



Anno di fondazione 1824

Summaries of dissertations submitted to participate in the contest such as the best PhD Thesis in the period between 2015 and 2017, after the selection by Gioeni's Academy Committees and judged as original and promising contributions to scientific research. Summaries of papers of the winners on specific topics, from 500 € each, are listed below. Full tests are in Archivia – Università di Catania, Italy (<http://dspace.unict.it>).

Molecular mechanisms involved in *Escherichia coli* K1 and *Haemophilus influenzae* type a Blood-Brain Barrier impairment

dr.ssa Nunzia Caporarello (nunzia.caporarello@gmail.com)

PhD Thesis in Basic and Applied Biomedical Sciences, University of Catania, Italy

Summary

Blood Brain Barrier (BBB) is a protective barrier against possible neurotoxic molecules, such as proteins or endogenous metabolites, xenobiotics derived from the environment or ingested with the food. At the same time, BBB selectively allows the cross of ions and nutrients from blood into the Central Nervous System (CNS) by active transport. BBB is made of brain microvascular endothelial cells and pericytes, the cells closest to brain endothelial cells with which they share a common basement membrane. Bacterial meningitis is a common and severe CNS infection caused by different pathogens, including *Escherichia coli* K1 (*E. coli* K1) and *Haemophilus influenzae* type a (*Hia*). Aim of the study was to understand the molecular mechanisms through which *E. coli* K1 and *Hia* are able to cross BBB and cause meningitis. Results of first study showed that, after *E. coli* K1 infection, endothelial cells secrete VEGF which, in a paracrine way, targets VEGFR-1 on the membrane of adjacent pericytes. This process determine pericytes detachment and lead to an increase of BBB permeability, which allow bacterial invasion. The second study demonstrated that, after *Hia* infection, endothelial cells release high amount of adenosine which, in a paracrine way, binds its A2A and A2B receptors on pericytes, leading to their detachment from the vascular bed and BBB breakdown. In addition, adenosine produced by endothelial cells, via autocrine mechanism, binds A2A and A2B receptors on endothelial cells surface and triggers VEGF production, which amplifies the process of pericytes detachment and increase of BBB permeability. In conclusion, these data are promising and could suggest a new area of therapeutic intervention in the field of bacterial meningitis due to *E. coli* K1 and *Hia*.

Key words: *Meningitis, Pericytes, VEGFR1, Adenosine receptors*

Riassunto

La barriera ematoencefalica (BEE) rappresenta una barriera protettiva contro molecole neurotossiche, rappresentate sia da sostanze endogene sia da xenobiotici presenti nell'ambiente o ingeriti con il cibo. La BEE restringe selettivamente il passaggio di ioni e sostanze nutritive dal sangue al Sistema Nervoso Centrale (SNC) ed è costituita dalle cellule endoteliali dei microcapillari cerebrali e dai periciti, cellule che avvolgono il vaso nella porzione abluminale. La meningite batterica è una patologia dalle complicanze severe, anche fatali, causata da diversi batteri, tra cui *Escherichia*

coli K1 (E.coli K1) ed *Haemophilus influenzae type a (Hia)*. Lo scopo delle ricerche è stato quello di mettere in luce i meccanismi molecolari attraverso i quali *E. coli K1* e *Hia* sono capaci di eludere la BEE e penetrare all'interno del SNC. I risultati del primo studio hanno dimostrato che, in seguito all'infezione, le cellule endoteliali secernono Vascular Endothelial Growth Factor (VEGF) il quale, attraverso un meccanismo paracrino, si lega al recettore VEGFR-1 sulla membrana dei periciti adiacenti e ne determina il distacco. L'intero processo determina un aumento della permeabilità della BEE, che consente l'accesso di *E. coli K1* al parenchima cerebrale. I risultati del secondo studio hanno messo in correlazione il distacco dei periciti dal letto vascolare con la produzione di adenosina da parte delle cellule endoteliali infettate da *Hia*. L'adenosina prodotta lega, per via paracrina, i recettori A2A e A2B presenti sulla membrana dei periciti adiacenti, determinandone il distacco con conseguente crollo della BEE. Inoltre, l'adenosina prodotta dalle cellule endoteliali, attraverso un meccanismo autocrino, lega i recettori presenti sulla superficie delle cellule endoteliali stesse, innescando la produzione di VEGF che amplifica i processi di distacco dei periciti e crollo della BEE. In conclusione, i risultati di queste ricerche, seppur preliminari, sono promettenti e potrebbero suggerire una nuova area di intervento terapeutico nell'ambito delle meningiti batteriche sostenute da *E. coli K1* e *Hia*.

Parole chiave: *Meningite, Periciti, VEGFR1, Recettori adenosinici*

Characterization of active tectonic structures of the Etna volcano, through geophysical surveys, analysis of site response and deformation

dr.ssa Sabrina Grassi (sgrassi@unict.it)

**PhD Thesis in Geological, Biological and Environmental Sciences,
University of Catania, Italy**

Summary

The earthquakes that have affected the Italian territory in the last decade, and the tragic events connected with them, have contributed to stimulate interest in research and development of all those actions that can help to mitigate the seismic risk. The problems of seismic risk has increased exponentially since the last century, in relation to an increasing of urbanization, which often does not take into account the geological and structural characteristics of the territory. It is important to study the local and surface geological structures because they determine the site effects, generated by the propagation near the Earth's surface of the seismic waves. It is now widely recognized that local seismic effects can have a significant influence on the extent and distribution of seismic motion and damage during earthquakes. Where are present tectonic structures, it is very important to identify all parameters that contribute to the definition of the seismic response, such as the structures geometry, the stratigraphy, the dynamic characteristics of surface soils and the spectral content of a seismic input; these factors contribute to the change in amplitude, duration and frequency content of the ground motion. The study and monitoring of deformations occurring in seismogenic areas is essential to have a complete picture of the dynamics of these areas. In this study are shown the results of a multidisciplinary research, including geophysical, structural and geodetic surveys, carried out along the Tremestieri-Trecastagni-San Gregorio-Acitrezza fault system with the aim to provide additional insightful about its geometry and kinematics; also, additional geophysical surveys were performed at various sites of the municipalities most affected by the fault segments in order to obtain information on site response. This fault system, considered as "laboratory structure", was selected for the different kinematic characteristics and different modes of strain-energy release, that characterized its fault segments. The surveys were performed after an analysis of the data relating to shallow geology and to morphological, structural, stratigraphic,

geophysical and seismological aspects; these detailed surveys have confirmed and highlighted a variety of geological and geomorphological conditions that can determine the existence of different stress following the occurrence of an earthquake. After have performed a detailed structural survey, the project has planned the acquisition and analysis of many ambient noise samplings, and of other geophysical surveys, undertaken within the municipalities affected by the presence of the fault segments, increasing the surveys near the fault. This surveys were performed in order to reconstruct the resonance frequency distribution and detect the possible presence of areas affected by amplification effects. Moreover, in some areas, the surface deformation process was characterized through the design, implementation and installation, across the fault segments, of a geodetic monitoring network, in order to obtain information on the fault kinematics and on the local stress field. The integration of the results obtained from structural, geological and geophysical surveys, with a complete literature review has provided important information on the development in depth of the fault segments; it was thus possible to reconstruct a 3D model of geometry that characterized the southern boundary of Etnean eastern slope sliding. Various deformation data such as GPS displacements, InSAR images, level data and measures with extensometers suggest that the slip along the fault system is not uniform, but can be better described by a distribution of dislocation sources along the fault surfaces. In order to model the slip distribution along the fault surfaces, an inverse modeling of DInSAR deformation data was carried out. This study was aimed to the recognizing site effects, that characterize the studied areas, in order to highlight the seismo-stratigraphic and tectonic behavior of subsoil, as well as, to the characterization of the deformation field related to the fault segments, through the implementation of a new geodetic monitoring network (GEO-UNICT geodetic network). The results allowed to obtain important information on all parameters that can increment the local seismic hazard; all these different but converging approaches, have permitted a complete study of the investigated area. This study provides essential information for a proper land use planning, having as main objective the mitigation of risks that can affect the population.

Key words: *Mt. Etna, fault system, geophysical surveys, geodetic monitoring, DInSAR data*

RIASSUNTO

I terremoti che hanno colpito il territorio italiano nell'ultimo decennio e i tragici eventi ad essi collegati hanno contribuito a stimolare l'interesse per la ricerca e lo sviluppo di tutte quelle azioni che possono aiutare a mitigare il rischio sismico. I problemi connessi al rischio sismico sono aumentati esponenzialmente dal secolo scorso, in relazione a un aumento dell'urbanizzazione, che spesso non tiene conto delle caratteristiche geologiche e strutturali del territorio. È importante studiare le caratteristiche geologiche locali perché esse determinano gli effetti del sito, generati dalla propagazione vicino alla superficie terrestre delle onde sismiche. È ormai ampiamente riconosciuto che gli effetti sismici locali possono avere un'influenza significativa sull'entità e sulla distribuzione del moto sismico e dei danni durante i terremoti. Dove sono presenti le strutture tettoniche, è molto importante identificare tutti i parametri che contribuiscono alla definizione della risposta sismica, come la geometria delle strutture, la stratigrafia, le caratteristiche dinamiche dei suoli superficiali e il contenuto spettrale di un input sismico; questi fattori contribuiscono al cambiamento di ampiezza, durata e contenuto in frequenza del moto sismico. Lo studio e il monitoraggio delle deformazioni che avvengono in un area sismogenetica è essenziale per avere un quadro completo della dinamica di queste aree. In questo studio vengono esposti i risultati di una ricerca multidisciplinare, comprendente indagini geofisiche, strutturali e geodetiche, effettuate lungo il sistema di faglie Tremestieri-Trecastagni-San Gregorio-Acitrezza, con l'obiettivo di ottenere nuove informazioni sulla sua geometria e cinematica; inoltre, ulteriori indagini geofisiche sono state eseguite in vari siti dei comuni maggiormente influenzati dalla presenza dei segmenti di faglia, al fine di ottenere informazioni sulla risposta di sito. Questo sistema di faglie, considerato come 'struttura laboratorio', è stato scelto per le differenti caratteristiche cinematiche e per le

diverse modalità di rilascio di energia che caratterizzano i vari segmenti di faglia che lo compongono. Le indagini sono state effettuate dopo un'analisi dei dati relativi alla geologia di superficie ed agli aspetti morfologici, strutturali, stratigrafici, geofisici e sismologici che caratterizzano le aree analizzate; queste indagini dettagliate hanno confermato ed evidenziato un forte variabilità delle condizioni geologiche e geomorfologiche, che possono essere la causa dei differenti stress che avvengono a seguito del verificarsi di un evento sismico. Dopo aver eseguito un dettagliato rilievo strutturale, il progetto ha previsto l'acquisizione e l'analisi di numerosi campionamenti di noise ambientale, eseguiti all'interno delle aree comunali interessate dalla presenza dei segmenti di faglia, aumentando il numero di indagini in prossimità della struttura tettonica stessa. Tali indagini hanno permesso di ricostruire la distribuzione dei valori della frequenza di risonanza e individuare le aree potenzialmente influenzate da effetti di amplificazione. Inoltre, in alcune zone, è stato caratterizzato il processo di deformazione superficiale attraverso la progettazione, realizzazione e installazione, lungo i segmenti di faglia, di una rete di monitoraggio geodetico, al fine di ottenere informazioni sulla cinematica della faglia e sul campo di stress locale. L'integrazione dei risultati ottenuti dalle indagini strutturali, geologiche e geofisiche, insieme ad una dettagliata revisione dei dati presenti in letteratura hanno fornito importanti indicazioni sullo sviluppo in profondità dei segmenti di faglia; è stato così possibile ricostruire un modello 3D della geometria che caratterizza il margine meridionale dello scivolamento di una porzione del versante orientale etneo. Diversi dati di deformazione, presenti in letteratura, suggeriscono che lo slip lungo il sistema di faglie non è uniforme, ma può essere meglio descritto da una distribuzione di sorgenti dislocate lungo le superfici di faglia. Per modellare la distribuzione dello slip lungo le superfici di faglia, è stata effettuata una modellazione inversa di dati di deformazione DInSAR. Questo studio è stato finalizzato al riconoscimento degli effetti di sito, che caratterizzano le aree studiate, al fine di evidenziare le caratteristiche sismo-stratigrafiche e tettoniche del sottosuolo, nonché alla caratterizzazione del campo di deformazione relativo ai segmenti di faglia, attraverso l'implementazione di una rete di monitoraggio geodetico (GEO-UNICT geodetic network). I risultati hanno consentito di ottenere importanti informazioni su tutti i parametri che possono incrementare la pericolosità sismica locale; tutti questi approcci differenti ma convergenti, hanno permesso uno studio completo dell'area indagata. Questo studio fornisce informazioni essenziali per una corretta pianificazione territoriale, che ha come obiettivo principale la mitigazione dei rischi che possono colpire la popolazione.

Parole chiave: *Mt. Etna, sistema di faglia, indagini geofisiche, monitoraggio geodetico, dati DInSAR*

Magma storage, ascent and degassing histories traced by textures and chemical zoning in crystals: application to the CO₂-rich basaltic system of Mt. Etna

dr.ssa Marisa Giuffrida (marisagiuffrida@hotmail.it)
PhD Thesis in Geological, Biological and Environmental Sciences,
University of Catania, Italy

Summary

Tracking magma dynamics at active volcanoes by using the compositional and textural records of volcanic minerals has recently become a crucial aspect of modern volcanology to solve main issues, such as the definition of temporal relationships between magma recharge and eruption, or the duration of magma storage and ascent upward the surface. The definition of such factors is particularly useful to understand the volcanic activity at Mt. Etna, where the style of eruption during the last years showed drastic variations in duration and intensity. The occurrence of multiple paroxysmal episodes between 2011 and 2013 at the New South East Crater has given the opportunity to investigate a range of pre-to-syn eruptive processes driving basic explosive eruptions, also

finding their spatial-temporal relationships into the Etnean plumbing system. An extensive compositional dataset of plagioclase and olivine crystals from products emitted during the 2011-2013 paroxysmal sequence were used to constrain modes and timescales of magma storage and transfer at Mt. Etna. Plagioclase crystals displayed near-equilibrium and disequilibrium textures either at the core or rim that indicate complex histories of magma crystallization under variable chemical and physical conditions. Crystals with different textures were characterized for major (An), minor (Fe and Mg) and trace elements (Sr, Ba). The Sr/Ba ratio in oscillatory-zoned plagioclase revealed the presence into the plumbing system of low-Sr magma volumes that preserve a geochemical signature similar to that of magmas feeding the historic, pre-1971 activity. The Fe and Mg zoning vs anorthite in correspondence of plagioclase sieve textures also suggested that processes of gas-flushing have had a dominant role in triggering paroxysmal eruptions, determining a sudden intensification of the eruption up to the fountaining phase. In order to interpret the range of crystal textures and compositions that may form in CO₂-rich magmatic systems, a series of experiments was conducted to reproduce processes of CO₂-flushing at distinct sections of the Etnean plumbing system. Starting from an initial material containing a pure-H₂O fluid, experiments were performed at temperature of 1080C and at two distinct pressures of 100 MPa and 300 MPa, using volatile mixtures at variable H₂O+CO₂ concentrations. Results showed that CO₂-flushing at high pressure greatly promote plagioclase destabilization during their early grow history, and may be likely considered as one of the main mechanism responsible for the spectrum of disequilibrium textures at the plagioclase cores. The transfer and injection of prevalent CO₂-rich gases at low pressure (~100 MPa) mostly reduce the clinopyroxene stability, causing severe destabilization of their rims. Through Sr-diffusion modeling in plagioclase the maximum time of magma residence during the considered eruptive period was evaluated. Retrieved timescales were short (five years to three decades), suggesting limited storage and fast transfer dynamics of magmas to the surface. The investigation of Li diffusion in plagioclase allowed a direct quantification of magma ascent and vesiculation upon eruption. Li diffusion calculations yield timescales of sin-eruptive magma ascent between 20 and 30 sec, corresponding to average rates of 50-75 m/s. Chemical zoning of olivine crystals highlighted processes of multi-step magma transfer and residence at different levels of the plumbing system. The migration of magmas to the surface occurred primarily stepwise through multiple episode of injection and mixing between five compositionally-distinct magmatic environments (Mi), whose P-T-O₂ characteristics and dissolved volatile concentrations (H₂O, CO₂) were constrained by thermodynamic modeling. From a deepest reservoir, located at depth of ~600 MPa, the most primitive magma M1 (Fo₈₄) moved along dominant pathways, intercepting the reservoirs M2 (Fo₈₀₋₈₂, ~390 MPa) and/or M3 (Fo₇₈; ~250 MPa), then M4 (Fo₇₅; ~140 MPa) and finally the shallow M5 (Fo₇₀₋₇₃; ~40 MPa) storage zone. For some eruptive episodes, olivine zonings highlighted a preferential route of transfer connecting the M1 and M5 storage zones that facilitated the migration of primitive magma at shallow depth. Fe-Mg diffusion modeling on olivine normal and reverse zoning defined the timescales of magma transfer and storage across these magmatic environments, which vary from ~1 to 18 months, whereas intrusion and mixing by more basic magma into the shallowest reservoir (M5) occurred always within 5 months before eruption. Relevance of this study mainly relies on the temporal quantification of volcanic processes at depth that may have considerable consequences in development of high-energy eruptions at basaltic volcanoes, generally acknowledged for their weak to mild explosive activity.

Key words: *basaltic volcanoes, CO₂-rich fluids, mineral textures, chemical zoning, diffusion chronometry*

Riassunto

Ricostruire le dinamiche magmatiche in vulcani attivi utilizzando il record tessiturale e composizionale dei minerali vulcanici è recentemente diventato un aspetto cruciale della moderna vulcanologia nel risolvere principali problematiche, tra le quali la definizione delle relazioni temporali

che intercorrono tra processi di ricarica magmatica e l'eruzione o la durata di immagazzinamento e risalita dei magmi verso la superficie. La definizione di questi fattori è particolarmente utile per comprendere l'attività vulcanica del Mt. Etna, dove lo stile eruttivo negli ultimi anni ha mostrato variazioni drastiche in durata ed intensità. Il verificarsi di numerosi episodi parossistici tra il 2011 e il 2013 al Nuovo Cratere di Sud-Est ha dato l'opportunità di investigare un range di processi pre- e sin-eruttivi che governano le eruzioni basiche a carattere esplosivo, nonché di trovare le loro relazioni spazio-temporali all'interno del sistema di risalita etneo. Un ampio dataset composizionale di cristalli di plagioclasio ed olivina rinvenuti nei prodotti emessi durante la sequenza parossistica del 2011-2013 è stato utilizzato per definire le modalità e le scale temporali dei processi di residenza e trasferimento dei magmi al Mt. Etna. I cristalli di plagioclasio hanno mostrato, sia al nucleo che al bordo, tessiture di equilibrio e di disequilibrio, le quali testimoniano storie complesse di cristallizzazione dei magmi in condizioni fisico-chimiche variabili. Cristalli con differenti caratteristiche tessiturali sono stati analizzati in elementi maggiori (An), minori (Fe e Mg) e in traccia (Sr and Ba). In particolare, il rapporto Sr/Ba in cristalli di plagioclasio contraddistinti da zonatura oscillatoria ha rivelato la presenza all'interno del sistema di alimentazione di volumi magmatici a basso contenuto in Sr, i quali preservano una signature geochemica simile a quella dei prodotti che hanno alimentato l'attività storica, pre-1971, dell'Etna. L'analisi della zonatura in Fe e Mg rispetto alle variazioni in anortite osservate in corrispondenza di tessiture di tipo sieve nel plagioclasio ha suggerito, inoltre, che i processi di gas-flushing hanno avuto un ruolo dominante nell'innesco delle eruzioni parossistiche, producendo una rapida intensificazione dell'eruzione fino alla fase di fontanamento. Nel tentativo di interpretare il range di tessiture e composizioni cristalline che possono formarsi in sistemi magmatici ricchi in CO₂, sono stati eseguiti esperimenti che riproducono processi di CO₂-flushing a differenti livelli del sistema di alimentazione Etneo. Partendo da un campione iniziale contenente una fase fluida costituita unicamente da H₂O, gli esperimenti sono stati condotti a temperatura di 1080C e a due diverse pressioni pari a 300 Mpa e 100 Mpa rispettivamente, utilizzando miscele volatili a diversa concentrazione di H₂O e CO₂. I risultati hanno mostrato che la migrazione di gas ricchi in CO₂ in condizioni di alta pressione favorisce la destabilizzazione del plagioclasio nelle sue prime fasi di crescita e, pertanto, questo processo può essere verosimilmente considerato uno dei principali meccanismi responsabili dello sviluppo delle diverse tessiture di disequilibrio che si osservano al nucleo del plagioclasio. A bassa pressione (100 Mpa), il processo di trasferimento e intrusione di miscele gassose arricchite in CO₂ riduce sensibilmente la stabilità del clinopirosseno, ed è causa principale del riassorbimento dei suoi bordi. Modellizzando la diffusione di Sr in plagioclasio è stato possibile calcolare il tempo massimo di residenza dei magmi durante il periodo eruttivo considerato. Con questo metodo sono stati ottenuti tempi brevi (da 5 a ~30 anni) che suggeriscono brevi periodi di stazionamento magmatico e rapide dinamiche di risalita verso la superficie. Inoltre, l'analisi dei processi di diffusione del Li in plagioclasio ha permesso una quantificazione diretta del processo di risalita e degassamento sin-eruttivo dei magmi. I risultati del modello di diffusione del Li indicano tempi variabili tra i 20 a i 30 sec. che corrispondono a velocità di risalita sin-eruttiva pari a 50-75 m/s. La zonatura composizionale delle olivine ha messo in evidenza un processo multi-step di trasferimento e residenza dei magma a diversi livelli del sistema di alimentazione. La migrazione magmatica verso la superficie è avvenuta principalmente in modo graduale, attraverso numerosi episodi di intrusione e miscelamento che ha visto protagonisti cinque ambienti magmatici composizionalmente differenti (M_i), le cui caratteristiche fisiche P, T, O₂ e concentrazioni in volatili disciolti (H₂O, CO₂) sono stati determinati attraverso modellizzazioni termodinamiche. A partire da un serbatoio profondo, localizzato a profondità di ~600 MPa, un magma primitivo M1 (Fo₈₄) è risalito seguendo una via preferenziale di trasferimento. Durante il suo percorso M1 intercetta inizialmente il magma M2 (Fo₈₀₋₈₂; ~390 MPa) e/o il magma M3 (Fo₇₈; ~250 MPa), seguito da M4 (Fo₇₅₋₇₆; ~140 MPa) ed infine raggiunge il serbatoio superficiale M5 (Fo₇₀₋₇₃; ~ 40 MPa). Per alcuni episodi eruttivi sono state inoltre identificate vie di trasferimento magmatico preferenziale che collegano direttamente gli ambienti magmatici M1 e M5 e che, pertanto, hanno facilitato la migrazione di magma primitivo verso profondità superficiali. La diffusione della componente Fe-Mg modellizzata in cristalli

di olivina a zonatura normale ed inversa ha permesso di definire tempi variabili da 1 a ~18 mesi per quanto riguarda il trasferimento e lo stazionamento dei magmi attraverso i diversi ambienti identificati, mentre i processi di intrusione e miscelamento registrati all'interno del serbatoio più superficiale (M5) hanno sempre avuto luogo entro cinque mesi dall'inizio eruzione. La rilevanza di questo studio è da attribuire principalmente alla quantificazione temporale di processi vulcanici che avvengono in profondità nella crosta e che possono avere notevoli conseguenze nello sviluppo di eruzione violente in vulcani basaltici, i quali sono invece più comunemente noti per la loro attività esplosiva moderata.

Parole chiave: *vulcani basaltici, fluidi ricchi in CO₂, tessiture dei minerali, zonatura chimica, cronometria di diffusione*

Modified TiO₂-based catalysts for energy production and environmental protection

dr Roberto Fiorenza (rfiorenza@unict.it)

PhD Thesis in Chemical Sciences, University of Catania, Italy

Summary

The rapid development of a global economy and the associated industrialization over the past century has brought about serious concerns regarding global resource consumption. The photocatalysis technology can be seen as a possible solution, including the photodegradation of either aqueous or gaseous pollutants, and the production of solar fuels by photocatalytic either water splitting or CO₂ conversion. One of the most used photocatalyst is titanium dioxide (TiO₂). Since its commercial production in the early twentieth century, TiO₂ has been widely used as pigment and in sunscreens, paints, ointments, toothpaste, ecc. However, there are still some intrinsic drawbacks as the large band-gap and the fast charge carrier recombination that limit the wide application of TiO₂. In my work three different approaches were used to modify the chemico-physical properties of TiO₂ investigating the effects of these changes on the photocatalytic performance both in the photo-oxidation and photo reduction reactions either under UV than solar light irradiation. The first strategy was to add at the commercial TiO₂ another oxide as CeO₂ and/or noble metals as gold or silver to exploit their surface Plasmon resonance effect. In particular, the Au/TiO₂-CeO₂ catalyst has showed good performance both in the photocatalytic water splitting than in the photo-oxidation of 2-propanol (chosen as Volatile Organic Compound (VOC) model, being a common solvent and used also as fuel additive) in the gas-phase. The enhanced charge carrier separation due to the presence of gold and the redox properties of cerium oxide were the key factors to increase the photoactivity of TiO₂ especially under UV irradiation. The second approach was a structural modification of TiO₂ with the introduction of Ti³⁺ and oxygen vacancies through laser irradiation. The remarkable increase of hydrogen production by photocatalytic water splitting was related to the presence of defects inside the crystalline structure of TiO₂. The combination (third approach) of a TiO₂ structural modification as the synthesis of inverse opal materials, and chemical modifications as the addition of a host component as BiVO₄, CeO₂, CuO or doping agent as N, W or Hf can be a promising strategy to enhance the titania photoactivity under solar light irradiation. The contemporaneous presence of structural and chemical modifications of titanium dioxide could be a promising approach to achieve an efficient use of solar energy applied to the TiO₂-based photocatalysis for energy production and environmental protection.

Key words: *photocatalysis, titanium dioxide, Hydrogen economy, Air remediation, water purification*

Riassunto

L'inquinamento e il rapido consumo delle risorse energetiche sono fra i maggiori problemi dell'epoca attuale. La fotocatalisi può essere vista come una possibile soluzione in quanto comprende la fotodegradazione di inquinanti acquosi o gassosi e la produzione di prodotti ad alto valore aggiunto come idrogeno e idrocarburi. Il biossido di titanio (TiO_2) è uno dei fotocatalizzatori più utilizzati. Sin dalla sua produzione commerciale, il TiO_2 è stato ampiamente usato in vari settori. Tuttavia, ci sono ancora alcuni inconvenienti intrinseci che hanno limitato l'applicazione su larga scala della titania quali il bad-gap elevato e la veloce ricombinazione di carica fra le specie attive. Nel mio lavoro sono stati utilizzati tre diversi approcci per modificare le proprietà chimico-fisiche del biossido di titanio andando a indagare gli effetti di questi cambiamenti sull'attività fotocatalitica sia nelle reazioni di foto-ossidazione che in quelle di foto-riduzione. La prima strategia è stata quella di aggiungere al TiO_2 commerciale un altro ossido come l'ossido di cerio (ceria, CeO_2) e/o metalli nobili come oro o argento per sfruttare il loro effetto di risonanza plasmonica. In particolare, il catalizzatore $\text{Au/TiO}_2\text{-CeO}_2$ ha mostrato ottime prestazioni sotto irraggiamento UV, sia nella scissione fotocatalitica dell'acqua che nella foto-ossidazione del 2-propanolo in fase gas. Il secondo approccio è stata una modifica strutturale del biossido di titanio con l'introduzione di difetti Ti^{3+} e di vacanze di ossigeno mediante irradiazione del materiale in fase di sintesi con un laser. Il notevole aumento della produzione di idrogeno mediante scissione fotocatalitica dell'acqua è stato correlato infatti alla presenza di questi difetti all'interno della struttura cristallina del TiO_2 . La combinazione (terzo approccio) di una modifica strutturale come la sintesi di materiali con una struttura altamente porosa (inverse opal) e di modifiche chimiche come l'aggiunta di altre specie come BiVO_4 , CeO_2 , CuO o agenti dopanti come N, W o Hf può essere vista come una strategia promettente per migliorare ulteriormente la fotoattività del biossido di titanio sotto irradiazione solare. Questi catalizzatori infatti hanno mostrate un'alta attività sotto irradiazione nello spettro visibile. La contemporanea presenza di modifiche strutturali e chimiche nel biossido di titanio è un approccio promettente per promuovere un uso efficiente dell'energia solare applicata alla fotocatalisi per la produzione di energia e la protezione dell'ambiente.

Parole chiave: *fotocatalisi, biossido di titanio, produzione di idrogeno, bonifica dell'aria, purificazione delle acque*