

## Povrchovo funkcionalizované adsorbenty na báze prírodného zeolitu

EVA CHMIELEWSKÁ

Katedra ekoszológie a fyziotaktiky Prírodovedeckej fakulty UK,  
Mlynská dolina – B2, 842 15 Bratislava  
chmielewska@fns.uniba.sk

### Surface functionalized adsorbents on the base of natural zeolite

Recently, numerous approaches have been studied for the development of new economic and environmental technologies using biomorphic adsorbents for pollutants sequestering. In the submitted work the scope of our investigation was to broaden the natural zeolite of clinoptilolite type exploitation for the processes of anionic species removal from waters. The zeolite matrix was templated or peletized by some natural polysaccharide.

**Key words:** natural zeolite, clinoptilolite, macromolecular clatrate, polysaccharides, alginate, hybridized adsorbent, inclusive compounds, implantation of functional groups, liquid crystals, peletization

### Úvod

Voda je jedna z najdôležitejších zložiek životného prostredia a jej spotreba neustále rastie nielen so zvyšujúcim sa životným štandardom obyvateľstva, ale aj demografickým prírastkom populácie na Zemi. Závažným problémom sa stáva eutrofizácia povrchových vôd spôsobená najmä dusičnanmi a fosforečnanmi, ktoré majú pôvod v intenzifikácii poľnohospodárskej výroby a v používaní priemyselných hnojív. Dávkovaním týchto priemyselných produktov ale aj vplyvom samotnej priemyselnej činnosti sa do životného prostredia dostávajú mnohé cudzorodé látky a zlúčeniny, ako napr. skleníkové plyny, freóny, perzistentné organické polutanty (POP), ťažké kovy, pesticídy, prašnosť, fotochemický smog, detergenty, nitrozoamíny, polyaromatické uhľovodíky (PAU) a podobné syntetické organohalogény. Fenolické zlúčeniny ako chlórphenol, trihalogénmetány a iné, ktoré môžu byť produktmi reakcií dezinfekčných prostriedkov a humínových látok, resp. iných živočíšnych metabolitov, sú preukázateľne karcinogénne (Sámešová a Ladomerský, 2003).

Adsorpcia ako separačná metóda je podľa historických analýz známa už od čias antiky. Súčasná moderná adsorpcia založená na Langmuirovej teórii a chémii povrchov sa odhaduje na cca 80 rokov. Svoju autonómiu ako vedná disciplína si udržiava aj zásluhou enormnej komplexnosti fenoménu samotnej adsorpcie a fázového rozhrania látok, ale vo všeobecnosti aj zásluhou každodenného výskytu tohto a príbuzných fenoménov v prírode a spotrebiteľskej praxi. Preto ju možno jednoznačne označiť ako technológiu 21. storočia. Stáva sa kľúčovou metódou aj pri rozvoji progresívnej výroby ekologickej energie alebo inteligentných produktov novej generácie (tepelné čerpadlá, chladničky, transformátory,

klimatické zariadenia, automobily) a aplikuje sa vo výskume vesmíru, čo pre budúci vývoj spoločnosti predstavuje istú intelektuálnu výzvu (Podkosielsky a Dabrowski, 2001).

K zdrojom rôznych rizikových prvkov patria horniny, popolčeky, priemyselné hnojivá, ČOV kaly, sedimenty tokov a nádrží, antropogénne emisie a polutanty z priemyslu a automobilizmu, zo spaľovní a neriadených skládok odpadov a podobných činností. Prírodný zvýšený výskyt kovov je najmä v geochemických anomáliách. Na Slovensku sú najvýznamnejšie geochemické anomálie, a teda potenciálne zdroje kovov, Štiavnické vrchy a Slovenské rudohorie (Spiš a Gemer). V súčasnosti sú ich bane prevažne vyťažené, ale pozostatky v podobe hlušiny predstavujú stále veľké nebezpečenstvo pre široké okolie.

Práve u kovov, ktoré sú žiaľ v životnom prostredí perzistentné prichádza do úvahy na zníženie ich nepriaznivých vplyvov voči biote a človeku okrem konvenčných oxidačno-redukčných a zrážacích postupov adsorpcia. Z ekonomického hľadiska má pre domácu aplikáciu a metal-katiónové špecie význam predovšetkým náš zeolit z priemyselného ložiska pri Nižnom Hrabovci (typ clinoptilolit), ktorý prejavuje selektívne vlastnosti ku katiónom kovov v nasledovnom poradí: Cs > Ag > Pb > Ba > Co > Zn > Cu > Fe. Tieto vlastnosti domáceho zeolitu (clinoptilolitu) boli v rozsiahlej miere preskúmané a mnohokrát publikované ešte v období rokov 1985 – 1989, keď Keramické závody Košice ako hlavný koordinátor štátnej výskumnej úlohy iniciovali výskum vlastností a možností využitia prírodného zeolitu z priemyselného ložiska pri Nižnom Hrabovci v národnom hospodárstve ČSFR. Problematika ochrany vôd sa riešila v rámci čiastkovej úlohy *Výskum využitia upraveného zeolitového tufu pri úprave a čistení vôd* na Výskumnom ústave vodného hospodárstva (VUVH) v Bratislave. Zároveň nemožno nespomenúť

prínos pracovníkov Katedry ložiskovej geológie PriF UK v Bratislave, ktorí mali najväčšie zásluhy na objavení našich bohatých zásob veľmi kvalitného prírodného zeolitu (klinoptilolitu). V tomto období sa na VUVH preskúmali aj vlastnosti iného druhu zeolitu – mordenitu, avšak podstatne nižšej kvality, ktorého výskum v tom čase financoval Geologický prieskum, stredisko Banská Bystrica.

V predkladanej práci sa venujeme možnosti rozšírenia využitia prírodného klinoptilolitu z ložiska Nižný Hrabovec po funkcionalizácii povrchu aj pre sekvenciu metal-aniónových špecií, a to predovšetkým pomocou organických templátov, príp. po jeho peletizácii s prírodnými polysacharidmi, ktoré nie sú doposiaľ známe ani z literatúry, avšak v podstatnej miere by mohli rozšíriť sortiment ponuky nových, inovovaných adsorbentov na báze lacných prírodných materiálov. Spomedzi ostatných prevažne prírodných adsorbentov (alginít, perlit, lignit, bentonit, priemyselné popoloviny ako chezacarb, korok, pyrolýzne uhlie, antracit, aktívne uhlie, geokompozitný prefabrikát slovakit, granulovaný hydrát Fe(III) – GEH) tuzemský klinoptilolit preukázal oproti kovom jednu z najvyšších účinností adsorpcie, ako aj najvhodnejšie hydrodynamické vlastnosti, kým ostatné materiály pôsobili zväčša len paliatívne (okrem GEH). Syntetické iónexy nových generácií na báze styren–divinyl benzénu, resp. membránové procesy sú pre naše podmienky a veľké objemy vôd stále príliš nákladné (Inglezakis et al., 2005; Horváthová, 1989; Šamajová a Kraus, 1978).

#### Súčasný trendy vo vývoji environmentálnych (supramolekulárnych) adsorbentov

Vývoj nových, ale amorfných mezopórovitých molekulových sít (MMS) – americkou spoločnosťou Mobil Oil od 90. rokov minulého stor. – môže potenciálne ohroziť svetové trhy so zeolitom, obzvlášť s ekonomicky nákladnejšími syntetickými druhmi. Treba však poznamenať, že tieto mezopórovité molekulové sitá sa zatiaľ komerčne nevyrábajú, ale v budúcnosti môžu nájsť uplatnenie aj pri adsorpcii. Ich nedostatkom je nízka hydrotermálna stabilita, mechanická krehkosť a navyše ako amorfné molekulové sitá nevykazujú žiadnu priestorovú selektivitu. Pripravili sa tiež mezopórovité vlákna milimetrovej dĺžky a mikrometrového priemeru a filmy. Úsilie inkorporovať hliník do neutrálneho silikátového skeletu MMS bolo spočiatku motivované snahou získať kyslý katalyzátor na krakovanie veľkých molekúl uhľovodíkov, ktoré nemožno uskutočniť pomocou štandardných katalyzátorov na báze zeolitu Y. Doposiaľ sa však nepodarilo pripraviť dostatočne stabilnú štruktúru týchto aluminosilikátových MMS. Hierarchické štruktúry templátovaných silikátových a aluminosilikátových MMS sa v súčasnosti považujú za najaktuálnejší problém v oblasti syntéz pórovitých materiálov (Ratkovský et al., 1997).

Vzhľadom na to, že cieľom finančne podporeného výskumu je študovať kombinované, resp. kompozitné adsorbenty na báze domáceho prírodného klinoptilolitu, je vhodné uvedené materiály najprv charakterizovať.

Kompozitné (lat. composita = zložený) materiály sú vytvorené z dvoch alebo viacerých chemických, príp. štruktúrou rozdielnych zložiek, z ktorých aspoň jedna, označovaná ako matrica (kovová, keramická alebo polymérna), je fáza kontinuálna, pričom ostatné zložky vytvárajú fázu diskontinuálnu (v matici dispergovanú). Spravidla takmer vo všetkých prípadoch kompozitných materiálov ide o zlepšenie pôvodných vlastností primárnej fázy.

Samotný prírodný zeolit je v zmysle tejto definície v natívnej forme kompozit, a to na základe multipórovitosti, ale aj viacfázového minerálneho zloženia. V zmysle najnovšej klasifikácie sú zeolity **makromolekulárne klatráty, resp. inkluzívne zlúčeniny**, ktoré sú svojou mikropórovitosťou a sieťou početných kanálov schopné pohlcovať tzv. hostujúce (guest), resp. iné, tiež intraštruktúrne klatráty, pretože tieto integrované molekuly na rozdiel od vonkajšieho skeletu podliehajú len slabým medzimolekulovým interakciám (host/guest) (Chmielewska et al., 2008).

#### Metodika výskumu

Prístrojové vybavenie na fyzikálno-chemickú charakterizáciu použitých materiálov

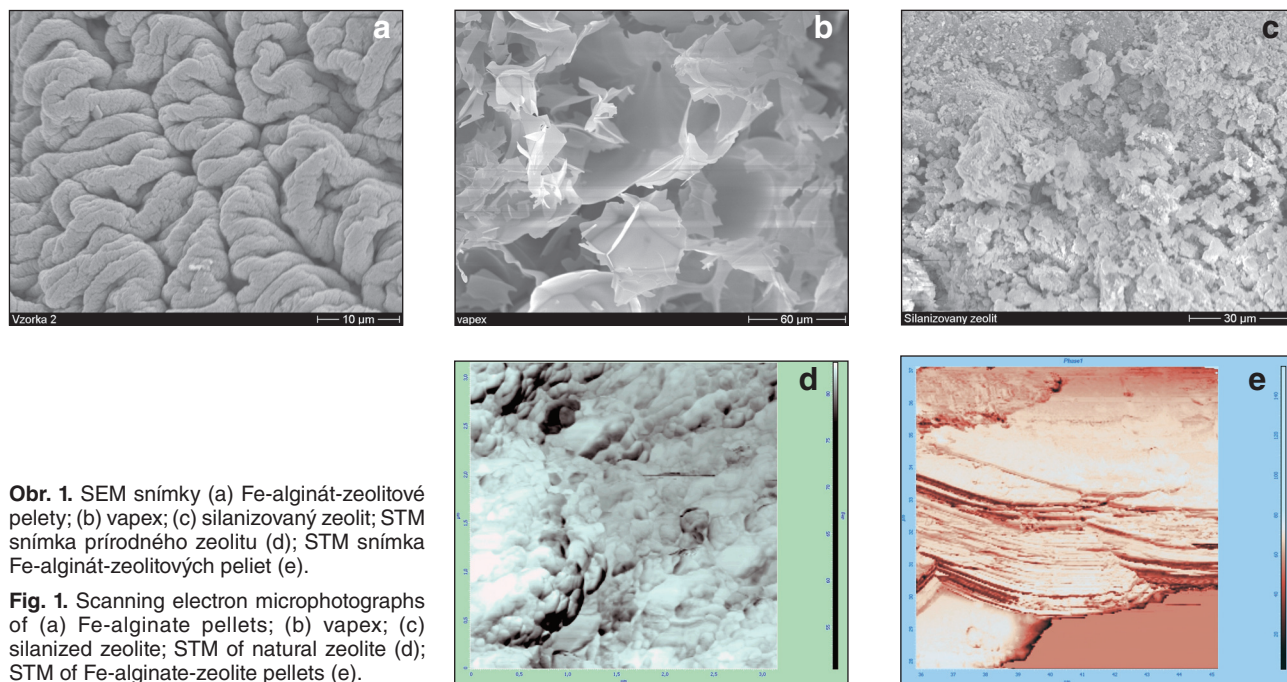
Na charakterizáciu použitých materiálov boli upotrebené riadkové elektrónový mikroskop Jeol-JXA 840A s integrovaným EDX mikroanalýzátorom Kevex a Si(Li) detektorom (Japonsko) a skenovací tunelovací mikroskop STM, snímajúci v bezdotykovom mode, NT-MDT zariadenie (Biont, a. s., Bratislava). SAXS – metóda málohľadového rozptylu bola vykonávaná na FF VU v Rakúsku s použitím generátora s rotujúcou anódou, ktorý bol vybavený kamerou, zdrojom CuK $\alpha$  radiácie a monochromátorom, t. j. Göbelovými zrkadlami (Nanostar, Bruker AXS, Karlsruhe).

Mössbauerove spektrum bolo namerané na FEI STU v Bratislave pomocou štandardného spektrometra (transmisnou geometriou) s Co(Rh) zdrojom. Spektrum sa získalo z práškovej formy vzoriek pri laboratórnej teplote. Na vyhodnotenie bol použitý program *Normos*. Ďalej sme použili izotachoforetický (ITF) analyzátor ZKI 02 (Villa Labeco, SR), pričom namerané koncentračné hodnoty boli spracované využitím ITP PRO 32 programu (Kas Comp, Ltd. Bratislava), a UV-VIS spektrofotometer HP 8452A (USA).

Analýzy anorganických aniónov a azofarbív AR 18 a AB 74

Stanovenie potravinárskeho farbiva AR 18 (acid red) sa vykonalo na UV-VIS spektrofotometri pri vlnovej dĺžke 506 nm a farbiva AB 74 (acid blue) pri vlnovej dĺžke 610 nm; ortokremičitany, halogenidy, fosforečnany, dusičnany a sírany vo vodách sa analyzovali pomocou ITF.

Porovnávacie skúšky jednotlivých adsorpčných materiálov (spravidla 0,5 g navážky s analytickou presnosťou sa dávkovalo do 50 ml modelového roztoku) sa vykonávali v stacionárnych podmienkach pri dosiahnutí rovnovážnych stavov.



**Obr. 1.** SEM snímky (a) Fe-alginát-zeolitové pelety; (b) vapex; (c) silanizovaný zeolit; STM snímka prírodného zeolitu (d); STM snímka Fe-alginát-zeolitových peliet (e).

**Fig. 1.** Scanning electron microphotographs of (a) Fe-alginate pellets; (b) vapex; (c) silanized zeolite; STM of natural zeolite (d); STM of Fe-alginate-zeolite pellets (e).

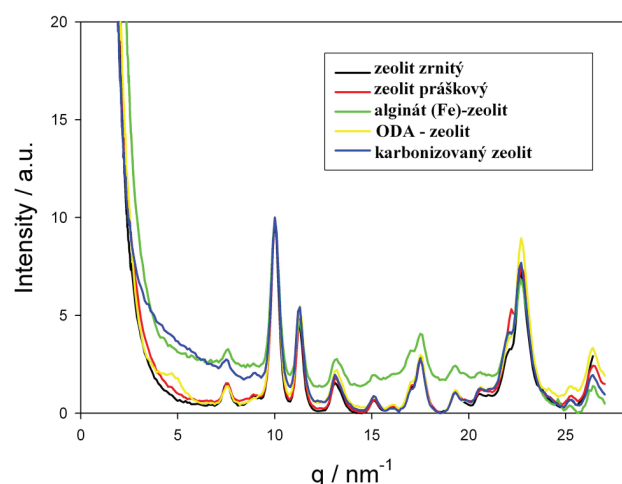
### Experimentálne výsledky a charakterizácia povrchovo templátovaných a peletizovaných adsorbentov so zeolitovou maticou

Obr. 1 znázorňuje morfológiu niektorých použitých adsorbentov – (a) povrch Fe-alginát-zeolitových peliet pod rastrovacím elektrónovým mikroskopom (SEM) možno charakterizovať ako povrazcovitý, pričom asi 5 takýchto povrazcov spolu predstavuje približne 10  $\mu\text{m}$ . Hydrofóbizovaný a expandovaný perlit (vapex) je nasnímkovaný analogicky v jednotkovej mierke 20  $\mu\text{m}$  (b) a silanizovaný zeolit v mierke 30  $\mu\text{m}$  (c). Ako vidieť na obr. 1b a 1c, mikroštruktúra zeolitu po hydrofobizácii organosilánom je morfológicky príbuzná perlitu, avšak

podstatne jemnejšia. Skenovací tunelovací mikroskop (STM) dokázal znázorniť atomárne rozlíšenie a konfiguráciu Fe-alginát-zeolitu, potvrdzujúcu vrstevnatú (paralelnú) textúru adsorbenta. Obr. 1d je STM snímka prírodného zeolitu a obr. 1e STM snímka alginát (Fe)-zeolitového adsorbenta (pelety).

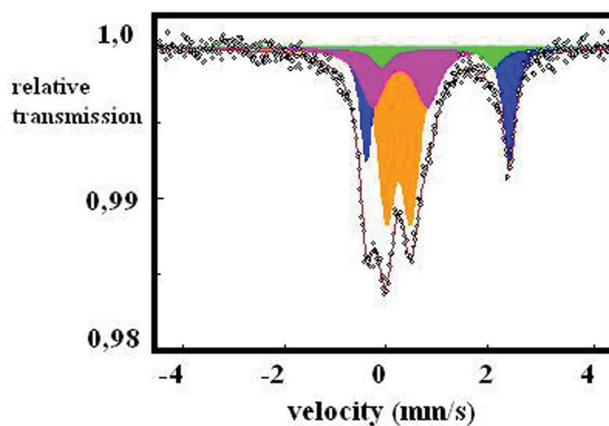
Charakterizácia vzoriek pomocou metódy málo-uhlového rozptylu (SAXS) niektorých pripravených zeolitových produktov, vrátane prírodného v zrnitej a práškovej konzistencii, sa uskutočnila v spolupráci s Viedenskou univerzitou.

Táto analytická metóda sa dostala do povedomia vedeckej verejnosti v súvislosti s charakterizáciou mezopórovitých molekulových sít (MCM-41). Ako vidieť



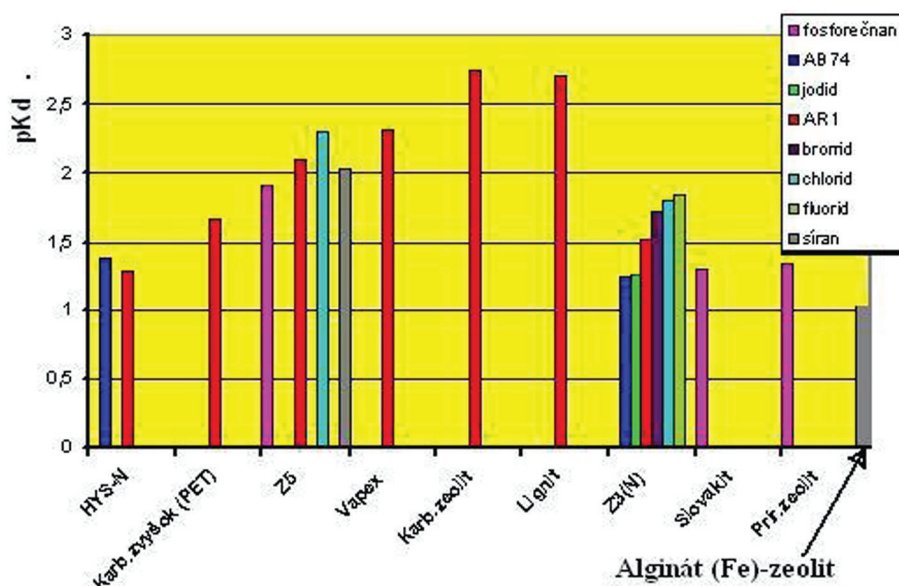
**Obr. 2.** Snímky málouhlového rozptylu (SAXS) niektorých zeolitových produktov.

**Fig. 2.** SAXS analyses of some studied adsorbents.



**Obr. 3.** Mössbauerové spektrum prírodného klinoptilolitu.

**Fig. 3.** Mössbauer spectra of natural clinoptilolite.



Obr. 4.  $pK_D$  pre rôzne typy adsorbentov a environmentálnych polutantov.

Fig. 4.  $pK_D$  for various adsorbents and environmental pollutants.

z obr. 2, najvyššie pozadie, a teda prítomnosť amorfnej fázy je možné indikovať pri kompozitoch karbonizovaný a Fe-alginátový zeolit, čo súvisí s najvyšším obsahom mimozeolitovej fázy. ODA-klinoptilolit potvrdil lamelárnu štruktúru nanoseného templátu s približne 3,6 nm vzdialenosťou reťazcov. SAXS analýzy zaznamenali zníženie pórovitosti o cca 13 % v hydrofóbizovanom a karbonizovanom zeolite oproti pôvodnému, ale aj o cca 20 % zvýšenie (pravdepodobne mezopórovitosti) po peletizácii zeolitu s biomolekulárnym alginátom.

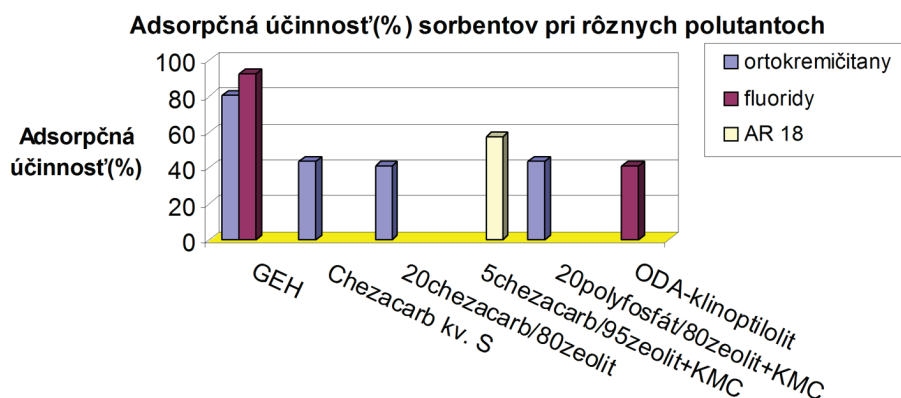
Obr. 3 na doplnenie ilustruje výskyt rôznych oxidačných stavov – Fe(III) a Fe(II) iónov pomocou Mössbauerových spektier (merané v kooperácii s Fakultou elektrotechniky a informatiky STU v Bratislave). Prírodný zeolit obsahuje cca 1 % celkového železa, z toho asi 70 % Fe(III) – dvakrát pozorovaný dublet na obr. 3 a cca 30 % Fe(II). Aktiváciou a dopovaním externého Fe(III) do vzoriek sa jeho obsah v Fe-alginát-zeolitových peletách trojnásobne zvýšil.

Obr. 4 znázorňuje  $pK_D$  ( $-\log K_D$  – distribučný koeficient;  $K_D \sim a(\text{rov})/c(\text{rov})$  v l/g) pre rôzne typy adsorbentov a environmentálnych polutantov. Výsledky sa získali z laboratórnych experimentov zo stacionárneho režimu, pri dosiahnutí rovnovážnych stavov, s porovnateľnými

východiskovými koncentraciami adsorbátov. ODA zeolit (I, II) reprezentuje hydrofóbizovaný zrnitý zeolit, typ klinoptilolit z ložiska pri Vranove nad Topľou pri nižšom (I) a vyššom (II) stupni imobilizácie oktaedecylamónneho (ODA) tenzidu. Granulované aktívne uhlie HYS-N pochádza z Hnúšte – Likier, expandovaný a hydrofóbizovaný perlit – Vapex zo spoločnosti Kerkotherm Košice, pyrolýzny zvyšok sa získal spálením PET fliaš, zeocarb je karbonizovaný zrnitý zeolit, slovakit je komerčný geokompozitný prefabrikát na báze karbonátov, kaustobilit – lignit pochádza zo slovenského ložiska na Záhorí. Alginát-zeolitové pelety (v hmotnostnom pomere 1 : 2) sa pripravili v laboratórnych podmienkach. AR 1 a AB 74 sú potravinárske azofarbivá acid red a acid blue s dvomi a tromi benzénovými jadrami vo forme sulfonátov sodných. V zmysle uvedeného grafu sa najlepšie výsledky dosiahli v tomto poradí (poradie od najvyššej kapacity):

Fe alginát/zeolit (síran) > ODA-zeolit (AB 74, jódid) > AU HYS-N (AR 1) > slovakit, zeolit (fosfát)

V snahe zvýšiť kapacitu klinoptilolitu a univerzálnejšie využiť jeho vlastnosti ako prírodného adsorbenta sa



Obr. 5. Adsorpčná účinnosť v % pre rôzne adsorbenty a 3 modelové polutanty vód.

Fig. 5. Adsorption efficiency in % for various adsorbents and 3 model water pollutants.



pripravilo niekoľko typov peliet z jemne mletého zeolitu (zrinitosť < 0,050 mm) v spolupráci s VÚRUP – Slovnaft.

Obr. 5 znázorňuje adsorpčnú účinnosť (v %) zo 6-tich typov adsorbentov k ortosilikátom, fluoridom a azofarbivu AR 18. Pod označením 20chezacarb/95zeolit+KMC je uvedený kombinovaný peletizovaný adsorbent pripravený z retortových sadzí spoločnosťou UNIPETROL Litvínov v percentuálnom pomere 20 : 95, pričom ako spojivo obidvoch komponentov sa použila karboxycelulóza.

Nakoľko pelety pripravené pod tlakom, bez spojiva (20chezacarb/80zeolit), nemali dostatočnú integritu a primerané hydrodynamické vlastnosti, v ďalšom postupe sa navrhol len variant so spojivom. Cieľom tohto výskumu bolo porovnať účinnosť takto získaných zeolitových peliet s ODA-klinoptilolitom, ale aj v súčasnosti vynikajúcim komerčným adsorbentom na báze hydratovaných oxidov železa (GEH) a vysokoúčinných priemyselných (odpadových) sadzí a v neposlednom rade využiť zvýšený efekt adsorpčného povrchu práškovej formy tufu. Na základe S(BET) meraní má nižnohrabovecký tuľ adsorpčný povrch v jemne mletej frakcii pod 0,020 mm takmer 60 m<sup>2</sup>/g, takže je približne 2-krát väčší než v zrinitostnej frakcii 0,2 – 1,0 mm. Z obr. 5 je zrejmé, že všetky pripravené pelety, v ktorých má majoritné hmotnostné zastúpenie zeolit vrátane ODA-klinoptilolitu, môžu konkurovať produktu označenému ako Chezacarb, ale v porovnaní s produktom GEH vykazujú o cca 20 % nižšiu kapacitu.

### Záver

V tomto štádiu výskumu nemáme k dispozícii cenovú ponuku pre všetky produkty, ale jednoznačne bude ekonomický ukazovateľ pre adsorbenty vpravo od GEH podstatne priaznivejší, pretože 1 t GEH stojí 3 750 €. Porovnateľné množstvo prírodného zeolitu zo slovenského ložiska má podstatne nižšiu cenu, ktorá sa pohybuje v desiatkach eur.

Mikronizovaný zeolit možno v najjednoduchšej forme použiť pri intenzifikácii biologického čistenia odpadových vôd konvenčnou nitrifikáciou tak, že sa v nárazových stavoch pri vysokých koncentračných výkyvoch amoniakálneho dusíka vo vodách pridá do aktivačnej nádrže, aby pohltil amónne ióny alebo amoniak a potom ho postupne uvoľňoval, resp. sa prostredníctvom baktérií nitrifikoval. V uvedených prípadoch sa prírodný zeolit využíval, resp. sa okrem niekoľkých ďalších aplikácií naďalej využíva

podľa potreby aj u nás, avšak najširšie uplatnenie našiel predovšetkým v poľnohospodárstve ako pôdny kondicionér pri zvýšení retencie biogénnych prvkov v pôde (tzv. slow-release, t. j. pomaly uvoľňujúci), ako nosič fungicídov, príp. pesticídov, ale aj v živočíšnej výrobe pri skrmovaní hospodárskych zvierat a pri dezodorizácii (odpachovaní) exkrementov v hospodárskych objektoch. Zeolity dopované striebornými alebo meďnými kationmi sú vhodné ako antimikrobiálne filtre do masiek, respirátorov, farbív, ale tiež na blokovanie mykotoxínov a ošetrovanie osiva proti plesniam, ako odpachovače do hospodárskych objektov alebo ako desikanty technických plynov. Značný podiel prírodného zeolitu odoberá priemysel výroby cementov, kde sa zeolit spotrebúva na výrobu portlandského alebo puzolánového cementu pre agresívne prostredia a stabilizáciu rádioaktívnych odpadov.

*Podakovanie.* Výskum je vykonávaný s finančnou podporou MŠ SR v rámci projektu VEGA 1/0193/09 a slovensko-čínskej spolupráce SK-CN-0002-09.

### Literatúra

- RATKOVSKÝ, J., ZUKALOVÁ, M. & ZUKAL, A., 1997: Supramolekulární templátování: Nová strategie syntézy mezoporézních molekulových sít. *Chem. Listy*, 91, 413 – 420.
- PODKOSCIELNY, P. & DABROWSKI, A., 2001: Adsorption contribution to the protection of the human environment. *Ann. Univ. Marie Curie-Skłodowska – Chemia*, 3 – 29.
- CHMIELEWSKÁ, E., SABOVÁ, L., GÁPLOVSKÁ, K. & ČAPLOVIČOVÁ, M., 2008: Functionally graded mesoporous zeolitic adsorbents in order to promote the pollutants removal, Kuwait. *J. Sci. Eng.*, 35, 1 – 15.
- SAMEŠOVÁ, D. & LADOMERSKÝ, J., 2003: The contamination of surface water and soil in biosphere reserve Polana. *Ekológia (Bratislava)*, 22, 3, 190.
- INGLEZAKIS, V. J., ZORPAS, A. A., LOIZIDOU, M. D. & GRIGORPOULOU, H. P., 2005: Microporous Mesop. Mater., 61, 167.
- HORVÁTHOVÁ-CHMIELEWSKÁ, E., 1989: Využitie prírod. zeolitu pri odstraňovaní amoniaku z pitných a odpadových vôd (N-05-526-826-06). VUVH Bratislava.
- ŠAMAJOVÁ, E. & KRAUS, I., 1978: Minerálne zloženie a genéza ílov. surovín, zeolitov a perlitov. Výskumná správa GÚ. PriF UK Bratislava.

*Rukopis doručený 2. 2. 2010  
Revidovaná verzia doručená 18. 10. 2010  
Rukopis akceptovaný red. radou 8. 12. 2010*

## Surface functionalized adsorbents on the base of natural zeolite

Recently, numerous approaches have been done for the development of new economic and environmental technologies using biomorphic adsorbents for pollutants sequestering. Zeolites are becoming widely used as alternative materials in the areas where adsorptive applications and thermal and radiation resistance are required. They have been intensively studied because

of their high efficiency in removing trace quantities of pollutants such as heavy metal ions, ammonium, radionuclides, some colour entities and many others noxious substances. Zeolite unique market position is progressing by continued development of their ion exchange, adsorption properties and especially through their surface treatment. The zeolite crystal structure

is unique, in contrast to silica gel or traditional activated carbon adsorbents, in uniform pores distribution. This distribution limits the filling of zeolite micropores volume on the basis of the relative sizes of adsorbates and their states of solvation inside and outside the zeolite. Mesoporous organosilica (MOS), by which the structural characteristics arise from the used surfactant micelles and the final framework is usually amorphous, has attracted lately a great interest in analytical and preparative chromatography and organic pollutants removal, too. Despite of many progressive characteristics of recent MOS, regarding to zeolite, this potential adsorbent does not possess a shape selectivity, such as that found in the molecular sieving effect of the crystalline zeolite. It is hydrothermally instable, fragile and currently for the massive technical applications still too expensive. In the submitted work the scope of our investigation was to broaden the natural zeolite

of clinoptilolite type exploitation for the processes of anionic species removal from the waters. The zeolite matrix was templated or pelletized by some natural polysaccharide. A laboratory set-up was used to examine the uptake of the mono- and polyatomic single or mostly double charged anions like sulfate, phosphate, nitrates, halogenides, orthosilicates and some organic substances like azodyes (acid red, acid blue) from aqueous model solutions by the octadecylammonium [hereafter ODA] modified, or alginate pelletized clinoptilolites (Chmielewska et al., 2008). Thus some novel nano-structured inorganic-organic zeocomposites are designed and thereafter thoroughly characterized by SEM (Fig. 1a, b, c), Mössbauer (Fig. 3), SAXS (Fig. 2) and STM (Fig. 1d, e) spectral analytical methods in order to get a better insight understanding of the above pollutants uptake mechanisms by the new designed, hybridized zeoadsorption materials.