

Andrzej ŚWIĄTKOWSKI\*, Krzysztof KUŚMIEREK\*\*

Wojskowa Akademia Techniczna, Instytut Chemii  
ul. gen. S. Kaliskiego 2, 00-908 Warszawa

\*e-mail: a.swiatkowski@wp.pl; \*\*e-mail: kkusmierек@wat.edu.pl

## Porównanie węgla aktywnego i nanorurek węglowych jako adsorbentów do usuwania 2,4-dichlorofenolu z wody

Celem prezentowanej pracy było porównanie węgla aktywnego i nanorurek węglowych jako adsorbentów do usuwania 2,4-dichlorofenolu z wody. Do badań wybrano węgiel aktywny L2S Ceca o powierzchni właściwej 945 m<sup>2</sup>/g oraz wielościennie nanorurki węglowe o niemodyfikowanej powierzchni ( $S_{\text{BET}} = 181 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Zbadano zarówno kinetykę adsorpcji, jak i adsorpcję w stanie równowagi. 2,4-dichlorofenol adsorbował się szybciej na nanorurkach niż na węglu aktywnym, jednak z o wiele mniejszą skutecznością. Po osiągnięciu równowagi (po 2 godzinach) na nanorurkach zaadsorbowało się 19% chlorofenolu, natomiast na węglu aktywnym (po 5 godzinach) prawie 91%. Kinetyka przebiegała zgodnie z modelem pseudo II rzędu, współczynniki korelacji  $R^2$  wynosiły powyżej 0,99. Izotermy adsorpcji 2,4-dichlorofenolu w warunkach statycznych zostały opisane modelem Langmuira. Zastosowano pięć różnych form prostoliniowych równania Langmuira. Uzyskane wysokie wartości współczynników korelacji świadczą o dobrym dopasowaniu modelu teoretycznego do izoterm doświadczalnych. Wartości stałych  $q_m$  są wielokrotnie wyższe dla węgla aktywnego niż nanorurek węglowych, co dowodzi, że 2,4-dichlorofenol adsorbuje się o wiele lepiej na węglu aktywnym niż na wielościennych nanorurkach węglowych.

**Słowa kluczowe:** 2,4-dichlorofenol, adsorpcja, węgiel aktywny, nanorurki węglowe

### Wstęp

Związki chloroorganiczne już od szeregu lat stanowią poważne źródło zanieczyszczenia środowiska naturalnego. Szczególnie niebezpieczne są szeroko stosowane w rolnictwie chlorowane herbicydy - pochodne kwasu fenoksyoctowego (kwas 2,4-dichlorofenoksyoctowy, kwas 2-metylo-4-chlorofenoksyoctowy) oraz chlorofenole. Te ostatnie stanowią grupę dziewiętnastu kongenerów różniących się między sobą położeniem oraz liczbą atomów chloru w cząsteczce. Chlorofenole powstają w wyniku antropogenicznej działalności człowieka, głównie przy oczyszczaniu ścieków i dezynfekcji wody chlorem oraz w przemyśle jako odpady procesów technologicznych wykorzystujących fenol i chlor, np. podczas produkcji tworzyw sztucznych, barwników czy też środków ochrony roślin [1]. Wraz ze ściekami przemysłowymi mogą dostawać się do gleby oraz przede wszystkim do wód podziemnych i powierzchniowych. Obecność chlorofenoli oraz produktów pośrednich ich rozkładu stwierdzono m.in. w wodzie pitnej przeznaczonej dla

Łodzi, Poznania i Warszawy [2]. Nawet śladowa zawartość chlorofenoli w wodzie ze względu na ich intensywny, nieprzyjemny zapach powoduje pogorszenie jej walorów spożywczych i może stanowić poważne zagrożenie dla zdrowia człowieka. Większość chlorofenoli jest bowiem wysoce toksyczna, a niektóre z nich są podejrzewane o działanie rakotwórcze [1]. Z tego też powodu od wielu lat prowadzone są intensywne badania dotyczące zagadnień związanych z degradacją i usuwaniem chlorofenoli z wody. Obszerne piśmiennictwo na ten temat pokazuje, że oprócz tzw. metod pogłębionego utleniania (Advanced Oxidation Processes) [3] i degradacji mikrobiologicznej [4] jedną z najskuteczniejszych metod usuwania chlorofenoli z wody jest ich adsorpcja na różnych adsorbentach. Największą popularnością, ze względu na ich wysoką skuteczność, cieszą się niewątpliwie adsorbenty węglowe, głównie węgle aktywne [5-13]. W ostatnich latach obiektem intensywnych badań stały się również nanorurki węglowe [14-18].

Celem przeprowadzonych eksperymentów było zbadanie adsorpcji chlorofenoli, na przykładzie 2,4-dichlorofenolu (2,4-DCP), na węglu aktywnym i wielościennych nanorurkach węglowych (MWCNT). W pracy porównano obydwa adsorbenty pod względem ich szybkości i skuteczności działania. Zbadano kinetykę adsorpcji oraz adsorpcję w warunkach równowagowych.

## 1. Materiały i metodyka badań

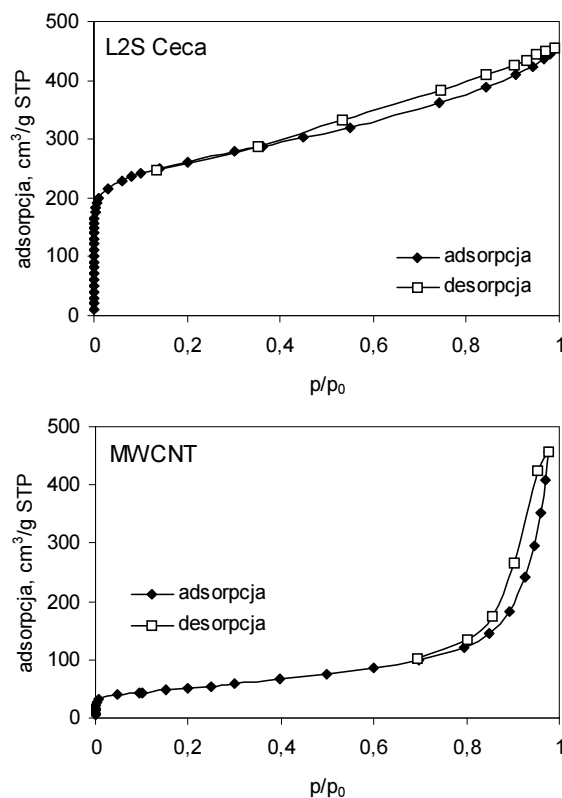
Wszystkie używane w pracy odczynniki i roztwory charakteryzowały się wysoką czystością. Jako porównywane adsorbenty wykorzystano pylisty węgiel aktywny L2S Ceca i wielościenne nanorurki węglowe o niemodyfikowanej powierzchni (Chengdu Organic Chemical Co. Ltd, Chiny). Charakterystykę struktury porowatej adsorbentów przeprowadzono na podstawie niskotemperaturowych izoterm adsorpcji azotu (rys. 1) wykonanych na aparacie ASAP 2010 (Micromeritics, Norcross, USA). Powierzchnia właściwa węgla aktywnego  $S_{\text{BET}}$  wynosiła  $945 \text{ m}^2/\text{g}$ , objętość mikroporów  $V_{\text{mi}} = 0,25 \text{ cm}^3/\text{g}$  oraz objętość mezoporów  $V_{\text{me}} = 0,20 \text{ cm}^3/\text{g}$ . Powierzchnia właściwa nanorurek węglowych wynosiła  $181 \text{ m}^2/\text{g}$ . Procentową zawartość tlenu związanego z powierzchnią adsorbentu wyznaczono za pomocą rentgenowskiego spektrometru dyspersji energii (EDS) zintegrowanego z elektronowym mikroskopem skaningowym Quanta 3D FEG Dual Beam (DB FEI Company, Hillsboro, USA). Zawartość tlenu wynosiła odpowiednio 3,1 i 2,1% wag. dla węgla aktywnego i wielościennych nanorurek węglowych.

Zarówno węgiel aktywny, jak i nanorurki przed użyciem zostały wysuszone do stałej masy w temperaturze  $130^\circ\text{C}$ . Eksperymenty adsorpcyjne były prowadzone w kolbach stożkowych. Do każdej kolby wprowadzono po  $0,04 \text{ dm}^3$  roztworów 2,4-dichlorofenolu o określonym stężeniu oraz odpowiednią odważkę węgla aktywnego lub nanorurek, a następnie całość mieszano na wytrząsarce laboratoryjnej. Kinetykę adsorpcji zbadano dla stężenia początkowego chlorofenolu  $1,0 \text{ mmol}/\text{dm}^3$  i masy adsorbentu równej  $0,05 \text{ g}$ . Próbkę roztworów analizowano po

15 i 30 minutach oraz kolejno po 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 i 8 godzinach. Ilość 2,4-dichlorofenolu zaadsorbowaną w danym czasie ( $q_t$ ) wyliczono z zależności:

$$q_t = V \frac{C_0 - C_t}{m} \quad (1)$$

gdzie:  $C_0$  - stężenie początkowe,  $\text{mmol}/\text{dm}^3$ ;  $C_t$  - stężenie po czasie  $t$ ,  $\text{mmol}/\text{dm}^3$ ;  $V$  - objętość roztworu,  $\text{dm}^3$ ;  $m$  - masa adsorbentu, g.



Rys. 1. Izotermy adsorpcji-desorpcji azotu na węglu aktywnym L2S Ceca i wielościennych nanorurkach węglowych w temperaturze 77,4 K

Fig. 1. Nitrogen adsorption-desorption isotherms on L2S Ceca activated carbon and multi-walled carbon nanotubes at 77.4 K

Izotermy adsorpcji 2,4-dichlorofenolu w warunkach równowagowych wykonano dla sześciu różnych stężeń początkowych: 0,1; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 i 2,5  $\text{mmol}/\text{dm}^3$ . W przypadku nanorurek kolby zawierające po 0,05 g adsorbentu były wytrząsane przez 3 godziny. Kolby zawierające 0,03 g węgla aktywnego wytrząsano przez 6 godzin. Po tym czasie (po 3 lub 6 godzinach) roztwory filtrowano i analizowano ilościowo. Na podstawie wartości stężenia początkowego ( $C_0$ ) i wyznaczonych stężeń równowagowych ( $C_e$ ) adsorbentu w roztworze wyznaczano wielkość adsorpcji:

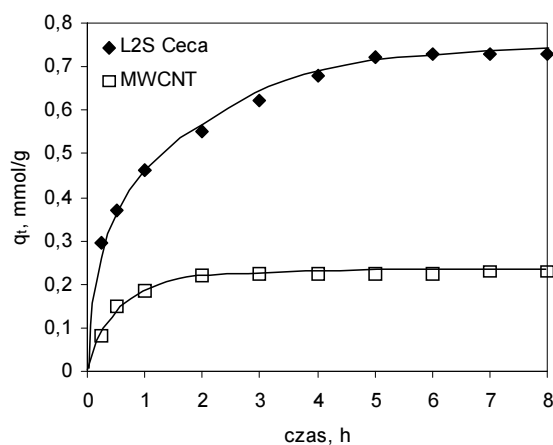
$$q_e = V \frac{C_0 - C_e}{m} \quad (2)$$

gdzie:  $q_e$  - ilość 2,4-DCP zaadsorbowana na powierzchni adsorbentu w stanie równowagi, mmol/g.

Oznaczenia ilościowe 2,4-dichlorofenolu w roztworach były prowadzone przy użyciu chromatografu cieczowego Shimadzu LC-20 (Kioto, Japonia) z detektorem UV-Vis. Zastosowano elucję izokratyczną - faza ruchoma składała się z acetonitrylu (40%) i wody zakwaszonej do pH 3,0 kwasem octowym (60%). Prędkość przepływu fazy ruchomej wynosiła 0,15 cm<sup>3</sup>/min, analityczna długość fali  $\lambda = 284$  nm, kolumna chromatograficzna Phenomenex Luna C<sub>18</sub> (150 × 2,0 mm, 5 μm).

## 2. Wyniki i dyskusja

Na podstawie uzyskanych wyników oraz obliczonych ze wzoru (1) wartości  $q_t$  sporządzono wykresy  $q_t = f(t)$ , obrazujące kinetykę adsorpcji 2,4-dichlorofenolu na węglu aktywnym i wielościennych nanorurkach węglowych (rys. 2). Równowaga kinetyczna w przypadku węgla ustaliła się po około 5÷6 godzinach, po tym czasie zaadsorbowało się około 91% 2,4-dichlorofenolu. W przypadku nanorurek proces przebiegał o wiele szybciej. Równowaga ustaliła się po 2 godzinach, zaadsorbowało się jednak zaledwie 19% początkowej ilości adsorbentu.



Rys. 2. Kinetyka adsorpcji 2,4-dichlorofenolu na węglu aktywnym L2S Ceca i wielościennych nanorurkach węglowych

Fig. 2. Adsorption kinetics of 2,4-dichlorophenol on L2S Ceca activated carbon and multi-walled carbon nanotubes

Do opisu kinetyki oraz wyznaczenia stałych szybkości procesu zastosowano równania kinetyczne pseudo I i II rzędu. Równanie kinetyczne pseudo I rzędu jest wyrażone wzorem [19]:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad (3)$$

w którym  $k_1$  jest stałą szybkości adsorpcji (1/h) obliczoną z zależności  $\log(q_e - q_t) = f(t)$ .

Równanie kinetyczne pseudo II rzędu ma postać [20]:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (4)$$

Stała kinetyczna  $k_2$  (g/mmol·h) została obliczona z zależności  $t/q_t = f(t)$ . Wartości stałych szybkości dla równań pseudo I i II rzędu oraz współczynniki korelacji  $R^2$  zostały przedstawione w tabeli 1.

Tabela 1. Stałe szybkości równań pseudo I i II rzędu opisujące adsorpcję 2,4-dichlorofenolu na węglu aktywnym L2S Ceca i wielościennych nanorurkach węglowych

Table 1. Pseudo first- and pseudo second-order rate constants for adsorption of 2,4-dichlorophenol on L2S Ceca activated carbon and multi-walled carbon nanotubes

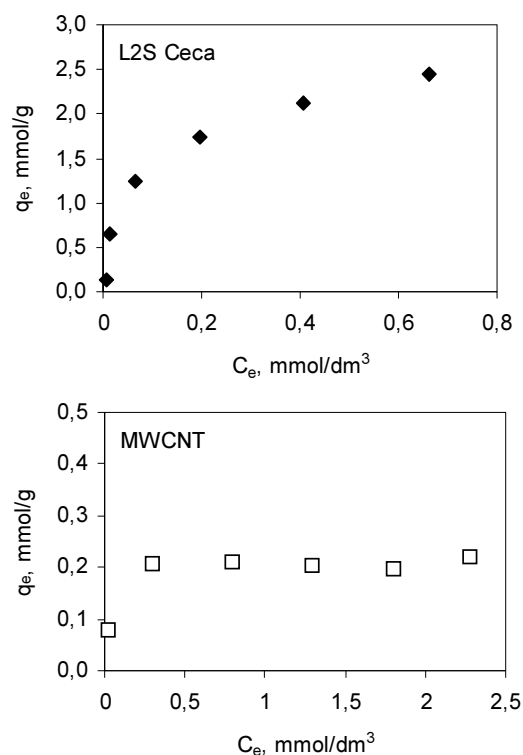
Adsorbent	Równanie pseudo I rzędu		Równanie pseudo II rzędu	
	$k_1$ , 1/h	$R^2$	$k_2$ , g/mmol·h	$R^2$
L2S Ceca	0,7697	0,9335	0,0644	0,9943
MWCNT	1,4203	0,9589	0,3271	0,9988

Przyjmując za podstawowe kryterium wartość współczynnika korelacji, można stwierdzić, że kinetyka adsorpcji 2,4-dichlorofenolu zarówno na węglu aktywnym, jak i nanorurkach węglowych jest opisana lepiej modelem pseudo II rzędu ( $R^2 > 0,99$ ) niż I rzędu ( $R^2 > 0,93$ ). Obliczone wartości stałych szybkości potwierdzają, że proces przebiega o wiele szybciej na nanorurkach niż na węglu aktywnym.

Izotermy adsorpcji 2,4-dichlorofenolu w warunkach równowagowych na węglu aktywnym i nanorurkach węglowych zostały przedstawione na rysunku 3. Do ich matematycznego opisu wykorzystano równanie Langmuira [21]:

$$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e} \quad (5)$$

w którym  $b$  oznacza wartość stałą, natomiast  $q_m$  maksymalną adsorpcję na powierzchni adsorbentu, mmol/g. Do wyznaczenia tych parametrów zastosowano pięć różnych, stosowanych i opisanych w literaturze [8], form prostoliniowych równania Langmuira (tab. 2). Wyliczone wartości  $b$  i  $q_m$  oraz współczynniki korelacji  $R^2$  dla wszystkich wariantów równania izotermy Langmuira zostały przedstawione w tabeli 3.



Rys. 3. Izotermy adsorpcji 2,4-dichlorofenolu na węglu aktywnym L2S Ceca i wielościennych nanorurkach węglowych

Fig. 3. Adsorption isotherms of 2,4-dichlorophenol onto L2S Ceca activated carbon and multi-walled carbon nanotubes

Tabela 2. Prostoliniowe formy równania izotermy Langmuira oraz zależności stosowane do wykreślenia krzywych [8]

Table 2. Linear forms of Langmuir isotherm equation and the relationship used to plot the curves [8]

Izoterma	Postać prostoliniowa	Zależność
Langmuir 1	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{bq_m} \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m}$	$\frac{1}{q_e}$ vs $\frac{1}{C_e}$
Langmuir 2	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} C_e + \frac{1}{q_m b}$	$\frac{C_e}{q_e}$ vs $C_e$
Langmuir 3	$q_e = -\frac{1}{b} \frac{q_e}{C_e} + q_m$	$q_e$ vs $\frac{q_e}{C_e}$
Langmuir 4	$\frac{q_e}{C_e} = -bq_e + bq_m$	$\frac{q_e}{C_e}$ vs $q_e$
Langmuir 5	$\frac{1}{C_e} = bq_m \frac{1}{q_e} - b$	$\frac{1}{C_e}$ vs $\frac{1}{q_e}$

Tabela 3. Parametry równań Langmuira oraz współczynniki korelacji  $R^2$  opisujące adsorpcję 2,4-dichlorofenolu na węglu aktywnym L2S Ceca i nanorurkach węglowych MWCNTTable 3. Langmuir isotherm equation parameters and correlation coefficients  $R^2$  for adsorption of 2,4-dichlorophenol onto L2S Ceca activated carbon and multi-walled carbon nanotubes

Izoterma	L2S Ceca			MWCNT		
	$q_m$	b	$R^2$	$q_m$	b	$R^2$
Langmuir 1	3,2415	7,3804	0,9992	0,2162	31,0001	0,9944
Langmuir 2	2,7948	9,3177	0,9944	0,2140	30,1069	0,9928
Langmuir 3	2,7281	10,1210	0,8959	0,2162	31,3479	0,9623
Langmuir 4	2,8666	9,0667	0,8958	0,2092	30,1860	0,9623
Langmuir 5	3,2550	7,3457	0,9992	0,2160	30,7730	0,9944

Uzyskane wyniki pokazują, że adsorpcja 2,4-dichlorofenolu jest dobrze opisana równaniem Langmuira i to zarówno na węglu aktywnym, jak i nanorurkach węglowych. Do opisu izoterm doświadczalnych najlepiej nadają się równania Langmuira 1 oraz 5, dla których uzyskano najwyższe wartości współczynników korelacji, odpowiednio 0,9992 i 0,9944 dla L2S Ceca i MWCNT. Niewiele gorsze rezultaty uzyskano dla równania Langmuira 2, dla obydwu przypadków wartości  $R^2$  były wyższe niż 0,99. Do opisu doświadczalnych izoterm adsorpcji 2,4-dichlorofenolu na badanych adsorbentach zdecydowanie nie nadają się warianty 3 i 4 równania Langmuira. Współczynniki korelacji zaobserwowane dla nanorurek były na poziomie 0,96, natomiast dla węgla aktywnego wynosiły zaledwie 0,89. Wyznaczone matematycznie wartości stałych b są około trzykrotnie wyższe w przypadku nanorurek niż węgla aktywnego. Zdecydowanie większe różnice zaobserwowano dla parametru  $q_m$ , który wyraża maksymalną adsorpcję na powierzchni adsorbentu. Wartości  $q_m$  uzyskane dla węgla aktywnego są kilkanaście razy większe niż te obserwowane dla nanorurek węglowych. Potwierdza to wnioski, nasuwające się po obserwacji przedstawionych na rysunku 3 izoterm doświadczalnych, że 2,4-dichlorofenol adsorbuje się o wiele lepiej na węglu aktywnym niż na wielościennych nanorurkach węglowych. Zastosowany węgiel aktywny L2S Ceca ma o wiele większą powierzchnię właściwą niż nanorurki ( $945 \text{ m}^2/\text{g}$  vs.  $181 \text{ m}^2/\text{g}$ ), jednak około pięciokrotnie mniejsza powierzchnia właściwa MWCNT nie tłumaczy tak znacznego pogorszenia adsorpcji na nanorurkach w porównaniu do węgla aktywnego. Połączenie adsorpcji z powierzchnią BET obydwu adsorbentów nie wydaje się do końca prawidłowe, również z powodu ich odmiennego zachowania wobec azotu. Izotermy adsorpcji-desorpcji azotu na węglu aktywnym L2S Ceca i wielościennych nanorurkach węglowych w temperaturze 77,4 K mają zupełnie odmienny przebieg (rys. 1).

## Podsumowanie

W pracy dokonano porównania węgla aktywnego i nanorurek węglowych jako adsorbentów do usuwania 2,4-dichlorofenolu z wody. Uzyskane rezultaty pokaza-

ły, że obydwaj adsorbenty mogą być stosowane do oczyszczania wody, jednak z różną skutecznością. 2,4-dichlorofenol adsorbował się szybciej na nanorurkach niż na węglu aktywnym, jednak skuteczność procesu (ilość, która uległa zaadsorbowaniu) była zdecydowanie większa w przypadku węgla aktywnego. Nanorurki mogą być stosowane w sytuacjach, w których czas odgrywa kluczową rolę, gdzie konieczne jest szybkie usunięcie polutantów z wody. W przypadku gdy czas nie jest istotny, lepszym rozwiązaniem jest zastosowanie węgla aktywnego, który charakteryzuje się o wiele większą skutecznością.

## Literatura

- [1] Czaplicka M., Sources and transformations of chlorophenols in the natural environment, *Science of the Total Environment* 2004, 322, 21-39.
- [2] Michałowicz J., The occurrence of chlorophenols, chlorocatechols and chlorinated methoxyphenols in drinking water of the largest cities in Poland, *Polish Journal of Environmental Studies* 2005, 14, 327-333.
- [3] Pera-Titus M., Garcia-Molina V., Banos M.A., Gimenez J., Esplugas S., Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review, *Applied Catalysis B: Environmental* 2004, 47, 219-256.
- [4] Olaniran A.O., Igbinsola E.O., Chlorophenols and other related derivatives of environmental concern: properties, distribution and microbial degradation processes, *Chemosphere* 2011, 83, 1297-1306.
- [5] Daifullah A.A.M., Girgis B.S., Removal of some substituted phenols by activated carbon obtained from agricultural waste, *Water Research* 1998, 32, 1169-1177.
- [6] Jung M.W., Ahn K.H., Lee Y., Kim K.P., Rhee J.S., Park J.T., Paeng K.J., Adsorption characteristics of phenol and chlorophenols on granular activated carbons (GAC), *Microchemical Journal* 2001, 70, 123-131.
- [7] Carrott P.J.M., Mourao P.A.M., Ribeiro Carrott M.M.L., Goncalves E.M., Separating surface and solvent effects and the notion of critical adsorption energy in the adsorption of phenolic compounds by activated carbons, *Langmuir* 2005, 21, 11863-11869.
- [8] Hamdaoui O., Naffrechoux E., Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters, *Journal of Hazardous Materials* 2007, 147, 381-394.
- [9] Hameed B.H., Chin L.H., Rengaraj S., Adsorption of 4-chlorophenol onto activated carbon prepared from rattan sawdust, *Desalination* 2008, 225, 185-198.
- [10] Tseng R.L., Wu K.T., Wu F.C., Juang R.S., Kinetics studies on the adsorption of phenol, 4-chlorophenol, and 2,4-dichlorophenol from water using activated carbons, *Journal of Environmental Management* 2010, 91, 2208-2214.
- [11] Hossain G.S.M., McLaughlan R.G., Sorption of chlorophenols from aqueous solution by granular activated carbon, filter coal, pine and hardwood, *Environmental Technology* 2012, 33, 1839-1846.
- [12] Kuśmierk K., Sankowska M., Świątkowski A., Kinetic and equilibrium studies of simultaneous adsorption of monochlorophenols and chlorophenoxy herbicides on activated carbon, *Desalination and Water Treatment* 2013, in press, DOI: 10.1080/19443994.2013.780984.
- [13] Dąbek L., Ozimina E., Picheta-Oleś A., Wykorzystanie węgla aktywnego i nadtlenku wodoru w oczyszczaniu ścieków przemysłowych, *Inżynieria i Ochrona Środowiska* 2011, 14(2), 181-189.



- [14] Yang K., Wu W., Jing Q., Zhu L., Aqueous adsorption of aniline, phenol, and their substitutes by multi-walled carbon nanotubes, *Environmental Science & Technology* 2008, 42(21), 7931-7936.
- [15] Yang K., Wu W., Jing Q., Jiang W., Xing B., Competitive adsorption of naphthalene with 2,4-dichlorophenol and 4-chloroaniline on multiwalled carbon nanotubes, *Environmental Science & Technology* 2010, 44(8), 3021-3027.
- [16] Abdel Salam M., Mokhtar M., Basahel S.N., Al-Thabaiti S.A., Obaid A.Y., Removal of chlorophenol from aqueous solutions by multi-walled carbon nanotubes: Kinetic and thermodynamic studies, *Journal of Alloys and Compounds* 2010, 500, 87-92.
- [17] Toth V.A., Torocsik A., Tombacz E., Laszlo K., Competitive adsorption of phenol and 3-chlorophenol on purified MWCNTs, *Journal of Colloid and Interface Science* 2012, 387, 244-249.
- [18] Kuśmierk K., Sankowska M., Świątkowski A., Adsorpcja dichlorofenoli z roztworów wodnych na wielościennych nanorurkach węglowych, *Przemysł Chemiczny* 2013, 92(7), 1257-1260.
- [19] Lagergren S., Theorie der sogenannten Adsorption gelöster Stoffe, *Vetenskapsakad Handling* 1898, 24, 1-39.
- [20] Ho Y.S., McKay G., Pseudo-second-order model for sorption processes, *Process Biochemistry* 1999, 34, 451-465.
- [21] Langmuir I., The constitution and fundamental properties of solids and liquids, *Journal of the American Chemical Society* 1916, 38, 2221-2295.

### Comparison of Activated Carbon and Carbon Nanotubes as Adsorbents for the Removal of 2,4-dichlorophenol from Water

Adsorption is one of the well-established and effective techniques for the removal of chlorophenols from natural environment. The aim of the present study was to compare the activated carbon and carbon nanotubes as adsorbents for the removal of 2,4-dichlorophenol from water. As adsorbent the activated carbon L2S Ceca ( $S_{\text{BET}} = 945 \text{ m}^2/\text{g}$ ) and unmodified multi-walled carbon nanotubes ( $S_{\text{BET}} = 181 \text{ m}^2/\text{g}$ ) were chosen. Both the kinetic and adsorption equilibria were investigated. Adsorption quantities were determined by high-performance liquid chromatography with diode-array detector. The kinetic experiments were carried out for initial concentration of 2,4-dichlorophenol  $1.0 \text{ mmol}/\text{dm}^3$  and  $0.05 \text{ g}$  of adsorbent. The results showed that 2,4-dichlorophenol was adsorbed more rapidly on carbon nanotubes than onto activated carbon. Adsorption equilibrium was achieved after 2 and about 5-6 hours on carbon nanotubes and activated carbon, respectively. In order to investigate the kinetics of adsorption of 2,4-dichlorophenol the constants were determined in terms of the pseudo-first-order and pseudo-second-order equations. The pseudo-second-order model fits the experimental data quite well with the correlation coefficients greater than 0.99. These results indicate that the adsorption system belongs to the second-order kinetic model. In adsorption isotherm studies, solutions of 2,4-dichlorophenol with different initial concentrations ( $0.1, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0$  and  $2.5 \text{ mmol}/\text{dm}^3$ ) were shaken for 3 hours (carbon nanotubes) or 6 hours (activated carbon). The adsorption data were analyzed by a regression analysis to fit the five linearized expressions of Langmuir isotherm model. The values of the coefficient of correlation ( $>0.99$ ) obtained from Langmuir 1, 2 and 5 expressions indicate that there is strong positive evidence that the adsorption of 2,4-dichlorophenol on activated carbon and carbon nanotubes follows the Langmuir isotherm. The lower coefficient of correlation values for Langmuir 3 and 4 linear expressions, suggest that it is not appropriate to use this type of linearization. Significantly higher values of  $q_m$  determined from the Langmuir plots indicate that the 2,4-dichlorophenol is adsorbed better on activated carbon than multi-walled carbon nanotubes.

**Keywords:** 2,4-dichlorophenol, adsorption, activated carbon, carbon nanotubes