

## 27º. Encontro Técnico AESABESP

### DESCONTAMINAÇÃO QUÍMICA E MICROBIOLÓGICA DE EFLUENTES POR FOTOCATÁLISE USANDO FILMES DE TiO<sub>2</sub>NT

#### **Amanda Santos de Lima** <sup>(1)</sup>

Graduanda do curso de Química Bacharel pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR-PB)

#### **Maria Eugênia Facchin Ciceri**

Graduada em Química Bacharel pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR-PB, 2015). Mestranda em Engenharia Mecânica e de Materiais na Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR-CT).

#### **Mariana de Souza Sikora**

Doutora em Ciências, área Físico-Química, pela Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). Professora Adjunto 1 C na Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR-PB).

**Endereço**<sup>(1)</sup>: Via do Conhecimento, Km 1 - CEP 85503-390 - Pato Branco - PR – Brasil. Email: amandasnts@hotmail.com

#### **RESUMO**

No presente trabalho investigou-se a atividade fotocatalítica de filmes de TiO<sub>2</sub> crescidos eletroquimicamente. Foram estudados filmes modificados em três condições distintas: dopados quimicamente com carbono (C-TiO<sub>2</sub>), carbono e prata (C-Ag-TiO<sub>2</sub>) e com a superfície modificada por NH<sub>4</sub>OH (OH-TiO<sub>2</sub>). Todos os filmes foram caracterizados por MEV, EDS, DRX e Reflectância Difusa. A atividade fotocatalítica foi avaliada usando-se dois sistemas distintos, a fotodegradação do alaranjado de metila e a inativação da bactéria *Salmonella sp.* Observou-se que para a degradação do alaranjado de metila, os filmes C-TiO<sub>2</sub> e OH-TiO<sub>2</sub> apresentaram melhores resultados em meio básico e ácido, respectivamente. Já para a inativação da bactéria *Salmonella sp.* o filme C-Ag-TiO<sub>2</sub> apresentou a melhor atividade fotocatalítica. Estes resultados podem ser explicados pela carga superficial dos filmes, que facilita a adsorção da espécie alcalina e acidificada do corante e pelas propriedades bactericidas da prata.

**PALAVRAS-CHAVE:** Fotocatálise, *Salmonella sp.*, Alaranjado de Metila.

#### **INTRODUÇÃO**

Nas últimas décadas têm se observado um grande desenvolvimento tecnológico e urbano que não vêm sendo acompanhados por um planejamento ambiental adequado. Uma das consequências deste crescimento foi o aumento da poluição doméstica e industrial, o que acaba criando condições ambientais inadequadas como a deterioração da qualidade da água devido à contaminação destas por efluentes sem tratamento adequado.

Dentre os principais problemas associados à falta de tratamento adequado de efluentes (tratamento terciário) está a presença de uma ampla gama de contaminantes químicos e biológicos que podem causar uma série de doenças. Os processos convencionais de desinfecção de águas residuais (efluentes) são a cloração e a exposição à radiação ultravioleta [1], entretanto, estas metodologias não são efetivas no controle de microrganismos resistentes [2]. Sendo assim, várias metodologias alternativas vêm sendo estudadas. Dentre estas, uma têm se mostrado promissora no que se diz respeito ao tratamento de efluentes, os Processos Oxidativos Avançados (POA) [3-4]. Cada vez mais, métodos baseados em POA mostram-se muito eficientes tanto para degradação de

compostos orgânicos presentes em águas, bem como redução de íons metálicos [5] e descontaminação microbiológica [6].

Os POA's estão baseados na geração de radicais extremamente reativos que são responsáveis pela oxidação de compostos orgânicos poluentes [3]. Dentre estes métodos podem-se citar a fotólise [7], a fotocatalise [8], fotoeletrocatalise [9], e processos Fenton [10]. Dos métodos apresentados, os três primeiros apresentam algumas vantagens devido à sua facilidade e baixo custo, além disso, por se tratar de uma reação ativada pela luz, pode-se utilizar um dos recursos mais abundantes em nosso país, a radiação solar. Um fotocatalisador amplamente empregado na fotocatalise é o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) devido às suas características de inércia química, além de ser um material abundante e de baixo custo. Além de oxidar rejeitos industriais [4], reduzir íons com elevada toxicidade, como o Cr (VI) [5], este material atua na destruição de bactérias, devido à oxidação da parede celular [11-12]. Estudos recentes evidenciam o poder fotocatalítico do material na destruição de *Lactobacillus acidophilus* [13], *Staphylococcus aureus* [14] e *Escherichia coli* [10], estas últimas são bactérias patogênicas causadoras de inúmeras doenças.

## OBJETIVO

No presente trabalho realizou-se a síntese de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  dopados com carbono (C- $\text{TiO}_2$ ), carbono e prata (C-Ag- $\text{TiO}_2$ ) e com a superfície modificada (OH- $\text{TiO}_2$ ) a fim de se investigar o potencial para descontaminação química e biológica de águas residuais. Para estudar a descontaminação química utilizou-se um corante modelo e para a desinfecção bacteriológica estudou-se a inativação da bactéria *Salmonella sp.* por fotocatalise usando os filmes sintetizados.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Os filmes de  $\text{TiO}_2$  foram sintetizados usando placas de titânio metálico (Alfa Aesar de 0,25 mm de espessura e área de 1  $\text{cm}^2$ ) polidas mecanicamente usando papel de SiC. A conversão do titânio à óxido foi realizada pela aplicação de um potencial constante de 20 V usando-se uma fonte de tensão (MINIPA MPC-303D) durante 1 hora. Como contra-eletródo foi utilizado um par de eletrodos de platina posicionados paralelamente e simetricamente ao eletródo de titânio. Como eletrólito utilizou-se uma solução de etilenoglicol com  $\text{NH}_4\text{F}$  (0,5% m/m) e água (10% m/m). A solução foi agitada por toda a extensão da reação de síntese a fim de se eliminar processos limitados pela difusão dos íons presentes. Após a síntese os filmes não modificados foram submetidos ao processo de tratamento térmico, que consistiu no aquecimento das amostras até 450° C por 2 horas usando-se uma rampa de aquecimento/resfriamento de 2° C  $\text{min}^{-1}$ .

### Dopagem com prata

A modificação dos filmes foi realizada através da imersão das amostras em solução de  $\text{AgNO}_3$  1 mol  $\text{L}^{-1}$  durante 5 min. Em seguida as amostras dopadas foram submetidas ao tratamento térmico composto por duas etapas. Na etapa 1 a amostra foi aquecida até 120° C por 48 horas usando uma rampa de aquecimento/resfriamento de 2° C  $\text{min}^{-1}$ . Após esta etapa as amostras foram submetidas ao mesmo tratamento térmico descrito na seção anterior. Todos os filmes foram submetidos à caracterização por microscopia eletrônica de varredura (SEM), análise química elementar (EDS), difração de raios-x (DRX) e reflectância difusa a fim de se encontrar o valor de *bandgap* dos fotocatalisadores sintetizados.

### Modificação de Superfície

A modificação da superfície dos filmes foi realizada seguindo a metodologia de Yuan [15], o processo consistiu na imersão dos filmes recém-sintetizados em solução 1 mol  $\text{L}^{-1}$  de  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  durante 10 horas e em seguida realizou-se o tratamento térmico.

### Ensaio Fotocatalítico

Os ensaios fotocatalíticos foram realizados em uma *Black Box* contendo um reator encamisado de 150 mL e uma lâmpada de UV (125 W). A agitação magnética foi utilizada para eliminar efeitos difusionais no interior do reator fotoquímico. Os diferentes filmes sintetizados foram fixados no reator fotoquímico deixando 0,5 cm<sup>2</sup> de área exposta. A atividade fotocatalítica dos filmes foi investigada através da degradação de um corante modelo e por meio da inativação da bactéria *Salmonella sp.* Como corante modelo utilizou-se o Alaranjado de Metila a uma concentração de 50 mg.L<sup>-1</sup>, e com pH igual a 5,05, 7,00 e 8,35. Durante a degradação do corante foram retiradas alíquotas em diferentes tempos a fim de se estudar a cinética de degradação do alaranjado de metila na presença dos filmes sintetizados.

Para os ensaios fotoquímicos de inativação da *Salmonella sp* o microrganismo foi inoculado previamente em caldo Brain Heart Infusion Broth (BHI), durante 24h em uma temperatura de 37°C sob agitação de 160 rpm. Em seguida foi feita a padronização da solução salina (NaCl 0,9%) contendo o microrganismo usando uma absorbância de 0,5 em um comprimento de onda de 600 nm.

Dentro do reator fotocatalítico foram adicionados aproximadamente 100 mL de uma mistura do inóculo e solução salina de acordo com a padronização realizada. Esse sistema foi mantido sob agitação por 30 min no escuro, após esse tempo foram retiradas alíquotas em diferentes tempos. Realizou-se diluições em série de cada alíquota e plaqueamento por meio do método Spread-Plate, em placas de pétri contendo ágar + BHI. O estudo da cinética de inativação dos microrganismos foi realizado através da contagem das unidades formadoras de colônias (UFC/mL) em função do tempo de inativação.

## RESULTADOS

### Dados eletroquímicos

Durante a anodização os dados de corrente foram coletados por um multímetro (ICEL MD-6510) e posteriormente plotado um gráfico que descreve o comportamento típico do titânio em meio a etilenoglicol e fluoreto. Na *Figura 1* existem três regiões sinalizadas, sendo que a primeira (Região A) descreve o decréscimo de corrente pela formação de um óxido desprovido de poros, chamado de óxido barreira.

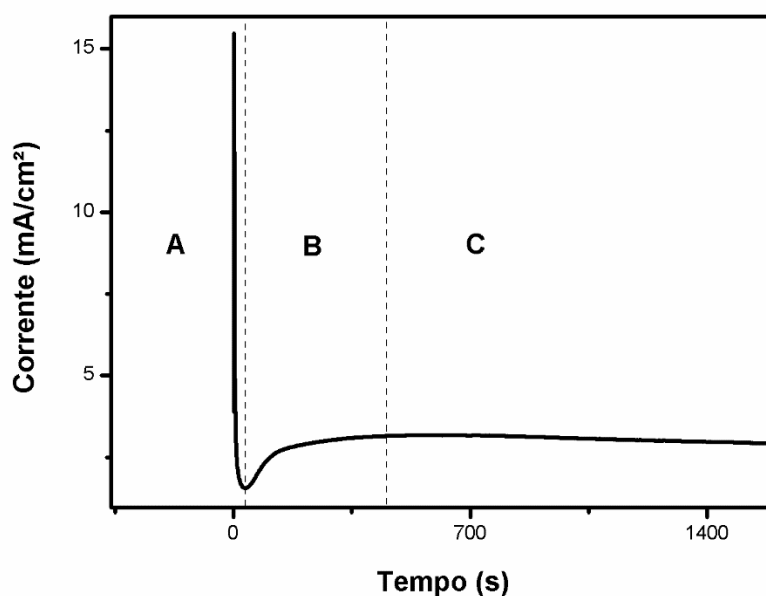


Figura 1: Curva de anodização potencioestática do Ti/TiO<sub>2</sub> a 20V por uma hora em meio de etilenoglicol + H<sub>2</sub>O + NH<sub>4</sub>F.

O crescimento do óxido é iônico e acontece até atingir a espessura crítica, nesse momento o mecanismo de crescimento via migração torna-se inviável, uma vez que o campo elétrico aplicado é inversamente proporcional à espessura, de acordo com a equação (1) abaixo:

$$E = \frac{U}{s} \quad \text{equação (1)}$$

Sendo  $E$  o campo elétrico,  $U$  o potencial elétrico aplicado e  $s$  é a espessura do filme inicial.

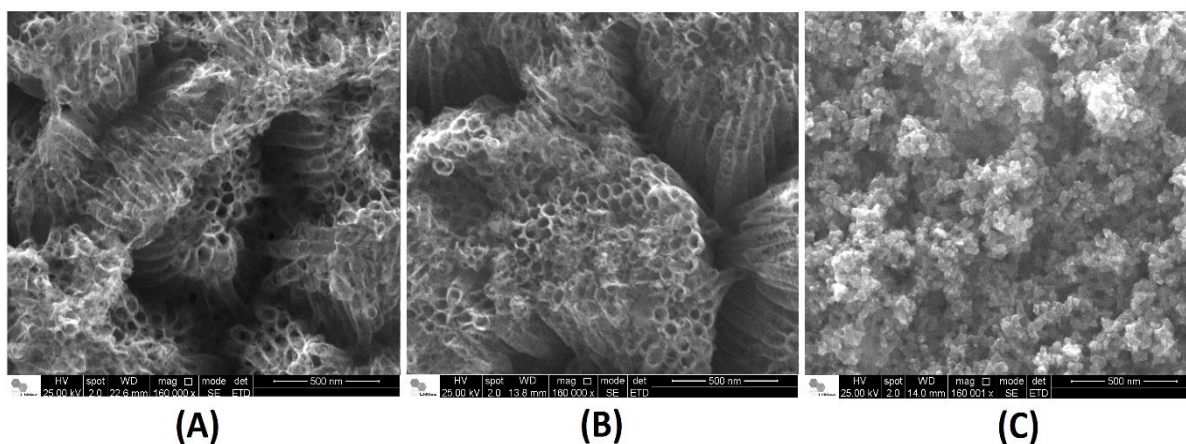
Os íons  $\text{Ti}^{4+}$  conduzidos pelo campo elétrico para o eletrólito se combinam com os íons  $\text{F}^-$  e formam um complexo estável de  $[\text{TiF}_6]^{2-}$ . Esse complexo é solúvel no meio eletrolítico e, portanto, há duas reações competitivas, uma referente a formação e outra à dissolução do óxido até o momento em que ele atinge uma espessura crítica e ocorrendo uma mudança no crescimento (Região B). Nesta etapa, de acordo com Regonini [16], há a nucleação do filme barreira, o que diminui a resistência do filme e consequentemente leva ao aumento da corrente; levando a formação dos poros. As velocidades se aproximam até a observação de um estado estacionário (Região C), nesta etapa ocorre o aumento da espessura e do diâmetro do filme poroso.

Pela curva de anodização pôde-se calcular a integral da curva e verificar que todos os filmes sintetizados apresentam valores da massa de óxido formado muito próximos, em torno de 2,17 mg; mostrando que o método de síntese eletroquímica utilizado é reprodutivo.

### Caracterização Morfológica e Microestrutural

Os filmes sintetizados foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV). A análise da morfologia desses filmes demonstrou que todos os filmes apresentam uma morfologia de alta porosidade, conforme *Figura 2*. A formação de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  é evidente para os filmes C- $\text{TiO}_2$  e OH- $\text{TiO}_2$ , logo estes materiais apresentam uma elevada área superficial, que em termos cinéticos pode significar um grande potencial fotocatalítico.

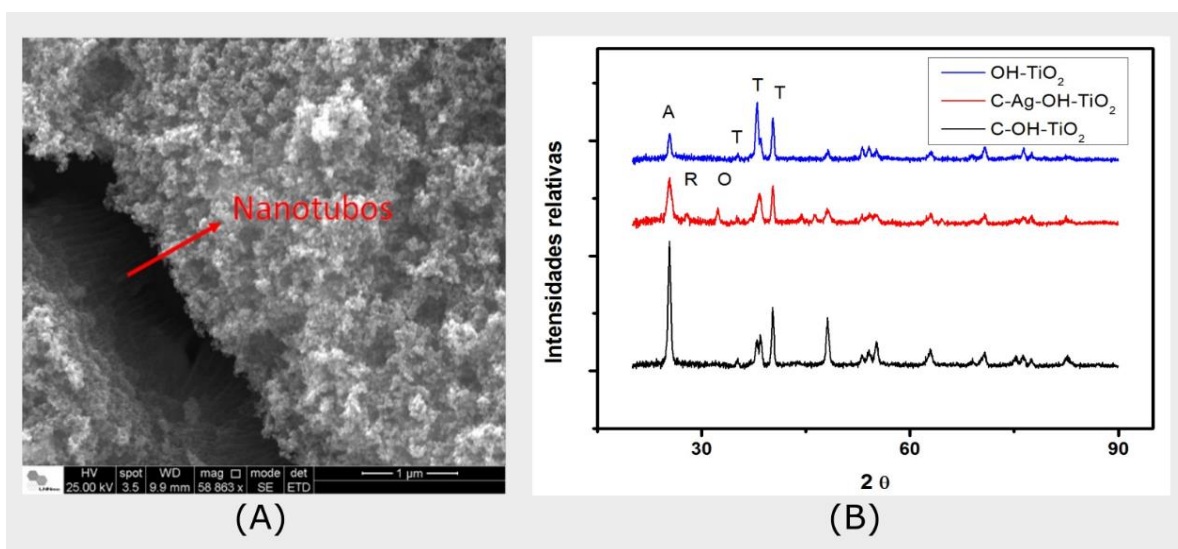
Uma análise quantitativa das imagens evidenciou que o diâmetro de poro está num intervalo de 70-80 nm, aproximadamente, e o comprimento dos nanotubos está na ordem de 1  $\mu\text{m}$ . Na *Figura 2 (C)* observa-se a ausência de nanotubos nos filmes C-Ag- $\text{TiO}_2$ , entretanto, na análise da vista lateral da amostra, *Figura 3 (A)* é possível se identificar a formação nanotubular. Este resultado mostra que os nanotubos crescidos inicialmente sofreram um colapso devido ao tratamento térmico. Isto se deve provavelmente à inserção da prata na estrutura cristalina do óxido promovendo a destruição de quase toda a estrutura nanotubular.



**Figura 2 – Morfologia dos filmes sintetizados por anodização postenciosstática em solução de etileno glicol NH<sub>4</sub>F (0,5% m/m) e água (10% m/m) aplicando-se 20 V durante 1 h. (a) C-TiO<sub>2</sub>, (b) OH-TiO<sub>2</sub> e (c) C-Ag-TiO<sub>2</sub>.**

Os filmes sintetizados também foram submetidos à caracterização microestrutural através da técnica de difração de raios-X. Os resultados obtidos podem ser visualizados na *Figura 3 (B)*. Pela análise conjunta da morfologia e da microestrutura é possível se observar que para os filmes em que a estrutura nanotubular é observada, apenas a fase cristalina anatase está presente após o tratamento térmico do material. O filme C-TiO<sub>2</sub> é o que apresenta maior quantidade de anatase, dada a intensidade do pico referente à esta fase quando comparado às outras amostras. O filme OH-TiO<sub>2</sub> apresenta uma menor quantidade de fase cristalina anatase e não apresenta outros polimorfos do TiO<sub>2</sub>. Já o filme dopado com prata, apresenta 3 fases cristalinas: a anatase, o rutilo e o pentóxido de titânio III. Este resultado sugere que a inserção de prata promove a nucleação das fases rutilo e de pentóxido de titânio III, o que seria o fator responsável pela destruição da estrutura nanotubular existente antes da etapa de modificação com prata. O difratograma do filme dopado com prata não apresenta nenhuma fase referente à prata metálica ou compostos de prata, o que sugere que o material foi efetivamente dopado, ou seja, íons de Ag<sup>+</sup> passaram a ocupar o lugar do íon Ti<sup>4+</sup> na estrutura cristalina do óxido.

A análise dos filmes por EDS forneceu a quantidade do dopante inserido na estrutura do óxido sintetizado, como pode ser observado na Tabela 1. Nos dados de reflectância difusa aplicou-se a função de remissão Kubelka-Munk e o tratamento de Wood e Tauc obtendo-se os valores do bandgap dos materiais, que também são apresentados na Tabela 1 abaixo.



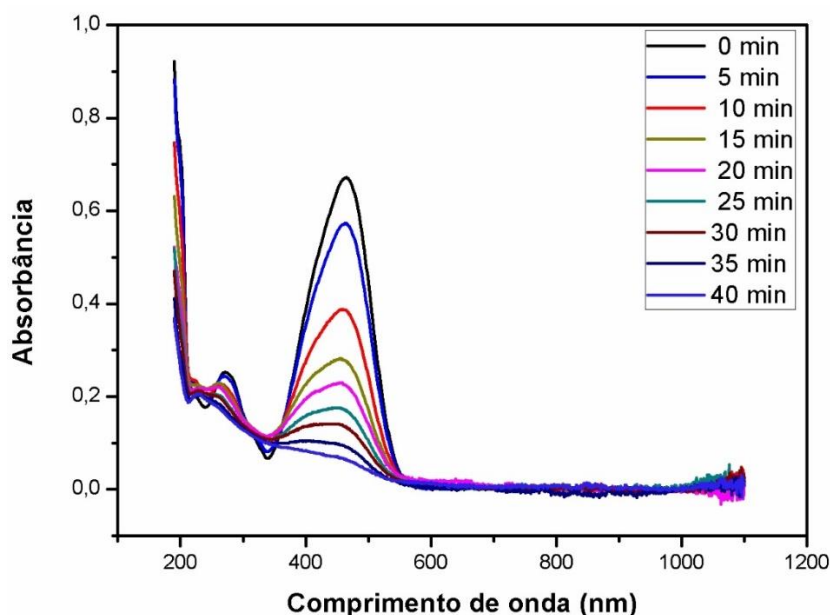
**Figura 3: (A) Figura no filme C-Ag-TiO<sub>2</sub> evidenciando a presença de nanotubos de TiO<sub>2</sub> na parte interna do filme. (B) Difratogramas dos filmes sintetizados. O pico identificado pela letra “A” corresponde à fase cristalina anatase, o pico identificado por “R” corresponde a fase cristalina rutilo, “T” corresponde ao titânio metálico referente ao substrato metálico utilizado e “O” refere-se ao pentóxido de titânio III (Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub>).**

	Composição %		
	C	Ag	Bandgap
C-TiO <sub>2</sub>	3,16	-	3,22
C-Ag-TiO <sub>2</sub>	2,76	6,75	3,35
OH-TiO <sub>2</sub>	1,49	-	3,35

**Tabela 1 – Composição e bandgap dos filmes sintetizados**

## Ensaio Fotocatalítico

Nos ensaios fotocatalíticos com o corante verificou-se um decaimento na concentração do corante com o tempo de reação através das análises de espectroscopia UV-Vis; sendo possível calcular as constantes cinéticas e verificar qual o filme apresentou melhor atividade fotocatalítica nos meios estudados. A *Figura 4* apresenta as curvas da absorção para o corante alaranjado de metila em função do tempo de degradação.

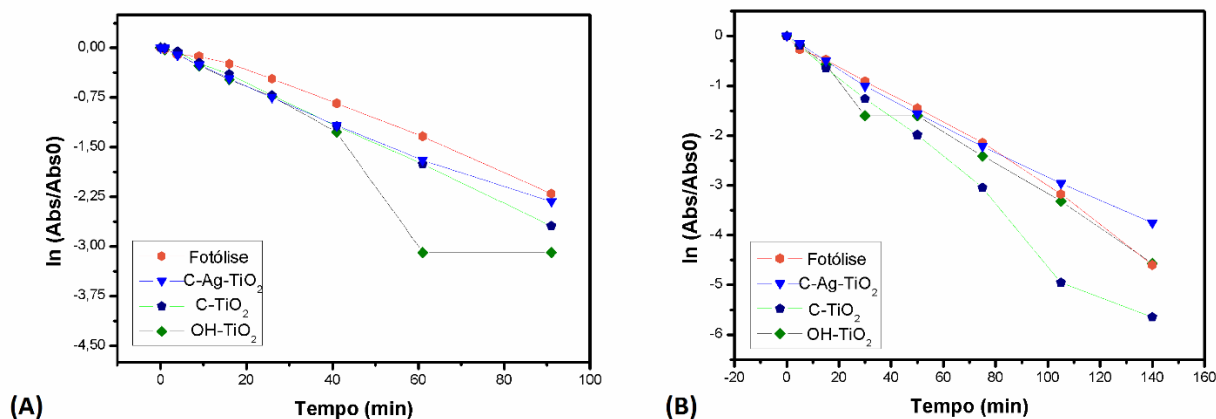


**Figura 4:** Curva de absorbância em função do comprimento de onda para a degradação do alaranjado de metila em meio ácido usando filmes de OH-TiO<sub>2</sub>.

Segundo a literatura, reações de catálise heterogênea normalmente seguem uma cinética de primeira ordem, assim, os dados foram plotados de acordo com a lei de velocidade integrada descrito na equação (2):

$$\ln\left(\frac{Abs}{Abs_0}\right) = -kt \quad \text{equação (2)}$$

Onde  $Abs_0$  refere-se a absorbância inicial do corante e  $Abs$  a absorbância do corante no tempo de retirada da alíquota. Os gráficos considerando a cinética de primeira ordem são apresentados a seguir na *Figura 5 (A) e (B)*.



**Figura 5 – Fotocatálise do alaranjado de metila em (A) meio ácido e (B) meio básico.**

A aplicação destes filmes para a fotodegradação do alaranjado de metila apresentou melhores resultados em meio ácido e básico, em meio neutro a velocidade da fotocatalise usando os filmes é muito próxima da fotólise do corante (degradação apenas pela luz, na ausência do fotocatalisador).

Como pode se notar na *Figura 5* as velocidades e reação de degradação do corante são próximas, pois, os filmes apresentam valores de *bandgap* muito próximos. Em meio ácido o filme modificado OH-TiO<sub>2</sub> é o que apresenta maior velocidade de reação. Este resultado pode ser explicado pela interação entre a espécie protonada do corante e a carga negativa da superfície do material, o que promoveria o aumento de espécies adsorvidas em diferentes sítios do TiO<sub>2</sub>. O aumento da adsorção facilitaria o ataque do corante pelos radicais <sup>•</sup>OH formados após a incidência de luz no fotocatalisador. A mesma explicação é válida para o resultado observado em 5 (B), neste caso como o corante apresenta carga parcial negativa em meio básico, há uma repulsão entre este e a superfície do filme OH-TiO<sub>2</sub>, diminuindo a velocidade de reação de degradação do corante. Sendo assim, em meio básico, o filme C-TiO<sub>2</sub>, que não tem carga parcial negativa tem melhor atividade fotocatalítica.

Já para a inativação de bactérias, o filme que apresentou maior atividade fotocatalítica foi o C-Ag-TiO<sub>2</sub>, como pode ser observado na *Figura 6*. Na *Figura 6*, observa-se a inativação da *Salmonella sp.* de acordo com uma cinética de primeira ordem. Como pode-se notar, o filme que apresenta maior atividade fotocatalítica na inativação deste microrganismo é o C-Ag-TiO<sub>2</sub>. Através dos resultados da análise de morfologia e reflectância difusa sabe-se que este filme tem uma menor área superficial devido à destruição dos nanotubos de TiO<sub>2</sub>, porém a presença da prata como dopante agrega propriedades bactericidas a este fotocatalisador.



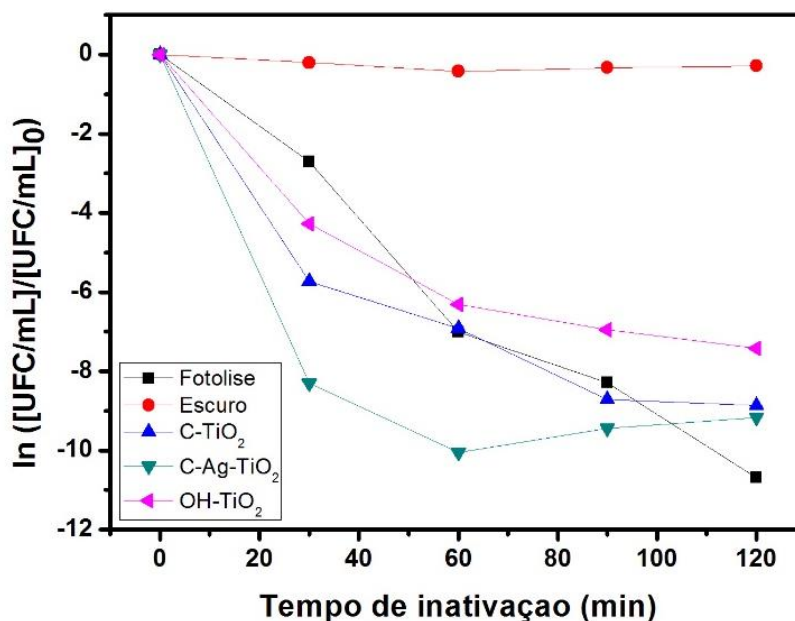


Figura 6 – Inativação da *Salmonella sp.* usando filmes de TiO<sub>2</sub> nanoestruturados.

O mecanismo de ação deste filme tem dois processos competitivos na diminuição da atividade biológica da bactéria. O primeiro deles é a adsorção do microrganismo no substrato de TiO<sub>2</sub> com elevada área superficial. A incidência de luz UV e a geração de pares elétrons/lacunas promovem a formação de radicais que atacam a membrana celular induzindo à um estresse oxidativo (promovendo danos ao DNA e vazamento de líquido intracelular) que culminam na inativação deste microrganismo. Já a presença da prata diminui a atividade celular pela ação oligo-dinâmica que afeta fortemente o crescimento da bactéria, além de ser capaz de penetrar na membrana plasmática do microrganismo reduzindo drasticamente sua atividade biológica.

## CONCLUSÃO

Neste trabalho foi investigada a atividade fotocatalítica de diferentes filmes de TiO<sub>2</sub> crescidos eletroquimicamente na degradação de um corante modelo (alaranjado de metila) e na inativação de um microrganismo patogênico (*Salmonella sp.*). Na degradação do alaranjado de metila, observou-se que a carga superficial do fotocatalisador desempenha um papel importante da degradação do composto químico, já que a carga da espécie em solução será atraída ou repelida da superfície do fotocatalisador. Neste trabalho observou-se que a velocidade de degradação da espécie protonada é mais rápida usando o filme OH-TiO<sub>2</sub>, provavelmente porque este material apresenta uma carga parcial negativa facilitando a adsorção da espécie protonada. Já em meio básico ocorre o oposto, a espécie desprotonada é repelida da superfície deste filme, sendo que o filme com maior atividade fotocatalítica neste caso é o C-TiO<sub>2</sub>. Já para os ensaios envolvendo a inativação da *Salmonella sp.* observou-se uma maior atividade fotocatalítica do filme C-Ag-TiO<sub>2</sub> devido à presença da prata que apresenta propriedades bactericidas.

## AGRADECIMENTOS

As autoras agradecem ao LME/LNNano/CNPem (Campinas-SP, Brasil) pelo uso do microscópio eletrônico de varredura com emissão de campo FEG-SEM FEI Inspect F-50 (Proposta SEM - 196363) e à UTFPR pela bolsa de Iniciação Científica fornecida.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS



- [1] D. D. A. Telles and R. H. P. G. Costa, *Reúso da água: conceitos, teorias e práticas*. Ed. Blucher, 2007.
- [2] M.-T. Guo, Q.-B. Yuan, and J. Yang, "Microbial selectivity of UV treatment on antibiotic-resistant heterotrophic bacteria in secondary effluents of a municipal wastewater treatment plant.," *Water Res.*, vol. 47, no. 16, pp. 6388–94, Oct. 2013.
- [3] C. P. de A. B. Teixeira and W. de F. Jardim, "Processos Oxidativos Avançados," *Cad. Temático*, vol. 03, 2004.
- [4] R. F. Pupo Nogueira, A. G. Trovó, M. R. a Da Silva, R. D. Villa, and M. C. De Oliveira, "Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton," *Quim. Nova*, vol. 30, no. 2, pp. 400–408, 2007.
- [5] C. R. Chenthamarakshan, K. Rajeshwar, and E. J. Wolfrum, "Heterogeneous Photocatalytic Reduction of Cr(VI) in UV-Irradiated Titania Suspensions: Effect of Protons, Ammonium Ions, and Other Interfacial Aspects," *Langmuir*, vol. 16, no. 6, pp. 2715–2721, 2000.
- [6] G. Ferro, A. Fiorentino, M. C. Alferez, M. I. Polo-López, L. Rizzo, and P. Fernández-Ibáñez, "Urban wastewater disinfection for agricultural reuse: Effect of solar driven AOPs in the inactivation of a multidrug resistant *E. coli* strain," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 178, pp. 65–73, 2014.
- [7] E. Selli, C. L. Bianchi, C. Pirola, G. Cappelletti, and V. Ragaini, "Efficiency of 1,4-dichlorobenzene degradation in water under photolysis, photocatalysis on TiO<sub>2</sub> and sonolysis.," *J. Hazard. Mater.*, vol. 153, no. 3, pp. 1136–41, May 2008.
- [8] M. de S. Sikora, A. V. Rosario, E. C. Pereira, and C. O. Paiva-Santos, "Influence of the morphology and microstructure on the photocatalytic properties of titanium oxide films obtained by sparking anodization in H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>," *Electrochim. Acta*, vol. 56, no. 9, pp. 3122–3127, 2011.
- [9] J. Georgieva, S. Sotiropoulos, S. Armyanov, N. Philippidis, and I. Poullos, "Photoelectrocatalytic activity of bi-layer TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> coatings for the degradation of 4-chlorophenol: effect of morphology and catalyst loading," *J. Appl. Electrochem.*, vol. 41, no. 2, pp. 173–181, 2011.
- [10] J. Rodríguez-chueca, M. P. Ormad, R. Mosteo, and J. L. Ovelleiro, "Kinetic modeling of *Escherichia coli* and *Enterococcus sp.* inactivation in wastewater treatment by photo-Fenton and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV – vis processes," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 138, pp. 730–740, 2015.
- [11] J. Podporska-carroll, E. Panaitescu, B. Quilty, L. Wang, L. Menon, and S. C. Pillai, "Applied Catalysis B: Environmental Antimicrobial properties of highly efficient photocatalytic TiO<sub>2</sub> nanotubes," *Applied Catal. B, Environ.*, vol. 176–177, pp. 70–75, 2015.
- [12] J. Podporska-Carroll, E. Panaitescu, B. Quilty, L. Wang, L. Menon, and S. C. Pillai, "Antimicrobial properties of highly efficient photocatalytic TiO<sub>2</sub> nanotubes," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 176–177, pp. 70–75, 2015.
- [13] J.-Y. Choi, K.-H. Kim, K.-C. Choy, K.-T. Oh, and K.-N. Kim, "Photocatalytic antibacterial effect of TiO<sub>2</sub> film formed on Ti and TiAg exposed to *Lactobacillus acidophilus*," *J. Biomed. Mater. Res. Part B Appl. Biomater.*, vol. 80B, no. 2, pp. 353–359, 2007.
- [14] T. P. T. Cushnie, P. K. J. Robertson, S. Officer, P. M. Pollard, C. McCullagh, and J. M. C. Robertson, "Variables to be considered when assessing the photocatalytic destruction of bacterial pathogens.," *Chemosphere*, vol. 74, no. 10, pp. 1374–8, 2009.
- [15] B. Yuan, Y. Wang, H. Bian, T. Shen, Y. Wu, and Z. Chen, "Nitrogen doped TiO<sub>2</sub> nanotube arrays with high photoelectrochemical activity for photocatalytic applications," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 280, pp. 523–529, 2013.
- [16] D. Regonini, C. R. Bowen, a. Jaroenworarluck, and R. Stevens, "A review of growth mechanism, structure and crystallinity of anodized TiO<sub>2</sub> nanotubes," *Mater. Sci. Eng. R Reports*, vol. 74, no. 12, pp. 377–406, 2013.