

## SPETTROSCOPIA

Le misure che si basano sulla luce oppure sulle altre forme di radiazione elettromagnetica sono ampiamente utilizzate in chimica analitica. Le interazioni (interazioni possono essere di assorbimento o di emissione) tra quest'ultime e la materia costituiscono la base della scienza denominata SPETTROSCOPIA. I metodi della spettroscopia si basano sulla misura della quantità di radiazione prodotta o assorbita dalle specie molecolari o atomiche di interesse. A sua volta i metodi di spettroscopia vengono classificati in base alla reazione dello spettro elettromagnetico impiegato \coinvolto nella misura.

Le regioni dello spettro elettromagnetico che vengono utilizzate sono suddivise nel seguente modo :

- Raggi gamma → spettroscopia di tipo nucleare
- Raggi X → transizioni elettroniche interne degli atomi
- Raggi UV - visibile (transizioni di tipo elettroniche, rotazionali, e vibrazioni) → transizioni elettroniche degli elettroni di valenza
- Raggi IR (spettro infrarosso lunghezza d'onda superiore a 1000 nm e transizioni di tipo vibrazionali ed rotazionali)
- Microonde → spettroscopia rotazionale
- Onde radio → transizioni rotazionali dello spin nucleare

La radiazione elettromagnetica viene definita come una forma di energia che viene trasmessa attraverso uno spazio (il vuoto) ad elevata velocità. Essa può essere anche definita come luce. La radiazione può essere descritta anche come onda sinusoidale poiché è vista come l'oscillazione tra campo elettrico e campo magnetico che si trovano perpendicolari tra loro. Infatti essa può essere descritta mediante le proprietà dell'onda, le quali sono :

- ampiezza → una quantità vettoriale che esprime la forza del campo elettrico o magnetico ad un'ascissa d'onda
- Frequenza → numero di oscillazione che si verificano in un intervallo di tempo (hertz)
- Lunghezza d'onda → la distanza che si misura tra due minimi o massimi dell'onda
- Numero d'onda → numero di onde per centimetro.

Però il modello ondulatorio fallisce nel descrivere i fenomeni associati con assorbimento ed emissione, infatti per riuscire a capire a fondo e descrivere questi processi bisogna vedere la radiazione elettromagnetica secondo una visione quantistica, cioè vederla come pacchetti di energia oppure costituita da particelle le quali sono definite come QUANTI o FOTONI.

Le equazioni principali associate alla radiazione sono :

- velocità delle radiazioni :  $c = \lambda \times \nu$
- Energia di un singolo fotone =  $E : h\nu = h \times c \times \lambda^{-1}$

Un'altra quantità fondamentale la quale sarà la quantità da misurare come scopo finale : IL POTERE RADIANTE .

Il potere radiante (espresso in watt) è la quantità di energia di un raggio (o fascio di fotoni) che raggiunge una certa area in un determinato tempo ; mentre l'intensità è la potenza radiante per unità di angolo.

Se si sollecita con una certa quantità di energia una determinata soluzione che contiene all'interno il nostro analita di interesse si possono notare ed osservare le caratteristiche del campione in analisi in base a come esso reagisce.

Prima della stimolazione da parte di una radiazione l'analita in questione si trova nel suo stato di energia più basso, cioè nel suo stato fondamentale, successivamente alla stimolazione da parte della radiazione esso si troverà in uno stato eccitato. Quindi si possono acquisire informazioni riguardanti la natura e la concentrazione dell'analita mediante misurando la quantità di radiazione elettromagnetica emessa dall'analita dopo che esso tenderà a ritornare al suo stato fondamentale. È importante sottolineare che gli atomi delle molecole che compongono il campione passano da un'operazione allo stato fondamentale nelle e a uno eccitato solo se si fornisce un'esatta quantità di energia, cioè una radiazione MONOCROMATICA (Caratterizzata da UNA E UNA SOLA LUNGHEZZA D'ONDA). Quando un campione ha assorbito energia fornita da una fonte di radiazione ne assorbe una parte per passare al suo stato eccitato, quando torna nel suo stato fondamentale esso rilascia energia tramite.

Interazione tra materia ed spettro elettromagnetico : ASSORBIMENTO

Il composto assorbe una parte dell'energia dei fotoni che fanno parte delle radiazioni iniziali che gli permette di passare da uno stato fondamentale a uno eccitato.

Oggi specie molecolare è in grado di assorbire una determinata e regola a una determinata lunghezza d'onda della radiazione elettromagnetica, tale processo trasferisce l'energia alla molecola con una conseguente diminuzione nell'intensità della radiazione (del potere radiante) in uscita dalla cuvetta, per questi motivi  $P < P_0$ . quindi l'assorbimento della radiazione attenua il raggio del potere radiante in uscita rispetto al potere radiante iniziale.

Assorbimento della radiazione

• attenua l'energia della radiazione elettromagnetica (espressa come potere radiante,  $P$ ) utilizzata per stimolare il campione ( $P \leq P_0$ )

• è proporzionale alla quantità di molecole presenti nel campione  $\Rightarrow dP = -kPcdx$

• Parte dell'energia della radiazione è assorbita e poi dispersa con risoluzione non radiativa.

La relazione tra potere radiante ed concentrazione è libera ed è regolata da una Legge la quale è: **Legge di Lambert- Beer**.

La legge di Lambert Beer ci dice in maniera quantitativa come la quantità di radiazione attenuata dipenda dalla concentrazione (n° di molecole) che assorbono e anche dal cammino (distanza) nel quale avviene l'assorbimento.

L'equazione di Lambert- Beer è  $A = \epsilon \cdot b \cdot c$

A è L'ASSORBENZA  $\rightarrow A = -\log_{10} T = \log_{10} (P_0/P)$

TRASMITTANZA  $\rightarrow T = P/P_0$

Trasmittanza e assorbanza sono opposte, cioè all'aumentare di una diminuisce l'altra, esse non hanno unità di misura perché sono adimensionali; per quest'aumento motivo nella legge di LAMBERT- BEER l'assorbività (che descrive la capacità dell'analita di assorbire radiazioni) deve annullare le unità di misura di  $b$  (= cammino ottico) e  $c$  (concentrazione della soluzione)

Limitazione della legge:

- deviazioni strumentali dalla legge con luce policromatica  $\rightarrow$  La legge è valida solo se la radiazione è monocromatica (singola lunghezza d'onda).
- Stray light ("luce diffusa"): radiazione della strumentazione ad una lunghezza d'onda diversa da quella nominale (scattering e riflessione dalle componenti strumentali), con associata potenza radiante  $PS$ :  $A_{misurata} = \log (P_0 + PS / P + PS)$   $\rightarrow$  all'aumentare della luce diffusa si verifica un allentamento della linearità della relazione imposta dal Lambert - Beer.
- la legge è applicabile solamente a soluzioni diluite o concentrazioni superiori a 0.01 M comportano deviazioni dalla linearità per interazioni tra molecole che modificano la distribuzione di carica e di conseguenza l'assorbività; o tipicamente 0.0001 M (in funzione dell'assorbività dell'analita) soluzioni a basse concentrazioni, ma con presenza di elettroliti: interazioni elettrostatiche alterano la linearità della legge deviazioni chimiche: specie assorbente reagisce con il solvente a dare prodotti con differente assorbività.

Esiste una differenza tra l'assorbanza sperimentale e quella teorica, infatti essendo che le misurazioni vengono svolte nella realtà ed essa è soggetta ad errori è fondamentale la fase dell'AZZERAMENTO, per cercare di minimizzare al minimo gli errori (eliminare gli errori casuali tramite misurazione di segnale del bianco). Infatti la maggior parte dei fotoni entra nella cuvetta ma parte viene riflessa ma non entra. Questo può portare a fenomeni di Scattering o di dispersione che causano errori sistematici.

$A = \log \frac{P_0}{P} \approx \log (P_{solvente} / P)$

Per quanto riguarda le cuvette utilizzate anche in questo caso è importante seguire le limitazioni imposte dalla legge di Lambert- Beer.

- Cuvette spaiate: la cuvetta con il riferimento e la cuvetta porta campione devono avere le stesse caratteristiche, altrimenti aggiungiamo un bias alla legge:

$$A = \epsilon bc + k$$

- usare cuvette appaiate

- utilizzare una retta di calibrazione per stimare pendenza ( $\epsilon$ ) e intercetta ( $k$ )

- usare sempre la medesima cuvetta per i campioni

- per miscele di composti, l'assorbanza totale della soluzione è additiva (purché non ci sia interazione tra i composti):  $A_{tot} = A_1 + A_2 + \dots + A_n = \epsilon_1 bc_1 + \epsilon_2 bc_2 + \dots + \epsilon_n bc_n$

## SPETTRI DI ASSORBIMENTO

Come detto precedentemente la misura dell'intensità emessa quando l'analita ritorna nel suo stato fondamentale può fornire informazione sull'identità e concentrazione. I risultati di tale misura possono essere espressi graficamente attraverso uno spettro, il quale è un diagramma della

radiazione emessa in funzione delle frequenza o della lunghezza d'onda. Ogni molecola ha il suo preciso spettro, per questo motivo la spettroscopia permette di ottenere informazioni a livello quantitativo e qualitativo attraverso dei grafici. Quello che si osserva di questi grafici sono la forma e i picchi ( quello che interessa è lavorare sui picchi dove c'è meno influenza di errori)

Quello che varia in ogni punto del grafico è la lunghezza d'onda, poichè la lunghezza del cammino ottico e la concentrazione della soluzione rimangono inalterate (sono costanti). Le lunghezze d'onda in corrispondenza dei picchi indicano che ci si trova in corrispondenza a di un pacchetto di energia sufficiente per far passare le molecole dell'analita da uno stato fondamentale a uno eccitato. L'ultimo picco corrisponde al valore più alto di lunghezza d'onda per il quale il campione passa da uno stato fondamentale ad eccitato; per valori superiori (diversi) da quello il campione non emette più radiazioni. Gli spettri di assorbimento possono essere classificati come:

- nel visibile -UV

Nel visibile si possono avere le seguenti transizioni

- transizioni vibrazionali
- transizioni rotazionali
- transizioni elettroniche

o Gli spettri di assorbimento sono costituiti da bande di assorbimento costituite da molte linee verticali (associate alle lunghezze d'onda con transizioni elettroniche, vibrazionali e rotazionali); o in presenza di solventi si ottengono picchi di assorbimento più continui (smoothed)

I solventi a sua volta possono essere polari o apolari (transizioni rotazionali e vibrazionali)

In generale in base alle condizioni in cui si studia e si riporta lo spettro si ottengono informazioni differenti.

- Spettri di assorbimento: IR

- transizioni vibrazionali

o energie associate ai vari tipi di vibrazioni differiscono

o la differenza tra le E tra stati vibrazionali significativamente più piccoli rispetto a E tra stati elettronici (un ordine di grandezza)

- transizioni rotazionali

o la differenza tra le E tra stati rotazionali molto più

piccoli della differenza tra le E tra stati vibrazionali (un ordine di grandezza).

Vedi q per frequenza di assorbimento negli spettri IR

### **STRUMENTI PER LA SPETTROSCOPIA**

Le componenti di base degli strumenti analogici per la spettroscopia di assorbimento sono simili nel funzionamento indipendentemente se essi siano progettati per la radiazione ultravioletta (UV) o visibile o infrarossa (IR). a causa di questa somiglianza tali strumenti sono chiamati STRUMENTI OTTICI.

La maggior parte degli strumenti spettroscopici per le regioni UV-visibile e IR conta di 5 componenti che sono:

- 1) una sorgente stabile di energia radiante
- 2) Un selettore di lunghezza d'onda che isoli una regione limitata dello spettro per la misura.
- 3) Uno o più contenitori del campione
- 4) Rivelatore di radiazione che possa convertire la radiazione in un segnale elettrico misurabile
- 5) Un processore o un registratore di segnale che nella maggior parte delle volte è un computer o un Hardware elettronico.

#### **1) SORGENTI DI RADIAZIONE**

la maggior parte delle sorgenti sono continue mentre alcune emettono un numero limitato di righe spettrali, ciascuna delle quali si estende per un intervallo di lunghezza d'onda rispetto (sorgenti a righe, Line sources).

- Line sources = lampada ad arco di mercurio o laser
- sorgenti continue

o **UV**: lampade a scarica in un gas (deuterio o a idrogeno);

o **visibile**: lampade a incandescenza (a filamento di tungsteno, lampade quarzo-iodio o lampade tungsteno-alogeno)

o **IR**: solido inerte riscaldato elettricamente (T tra 1500-2000 K):

-filamento di Nernst: cilindro di materiale semiconduttore (ossidi di terre rare)

- sorgente Globar: barra di carburo di silicio

## 2) SELEZIONE DELLA LUNGHEZZA D'ONDA

Sono sistemi ottici utilizzati per disperdere la luce policromatica in bande monocromatiche (per diminuire l'effetto delle deviazioni di linearità dalla relazione imposta dalla legge di Lambert- Beer) per isolare singola lunghezza d'onda

o monocromatori= è un reticolo di diffrazione cioè permette la dispersione angolare

della radiazione nelle singole lunghezze d'onda, esso è basato sul principio dell'interferenza

o filtri = permettono l'assorbimento, sono formati da un vetro colorato che assorbe parte della

radiazione visibile trasmettendo solo la banda desiderata. Essi sono anche interferenziali: costituiti da materiale dielettrico in un film di metallo, difatti interferenza costruttiva/distruttiva causa rafforzamenti indebolimenti specifiche lunghezze d'onda.

nell'IR (spettro infrarosso) è possibile tramite l'interferometro di Michelson utilizzare la sorgente di luce policromatica. Negli spettrofotometri IR la sorgente è di luce policromatica quindi non è presente un MONOCROMATORE ; esso presuppone l'utilizzo della TRASFORMATA DI FOURIER (cioè un'operatore che trasforma la funzione in 'un'altra funzione mediante un'integrazione) . Essa in chimica analitica è un metodo di analisi non distruttivo per l'identificazione dei materiali tramite l'analisi della vibrazione dei legami chimici, si basa sull'assorbimento da parte dei materiali della luce infrarossa.

## 3) CELLA PORTA CAMPIONE

- UV-vis: generalmente campione in soluzione in una cella (cuvetta)

o UV: quarzo o silice fusa

o visibile: vetro o plastica

o Standard cammino ottico: 1 cm

- IR per spettri in soluzione:

o finestre di materiale trasparente ad IR: materiali polimerici o alogenuri

(ad esempio bromuro di potassio, KBr). —> se utilizzo il bromuro di potassio (KBr), il quale è solubile in acqua: non si possono lavare celle con acqua, no esposizione ad umidità (fragili)

Se invece si usa il cloruro di calcio è insolubile, tuttavia ha un' intervallo di trasparenza alla radiazione IR minore

o solventi: molecole organiche con intervalli di trasparenza ottimali alla

radiazione IR (ex: idrocarburi se non si è interessati alle bande relative a legami C-C e C-H); non acqua, alto assorbimento in IR.

FIBRA OTTICA —> trasportano la radiazione verso/dal campione

Anima con materiale con elevato indice di rifrazione e guaina con basso

indice di rifrazione: tutta luce viene riflessa nella parte interna fibra

(riflessione interna totale)

ex: controlli di processo (porto il segnale dentro un reattore), titolazioni,

etc...

## 4) RIVELATORI

L'equazione che sta alla base di questo strumento ottico è : **G=KP**

**p: potere radiante , K: costante di proporzionalità , G : risposta elettrica.**

- Fotorivelatori (UV-vis e near-IR):

o tubi fotomoltiplicatori (PMT) ==> Fotomoltiplicatori: superficie fotoemissiva (catodo) colpita da una radiazione, emette numero limitato di elettroni, che però vengono amplificati da superfici cariche (dinodi)

o Dispositivo a diodi (diode array) ==> il fotodiodo è un semiconduttore: se stimolato con radiazione incidente, si generano elettroni liberi e lacune di carica: si misura la carica residua del fotodiodo. Essi sono assemblati in array. Rispetto ai fotomoltiplicatori: minore sensibilità e minor rapporto segnale/rumore, essi hanno anche una maggiore velocità di acquisizione

o Dispositivi ad accoppiamento di carica (CCD)

- Chip di silice bi-dimensionali: 6 mm X 8 mm -> 90.000 detectors (pixels)
- ogni pixel contiene due elettrodi su materiale semiconduttore, che risponde allo stimolo quando colpito da radiazione
- rispetto ai fotomoltiplicatori: vantaggio di essere multicanale, performance simili in termini di sensibilità, e rapporto segnale/rumore
- Rivelatori near, mid, far-IR: i misurano le variazioni di temperatura di un materiale termosensibile.
  - o rivelatori termici (termocoppia)
  - giunzione di due diversi conduttori elettrici, il cui potenziale di giunzione (che determina il passaggio di elettroni tra le due parti della termocoppia) è funzione di T: assorbe radiazione IR -> si ha un aumento della T -> passaggio di elettroni convertito in segnale elettrico.
  - o trasduttore piroelettrico
  - cristallo con una faccia carica positivamente, altra carica negativamente: polarizzazione del cristallo è funzione della T.

Gli spettrofotometri possono essere di due tipi nello spettro del UV\visibile:

- SINGOLO RAGGIO
- DOPPIO RAGGIO
- Multichannel, associati a rivelatori a Dispositivo a diodi (diode array) oppure ad accoppiamento di carica (CCD)

Per quanto riguarda lo spettrofotometro a doppio raggio viene denominato in questi modo poichè il fascio di fotoni può propagarsi nello spazio e nel tempo attraverso delle strumentazioni specifiche inserite all'interno di esso.

nello spazio: la radiazione viene separata nello spazio mediante un opportuno specchio "beam splitter

nel tempo: la radiazione viene separata "nel tempo" ruotando uno specchio a settori (chopper), che dirige l'intero fascio prima attraverso il riferimento e poi attraverso il campione.

$$A = \log_{10}(P/P_0) \approx \log_{10}(P_{\text{solvent}}/P)$$

Nella realtà non si misurano mai le assorbanze sopra il 2 o 3. Infatti i valori di essa devono rientrare nell'intervallo tra 0 e 2\3 anche se si aumenta b (cammino ottico)

Errori nella lettura dell'assorbanza:

- RSD: precisione relativa sull'assorbanza per esperimenti ripetuti
- range dinamico: circa un'ordine di grandezza (0.1 - 1)

## **APPLICAZIONI QUANTITATIVE E QUALITATIVE DELLA SPETTROSCOPIA DI ASSORBIMENTO**

UV-visibile

o assorbimento radiazioni UV-vis

produce delle transizioni elettroniche esterne della molecole, sia impegnati che non impegnati in un legame.

o transizioni elettroniche

o transizioni vibrazionali o transizioni rotazionali

Le sue applicazioni qualitative sono:

- per ottenere delle informazioni qualitative (identificazione) di composti organici o

inorganici

• si associano le bande nello spettro di assorbimento ai gruppi funzionali caratterizzati da specifiche transizioni elettroniche; in genere infatti l'assorbimento è dovuto all'eccitazione di elettroni di legame  $\rightarrow$  informazione sui tipi di legame e identificazione dei gruppi funzionali di una molecola.

#### UV-visibile: transizioni elettroniche e specie assorbenti

• **elettroni di legame (p, s) ed elettroni di non legame (n)**  $\Rightarrow$

o **transizioni  $\sigma \rightarrow \sigma^*$** : richiedono energie più elevate; alcani saturi danno solo questi assorbimenti, che cadono nella zona dell'UV lontano (difficile situazione sperimentale)

o **transizioni  $n \rightarrow \sigma^*$** : interessano composti organici saturi con eteroatomi con elettroni di non - legame (C-O, C-S, C-N)  $150 \text{ nm} < \lambda < 200/250 \text{ nm}$

o **transizioni  $\pi \rightarrow \pi^*$  e  $n \rightarrow \pi^*$** : richiedono energie meno elevate (bande tra 200 nm e 700 nm); in generale, richiedono la disponibilità di orbitali p e quindi la presenza di un gruppo funzionale insaturo (cromoforo)

Un cromoforo è  $\rightarrow$  un gruppo funzionale insaturo responsabile dell'assorbimento nella regione compresa tra 180 e 1000 nm (le lunghezze d'onda indicative dipendono principalmente dalla struttura molecolare dal solvente o dalla coniugazione)

• **elettroni di trasferimento di carica**

o molti complessi (organici e inorganici) presentano assorbimento e sono chiamati complessi a trasferimento di carica

o costituiti di due parti (legante e metallo), elettrone-donatore legato a elettrone-accettore: assorbimento di fotone causa il passaggio di un elettrone dal gruppo donatore al gruppo accettore (processo di ossido-riduzione interna)

o specie che presentano assorbimento per trasferimento di carica

hanno assorbibilità molto alte ( $\epsilon > 10000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )  $\rightarrow$  alta sensibilità

o assorbimenti intensi poiché c'è forte variazione di dipolo:

trasferimento di un elettrone dall'atomo centrale ai leganti, e viceversa (nei cromofori l'elettrone eccitato rimane invece nell'orbitale molecolare formato da due atomi).

#### Le sue applicazioni quantitative sono:

• UV-vis utilizzata per quantificare molte specie inorganiche e organiche

• probabilmente la tecnica analitica più utilizzata per **determinazioni**

**quantitative** (per es analisi di miscele)

Queste determinazioni quantitative passano attraverso la legge di Lambert-Beer la quale relazione liberamente la concentrazione e l'assorbanza.

$$A = \epsilon lbc$$

assorbibilità  $\epsilon$  dipende da T, solventi, composizione della soluzione; inoltre per determinare la concentrazione si utilizza retta di calibrazione realizzata con standard: e quindi si determina sperimentalmente l'assorbibilità.

È importante ricordare che non è mai consigliabile assumere che la legge di Lambert-Beer sia valida e usare quindi una sola miscela di calibrazione per determinare l'assorbibilità e anche che non è mai consigliabile basarsi su valori di letteratura di assorbibilità molare.

La legge può essere applicata anche a specie **non assorbenti**: infatti numerosi composti reagiscono selettivamente con specie non assorbenti a dare prodotti assorbenti intensi (ricordiamo che la reazione tra reagente e abilità deve essere completa).

Le **determinazioni quantitative sono caratterizzate da:**

• ampia applicabilità  $\Rightarrow$  molti composti organici ed inorganici assorbono radiazione UV-visibile ed estensione a specie non assorbenti

• alta sensibilità: detection limits compresi tra  $10^{-4}$  e  $10^{-5} \text{ M}$

• selettività medio-alta: l in cui solamente l'analita assorbe sono frequenti

• facilità e praticità nell'acquisizione dei dati (kit prefabbricati)

• possibilità di automatizzazione della procedura di acquisizione

Quando si applica una determinazione quantitativa bisogna:

• selezione di l adeguata (corrispondente ad un massimo di assorbimento); di conseguenza si ha maggiore assorbibilità  $\rightarrow$  maggiore sensibilità e non sono presenti effetti di deviazione dalla legge di Lambert-Beer dovuti a luce policromatica

- controllo di fattori che influenzano assorbanza, come la natura del solvente, pH della soluzione, temperatura, presenza di sostanze interferenti
- uso e pulizia corretto delle cuvette ( controllare posizionamento riproducibile delle cuvette nello strumento e se persistono delle differenze tra cuvette campione e riferimento -> errori sistematici
- ridurre la presenza di particelle di polvere mantenendo contenitori coperti
- titolazioni
- determinazione costanti di equilibrio
- analizzare stechiometria reazione

### **IR:**

- spettro IR in trasmittanza (per interpretazione qualitativa) o assorbanza (per quantificazione)

La convenzione che si applica è che il numero d'onda è crescente da destra a sinistra  
Lo spettro dell'infrarosso riporta picchi stretti e spazati: grande specificità (ogni specie molecolare ha un proprio spettro identificativo (ci possono anche essere specie molto semplici che sono associate a uno spettro complesso )  
Nello spettro IR energia associata agli stiramenti (stretching) è maggiore rispetto all'energia associata alla deformazione (bending).

### **Per quanto riguarda le sue applicazioni quantitative sono:**

Dato che è molto difficile riprodurre celle con il medesimo cammino ottico, poiché le celle sono molto sottili (1 mm, materiali polimerici o alogenuri, spaziatore foglio di teflon) poiché la radiazione IR viene utilizzata su campioni puri o poco diluiti (molti solventi assorbono in IR) si utilizza lo standard interno oppure i rapporti relativi tra due sostanze senza quantificazione assoluta.  
Inoltre un'altra problematica è che le bande dell'IR sono sottili e sovrapposte quindi è difficile individuare il. Massimo assorbimento, occorre infatti considerare un picco isolato.  
Lo spettro dell'IR è l'opposto di quello UV dove sono invece presenti picchi larghi che assicurano un "assorbività" costante nell'intorno della lunghezza d'onda scelta.