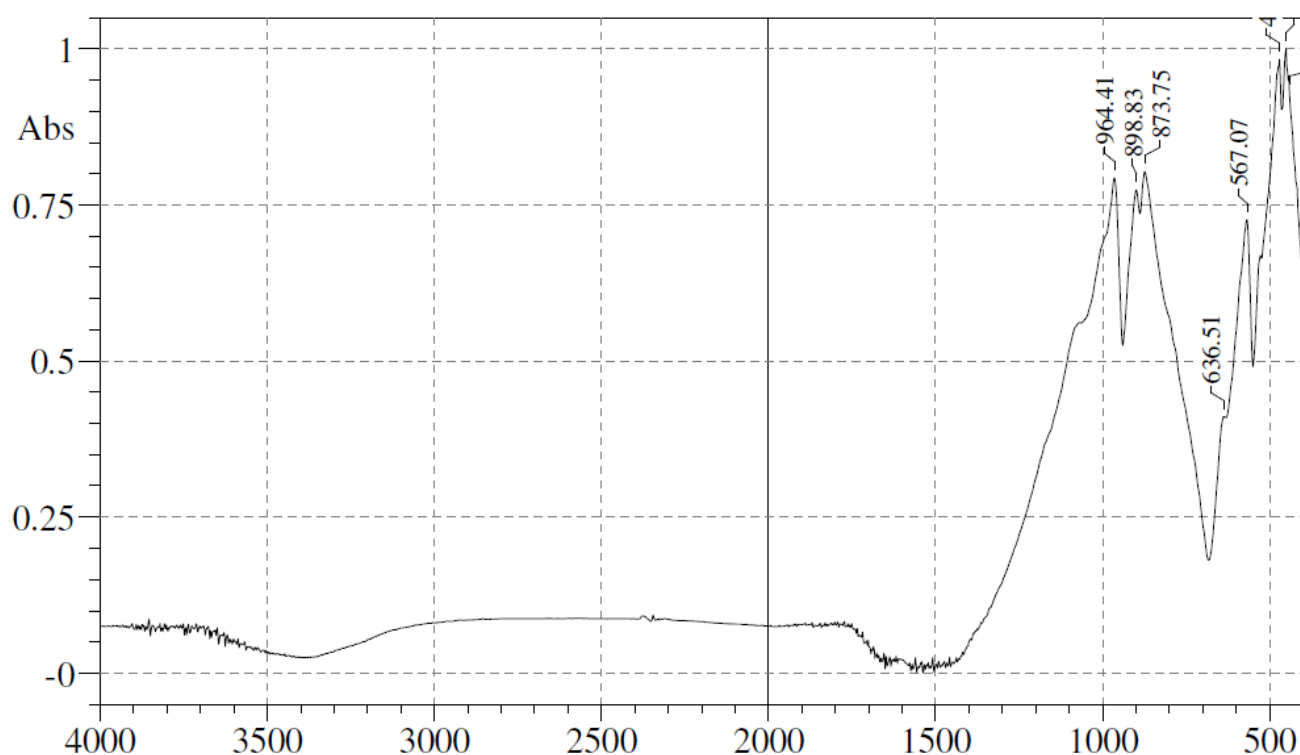


Рисунок 3.5 - ІЧ-спектр сапоніту, модифікованого 10% розчином L –lysine

Таблиця 3.6 - Структурні фрагменти, хвильові числа та типи коливань ІЧ-спектру сапоніту, модифікованого 10% розчином L-lysine

Структурні фрагменти	Хвильові числа, (см ⁻¹)	Типи коливань (інтенсивність)
Алкени Валентні =CH-	960 - 970	Сильне
Первинні аміни -NH ₂ -	700 – 850	Середнє, вузьке
Карбоксильна група -COOH-	3500-3700	Слабке

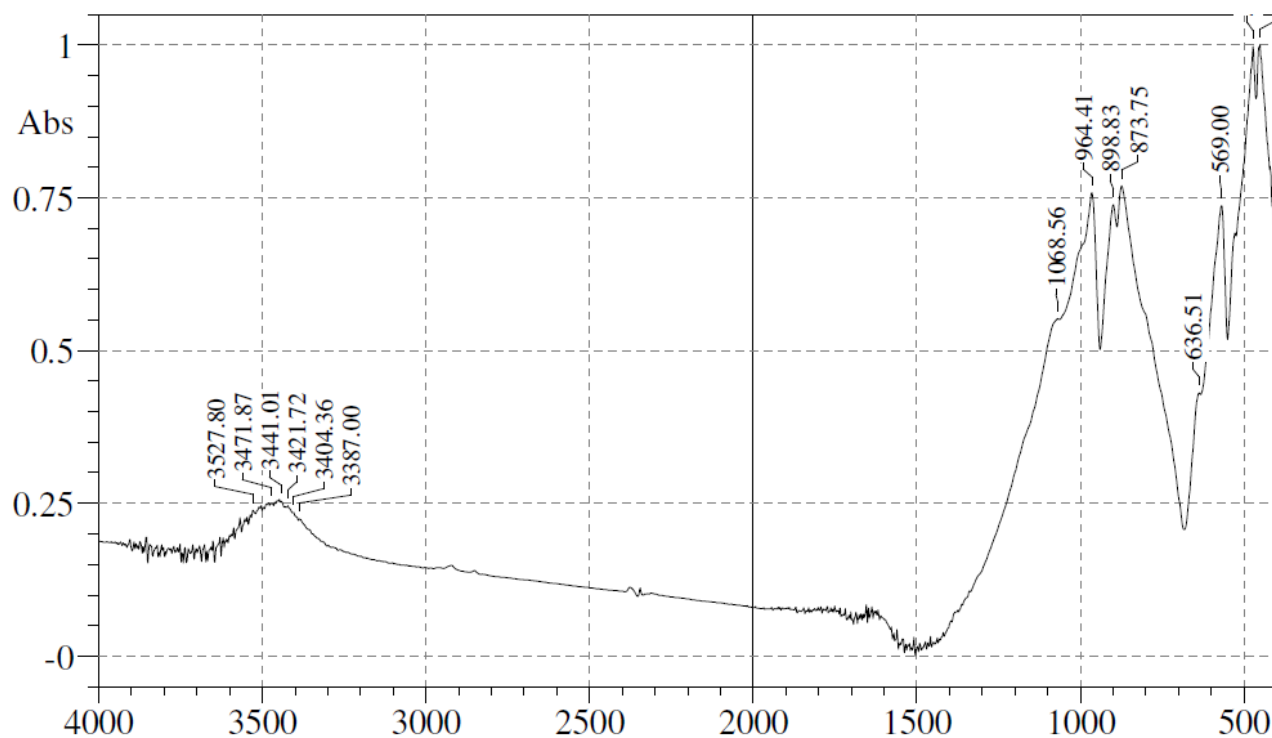


Рисунок 3.6 - ІЧ-спектр сапоніту, модифікованого 10% розчином Methionine

Таблиця 3.7 - Структурні фрагменти, хвильові числа та типи коливань ІЧ-спектру сапоніту, модифікованого 10% розчином Methionine

Структурні фрагменти	Хвильові числа, (см ⁻¹)	Типи коливань (інтенсивність)
Первинні аміни -NH ₂ -	3300-3500	Слабке
Алкени Валентні =CH-	960 - 970	Сильне
Карбоксильна група -COOH-	3300-3700	Середнє, широке

В результаті проведеного аналізу сильні спектри мають алкени, сульфооксиди, первинні валентні спирти. Також скрізь є структурні фрагменти такі як, карбоксильна група, що вказує на те, що пройшла модифікація.

3.5 Результати досліджень рентгенофлуорисцентного аналізу

За допомогою рентгенофлуоресцентного аналізу досліджено вміст елементів у модифікованих глинах та нижче наведено результати.

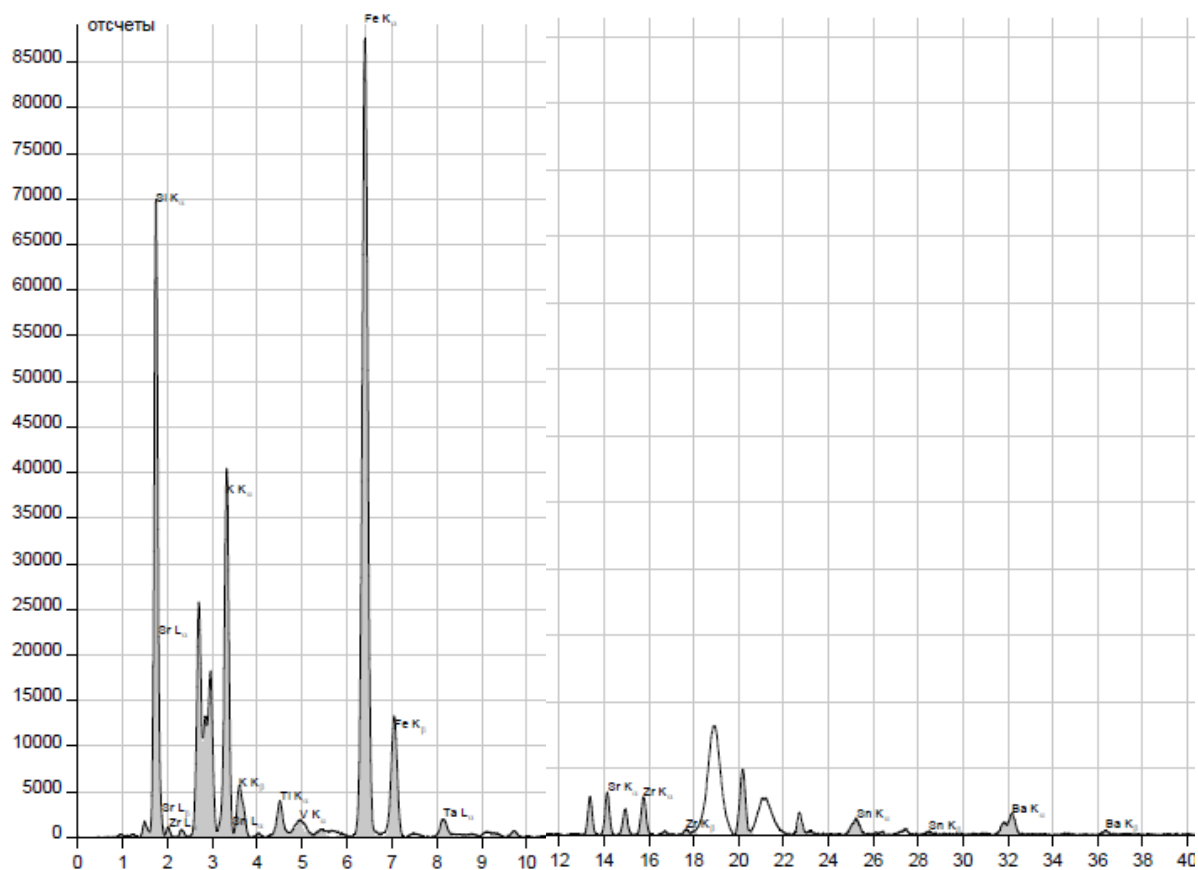


Рисунок 3.7 - Рентгенофлуоресцентний спектр глауконіту, модифікованого L – lysine 10%

Таблица 3.8 - Вміст елементів у органічній глауконіт - L – lysine 10%

Ат. номер	Елемент	Серія	Інтенсивність	Концентрація, %
26	Fe	K	470751	23.536 ± 0.084%
14	Si	K	322274	18.262 ± 0.076%
19	K	K	219367	53.220 ± 0.203%

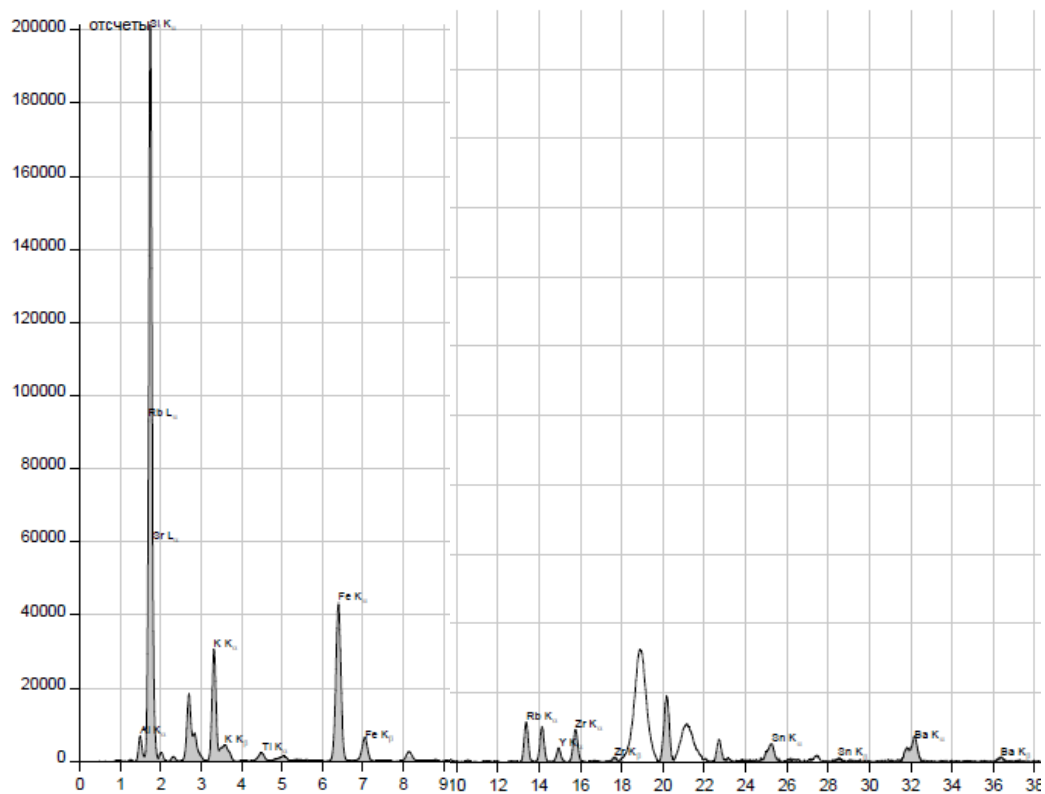


Рисунок 3.8 - Рентгенофлуоресцентний спектр глауконіту, модифікованого Methionine 10%

Таблиця 3.9 - Вміст елементів у органічній глауконіт - Methionine 10%

Ат. номер	Елемент	Серія	Інтенсивність	Концентрація, %
14	Si	К	924356	43.842 ± 0.106%
26	Fe	К	411070	14.618 ± 0.055%
32	S	К	166327	36.018 ± 0.171%
37	Rb	К	31478	0.059 ± 0.001%

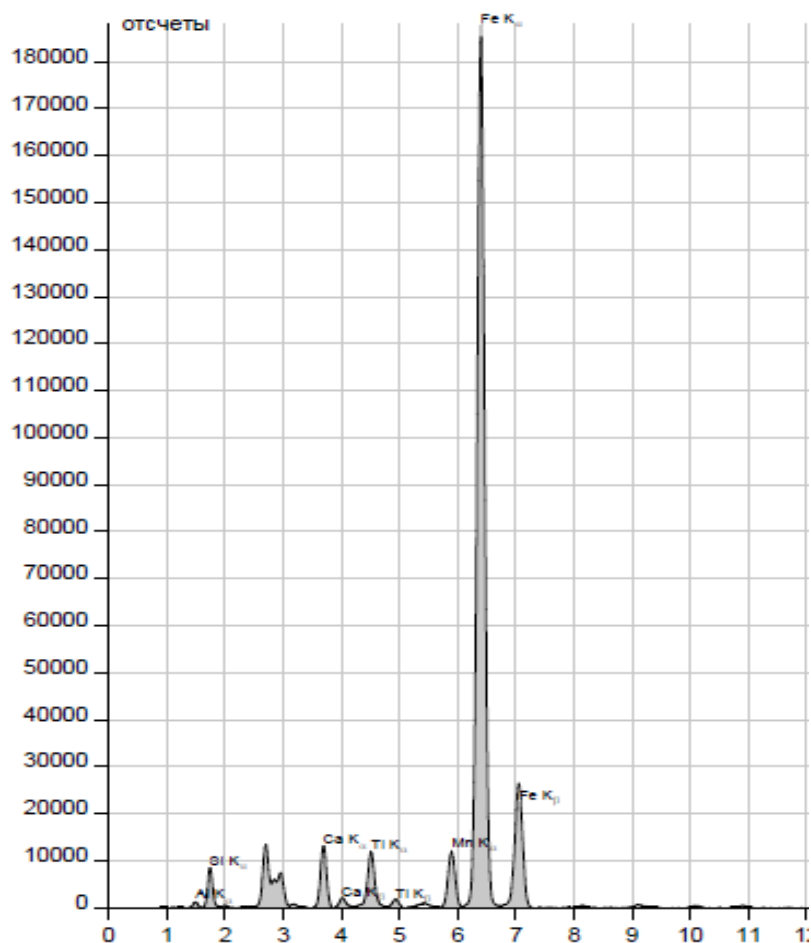


Рисунок 3.9 - Рентгенофлуоресцентний спектр сапоніту, модифікованого
L-lysine 10%

Таблиця 3.10 - Вміст елементів у органічній сапоніт - L-lysine 10%

Ат. номер	Елемент	Серія	Інтенсивність	Концентрація, %
26	Fe	K	3522535	82.814 ± 0.069%
25	Mn	K	109391	3.676 ± 0.030%
20	Ca	K	75688	8.481 ± 0.070%

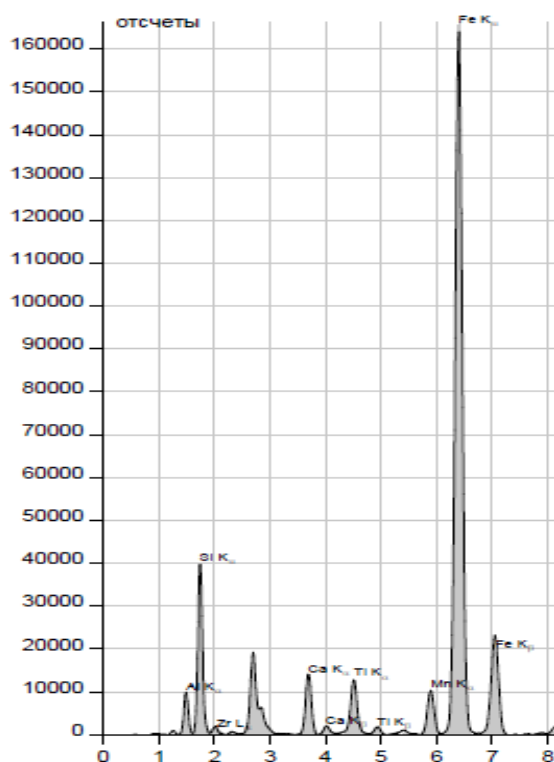


Рисунок 3.10- Рентгенофлуоресцентний спектр сапоніт, модифікованого Methionine 10%

Таблиця 3.11 - Вміст елементів у органічній сапоніт - Methionine 10%

Ат. номер	Елемент	Серія	Інтенсивність	Концентрація, %
26	Fe	K	3502053	69.551 ± 0.077%
14	Si	K	188308	11.426 ± 0.053%
20	Ca	K	81149	7.980 ± 0.063%
32	S	K	44652	6.793 ± 0.068%

Виходячи з результатів даного аналізу, видно, що в кожному зразку присутній хімічний елемент Fe. В сапоніті модифікованим Methionine 10% ,

L – lysine 10% та в глауконіті модифікованим L – lysine 10% елементу Fe – найбільше. А в глауконіті модифікованим Methionine 10% - Сіліцію.

3.6 Результати досліджень рентгенофазового аналізу

Рентгенівські методи дослідження матеріалів уже тривалий час залишаються основними у вивченні внутрішньої будови речовини. Окрім класичних, сьогодні застосовуються новітні методи для глибокого вивчення атомної і молекулярної структури, аналізу дефектів різного типу, динаміки атомних коливань тощо. Науково - технічний прогрес посприяв автоматизації процесів отримання дифракційних даних та кількісній інтерпретації результатів вимірювань. Методами рентгеноструктурного аналізу досліджуються тверді тіла та рідини у широкому інтервалі температур. Ефективній роботі сучасних рентгенівських дифрактометрів значною мірою посприяло модернізоване програмне забезпечення та можливість використання різних структурних моделей для інтерпретації дифракційних спектрів багатокомпонентних систем.

На рисунку 3.11 і 3.12 приведені порошкові рентгенограми зразків сапонітової глини, модифікованої Methionine 10% та L - lysine 10%.

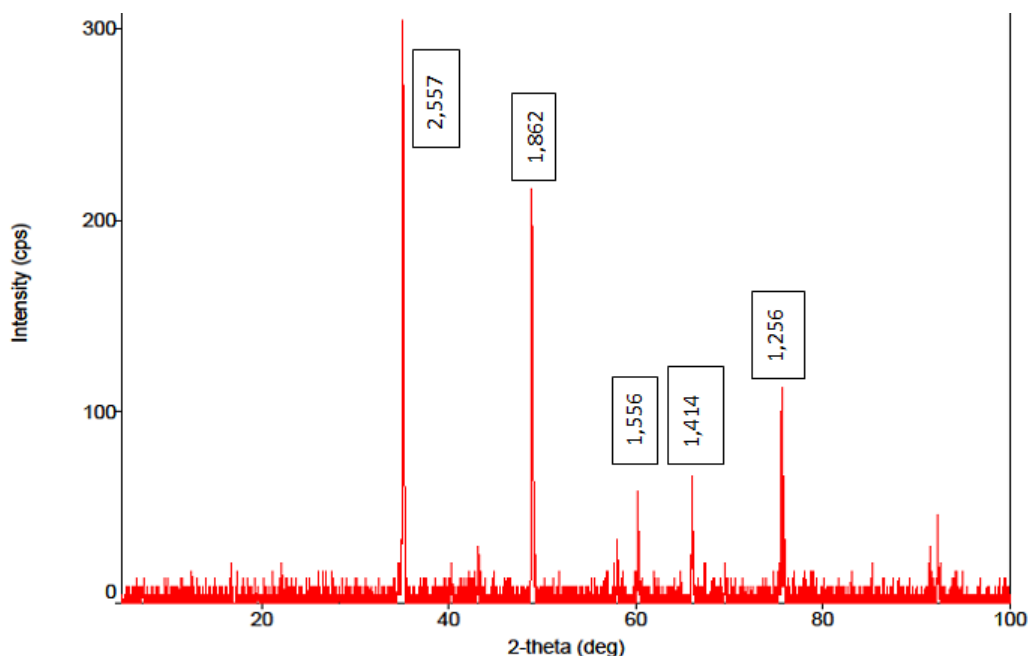


Рисунок 3.11 - Порошкова рентгенограма сапоніту, модифікованого Methionine 10% в області 0° – 100° кутів 2θ

На рентгенограмі сапоніту, модифікованого Methionine 10% спостерігаються дифракційні відбиття з міжплщинними відстанями: 2,557, 1,862, 1,556, 1,414, 1,256 Å, що відносяться до кварцу.

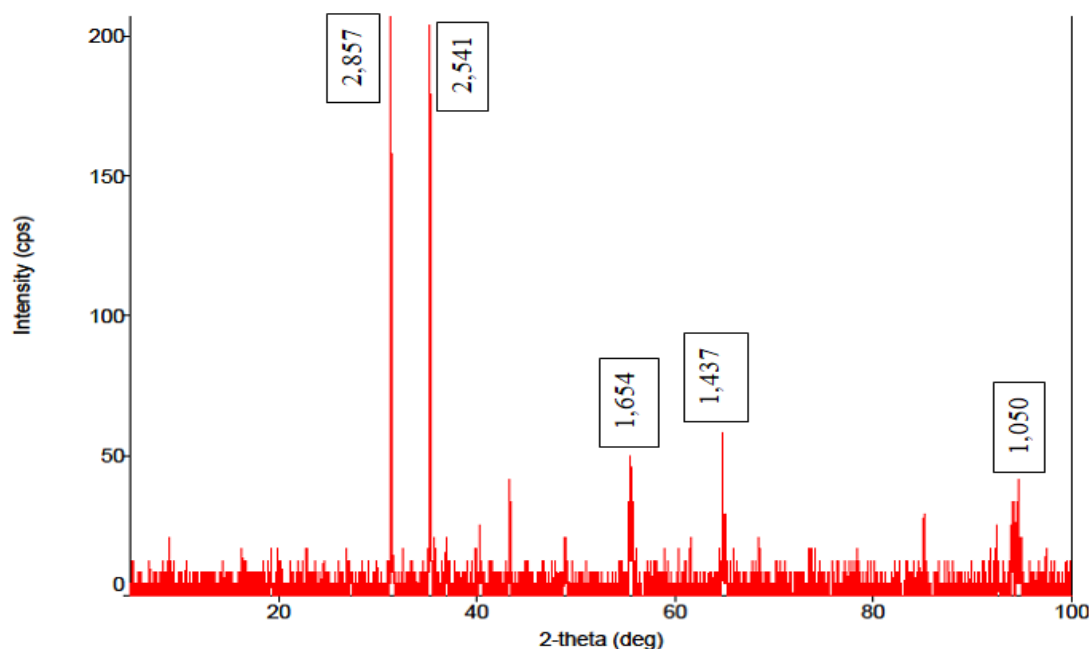


Рисунок 3.12 - Порошкова рентгенограма сапоніту, модифікованого L - lysine 10% в області 0° – 100° кутів 2Θ

На рентгенограмі сапоніту, модифікованого L - lysine 10% наведено дифракційні відбиття з міжплщинними відстанями: 2,857, 2,541, 1,654, 1,437, 1,050 Å, що також відносяться до кварцу.

На рисунку 3.13, 3.14 наведено порошкові рентгенограми зразків глауконітової глини, модифікованої Methionine 10% та L - lysine 10%.

На рентгенограмі глауконіту, модифікованого Methionine 10% констатовано дифракційні відбиття з міжплщинними відстанями: 4,229, 3,325, 2,456, 2,273, 2,125, 1,668, 1,382, 1,801, що в основному відносяться до кварцу. При чому, рентгенограма саме цього зразка гідрослюди має наявний єдиний високий пік при $2\Theta = 26,795$.

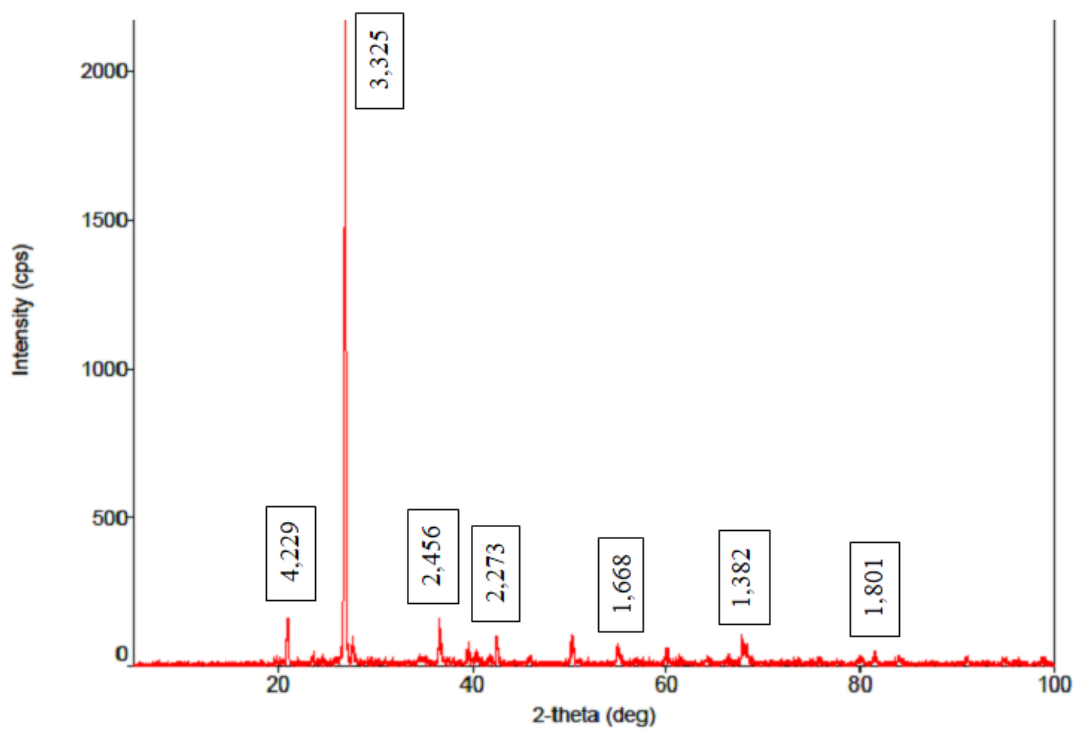


Рисунок 3.13 - Порошкова рентгенограма глауконіту, модифікованого Methionine 10% в області 0° – 100° кутів 2Θ

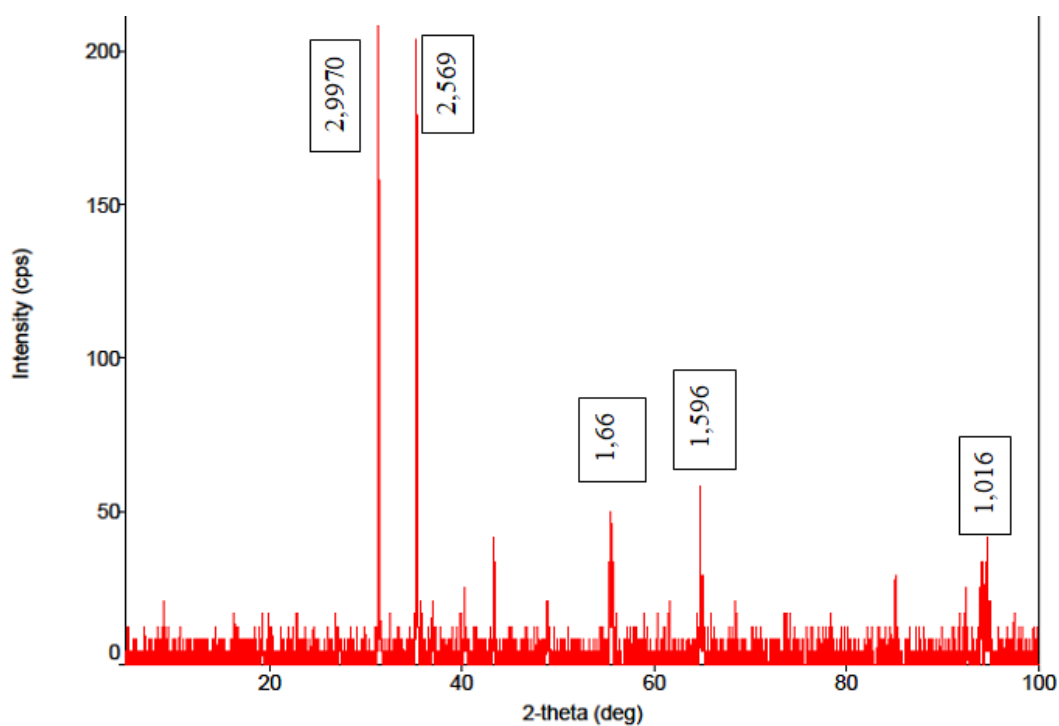


Рисунок 3.14 - Порошкова рентгенограма глауконіту, модифікованого L - lysine 10% в області 0° – 100° кутів 2Θ

На рентгенограмі глауконіту, модифікованого L - lysine 10% констатовано 17 чітких дифракційних відбитків з міжплощинними відстанями: 4,212, 3,317, 2,9970, 2,569, 2,443, 2,271, 2,121, 1,812, 1,66, 1,596, 1,537, 1,379, 1,254, 1,198, 1,047, 1,016, що в основному відносяться до кварцу, але наявні незначні кількості літій хлориду та оксиди заліза і свинцю. При інтенсивності 800 cps зафіксовано високий пік при $2\Theta = 26,860$.

Таким чином, рентгеноструктурний аналіз зразків отриманих органоглин довів, що після модифікації амінокислотами їх структура і надалі залишилась кристалічною та впорядкованою[24].

3.7 Результати досліджень розмірі частинок за допомогою методу лазерної дифракції

В Національному науковому центрі «Інститут землеробства НААН» проведено дослідження розміру частинок глини до та після модифікації амінокислотами з використанням приладу Anton Paar PSA 1190 L/D. Принцип його роботи базується на лазерній дифракції. Результат суттєво залежать від підготовки зразка та від методу руйнування агломератів. Наприклад, якщо зразок природнього глауконіту підготувати з використанням ультразвукового подрібнення (50 Вт), то на графіку залежності діаметру частинок від їх розподілу у об'ємі, наявні два широкі піки, які є досить чіткими.

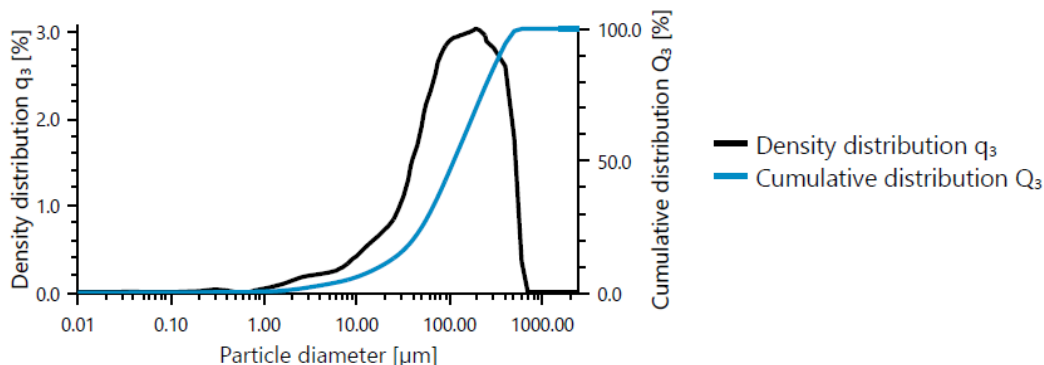


Рисунок 3.15 - Залежність діаметру частинок природнього глауконіту від їх розподілу у об'ємі

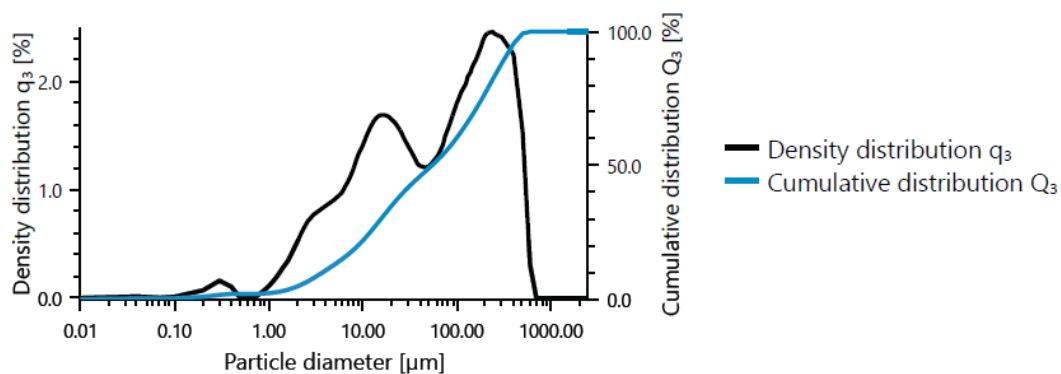


Рисунок 3.16 - Залежність діаметру частинок природнього глауконіту від їх розподілу у об'ємі

Усі зразки готували без використання ультразвуку. Результати досліджень наведено у таблиці 3.12

Таблиця 3.12 - Діаметр частинок, їх розподіл у об'ємі та на поверхні природних і модифікованих амінокислотами глин

Назва зразка глини, тип модифікації	Діапазон діаметрів частинок, µm		Розподіл у об'ємі, %		Розподіл на поверхні, %	
	2	3	4	5	6	7
Природний сапоніт	10 - 500	200-400	8,69	48,57	35,68	12,12
Сапоніт, модифікований Lysine 10%	10 - 500	200-400	98,37	53,13	32,30	12,94
Сапоніт, модифікований L - Arginine 10%	10 - 500	200-400	98,71	45,62	36,10	10,95
Сапоніт, модифікований Metionin 10%, не промитий	10 - 500	100-200	95,05	37,72	17,24	3,52

Кінець таблиці 3.12

Сапоніт, модифікований Metionin 10%, промийтий	10 - 500	200-400	98,91	48,78	40,05	13,93
Природний глауконіт (з ультразвуковим подрібненням 50 Вт)	10 - 500	10 - 50	77,50	26,91	8,63	6,87
Природний глауконіт (без ультразвукового подрібнення)	10 - 500	100-200	93,16	24,96	22,51	3,06
Глауконіт, модифікований Lysine 10%	10 - 500	100-200	97,01	40,50	48,13	16,34
Глауконіт, модифікований L - Arginine 10%	10 - 500	100-200	98,55	47,66	59,06	30,09
Глауконіт, модифікований Metionin 10%, не промийтий	10 - 500	100-200	98,45	47,04	58,52	24,73
Глауконіт, модифікований Metionin 10%, промийтий	10 - 500	100-200	98,63	48,11	60,03	31,16

Використовуючи ультразвукове подрібнення при підготовці зразків глауконіту, вміст частинок діаметром від 10 мкм до 500 мкм у об'ємі становить 77,50%, а на поверхні – 8,63%. Без ультразвуку- 93,16 і 22,51 % відповідно. Для глауконіту модифікованого Metionin 10% (промивання) наявні частинки з діаметрами від 10 мкм до 500 мкм та від 100 мкм до 200 мкм; причому вміст у % частинок зростає як на поверхні, так і у об'ємі глини, і становить 98,63 та 31,16. Проте, для сапоніту, модифікованого Metionin 10% (промивання) наявні частинки з діаметрами від 10 мкм до 500 мкм та від 200 мкм до 400 мкм; причому вміст у % частинок з розмірами від 200 мкм до 400 мкм зростає на поверхні глини, у 4 рази в порівнянні з частинками діаметром від 100 мкм до 200 мкм.

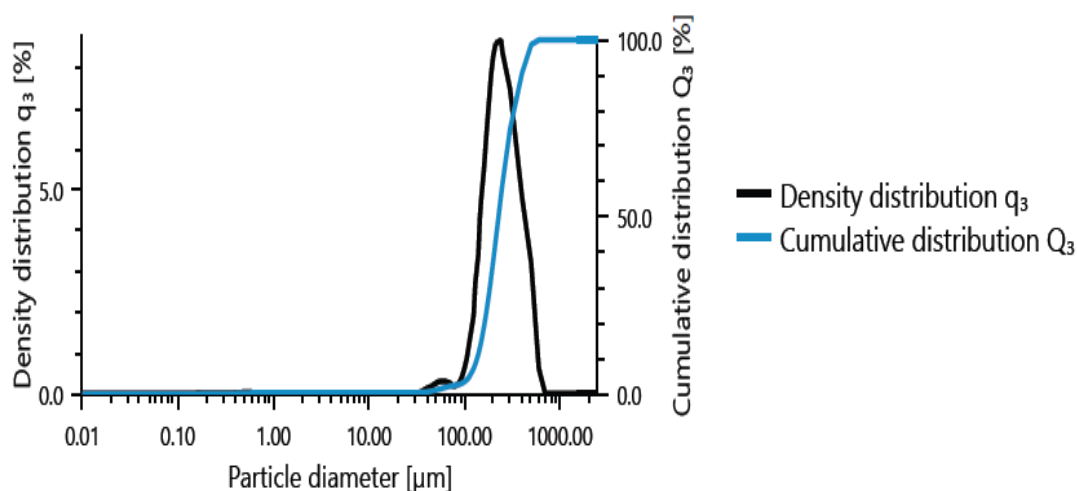


Рисунок 3.17 - Залежність діаметру частинок сапоніту, модифікованого 10% L - lysine від їх розподілу у об'ємі

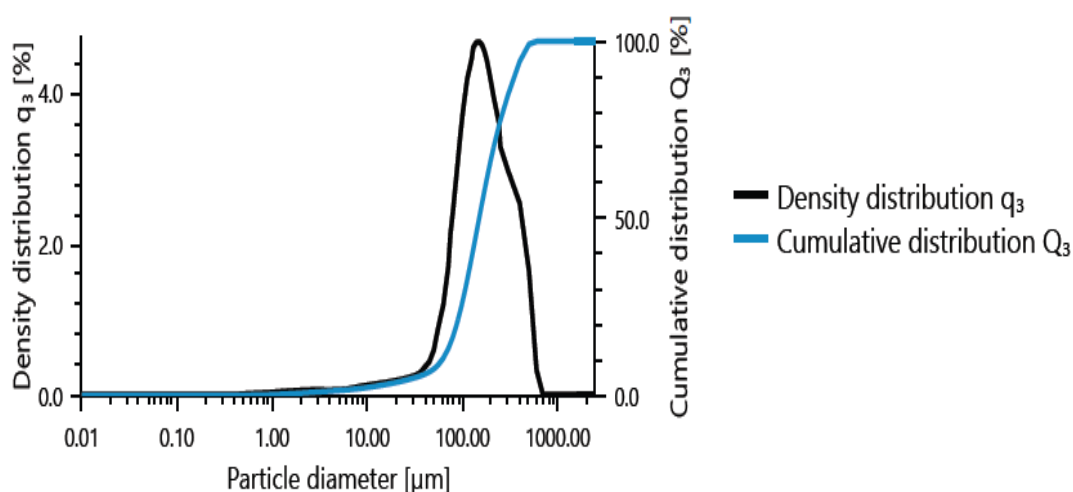


Рисунок 3.18 - Залежність діаметру частинок глауконіту, модифікованого 10% L - lysine від їх розподілу у об'ємі

Для сапоніту, модифікованого L - lysin та L - Arginine переважаючі діаметри частинок становлять: 10 мкм до 500 мкм та від 200 мкм до 400 мкм. Для глауконіту- від 10 мкм до 500 мкм та від 100 мкм до 200 мкм.

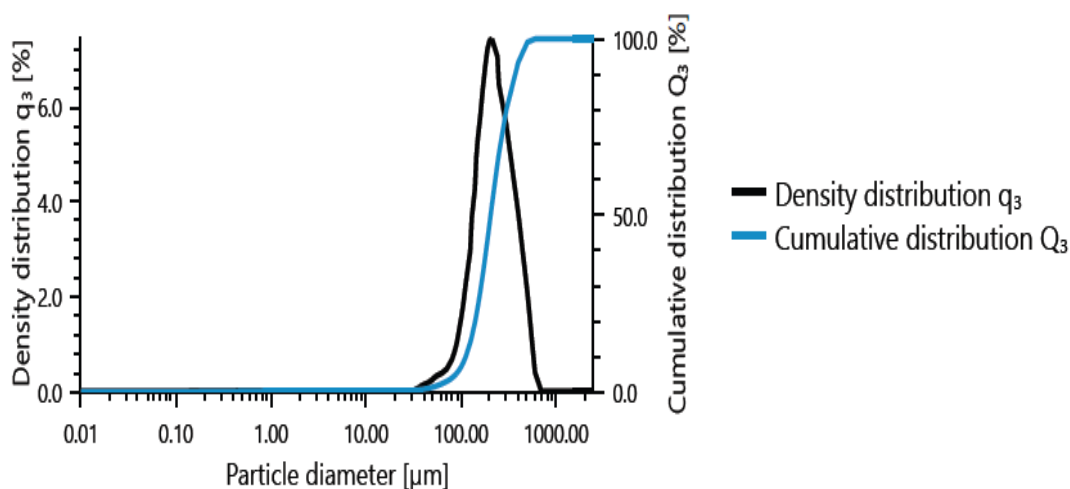


Рисунок 3.19 - Залежність діаметру частинок сапоніту, модифікованого 10% L – arginine від їх розподілу у об'ємі

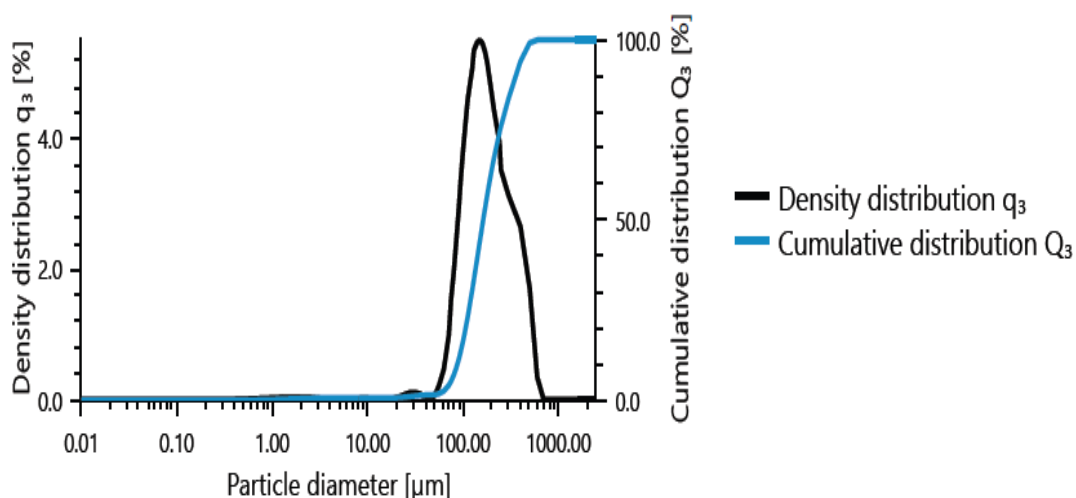


Рисунок 3.20 - Залежність діаметру частинок глауконіту, модифікованого 10% L – arginine від їх розподілу у об'ємі

Таким чином, використання методу лазерної дифракції дало можливість оцінити діаметри частинок сорбційних матеріалів до та після обробки, їх розподіл у об'ємі та на поверхні.

3.8 Оцінка поверхні отриманих органоглин з використанням СЕМ

На мікрофотографіях (рисунок 3.21 – 3.26) представлена характерна морфологія зразків сапоніту та глауконіту у вигляді безформених желеподібних купчастих агрегатів, складених із тонкодисперсних лускоподібних глинистих частинок з криптокристалічною структурою. Розміри глинистих агрегатів орієнтовно становлять від 15 до 21 мкм. Форма окремих глинистих кристалітів чітко не простежується. В менших агрегатах глинисті кристаліти модифікованих амінокислотами сапоніту та глауконіту проявляють своєрідну еластичність еластичність.

Роздільна здатність мікроскопа і доволі збита структура глинистих агрегатів не дозволяють однозначно окреслити розміри окремих кристалітів, але, очевидно, що їх розміри є меншими за 1 мкм.

Зразки модифікованих глин відрізняються диспергованістю глинистих агрегатів та не істотним збільшенням дрібних еластичних агрегатів кристалітів з розмірами 0,5–2 мкм. Але, при цьому не відбувається утворення суцільного покриття і закриття міжшарового простору.

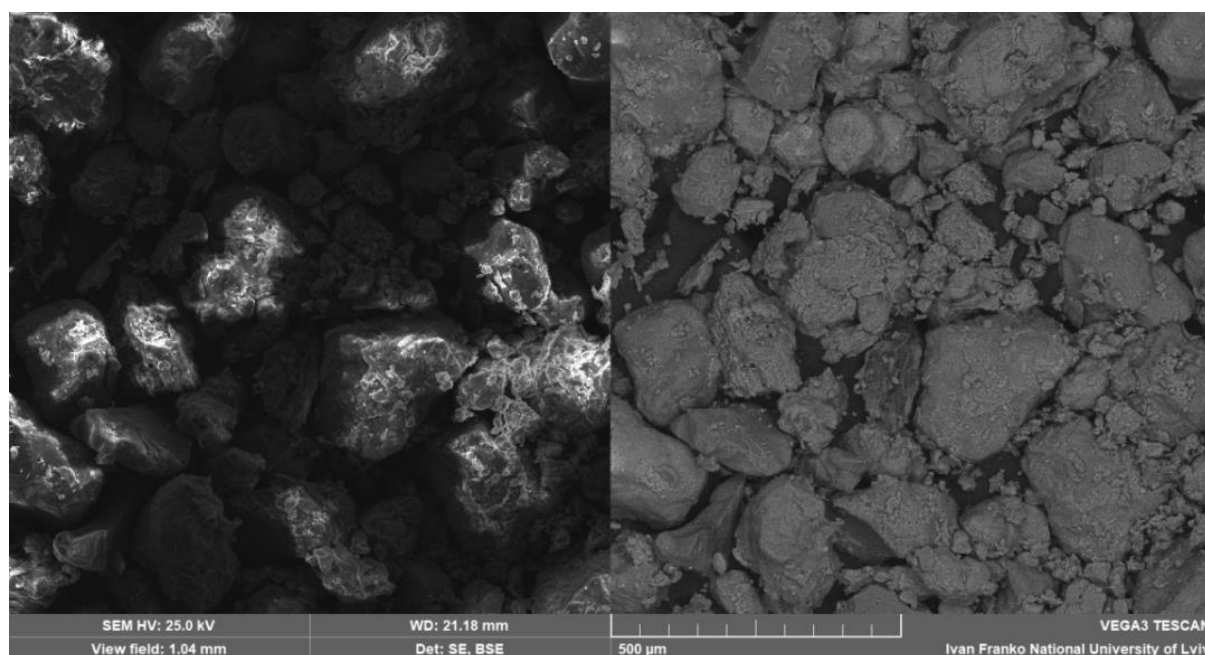


Рисунок 3.21 - Природний глауконіт

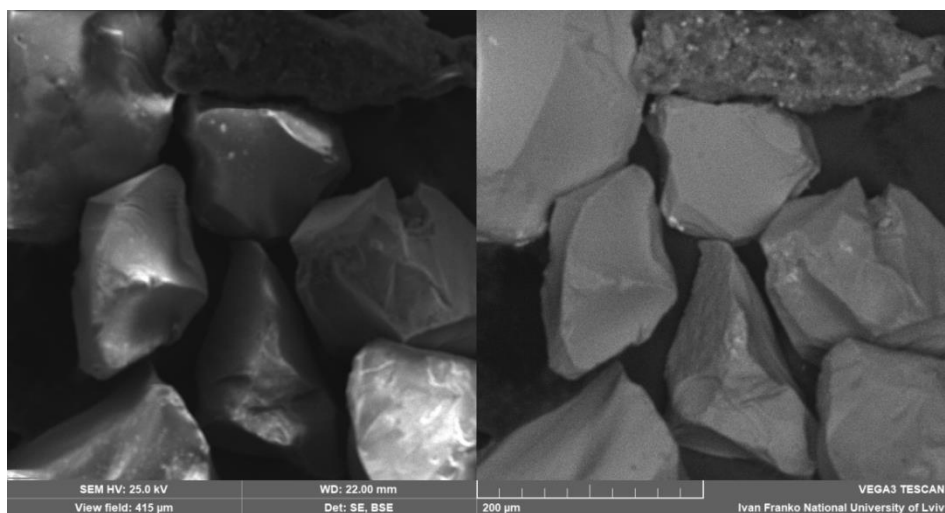


Рисунок 3.22 - Природний сапоніт

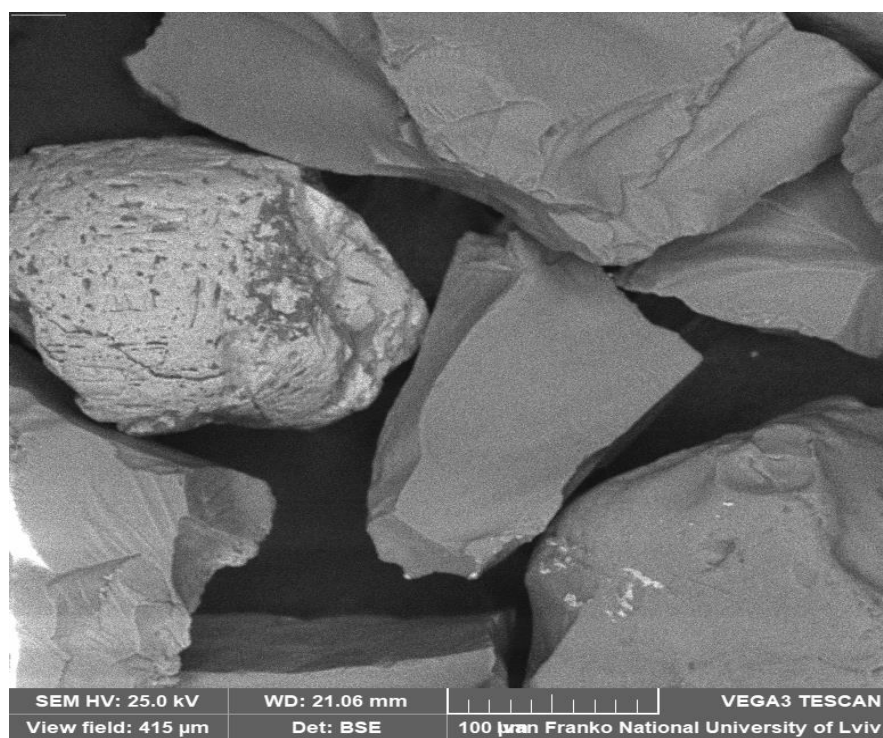


Рисунок 3.23 – Глауконіт, модифікований Methionine 10%

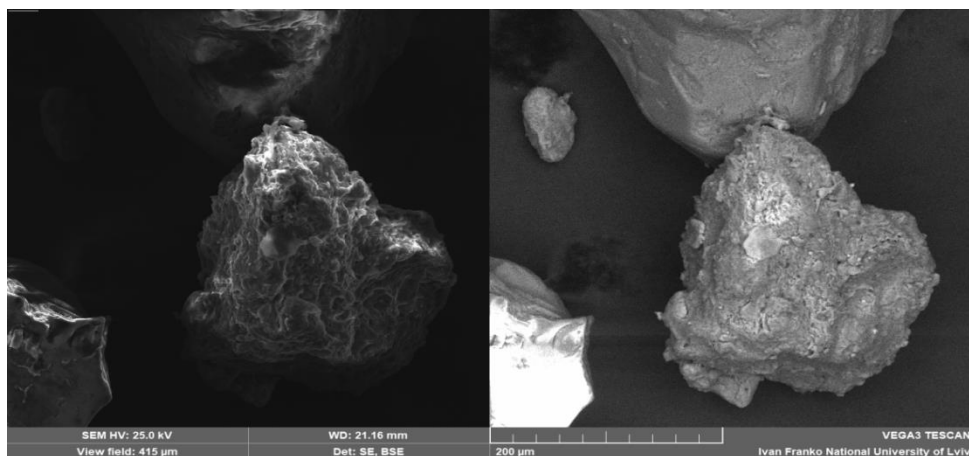


Рисунок 3.24 – Глауконіт, модифікований L-lysine 10%

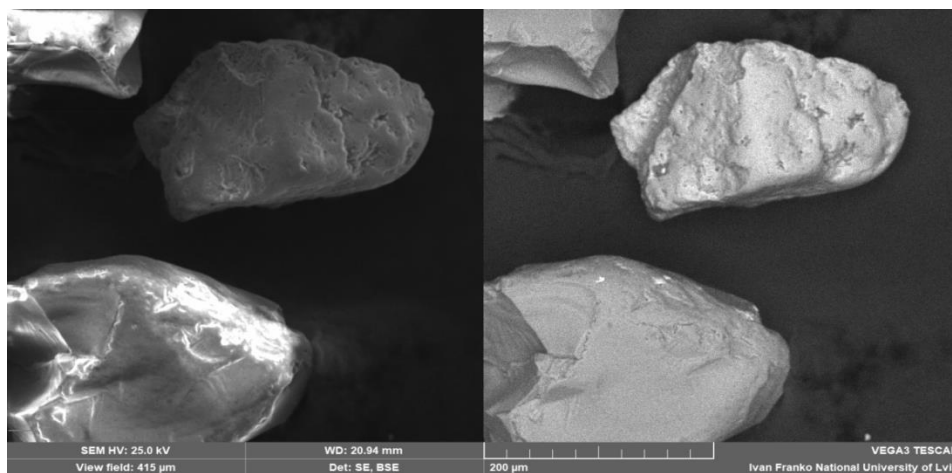


Рисунок 3.25 - Сапоніт, модифікований L-lysine 10%

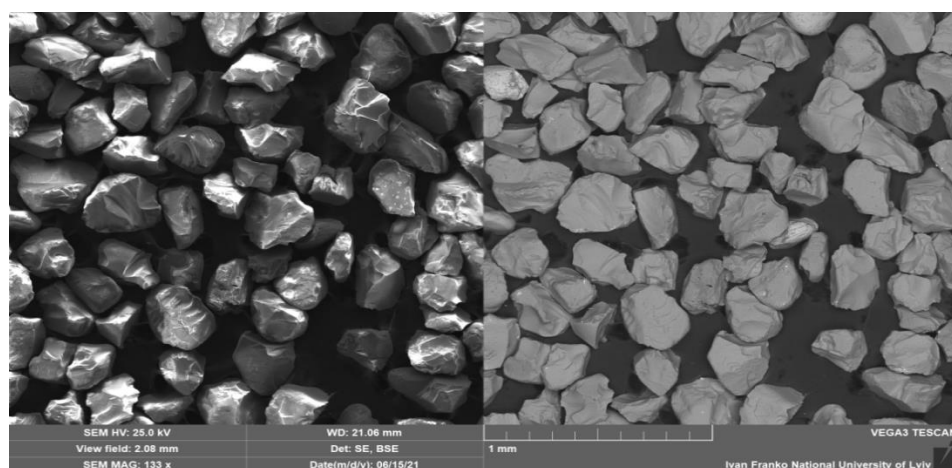


Рисунок 3.26 - Сапоніт, модифікований Methionine 10%

3.9 Газохроматографічне дослідження бензинів, очищених з використанням органічних

Газохроматографічне дослідження проведено з бензином марки А – 92 (Укрнафта): на 1 мл вуглеводневої суміші вносили 0,25 г органічної, перемішували на протязі 5 хвилин за допомогою ультразвуку, центрифугували 5 хвилин для того, щоб відділити тверду фазу від рідкої. Хроматографічний шприц 10 разів промивали дослідженою пробєю бензину, на 11 раз випускали повітря, залишали в шприці 0,5 мкл та вприскували в хроматографічну колонку.

Фрагмент хроматограми наведено на рисунку 3.32, 3.33.

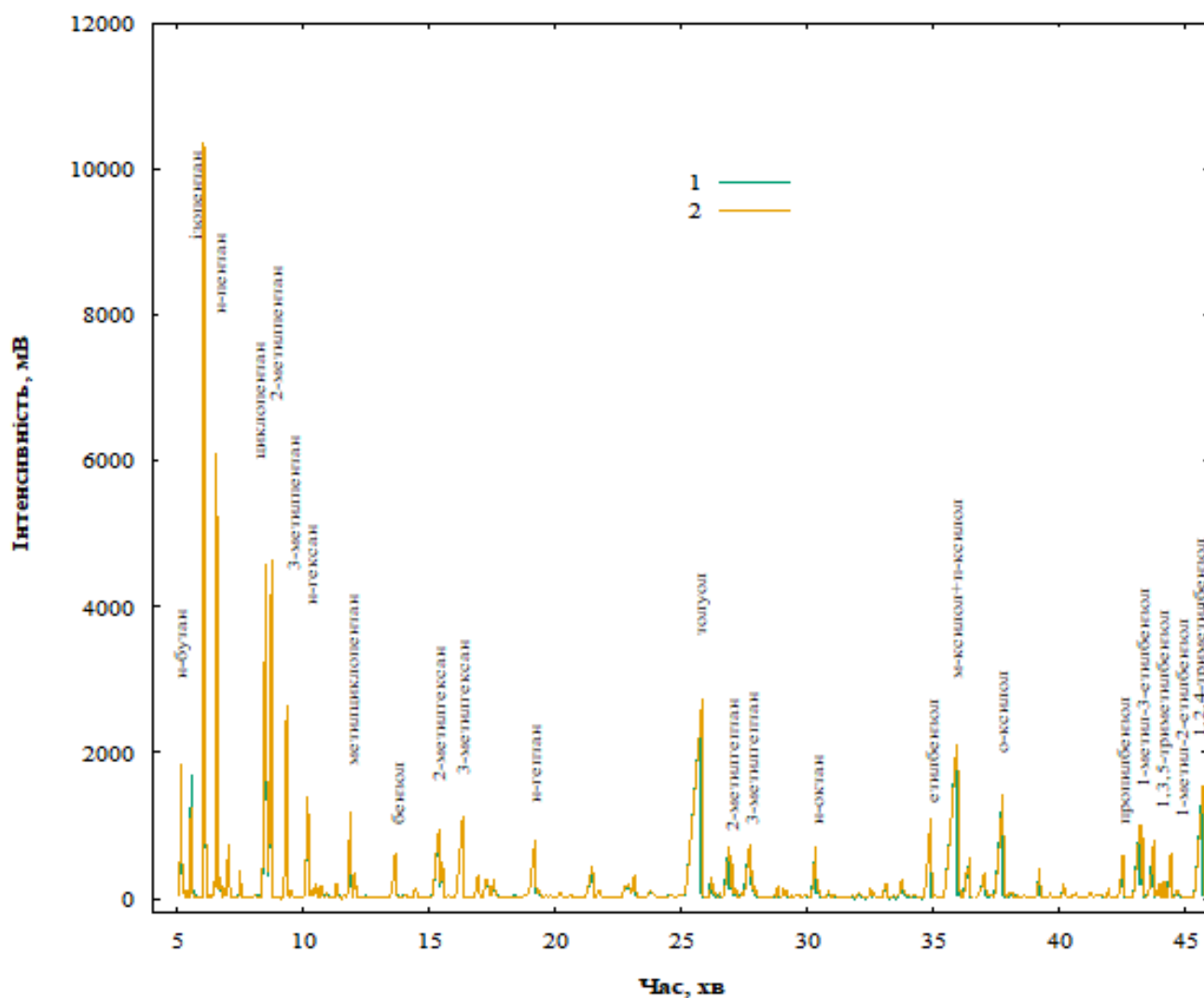


Рисунок 3.27 – Зведена хроматограма вуглеводневої суміші, очищеної за допомогою сапоніту, модифікованого 10% Methionine (1) та 10% L – lysine (2)

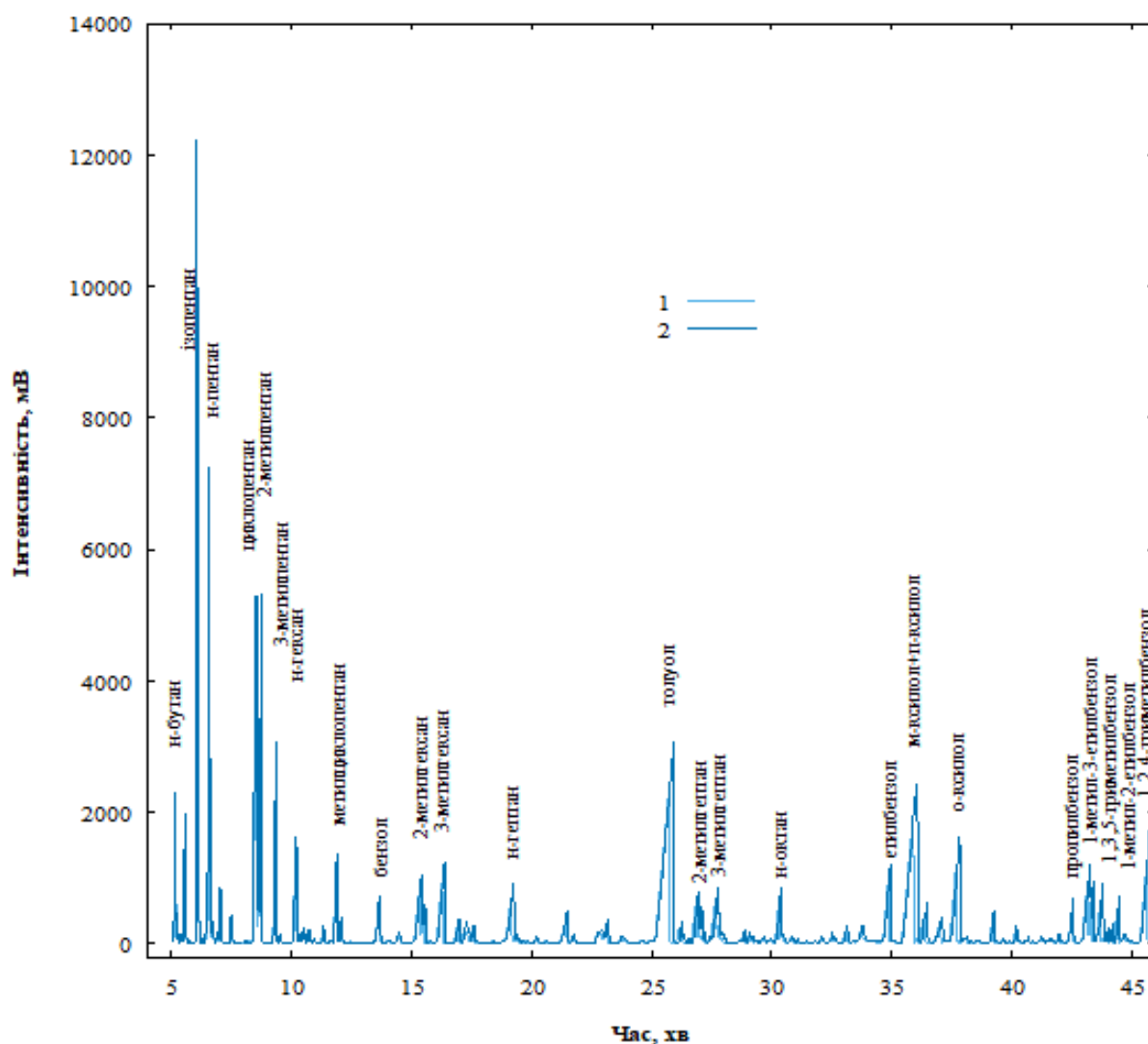


Рисунок 3.28 – Зведена хроматограма вуглеводневої суміші, очищеної за допомогою органоглин глауконіт – Methionine 10% (1) та глауконіт- L – lysine 10% (2)

Ефективність очищення бензину оцінювали по показнику октанового числа за моторним та дослідницьким методами. Результати показників ОЧ, молярної маси, відносної густини, тиску насичених парів наведено у таблиці 3.13.

Таблиця 3.29 – Показники октанового числа, молярної маси, відносної густини, тиску насичених парів досліджених зразків нафтопродуктів

Зразок очищеної вуглеводної суміші	Октанове число		Молярна маса (г/моль)	Відносна густина	Тиск насичених парів (кПа)
	дослідницький метод	моторний метод			
1	2	3	4	5	6
А – 92 (неочищений)	91,631	81,605	102,821	0,761	65,114
А – 92, очищений, сапонітом, модифікованим Methionine (10%), промтитим	98,583	81,510	99,405	0,755	61,392
А – 92 очищений, сапонітом, модифікованим L – Lysine (10%), промтитим	98,182	80,983	97,196	0,748	68,967

Кінець таблиці 3.13

1	2	3	4	5	6
А – 92, очищений, глауконітом, модифікованим Methionine (10%), промтитим	98,609	81,435	99,737	0,757	58,821
А – 92 очищений, Глауконітом, модифікованим L – Lysine (10%), промтитий	96,976	81,126	100,379	0,761	57,654
А – 92 очищений, сапоніт модифікований L – Arginine (10%) (США) промтитий	94,256	81,111	102,081	0,761	58,084

Враховуючи показники октанового числа та тиск насиченої пари, можна константувати, що ефективною виявилась модифікація сапоніту та глауконіту за допомогою сульфуровмісної кислоти Methionine, концентрацією 10%.

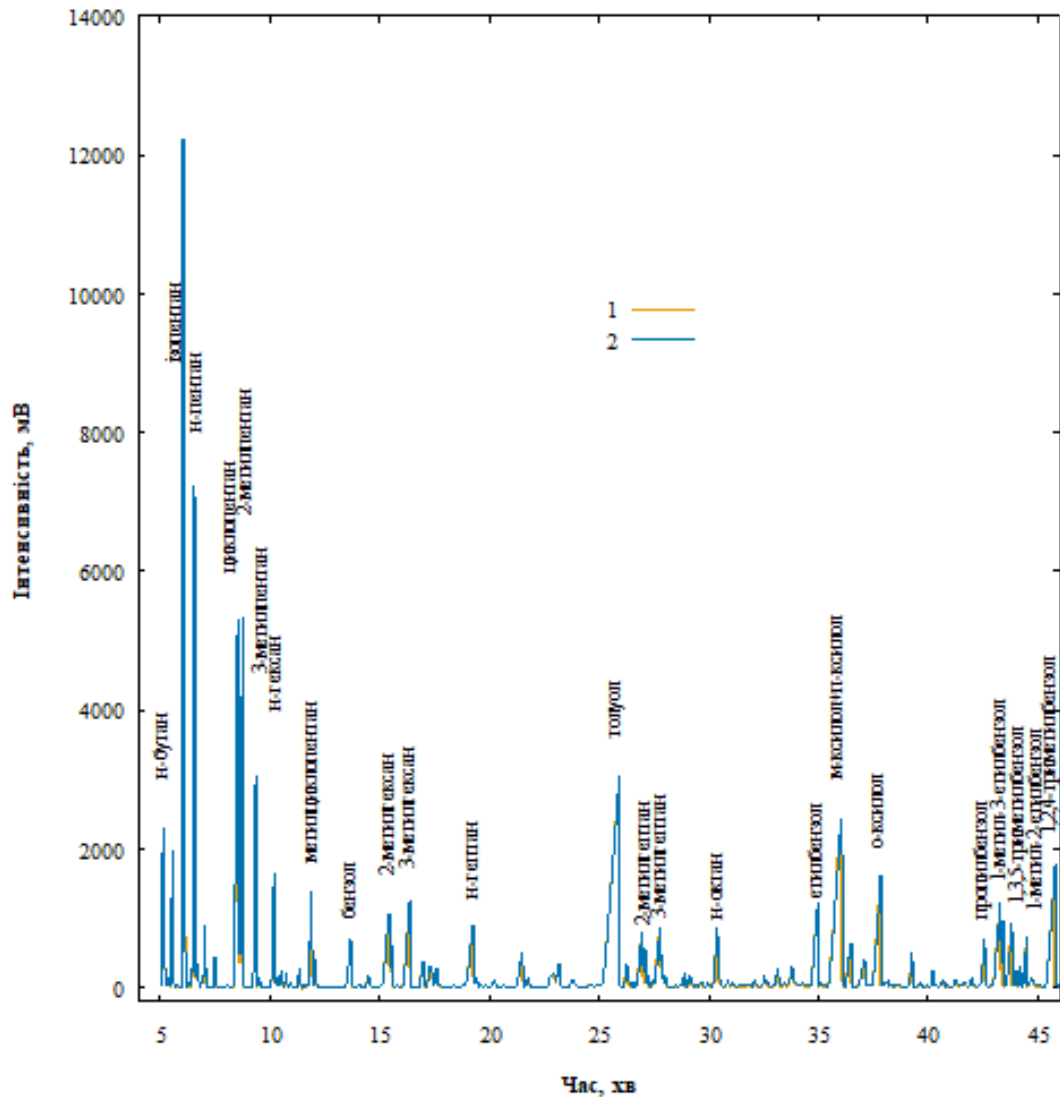


Рисунок 3.30 – Зведена хроматограма вуглеводневої суміші, очищеної з використанням сапоніту (1) та глауконіту (2), модифікованих 10% L – lysine

Можливо, це пов'язано з тим, що із – за відсутності операції промивання після процесу модифікації, залишки амінокислоти створюють плівку на поверхні глини, частково забивають пори, що є причиною пониження її сорбційної здатності по відношенню до низькооктанових фракцій палива [25].

Фрагменти хроматограм наведено на рисунках 3.31 – 3.34.

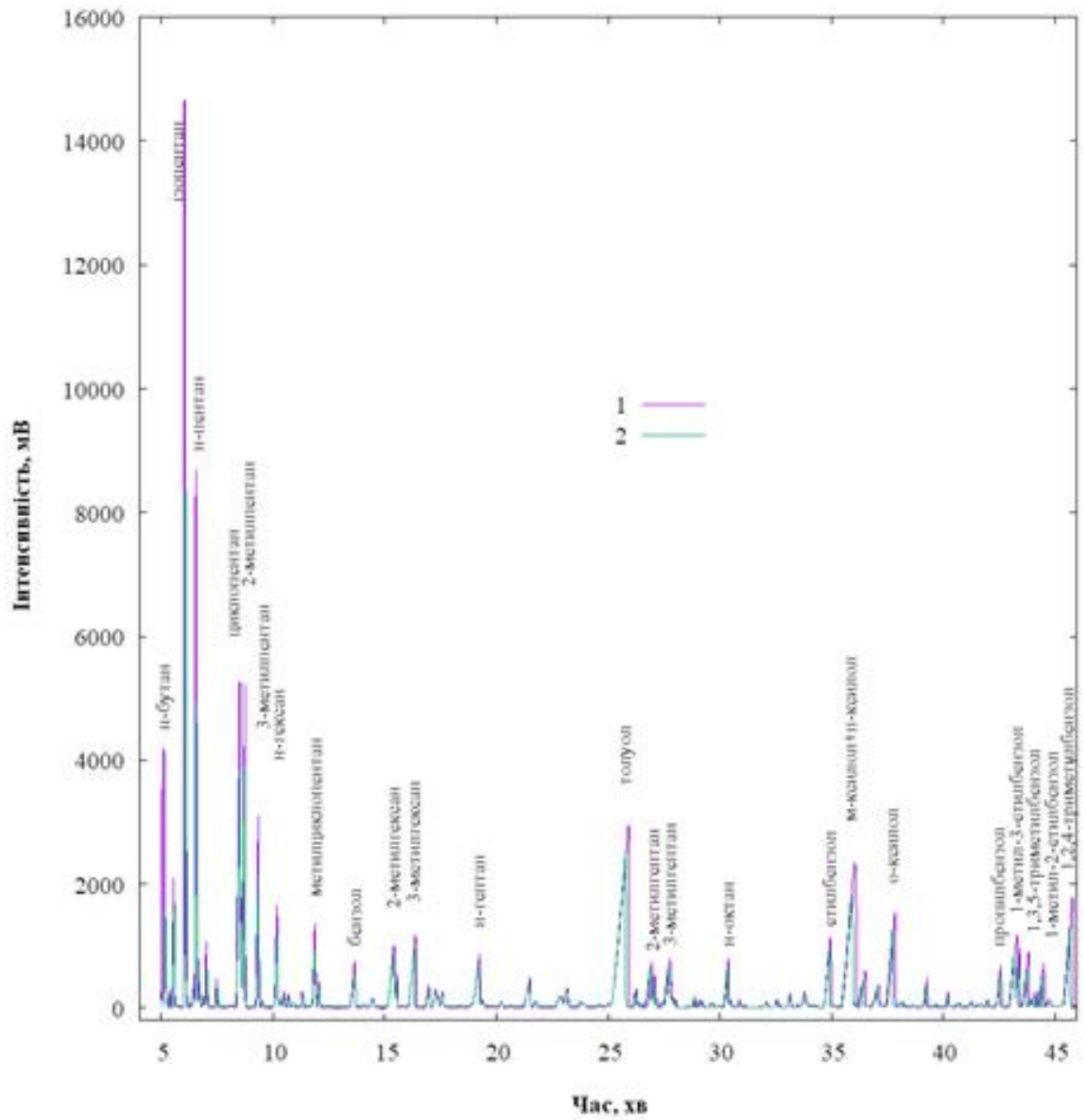


Рисунок 3.31 – Зведена хроматограма бензину А – 92

(1) неочищеного та очищеного з використанням сапоніту (2), модифікованим 10% Methionine

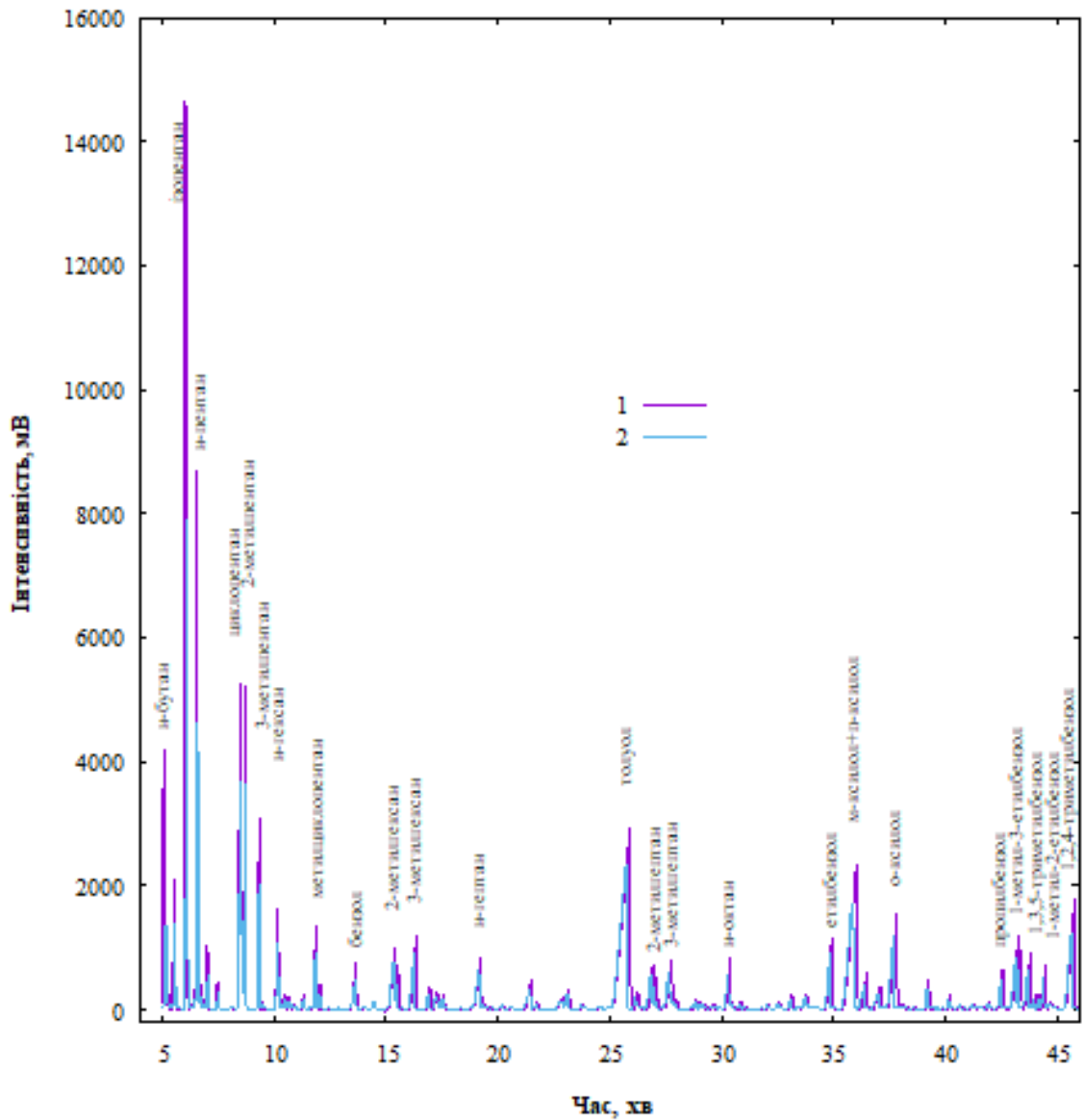


Рисунок 3.32 – Зведена хроматограма бензину А – 92 (1) неочищеного та очищеного за допомогою глауконіту (2), модифікованого 10% Methionine

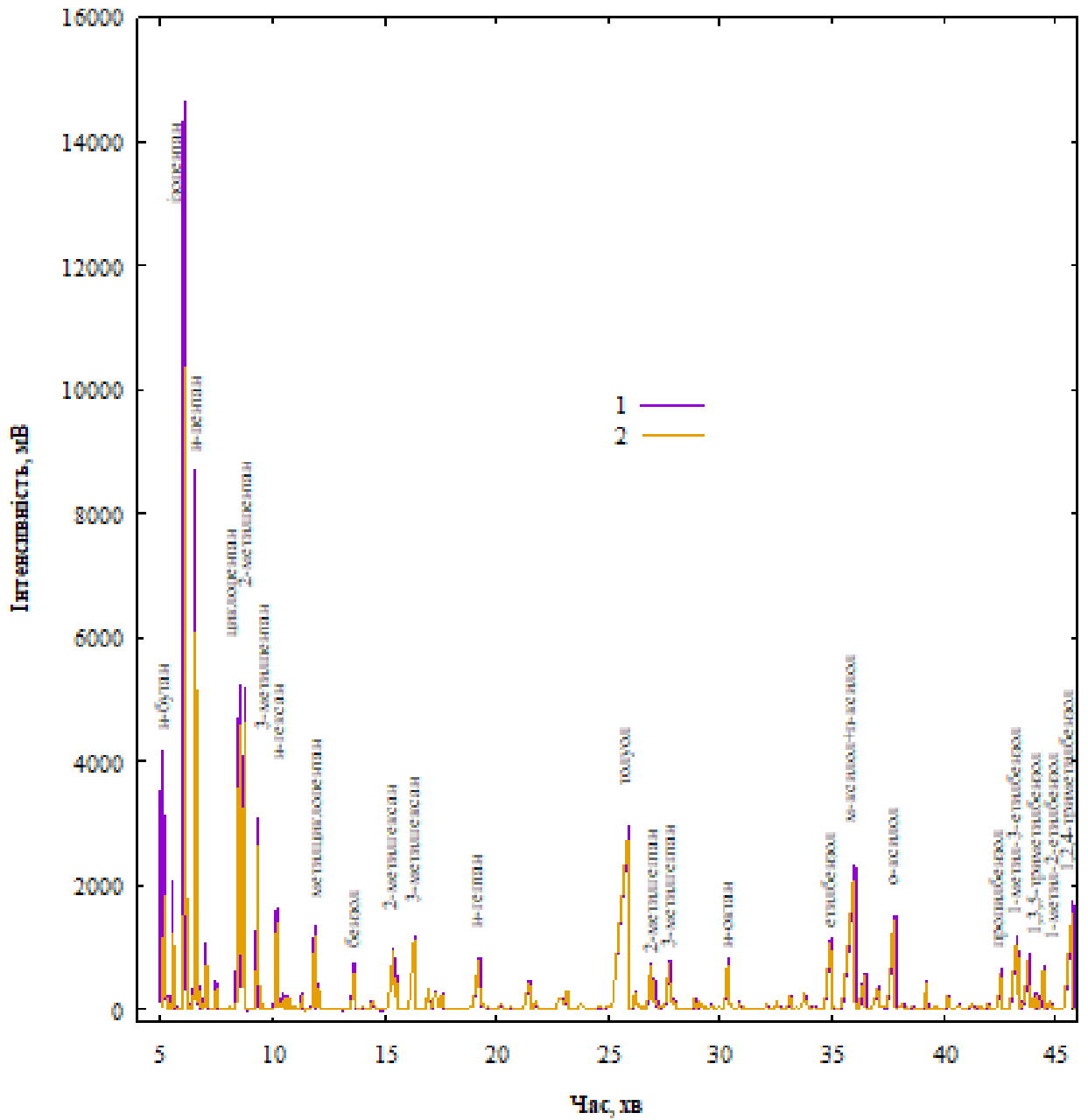


Рисунок 3.33 – Зведена хроматограма бензину А – 92 (1) неочищеного та очищеного з використанням сапоніту (2), модифікованого 10% L - lysine

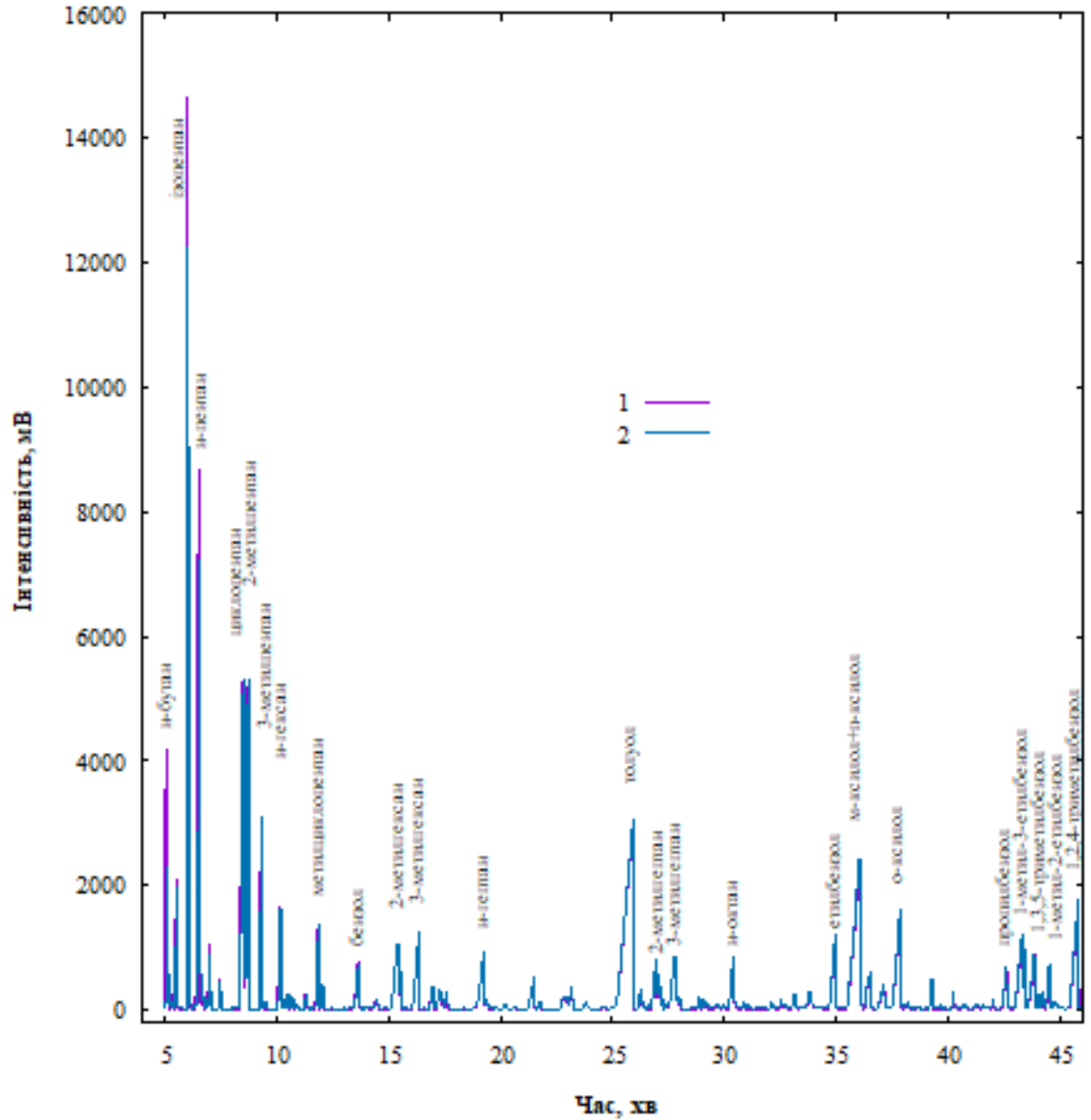


Рисунок 3.34 – Зведена хроматограма бензину А – 92 (1) неочищеного та очищеного за допомогою глауконіту (2), модифікованого 10% L - lysine

У таблиці 3.14 наведено мольний вміст вуглеводнів у пробі досліджуваного бензину марки А-92

Таблиця 3.14 – Мольний вміст вуглеводнів у пробі досліджуваного бензину марки А-92

Зразок очищеної вуглеводної суміші	Парафін и (маса %)	Ізопарафіни , (маса %)	Ароматика , (маса %)	Нафтени , (маса %)	Олефіни , (маса %)
1	2	3	4	5	6
А – 92 (неочищений)	11, 675	27,096	26,765	14,404	6,124
А – 92, очищений, сапоніт модифікований Methionine (10%) промийтий	11,753	28,064	27,936	13,996	4,976
А – 92 очищений, сапоніт модифікований L – Lysine (10%) промийтий	11,630	28,618	28,188	14,443	3,917
А – 92, очищений, глауконіт модифікований Methionine (10%) промийтий	11,591	27,507	28,572	13,851	4,940

Кінець таблиці 3.14

1	2	3	4	5	6
А – 92 очищений, глауконіт модифікований L – Lysine (10%) промийтий	11,145	28,527	28,903	13,708	4,159
А – 92 очищений, сапоніт модифікований L – Arginine (10%) (США) промийтий	11,171	27,358	27,007	16,265	5,059



Рисунок 3.35 - Вуглеводневий склад (маса %) бензину А-92 неочищеного

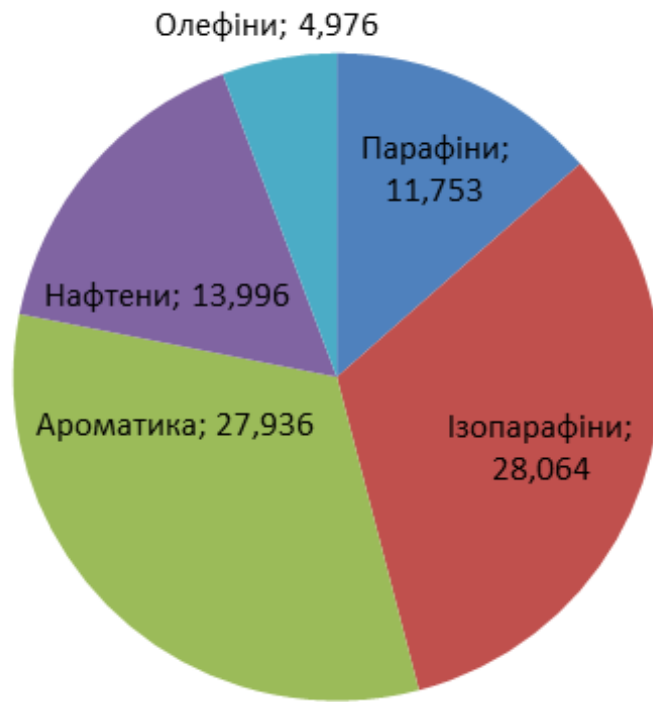


Рисунок 3.36 - Вглеводневий склад (маса %) бензину А-92, очищеного модифікованим сапонітом Methionine 10%



Рисунок 3.37 - Вглеводневий склад (маса %) бензину А-92, очищеного модифікованим сапонітом L – Lysine 10%



Рисунок 3.38 - Вуглеводневий склад (маса %) бензину А-92, очищеного модифікованим глауконітом Methionine 10%



Рисунок 3.39 - Вуглеводневий склад (маса %) бензину А-92, очищеного модифікованим глауконітом L – Lysine 10%

З показників таблиці 3.14 та кругових діаграм можна зробити висновок, що найбільше суттєво змінюється вміст олефінів – зменшується до 30% по всіх зразках[26].

Адсорбція вуглеводнів глинистих мінералів, модифікованими амінокислотами різної структури довели, що цей процес відбувається на зовнішній поверхні кристалітів. Тобто, обмінні катіони у міжшаровому просторі і внутрішня киснева поверхня алюмосилікатних шарів не беруть участь у взаємодії шаруватих силікатів та не полярних вуглеводів [27].

Активними центрами на зовнішній поверхні кристалітів глинистих мінералів можуть бути обмінні катіони та групи NH_2 від амінокислот [28].

ВИСНОВКИ

1. У дослідницькій роботі проведено літературний огляд та патентний пошук згідно теми, підбрано методики експерименту, сформульовано основні завдання та описано шляхи їх реалізації.
2. У пошуковій роботі розроблено методику модифікації глинистих мінералів за допомогою амінокислот: перемішування на протязі 2 годин, швидкість обертання мішалки 300 об/хв, концентрація кислоти 10 %, промивання теплою та холодною водою.
3. Визначено рН водних суспензій амінокислот, яке в середньому становить 6,98.
4. Використовуючи ІЧ – спектроскопію, у всіх зразках модифікованих глини констатована наявність груп $-\text{COOH}$ – та $-\text{NH}_2$ –, що доводить ефективність використаних амінокислот Methionine, L – lysine.
5. Виходячи з результатів рентгенофазового аналізу, показано, що в кожному зразку присутній хімічний елемент Fe. В сапоніті, модифікованому Methionine 10% , L – lysine 10% та в глауконіті, модифікованому L – lysine 10% елементу Fe – найбільше. А в глауконіті, модифікованому Methionine 10% - найвищий вміст Силіцію.
6. Рентгеноструктурний аналіз зразків отриманих органосапонітових та органоглауконітових комплексів показав, що в основному, вони складаються з кварцу та для глауконіту в незначних кількостях літій хлориду та оксидів заліза і свинцю. Після модифікації амінокислотами, структура мінеральних сорбційних матеріалів і надалі залишилась кристалічною, але більш впорядкованою.
7. Проведено дослідження розмірів частинок природних та модифікованих глини за допомогою методу лазерної дифракції: в середньому частинки мають діаметри від 100 до 200 мкм.
8. Мікроскопічні дослідження зразків довели, що молекули вуглеводнів адсорбуються тільки на зовнішній поверхні мінералів. Можливо цим і

пояснюється утворення гістерезисної петлі, яка існує при низьких значень P/P_s , тому що адсорбція у мікропорах смектитових і глауконітових глин встановлюється надзвичайно повільно.

9. Газохроматографічним методом доведено, що після очищення вуглеводневих сумішей органомінеральними глинами відбувається зменшення змісту олефінів на 30% у всіх зразках. Можливо, це є одна із причин збільшення октанового числа, так як отриманий матеріал адсорбує низькооктанові фракції.
10. Заміна неорганічних обмінних катіонів на органічні призводить до суттєвої зміни фізико – хімічних властивостей глин, що відкриває нові можливості їх використання у якості каталізаторів, іммобілізаторів, сорбентів.
11. Активність глинистих мінералів проявляється в різних середовищах і обумовлена вона існуванням на їх поверхні активних центрів. Більша частина їх в глинах монтморилонітового (сапонітового) складу розміщена на базальних площинах кристалітів і тільки незначна частина знаходиться на їх ребрах. Однак, до цього часу не відомо, яке істинне співвідношення обмінних центрів на різних поверхнях в природних глинах, і як це співвідношення змінюється в процесах хімічної, механічної і термічної обробках.
12. Органомодифіковані глинисті мінерали можна розглядати як селективні сорбенти: змінюючи їх органічний обмінний катіон, можна регулювати при цьому адсорбційні властивості глини.

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ

1. Ганзюк А. Модифікація сапонітових глин поверхнево-активними речовинами / А. Ганзюк, С. Карван, Г. Дейчук, Х. Ганзюк // Вісник Львівського університету. Серія хімічна. – 2015. – Вип. 56(1).
2. Sokol H., Sprynskyy M., Ganzyuk A. Structural, Mineral and elemental composition features of iron- rich saponite clay from Tashkiv deposit (Ukraine). Colloids and Interfaces // Bulletin of Khmelnytsky National University. Technical sciences – 2 019. № 3. P. 10.
3. Бауатдинов С. Рекомендации по применению обогащенного глауконитового песка в качестве удобрения в сельскохозйственном секторе / С. Бауатдинов, И. Аимбетов – Узбекистан // International scientific review – Узбекистан – 2017 – 35 с.
4. Meunier. Clays / Meunier, Alain. // Springer Berlin Heidelberg – 2005. – 183 с.
5. Стратегія розвитку Хмельницької області на 2021-2027 Роки – Режим доступу: <https://www.minregion.gov.ua/wp-content/uploads/2020/04/strategiya-rozvytku-hmelnyczkoji-oblasti-na-2021-2027-roky.pdf> (Дата звернення 20.02.2021)
6. Тарасевич Ю. И. Адсорбция на глинистых минералах / Ю. И. Тарасевич, Ф. Д. Овчаренко. – Киев: Наукова думка, 1975. – 351 с.
7. Янов В. П. Сапонитовые Глины / В. П. Янов. 2016. – 11 с. // Режим доступу: http://www.novotech.kiev.ua/?page_id=65 (19.02.2021)
8. Blagodir A. O. Modified Saponite For Reducing Of Vehicle Exhaust Gas Emissions/ A. O. Blagodir, A. Y. Ganzyuk // Lviv Chemical Readings – Lviv, 2021. – С. 12–13.
9. Грим Р. Э. Минералогия и практическое использование глин / Р. Э. Грим // Мир – 1978. – 512 с.
10. Березов Т. Т. Классификация аминокислот / Т. Т. Березов, Б. Ф. Коровкин // Биологическая химия: Учебник.– 3-е изд., перераб. и доп.– М.: Медицина - 1998. – 704 с.

11. Пшеничникова А. Б. Биоорганическая химия / А. Б. Пшеничникова, Е. Н. Карнаухова, Е. Н. Звонкова, В. И. Швец – Академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова – 1995. – 16 с.
12. Безуглий П. О. Фармацевтична хімія / П. О. Безуглий. – Вінниця: Нова Книга, 2008. – 560 с.
13. Bode-B" S. M. Arginine infusion decreases peripheral arterial resistance and inhibits platelet aggregation in healthy volunteers / Bode-B" // National Library of Medical – 1994. – 7 с.
14. Schini V. B. L-arginine evokes relaxations of the rat aorta in both the presence and absence of endothelial cells. J Cardiovasc Pharmacol / Schini // National Library of Medical – 1991. – 17 с.
15. Böger R. H. Supplementation of hypercholesterolaemic rabbits with L-arginine reduces the vascular release of superoxide anions and restores NO production / Böger // National Library of Medical – 1995. – 68 с.
16. Antiatherogenic effects of L-arginine in the hypercholesterolemic rabbit. / Cooke // National Library of Medical – 1992. – 5 с.
17. Isobe K K. Comparative review of the recent enzymatic methods used for selective assay of l-lysine / Isobe K // Scientific Collection «Interconf»– 2019. – № 63 – 10 с.
18. Isobe K K. Comparative review of the recent enzymatic methods used for selective assay of l-lysine / Isobe K // Scientific Collection «Interconf» – 2019 – № 63 – 10 с.
19. Kohsuke H. Safety assessment of L-lysine oral intake: a systematic review / Kohsuke // National Library of Medical – 2019. – 12 с.
20. Desiree W. Methionine Restriction and Cancer Biology / Desiree // Dietary donors of methyl ether and epigenetics during the life cycle – 2020. – 12 с.
21. Juan C. Methionine in proteins: The Cinderella of the proteinogenic amino acids / Juan // Protein Sci – 2019. – 10 с.
22. Yeh J. M. Siloxane-modified epoxy resin–clay nanocomposite coatings with advanced anticorrosive properties prepared by a solution dispersion approach /

- J. M. Yeh, H. Y. Huang, C. L. Chen, W. F. Su, Y. H. Yu // *Surface and Coatings Technology*. – 2006. – № 200 (8). – P. 2753–2763.
23. Лисичкин Г. В. Достижения, проблемы и перспективы химического модифицирования поверхности минеральных веществ / Г. В. Лисичкин // *Журнал ВХО им. Д.И. Менделеева*. – 1989. – № 3. – С. 3–9.
24. Прохина А. В. Модификация поверхности глинистых минералов с высоким содержанием монтмориллонита в электромагнитном поле высокой частоты / А. В. Прохина, Н. А. Шаповалов, М. М. Латыпова // *Науково-технічний збірник* – 2011. – 396 С.
25. Hanziuk A. Y. Organo – modified saponite for reducing of vehicle exhaust gas emissions / A. Y. Hanziuk, O. I. Stremetsky, A. O. Blagodir // *Khmelnysky National University, 2021. – (3). – (Technical Sciences). – с. 186–192.*
26. Ганзюк А. Я. Дослідження процесів очищення нафтопродуктів за допомогою активованих смектитових глин / А. Я. Ганзюк, Д. М. Вишневська, Н. Л. Похило [та ін.] // *Вісник Хмельницького національного університету. Технічні науки*. – 2019. – № 1. – С. 82–90.
27. Сокол Г. М. Структурна модифікація сапонітових глин кислотною обробкою / Г. М. Сокол // *Міжвузівський збірник наукових праць “Наукові нотатки” Луцький національний технічний університет*. – Луцьк, 2017. – № 56. – С. 149–153.
28. Быков В. Т. Изменение структуры природных сорбентов под влиянием температурных и химических факторов. // В сб. "Природные сорбенты Дальнего Востока". – М.: АН СССР, 1970. – 340 с.