

Ocena kąta zwilżania kompozytów polimerowo-drzewnych poddanych działaniu osadu czynnego

Izabela Kruszelnicka^{1), *)}, Dobrochna Ginter-Kramarczyk¹⁾, Anna Rudawska²⁾, Stanisław Zajchowski³⁾, Jolanta Tomaszewska³⁾

DOI: dx.doi.org/10.14314/polimery.2017.208

Streszczenie: Kompozyty polimerowo-drzewne (WPC), ze względu na swoje unikatowe właściwości, mogą być wykorzystywane w wielu gałęziach przemysłu, w tym także jako wypełnienie/nośnik w technologii oczyszczania ścieków z zastosowaniem złoża ruchomego (MBBR – *Moving Bed Biofilm Reactor*). Przedstawiono wyniki badań zmiany zwilżalności kompozytów WPC poddanych działaniu osadu czynnego w ciągu 6 lub 12 miesięcy. Stwierdzono, że zwilżalność w istotnym stopniu wpływa na stopień absorpcji i agregacji na materiale – cechy zależne głównie od energii powierzchniowej, determinującej m.in. szybkość i stopień tworzenia biofilmu (narastającego na powierzchni elementu z tworzywa zanurzonego w bioreaktorze) oraz wodochłonność danego materiału. Stwierdzono bezpośrednią zależność wartości kąta zwilżania od składu kompozytu WPC i czasu jego przebywania w bioreaktorze z osadem czynnym. Próbkę referencyjną niepoddaną działaniu osadu czynnego wykazywały porównywalną i niezależną od składu zwilżalność. Zaobserwowano, że wydłużenie czasu ekspozycji do 12 miesięcy wyraźnie pogorszyło zwilżalność kompozytów.

Słowa kluczowe: technologia złoża ruchomego (MBBR), kompozyty polimerowo-drzewne, technologia oczyszczania ścieków, zwilżalność.

Contact angle assessment of wood-polymer composites treated with activated sludge

Abstract: Due to their unique properties, wood-polymer composites (WPC) can be successfully used in many branches of industry including fillings/carriers in wastewater treatment technology based on moving bed biofilm reactor (MBBR). The changes in wettability of WPC composites treated by activated sludge for 6 or 12 months were investigated. Wettability is a property that significantly influences the degree of absorption and aggregation of the material. They mainly depend on the surface energy, the value of which determines, among others, the rate and degree of biofilm aggregation as well as water absorbability of a given material. Research has shown a direct effect of the composition of WPC material (including filler content and particle size) and the residence time of WPC in the active sludge bioreactor on the value of the contact angle. The wettability values of reference samples, not exposed to the activated sludge, were comparable and independent from the composition. After extending the exposure time to 12 months the wettability of composites was significantly worsened, because the structure of the composites have been colonized in a permanent manner.

Keywords: moving bed technology (MBBR), wood-polymer composites, wastewater treatment technologies, wettability.

Metody oczyszczania ścieków w większości opierają się na procesach przebiegających w osadzie czynnym. Osad czynny jest żywą, kłaczkową zawiesiną, złożoną głównie z bakterii heterotroficznych, której skład biologiczny

zależy od wielu czynników biotycznych i abiotycznych. Oprócz bakterii w osadzie występują w mniejszych ilościach również inne organizmy, takie jak pierwotniaki i grzyby, a czasem wrotki i nicienie. Osad czynny stanowi

¹⁾ Politechnika Poznańska, Instytut Inżynierii Środowiska, Zakład Zaopatrzenia w Wodę i Ochrony Środowiska, ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań.

²⁾ Politechnika Lubelska, Wydział Mechaniczny, Katedra Podstaw Inżynierii Produkcji, ul. Nadbystrzycka 36, 20-618 Lublin.

³⁾ Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy w Bydgoszczy, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Zakład Technologii Polimerów, ul. Seminaryjna 3, 85-326 Bydgoszcz.

*) Autor do korespondencji; e-mail: izabela.kruszelnicka@put.poznan.pl

biocenozę heterotroficzną, w której procesy rozkładu materii organicznej zdecydowanie dominują nad procesami jej syntezy. Skład flory bakteryjnej osadu czynnego ma zasadniczy wpływ na sprawność technologiczną oczyszczania ścieków. Ze względów technologicznych ważne jest, aby w osadzie czynnym znajdowały się bakterie utleniające związki organiczne i bakterie uczestniczące w procesach nityfikacji i denityfikacji oraz kumulujące w swoich komórkach fosfor w postaci polifosforanów. Osad czynny, niezależnie od składu, powinien charakteryzować się dobrymi właściwościami sedymentacyjnymi [1].

Ze względu na zwiększające się ilości ścieków, często o bardzo złożonym i niezidentyfikowanym składzie chemicznym, oraz coraz ostrzejsze przepisy dotyczące ich oczyszczania konieczne jest opracowywanie nowych, bardziej wydajnych technologii oczyszczania ścieków. Analizy wyników uzyskiwanych przez liczne grupy badawcze zajmujące się tym problemem dowodzą, że rozwiązaniem zasługującym na szczególną uwagę jest technologia złoża ruchomego (MBBR – *Moving Bed Biofilm Reactor*). Oczyszczanie ścieków z zastosowaniem tej technologii jest uwarunkowane procesami biologicznego rozkładu materii organicznej przez drobnoustroje tworzące na powierzchni ruchomego wypełnienia błonę biologiczną, tak zwany biofilm [2–4]. W technologiach oczyszczania ścieków stosuje się ruchome złoża biologiczne wykonane wyłącznie z materiałów polimerowych, głównie polietylenu i polipropylenu.

Nowatorskim rozwiązaniem w tej dziedzinie są kompozyty polimerowo-drzewne WPC (*Wood Polymer Composites*) [2, 3] wykazujące szereg korzystnych właściwości w porównaniu z cechami polimerów niemodyfikowanych [5–10]. Istotną zaletą jest rozwinięta powierzchnia kompozytów polimerowo-drzewnych. Ponadto obecność w materiale WPC cząstek napełniacza niepokrytych polimerem sprzyja rozwojowi i bytowaniu mikroorganizmów (rys. 1).

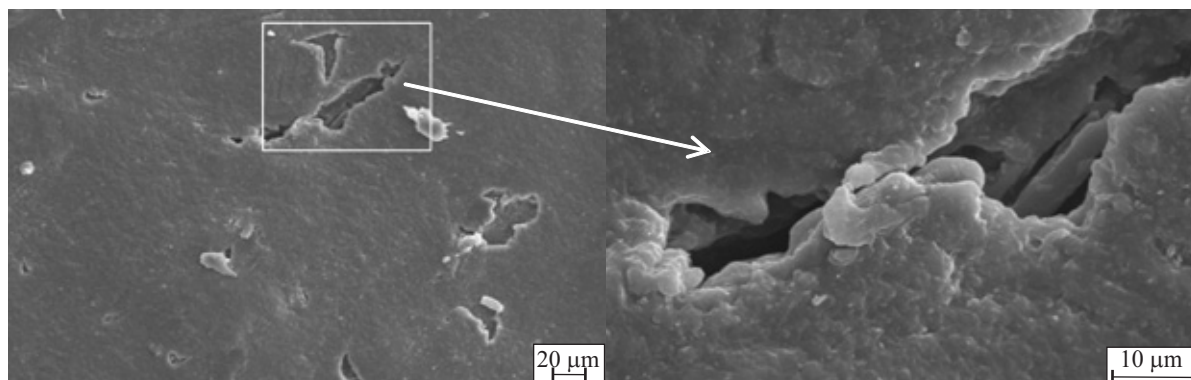
Interesujące jest więc przeprowadzenie badań mających na celu określenie właściwości adhezyjnych warstwy wierzchniej takich właśnie kompozytów w aspekcie możliwości bytowania na niej mikroorganizmów.

Zarówno teoretycznie, jak i metodologicznie wyraźnie rozróżnia się pojęcia: powierzchni i warstwy wierzchniej.

Powierzchnia jest jednym z podstawowych pojęć geometrii, rozumianym jako zbiór punktów w jednej płaszczyźnie. W sensie fizycznym nie ma ona grubości, charakteryzują ją jedynie długość i szerokość. Warstwą wierzchnią (WW) natomiast określa się zewnętrzną warstwę materiału ograniczoną powierzchnią o określonej grubości, różniącą się pod względem właściwości od rdzenia, z którego jest wykonany materiał. Tak zdefiniowaną warstwę wierzchnią charakteryzują wybrane cechy fizyczne i chemiczne, będące jej wyznacznikami. Grubość WW może wynosić od ułamka nanometra (np. monowarstwy atomowe występujące w procesach adsorpcji) do kilkuset, a nawet więcej, mikrometrów (np. warstwa wierzchnia przedmiotu z materiału polimerowego wykonanego metodą napyłania lub współwytlaczania). Kompromisowa definicja powierzchni, stosowana w instrumentalnym oznaczaniu jakościowego i ilościowego składu zewnętrznych warstw atomowych ciała stałego oraz substancji na nim zaadsorbowanych, przyjmuje, że powierzchnia będąca przedmiotem analizy obejmuje warstwę o grubości od 1 do 4 zewnętrznych warstw atomowych [11].

W technologii oczyszczania ścieków z wykorzystaniem złożów ruchomych, tak jak i w innych procesach przemysłowych, duże znaczenie praktyczne ma zwilżalność różnymi cieczami powierzchni stosowanych kształtek oraz swobodna energia powierzchniowa ich warstwy wierzchniej. Określenie obu tych wielkości pozwala ocenić procesy fizyczne, chemiczne i biologiczne zachodzące na granicy faz ciało stałe–ciecz w procesie oczyszczania ścieków metodą MBBR.

Miarą zwilżalności powierzchni jest kąt zwilżania θ (określany także jako kąt przylegania lub kąt graniczny) – kąt między zwilżaną powierzchnią ciała stałego, a styczną do powierzchni kropli cieczy zwilżającej (krzywizny menisku cieczy zwilżającej), wyprowadzoną z punktu jej zetknięcia z powierzchnią ciała stałego [12]. Wartość kąta zwilżania mniejsza niż 90° określa stopień zwilżenia powierzchni ciała stałego (rys. 2). Teoretycznie, kąt zwilżania $\theta = 0^\circ$ wówczas, gdy ciecz rozplywa się idealnie po powierzchni, następuje całkowite (pełne) zwilżenie powierzchni ciała stałego przez ciecz. Natomiast kąt $\theta = 180^\circ$ odpowiada absolutnej niezwilżalności. Wyznaczona war-



Rys. 1. Obraz SEM powierzchni kompozytu polipropylen/mączka drzewna Lignocel C120
Fig. 1. SEM image of the surface of polypropylene/wood flour Lignocel C120 composite

tość kąta zwilżania może być wykorzystana do określania zwilżalności ciał stałych przez ciecz, krytycznego napięcia powierzchniowego i swobodnej energii powierzchniowej, a także zmian właściwości warstwy wierzchniej zachodzących podczas jej modyfikowania [12–15].



Rys. 2. Graficzne przedstawienie kąta zwilżania
Fig. 2. Graphical representation of the contact angle

Wiele czynników w sposób istotny wpływa na wartość kąta zwilżania, a także na prawidłowy jego pomiar. Są to m.in.: chropowatość powierzchni i jej jednorodność pod względem fizycznym i chemicznym, rodzaj i wielkość znajdujących się powierzchni zanieczyszczeń, rodzaj cieczy pomiarowej oraz wielkość posadawianej kropli. Wymienione czynniki mogą utrudniać przeprowadzenie pomiarów kąta zwilżania, powodować występowanie różnych stanów metastabilnych samej kropli, prowadzących do histerezy kąta zwilżania [16, 17], a także uniemożliwiać interpretację uzyskanych wyników.

W niniejszej pracy do wytwarzania nośników w technologii złoża ruchomego zastosowano kompozyty polimerowo-drzewne na osnowie polipropylenu (PP). Właściwości takich kompozytów opisano w publikacjach [2, 3]. W artykule przedstawiono badania zwilżalności powierzchni próbek polipropylenu oraz kompozytów na jego osnowie, poddanych działaniu osadu czynnego przez 6 i 12 miesięcy.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

Osnowę kompozytów polimerowo-drzewnych stanowił polipropylen (PP Moplen HP648T) firmy Basell Orlen Polyolefins Sp. z o.o., o właściwościach przedstawionych w tabeli 1.

W charakterze napełniaczy wykorzystano dwa rodzaje pochodzącej z drzew iglastych mączki drzewnej Lignocel: C 120 i L9, o wymiarach cząstek, odpowiednio, 70–150 μm i 0,8–1,1 mm, produkcji firmy J. Rettenmaier & Söhne GmbH CoKG Niemcy.

Wytwarzanie próbek do badań

Homogenizację polipropylenu z mączką drzewną prowadzono metodą wytłaczania dwuślimakowego. Wytwa-

T a b e l a 1. Charakterystyka polipropylenu stosowanego jako osnowa WPC

T a b l e 1. Characteristics of polypropylene used as WPC matrix

Gęstość g/cm ³	Moduł sprężysto- ści przy rozciąganiu MPa	Granica plastycz- ności przy roz- ciąganiu MPa	Wydłu- żenie względne przy ze- rwananiu %	Wydłu- żenie na granicy plastycz- ności %
0,9	1600	35	50	8

rzano kompozyty o składach przedstawionych w tabeli 2. Po wytłoczeniu kompozyty rozdrabniano. Wszystkie próbki do badań zgodnych z normą EN ISO 527-2 wytwarzano w postaci wiosełek typu 1A metodą wtryskiwania przy użyciu wtryskarki WH 80 Ap produkcji Metalchem Poznań. Temperatura stref grzejnych cylindra począwszy od zasobnika tworzywa wynosiła, odpowiednio, 150, 180 i 180 °C; szybkość obrotowa ślimaka 100 obr/min; czas wtrysku 3 s; czas docisku 7 s i czas chłodzenia 30 s. Temperatura dwugniazdowej formy wynosiła 20 °C. Oprócz wiosełek z kompozytów wykonano również, w identycznych warunkach, wiosełka z polipropylenu. Wytworzone wiosełka umieszczano w komorze napowietrzania, o znanych parametrach technicznych, w Centralnej Oczyszczalni Ścieków dla miasta Poznania w Koziegłowach. Średnio co dwa miesiące pobierano próbki do badań.

Z każdej partii materiału odłożono po 10 próbek, które stanowiły materiał referencyjny. Oznaczenia materiałów uwzględniające czas przebywania w bioreaktorze zamieszczono w tabeli 2.

Metodyka badań

Pomiary zwilżalności powierzchni

Zwilżalność powierzchni badanych kompozytów określano na podstawie kąta zwilżania θ mierzonego metodą bezpośrednią. Cieczą pomiarową była woda destylowana o wartości swobodnej energii powierzchniowej $\gamma_L = 72,8 \text{ mJ/m}^2$ i jej składowych: dyspersyjnej $\gamma_L^d = 21,8 \text{ mJ/m}^2$ i polarnej $\gamma_L^p = 51,0 \text{ mJ/m}^2$ [18]. Na powierzchnię każdej próbki (badano po 5 próbek z każdej serii) nakładano kolejno po 5 kropli cieczy pomiarowej o wielkości $1,48\text{--}2,18 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3$ (najczęściej $1,83 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3$), po czym, po kilku sekundach, mierzono kąt zwilżania (12–14 pomiarów) i obliczano średnią wartość kąta zwilżania dla każdej partii próbek. Dla każdej serii próbek określano również średnie wartości kąta napływu θ_a oraz kąta cofania θ_r . Na ich podstawie z zależności przedstawionej w pracy [19] obliczano wartość histerezy kąta zwilżania.

Pomiary wykonano w powietrzu o wilgotności $30 \pm 2 \%$ i temperaturze $26 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ za pomocą goniometru PGX Fibro System (Szwecja) wyposażonego w oprogramowanie PG do komputerowej analizy obrazu.

T a b e l a 2. Skład i oznaczenia badanych próbek
T a b l e 2. Designations of the investigated samples

Materiały	Skład kompozytu, % mas.		Symbol próbki		
	PP	Lignocel	Przed umieszczeniem w bioreaktorze (materiał referencyjny, seria R)	Po 6 miesiącach w bioreaktorze (seria A)	Po 12 miesiącach w bioreaktorze (seria B)
PP	100	–	0	0A	0B
Kompozyt 1	60	40 C120	1	1A	1B
Kompozyt 2	70	30 C120	2	2A	2B
Kompozyt 3	60	40 L9	3	3A	3B
Kompozyt 4	70	30 L9	4	4A	4B

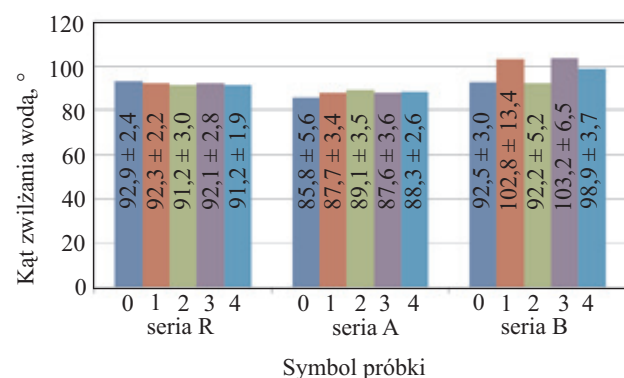
Analiza statystyczna wyników badań

Otrzymane wyniki pomiarów kąta zwilżania poddano analizie statystycznej. Zastosowano testy istotności służące porównaniu średnich wartości badanej cechy w dwóch populacjach generalnych. Ze względu na niedużą liczebność przeprowadzonych pomiarów, wykonane próby potraktowano jako małe. Przyjęto poziom istotności $\alpha = 0,05$. Do weryfikacji statystycznej skorzystano z testu *t*-Studenta, *F* – Snedecora–Fishera, Cochran–Coxa oraz z odpowiednich modeli statystycznych, które przedstawiono w pracach [20–23]. Zastosowanie statystyki *F* pozwoliło, w każdym z porównywanych wypadków, na ustalenie równości lub różnic wariancji analizowanych prób. W wypadku równości wariancji wykorzystano test *t*-Studenta, natomiast, gdy wariancje z obu porównywanych prób były różne – test Cochran–Coxa.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Pomiary kąta zwilżania

Wartości kąta zwilżania próbek PP i wszystkich kompozytów przed umieszczeniem w bioreaktorze (próbki referencyjne od 0 do 4) i po upływie 6 (seria A) oraz 12 miesięcy (seria B) przechowywania w środowisku osadu



Rys. 3. Wartości kąta zwilżania θ badanych materiałów wodą destylowaną; oznaczenia próbek por. tabela 2

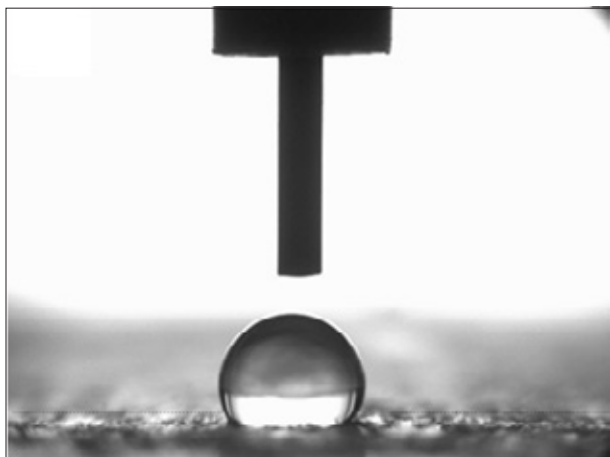
Fig. 3. Results of measurements of the contact angle θ with distilled water (sample designations as in Table 2)

du czynnego przedstawiono na rys. 3. Uzyskane wyniki opracowano statystycznie.

Wartości kąta zwilżania wodą destylowaną próbek kompozytów przechowywanych przez 6 mies. w bioreaktorze, oznaczonych symbolem A, są mniejsze niż wartości θ próbek referencyjnych. Największe wartości kąta zwilżania wykazywały kompozyty oznaczone symbolem B, co świadczy o ich gorszej zwilżalności w porównaniu ze zwilżalnością zarówno próbek referencyjnych, jak i próbek kompozytów poddanych 6-miesięcznemu działaniu osadu czynnego (próbki przed pomiarem były myte i osuszane). W wypadku większości próbek kąt ten jest bliski 100° (rys. 4 i 5). Posadowiona na powierzchni badanego materiału kropla wody wykazuje dość dużą stabilność kształtu podczas pomiaru (10–20 s), co wpływa na stabilność wartości kąta zwilżania. Może to świadczyć m.in. o stabilnych i jednorodnych właściwościach energetycznych badanej powierzchni w obszarze jej kontaktu z kroplą cieczy.

Próbki referencyjne, niezależnie od składu, wykazywały niewielkie zróżnicowanie wartości kąta zwilżania. W wypadku próbek kompozytu 4 otrzymano ponadto najmniejsze wartości odchylenia standardowego kąta zwilżania ($1,9^\circ$), co może wynikać m.in. z dużej stabilności wymiarowej kropli i z braku tendencji do rozplywu wody na badanej powierzchni. Próbki serii B – poddane 12-miesięcznemu działaniu osadu czynnego w jednakowych warunkach ekspozycji – charakteryzowała mniejsza zwilżalność niż próbki PP i kompozytów serii A. Wartości kąta zwilżania θ próbek kompozytów B wynosiły od $92,2^\circ$ (kompozyt 2B) do $103,2^\circ$ (kompozyt 3B). Wpływ rodzaju i zawartości napelniacza w kompozycie na wartość jego kąta zwilżania był najbardziej widoczny w wypadku próbek poddanych działaniu osadu czynnego przez 12 mies. Mniejszą zwilżalnością (większymi wartościami kąta zwilżania) charakteryzowały się próbki zawierające mączkę C120, o mniejszych wymiarach cząstek, niezależnie od jej zawartości w osnowie PP. W wypadku kompozytów z udziałem 30 % mas. mączki L9 zwilżalność próbek była większa i porównywalna do zwilżalności próbek PP.

Niewielkie różnice zwilżalności próbek serii A poddanych 6-miesięcznemu oddziaływaniu osadu czynnego wynikają z różnego składu próbek, natomiast dłuższy czas



Rys. 4. Obraz kropli wody destylowanej osadzonej na powierzchni kompozytu 3B

Fig. 4. Image of distilled water drop deposited on the surface of the composite 3B

przebywania próbek w osadzie czynnym wyraźnie pogarsza zwilżalność ich powierzchni, niezależnie od składu.

Histeresa kąta zwilżania

W toku badań określano także, zależne od właściwości powierzchni, kąty: napływu θ_a i cofania θ_r , oraz obliczano wartość histerezy kąta zwilżania wodą (tabela 3, rys. 6).

Tabela 3. Histeresa kąta zwilżania (H) oraz wartość kąta napływu θ_a i kąta cofania θ_r , badanych próbek

T a b l e 3. Contact angle hysteresis (H), advancing contact angle θ_a and receding contact angle θ_r of the investigated samples

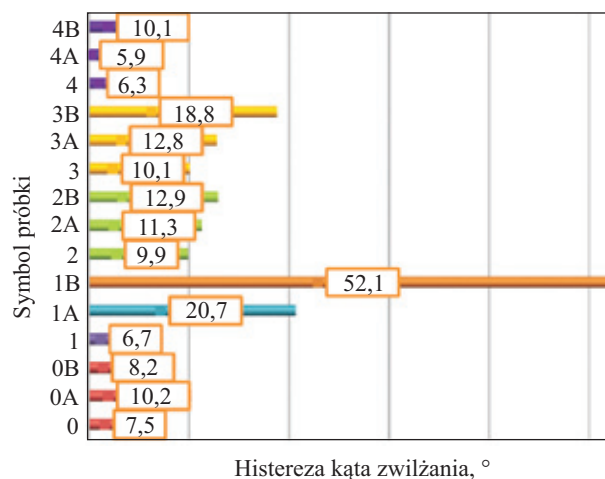
Symbol próbki	θ_a/θ_r , °	H , °
0	96,3/88,8	7,5
0A	90,5/80,3	10,2
0B	96,6/88,4	8,2
1	94,8/88,1	6,7
1A	91,7/71,0	20,7
1B	125,6/73,5	52,1
2	95,0/85,1	9,9
2A	94,1/82,8	11,3
2B	99,0/86,1	12,9
3	96,7/86,6	10,1
3A	93,0/80,2	12,8
3B	113,2/94,4	18,8
4	93,5/87,2	6,3
4A	91,0/85,1	5,9
4B	105,2/92,1	10,1

Wartości histerezy kąta zwilżania świadczą o stabilności właściwości powierzchni próbek materiałów referencyjnych. Natomiast zwilżalność kompozytów poddanych działaniu osadu czynnego w określonym czasie podlega dużym zmianom.



Rys. 5. Obraz kropli wody destylowanej osadzonej na powierzchni kompozytu 4B

Fig. 5. Image of distilled water drop deposited on the surface of the composite 4B



Rys. 6. Porównanie wartości histerezy kąta zwilżania powierzchni badanych materiałów

Fig. 6. Comparison of contact angle hysteresis values of the surfaces of investigated materials

Analiza statystyczna uzyskanych wartości kąta zwilżania

Analiza statystyczna uzyskanych danych pozwoliła na ich pełniejszą interpretację. W tabelach 4–6 zamieszczono wyniki analizy statystycznej otrzymanych wartości kąta zwilżania próbek przed umieszczeniem w reaktorze (materiały referencyjne, tabela 4) oraz próbek przebywających w reaktorze 6 miesięcy (typ A, tabela 5) i 12 miesięcy (typ B, tabela 6). W poszczególnych grupach kompozytów stwierdzono brak statystycznie istotnych różnic na przyjętym poziomie ufności $\alpha = 0,05$, co oznacza, że średnia wartość kąta zwilżania w poszczególnych grupach kompozytów jest zbliżona, o czym można wnioskować na podstawie wartości średniej.

Na podstawie wyników zebranych w tabeli 7 można zauważyć, że w większości analizowanych wypadków

T a b e l a 4. Wyniki analizy statystycznej pomiarów kąta zwilżania próbek materiałów referencyjnych**T a b l e 4.** Results of statistical analysis of contact angle measurements – reference materials

Porównywane warianty	Wartość statystyki F_{obl}	Wartość krytyczna F	Wniosek	Wartość statystyki t_{obl}	Wartość krytyczna t	Wniosek
0 – 1	1,14	2,60	$\delta_0^2 = \delta_1^2$	0,5178	2,0639	$m_0 = m_1$
1 – 2	1,80	2,67	$\delta_1^2 = \delta_2^2$	0,9848	2,0687	$m_1 = m_2$
2 – 3	1,12	2,67	$\delta_2^2 = \delta_3^2$	0,8034	2,0687	$m_2 = m_3$
3 – 4	2,09	2,79	$\delta_3^2 = \delta_4^2$	0,8509	2,0687	$m_3 = m_4$

Oznaczenia: δ_i – wariancja ($i = 1, 2, 3, 4$), m_i – średnia wartość kąta zwilżania ($i = 1, 2, 3, 4$).

Designations: δ_i – variance ($i = 1, 2, 3, 4$), m_i – average value of contact angle ($i = 1, 2, 3, 4$).

T a b e l a 5. Wyniki analizy statystycznej pomiarów kąta zwilżania próbek kompozytów serii A**T a b l e 5.** Results of statistical analysis of contact angle measurements – composite series A

Porównywane warianty	Wartość statystyki F_{obl}	Wartość krytyczna F	Wniosek	Wartość statystyki t_{obl}	Wartość krytyczna t	Wniosek
0A – 1A	2,74	2,79	$\delta_{0A}^2 = \delta_{1A}^2$	0,9334	2,0739	$m_{0A} = m_{1A}$
1A – 2A	1,12	2,85	$\delta_{1A}^2 = \delta_{2A}^2$	0,9043	2,0860	$m_{1A} = m_{2A}$
2A – 3A	1,03	2,75	$\delta_{2A}^2 = \delta_{3A}^2$	0,9310	2,0796	$m_{2A} = m_{3A}$
3A – 4A	1,96	2,91	$\delta_{3A}^2 = \delta_{4A}^2$	0,4887	2,0796	$m_{3A} = m_{4A}$
1A – 3A	1,15	2,79	$\delta_{1A}^2 = \delta_{3A}^2$	0,0653	2,0739	$m_{1A} = m_{3A}$

Oznaczenia: δ_{iA} – wariancja ($i = 1, 2, 3, 4$), m_{iA} – średnia wartość kąta zwilżania ($i = 1, 2, 3, 4$).

Designations: δ_{iA} – variance ($i = 1, 2, 3, 4$), m_{iA} – average value of contact angle ($i = 1, 2, 3, 4$).

T a b e l a 6. Wyniki analizy statystycznej pomiarów kąta zwilżania próbek kompozytów serii B**T a b l e 6.** Results of statistical analysis of contact angle measurements – composite series B

Porównywane warianty	Wartość statystyki F_{obl}	Wartość krytyczna F	Wniosek	Wartość statystyki t_{obl}/c_{obl}	Wartość krytyczna t/c	Wniosek
0B – 1B	22,82	3,10	$\delta_{0B}^2 \neq \delta_{1B}^2$	$c = 2,2191$	0,2568	$m_{0B} = m_{1B}$
1B – 2B	7,48	3,10	$\delta_{1B}^2 \neq \delta_{2B}^2$	$c = 2,1758$	0,2568	$m_{1B} = m_{2B}$
2B – 3B	1,61	3,23	$\delta_{2B}^2 = \delta_{3B}^2$	$t = 3,6565$	2,1199	$m_{2B} \neq m_{3B}$
3B – 4B	3,16	3,23	$\delta_{3B}^2 = \delta_{4B}^2$	$t = 1,5965$	2,1199	$m_{3B} = m_{4B}$
0B – 2B	1,96	3,18	$\delta_{0B}^2 = \delta_{2B}^2$	$t = 0,0358$	2,1009	$m_{0B} = m_{2B}$

Oznaczenia: δ_{iB} – wariancja ($i = 1, 2, 3, 4$), m_{iB} – średnia wartość kąta zwilżania ($i = 1, 2, 3, 4$).

Designations: δ_{iB} – variance ($i = 1, 2, 3, 4$), m_{iB} – average value of contact angle ($i = 1, 2, 3, 4$).

T a b e l a 7. Wyniki analizy statystycznej pomiarów kąta zwilżania badanych materiałów**T a b l e 7.** Results of statistical analysis of contact angle measurements of investigated materials

Porównywane warianty	Wartość statystyki F_{obl}	Wartość krytyczna F	Wniosek	Wartość statystyki t_{obl}/c_{obl}	Wartość krytyczna t/c	Wniosek
0 – 0A	5,49	2,49	$\delta_0^2 \neq \delta_{0A}^2$	$c = 3,8750$	0,1737	$m_0 \neq m_{0A}$
0 – 0B	1,58	3,07	$\delta_0^2 = \delta_{0B}^2$	$t = 0,3258$	2,0860	$m_0 = m_{0B}$
1 – 1A	2,29	2,67	$\delta_1^2 = \delta_{1A}^2$	$t = 3,9069$	2,0687	$m_1 \neq m_{1A}$
1 – 1B	41,29	2,67	$\delta_1^2 \neq \delta_{1B}^2$	$c = 2,2766$	0,1737	$m_1 \neq m_{1B}$
2 – 2A	1,42	2,98	$\delta_2^2 = \delta_{2A}^2$	$t = 1,4017$	2,0860	$m_2 = m_{2A}$
2 – 2B	3,06	3,14	$\delta_2^2 = \delta_{2B}^2$	$t = 0,5129$	2,0930	$m_2 = m_{2B}$
3 – 3A	1,64	2,69	$\delta_3^2 = \delta_{3A}^2$	$t = 3,3252$	2,0639	$m_3 \neq m_{3A}$
3 – 3B	5,53	3,28	$\delta_3^2 \neq \delta_{3B}^2$	$c = 4,2833$	0,2462	$m_3 \neq m_{3B}$
4 – 4A	1,75	2,98	$\delta_4^2 = \delta_{4A}^2$	$t = 2,8576$	2,0860	$m_4 \neq m_{4A}$
4 – 4B	3,67	3,14	$\delta_4^2 \neq \delta_{4B}^2$	$c = 5,3392$	0,2568	$m_4 \neq m_{4B}$

Oznaczenia: δ_i – wariancja ($i = 1, 2, 3, 4$), m_{iA} , m_{iB} – średnia wartość kąta zwilżania ($i = 1, 2, 3, 4$).

Designations: δ_i – variance ($i = 1, 2, 3, 4$), m_{iA} , m_{iB} – average value of contact angle ($i = 1, 2, 3, 4$).

między wartościami średnimi kąta zwilżania materiałów referencyjnych oraz kompozytów z grupy A i grupy B na poziomie ufności $\alpha = 0,05$ występują statystycznie istotne różnice. Świadczy to o tym, że czas oddziaływania osadu czynnego istotnie wpływa na wartość kąta zwilżania, a w efekcie na zwilżalność powierzchni. W odniesieniu do kompozytu o składzie 70 % mas. PP / 30 % mas. C120 (próbki 2, 2A oraz 2B) brak statystycznie istotnych różnic świadczy o tym, że czas oddziaływania osadu czynnego w tym wypadku nie jest istotny.

PODSUMOWANIE

Czynnikiem sprzyjającym tworzeniu biofilmu na kształtkach stosowanych w technologii MBBR jest hydrofilowość materiału decydująca o dużej zwilżalności jego powierzchni. Przypuszczalnie takie właściwości będą skutkować dobrą, umożliwiającą kolonizację, adhezją mikroorganizmów do powierzchni kształtek. Obecnie uważa się, że przyleganie bakterii jest uwarunkowane istnieniem oddziaływań elektrostatycznych, hydrofobowych i sił Van der Waalsa między bakteriami, a powierzchnią tworzywa, w tym powierzchnią materiałów kompozytowych.

Stwierdzono, że istnieje bezpośredni wpływ składu kompozytu WPC i czasu oddziaływania na niego osadu czynnego na wartość kąta zwilżania wodą. Wartość kąta zwilżania charakteryzuje zdolność materiałów polimerowo-drzewnych do tworzenia się na nich biofilmu. Wydłużenie do 12 miesięcy czasu ekspozycji na działanie osadu czynnego pogarsza zwilżalność kompozytów (zwłaszcza serii B), o czym świadczy trwał skolonizowanie struktury materiału polimerowo-drzewnego. Trwała kolonizacja oznacza, że niezależnie od wartości kąta zwilżania powierzchni materiału osadzanie się następnym warstw biofilmu jest zależne od warstwy poprzedniej. Tylko osadzanie pierwszej warstwy biofilmu na powierzchni zależy od rodzaju materiału kompozytowego i wpływa na wartość kąta zwilżania, a powstające kolejne warstwy biofilmu umożliwiają rozkład zanieczyszczeń znajdujących się w ściekach.

Dalsze prace będą poświęcone wyznaczeniu wartości swobodnej energii powierzchniowej, stanowiącej jedną z miar właściwości adhezyjnych powierzchni.

LITERATURA

- [1] Szpindor A., Łomotowski J.: „Nowoczesne systemy oczyszczania ścieków”, ISBN: 83-213-4139-X, Wydawnictwo Arkady 1999.
- [2] Kruszelnicka I., Ginter-Kramarczyk D., Michałkiewicz M. i in.: *Polimery* **2014**, 59, 423.
<http://dx.doi.org/10.14314/polimery.2014.423>
- [3] Kruszelnicka I., Ginter-Kramarczyk D., Michałkiewicz M. i in.: *Polimery* **2014**, 59, 739.
<http://dx.doi.org/10.14314/polimery.2014.739>
- [4] Li C., Zhang Z., Li Y., Cao J.: *Process Biochemistry* **2015**, 50, 1934.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.procbio.2015.08.007>
- [5] Klyosov A.A.: “Wood-Plastic Composites”, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey 2007.
- [6] Niska K.O., Sain M.: “Wood-Polymer Composites”, UK Woodhead Publishing Limited 2008.
- [7] Bledzki A.K., Sperber V.E., Faruk O.: “Natural and Wood Fibre Reinforcement in Polymers”, Rapra Technology Limited 2002.
- [8] Faruk O., Bledzki A.K., Fink H.P., Sain M.: *Progress in Polymer Science* **2012**, 37, 1552.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2012.04.003>
- [9] Mengeloglu F., Matuana L.: *Journal of Vinyl and Additive Technology* **2000**, 6, 153.
<http://dx.doi.org/10.1002/vnl.10244>
- [10] Jiang H., Kamdem D.P.: *Journal of Vinyl and Additive Technology* **2004**, 10, 59.
<http://dx.doi.org/10.1002/vnl.20009>
- [11] Żenkiewicz M.: *Polimery* **2007**, 52, 760.
- [12] Żenkiewicz M.: *Polimery* **2006**, 51, 584.
- [13] Ahadian S., Mohseni M., Morawian S.: *International Journal of Adhesion and Adhesives* **2009**, 29, 458.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2008.09.004>
- [14] Adams R.D.: “Adhesive Bonding. Science, Technology and Applications”, Woodhead Publishing Limited, UK 2010.
- [15] Baldan A.: *International Journal of Adhesion and Adhesives* **2012**, 38, 95.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2012.04.007>
- [16] Żenkiewicz M.: *Polimery* **2005**, 50, 365.
- [17] Rudawska A., Zajchowski S.: *Polimery* **2007**, 52, 453.
- [18] Samujło B., Rudawska A.: *Polimery* **2010**, 55, 846.
- [19] Żenkiewicz M.: „Adhezja i modyfikowanie warstwy wierzchniej tworzyw wielkocząsteczkowych”, WNT, Warszawa 2000.
- [20] Shang J., Flury M., Harsh J.B., Zollars R.L.: *Journal of Colloid and Interface Science* **2008**, 328, 299.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2008.09.039>
- [21] Dalet P., Papon E., Villenave J.J.: *Journal of Adhesion Science and Technology* **1999**, 13, 857.
<http://dx.doi.org/10.1163/156856199X00712>
- [22] Extrand C.W.: *Journal of Colloid and Interface Science* **1998**, 207, 11.
<http://dx.doi.org/10.1006/jcis.1998.5743>
- [23] Hay K.M., Dragila M.I., Liburdy J.: *Journal of Colloid and Interface Science* **2008**, 325, 472.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2008.06.004>

Otrzymano 19 IV 2016 r.