

ALMA MATER STUDIORUM · UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

Scuola di Scienze
Corso di Laurea in Fisica

Misura di adesione di film polimerici su tappi di sughero

Relatore:
Prof. Enrico G. Campari

Presentata da:
Federica Bucci

Correlatore:
Dott. Stefano Amadori

Sessione II
Anno Accademico 2013/2014

Abstract

L'industria enologica oggi propone numerosi modi per sigillare le bottiglie in alternativa ai tappi di sughero: tappi sintetici, tappi a vite, tappi a corona. Tuttavia si conosce la preferenza del consumatore medio per il sughero. I motivi sono molteplici: il sughero restituisce un'immagine di qualità del vino, esprime la tradizione ed è un materiale vivo e naturale, così come il vino. La naturalità del sughero però comporta dei rischi. Ad esempio si stima in 10 miliardi di dollari a livello mondiale la perdita economica dovuta al "sentore di tappo" o *cork taint*. Recenti ricerche attribuiscono la responsabilità di tale difetto a composti chimici che migrano dal sughero al vino.

Innovazione e tradizione si sono incontrate nell'ideazione della "tecnologia a membrana" o *membrane technology*. Essa consiste nell'isolare le teste dei tappi con delle pellicole multistrato per non far diffondere nel vino alcun tipo di agente contaminante.

In questo studio si espone in dettaglio un metodo per misurare l'adesione di film multistrato polimerici – strato esterno in polietilene – su tappi di sughero monopezzo. I tappi già rivestiti sono stati forniti da un'azienda del settore senza alcuna specifica di fabbricazione.

In particolare la fase di trazione è stata ideata in analogia alla prova meccanica nota come *pull-off test*, usata nell'ambito dell'ingegneria edile. La bontà dell'adesione è indagata dal punto di vista della fisica dei materiali.

Per le misurazioni si è utilizzato il Dynamic Mechanical Analyser (DMA), modello Q800, che si trova presso il laboratorio CIRI-MAM ospitato dal Dipartimento di Fisica e Astronomia di Bologna.

Alla mia famiglia d'origine
e alla mia futura famiglia

Indice

Introduzione	1
1 Tappi di sughero	3
1.1 Produzione dei tappi di sughero	4
1.2 Difetti	6
1.3 La <i>falsa</i> soluzione dei tappi sintetici	8
1.4 <i>Membrane technology</i>	9
2 Adesione	11
2.1 Misurare l'adesione	12
2.2 Teorie dell'adesione	14
3 Prova di <i>pull-off</i>	17
3.1 <i>Pull-off</i> in ingegneria edile	17
3.2 <i>Pull-off</i> con il DMA	19
4 Risultati sperimentali	25
4.1 Forza	26
4.2 Stima dello sforzo	31
4.3 Derivata prima della forza	36
Conclusioni e sviluppi futuri	41
A Foto aree	43
B Note sul DMA	49
Bibliografia e sitografia	51

Introduzione

Obiettivo di questo elaborato è studiare l'adesione di film polimerici su tappi di sughero.

C'è interesse da parte dei produttori di vino a perseverare nell'utilizzo tradizionale dei tappi di sughero come chiusura, cercando però di migliorarne complessivamente la qualità. Ricerche recenti hanno rivelato che i responsabili del "sentore di tappo" del vino sono dei composti chimici presenti in concentrazione variabile nel sughero che migrano nel vino. Si vuole dunque valutare la fattibilità di isolare i tappi con delle membrane plastiche per non far diffondere tali agenti contaminanti.

La bontà dell'adesione è indagata dal punto di vista della fisica dei materiali.

La trattazione è composta da una parte compilativa e da una parte sperimentale.

Nel capitolo 1 si presentano le caratteristiche salienti del sughero e le ragioni d'interesse industriale per le quali è conveniente applicare un film polimerico alle estremità dei tappi.

Nel capitolo 2 si inquadra il fenomeno dell'*adesione*.

Nel capitolo 3 si presenta la prova meccanica di trazione, *pull-off test*, in ambito ingegneristico. Nella seconda sezione è descritto nei particolari il set-up delle prove di *pull-off* eseguite con il Dynamic Mechanical Analyser (DMA).

Nel capitolo 4 sono presentati i grafici che descrivono i risultati sperimentali.

Le conclusioni contengono un breve commento dei valori ottenuti e la proposta di due possibili progetti di approfondimento.

Capitolo 1

Tappi di sughero: storia di tradizione e innovazione

La prima testimonianza sull'utilizzo del sughero come tappo risale agli egiziani, migliaia di anni fa. I greci antichi inoltre hanno usato le plance di sughero per fare sandali e tappi per i recipienti di vino e olio di oliva.

Nel 1600 un monaco francese chiamato Pierre Pérignon fece un passo da gigante per l'utilizzo moderno del sughero inteso come chiusura per il vino. I recipienti per il vino spumante erano tradizionalmente tappati con turaccioli di legno avvolti nella canapa impregnata di olio di oliva. Dom Pérignon si accorse che questi tappi spesso fuoriuscivano dal collo della bottiglia. Egli rimpiazzò con successo il tipo di chiusura conica utilizzata a quel tempo e i tappi sughero divennero ben presto essenziali per l'imbottigliamento del vino.

Grazie alla veloce espansione dell'industria vinicola, la richiesta di sughero è aumentata, espandendosi fino in Catalogna, Spagna. Il primo sugherificio fu aperto attorno al 1750, in Anguine, Spagna, ed ha contrassegnato l'inizio dell'applicazione industriale del sughero.

I tappi sughero sono arrivati in Portogallo verso il 1700. Dopo circa 70 anni furono usati a Porto per tappare delle bottiglie cilindriche, permettendo per la prima volta l'invecchiamento di un vino in un recipiente di vetro.

La produzione è esplosa verso la fine del diciannovesimo secolo. Fra il 1890 ed il 1917 la mano d'opera è raddoppiata e nel 1930 addirittura quintuplicata, per un totale di 10.000 operai. Il Portogallo dagli anni '30 è rimasto il principale produttore di sughero a livello mondiale. Più del 50 per cento delle plance di sughero, è attualmente utilizzato per la produzione di tappi, inclusi tappi naturali, tappi per spumante, tappi con testa (bar-Top) per vini fortificati e superalcolici e piccoli tappi per altri usi.

Le foreste da quercia da sughero (sughera o *Quercus suber L.*) danno un contributo notevole all'economia e all'ecologia di parecchi paesi mediterranei e coprono una superficie mondiale di 2.200.000 ettari.

Nella mappa sono evidenziate le aree dove le condizioni climatiche consentono alle querce di crescere, ovvero zone assolate, con poca pioggia e poca umidità.

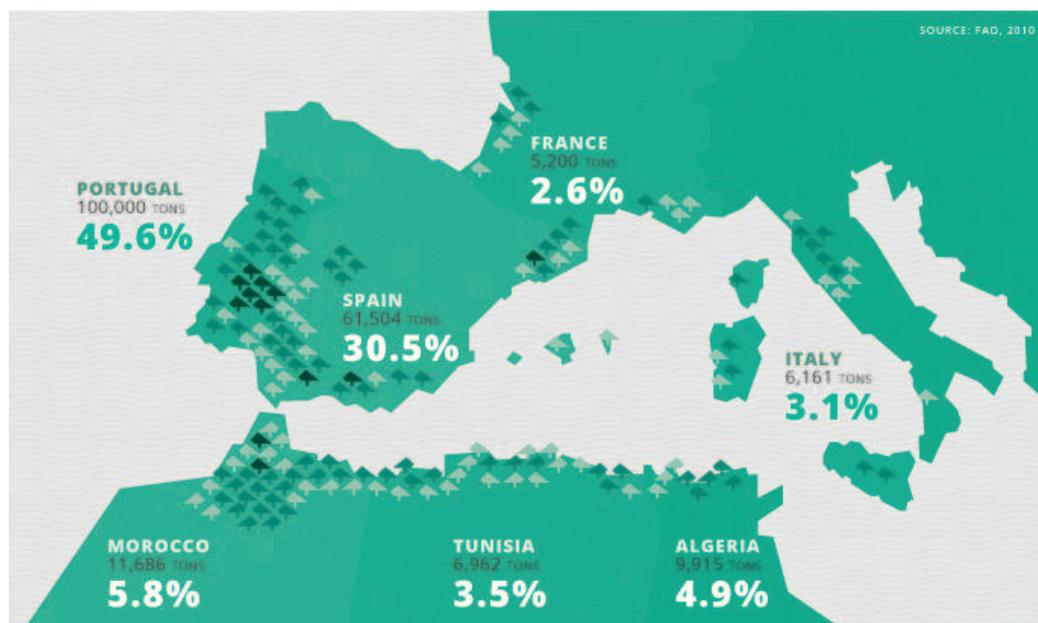


Figura 1.1: Mappa della distribuzione delle sugherete [fonte: FAO, 2010].

1.1 Produzione dei tappi di sughero

Attualmente esistono innumerevoli tipologie di tappi di sughero in risposta alle altrettante esigenze dei produttori di vini: tappo di sughero agglomerato semplice o biondellato, tappo spumante, tappo colmatato, tappo con testa in plastica - specifico per liquori, sagomati o con cornici di varie misure.

Il solo che può essere definito “il vero tappo di sughero” è il tappo di sughero monopezzo. È chiamato così poiché per la sua realizzazione si usa un pezzo di sughero monolitico, ricavato direttamente dalla corteccia con due sistemi:

- “per quadrettatura”:

La corteccia viene tagliata dell'altezza di cui si vuole ottenere il tappo (40, 45, 50 mm), poi si taglia a quadretti. Seguentemente le quattro pareti vengono rifilate e il parallelepipedo ottenuto è poi stonato da appositi macchinari fino a diventare cilindrico.

- “per fustella”:

La corteccia di sughero è sempre tagliata dell’altezza desiderata ma successivamente il tappo è ottenuto tramite una fustella (un cilindro in acciaio cavo affilato come un coltello) che penetra nel sughero velocemente generando al suo ritorno un semilavorato già di forma cilindrica.



Figura 1.2: Fustellatura semi-artigianale.

Da entrambe le lavorazioni otteniamo un semilavorato grezzo che va successivamente finito, questo ha dimensioni leggermente più grandi (circa 1 mm sull’altezza e 1mm sul diametro) che permettono una successiva lavorazione definita “rettifica” che ha lo scopo di portare il tappo alle sue dimensioni definitive garantendo una perfetta linearità delle *teste* e una perfetta cilindricità del *fusto*, oltre che ad una finitura perfettamente liscia al tatto.

Il processo manifatturiero è stato perfezionato negli ultimi anni con un conseguente aumento della qualità dei tappi: all’inizio della lavorazione è selezionata attentamente la materia prima, la corteccia; durante la stagionatura, così come prima e dopo la bollitura, è scrupolosamente controllata la contaminazione microbica.

Quando un tappo è pronto per essere venduto ai produttori di vino, si eseguono numerosi controlli di qualità: dimensioni, densità, umidità, impermeabilità a liquidi e gas, umidità e test microbiologici.

1.2 Difetti

Il sughero, si è visto, è da secoli il materiale più utilizzato per sigillare le bottiglie di vino ed è considerato la norma per i vini di qualità, però non è privo di difetti. Si presentano le tipologie più ricorrenti di tappi difettati.

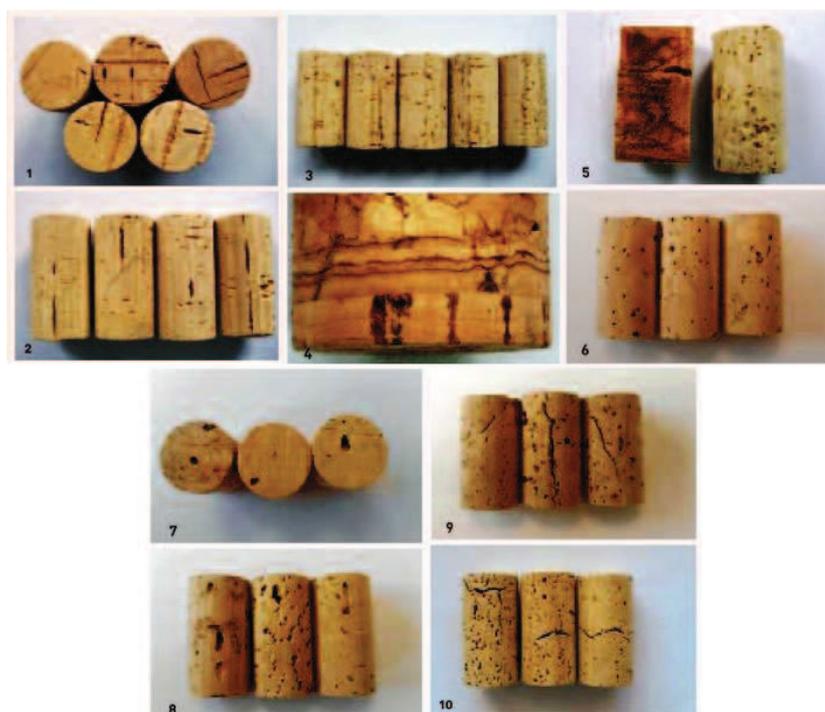


Figura 1.3: Classificazione di 5 difetti strutturali

Sughero cipollato [foto 1-2]

Vi è discontinuità strutturale all'interno di un anno di crescita, in genere causata dalla perdita totale delle foglie da parte della pianta, che determina la formazione di uno o più strati di cellule piccole e appiattite. Talora tale difetto è visibile macroscopicamente sotto forma di fessurazioni sul rullo o sulla testa del tappo, ma a volte è completamente invisibile; esso si manifesta mediante una disgiunzione totale o parziale delle due parti contigue alla discontinuità. È dunque un sughero a strati, come una cipolla, da cui il nome.

Anno secco o anno legnoso [foto 3-4]

Vi è discontinuità legnosa all'interno del tessuto suberoso, generatasi per l'inclusione in uno strato di sughero dei tessuti di conduzione sottostanti

(libro o floema) in seguito a fenomeni d'intensa aridità; tale discontinuità può essere quasi totale (in questo caso si tratta più propriamente di anno secco) oppure parziale, generando noduli o inclusioni legnose.

Sughero verdonato [foto 5-6]

Tappo con una o più zone di sughero a maturazione incompleta del tessuto suberoso, in cui le cellule hanno un aspetto traslucido e brunastro. Questo tessuto durante la stagionatura assume un colore chiaro e si restringe deformandosi.

Gallerie d'insetto [foto 7-8]

Sughero che presenta una o più gallerie d'insetti. Generalmente le gallerie si sviluppano sul piano di accrescimento dello stesso anno che può interessare tutto o in parte sia il diametro sia la lunghezza del tappo. Il sughero presenta dei fori sulla superficie del tappo.

Fenditure longitudinali o trasversali [foto 9-10]

Tappi che presentano una o più aperture di forma e lunghezza irregolari, presenti sul lato della schiena. Una fenditura può essere longitudinale se si sviluppa nel senso dell'altezza del tappo, o trasversale, se interessa trasversalmente il corpo.

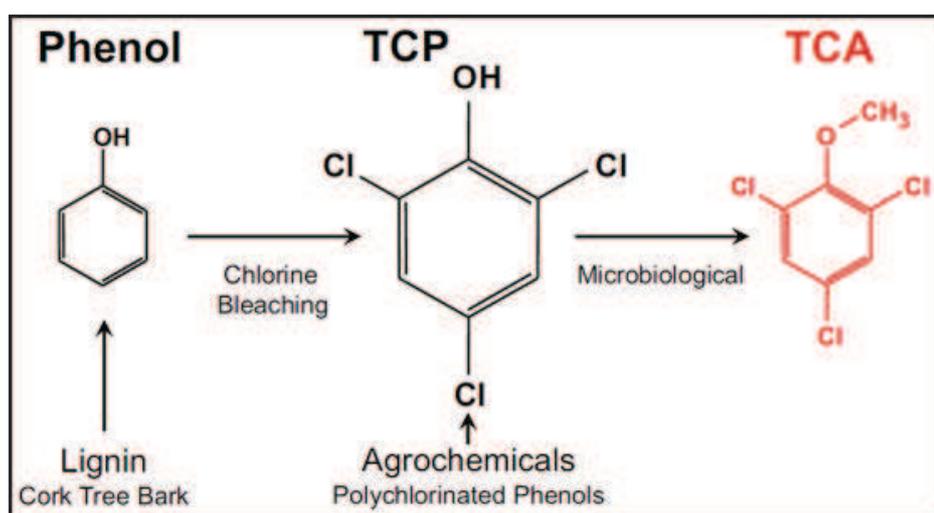


Figura 1.4: Catena di reazioni che da come prodotto il TCA

Sughero contaminato Il problema più grave si presenta quando il vino prende odore di muffa, comunemente denominato come vino che *”sa di tappo”*, più tecnicamente vino *stantio*. Spesso si attribuisce tale difetto a certi composti chimici presenti nel tappo o persino nella botte o nell’aria della cantina dove essa è riposta. Il “sentore di tappo” è causa di una perdita economica stimata intorno ai 10 miliardi di dollari su scala mondiale. L’elemento chimico che più frequentemente è responsabile del *cork taint*, com’è definito in letteratura, è il 2,4,6-tricloroanisolo (TCA). Nella figura 1.4 si mostra la catena di reazioni chimiche che porta al TCA.

1.3 La *falsa* soluzione dei tappi sintetici

La soluzione più semplice per eliminare i tanti difetti del sughero consiste nello scegliere chiusure alternative, come i tappi sintetici, a vite, a corona, etc. È però rischioso abbandonare il sughero perché si deludono i desideri del consumatore medio. Citiamo due passaggi significativi della presentazione dei risultati dell’indagine internazionale dal tema: *“La percezione qualitativa del consumatore di vino in relazione ai diversi sistemi di tappatura”*.

Il sughero appare in modo trasversale come il tappo per eccellenza. I valori del sughero emergono soprattutto dagli uomini over 40 in Italia e Francia, con un rapporto più consolidato e familiare col vino, ma a livello valoriale e d’immagine sono condivisi grossomodo da tutti:

- è un materiale naturale, coerente con la natura viva del vino: lo lascia respirare, gli consente di maturare (parere espresso dai più competenti);
- esprime la tradizione, evoca la competenza dei maestri vinai che mettevano il vino nelle botti di legno e lo tappavano col sughero;
- restituisce un’immagine di qualità al vino, anche perché i vini di qualità elevata sono tappati quasi solo col sughero.

Il sintetico è percepito come tappo “surrogato”, ma abbastanza pratico ed economico. Anche se dal punto di vista funzionale comincia a infrangere le resistenze soprattutto fra i giovani, resta ancora, per la maggior parte in tutti i mercati, un tappo emotivamente rifiutato.

Infatti, in modo trasversale emerge che:

- è un tappo artificiale che mal si concilia, soprattutto a livello emotivo, con un prodotto naturale, vivo e delicato come il vino;
- perde/tradisce la tradizione, la poesia, il calore del sughero;
- evoca vini di bassa qualità.

Per questo, seguendo la sempre vera quanto mutabile legge del mercato, si è cercato il modo di “sanificare” il sughero, di risolvere i difetti conservando il più possibile la natura stessa del sughero.

1.4 *Membrane technology*

In questa relazione presentiamo l’innovativa “tecnologia a membrana”, messa a punto dal dottor Gregor Christie, esperto di membrane e polimeri, australiano, ex-direttore del centro di ricerca CRC (Cooperative Research Centres). L’invenzione consiste in una membrana semipermeabile, formata da cinque diversi strati-barriera – marchio *Procork*.

A partire dal più esterno: barriera gusto 1 - idrofila, barriera gusto 2 - oleofila, ritenzione umidità, barriera controllo ossigeno, barriera TCA.



Figura 1.5: Disegno esplicativo della membrana Procork

I test effettuati da un laboratorio indipendente (Australian Wine Research Institute) di Adelaide, hanno dimostrato l’efficacia del sistema. Di fatto si tratta di un tappo di sughero a tutti gli effetti e i sentori che rilascia sono gli stessi che si possono percepire con qualsiasi tappo dello stesso materiale: la membrana ha solo la funzione di bloccare le eventuali molecole di TCA, lasciando passare quelle dell’ossigeno. Si veda la chiara illustrazione in figura 1.6.

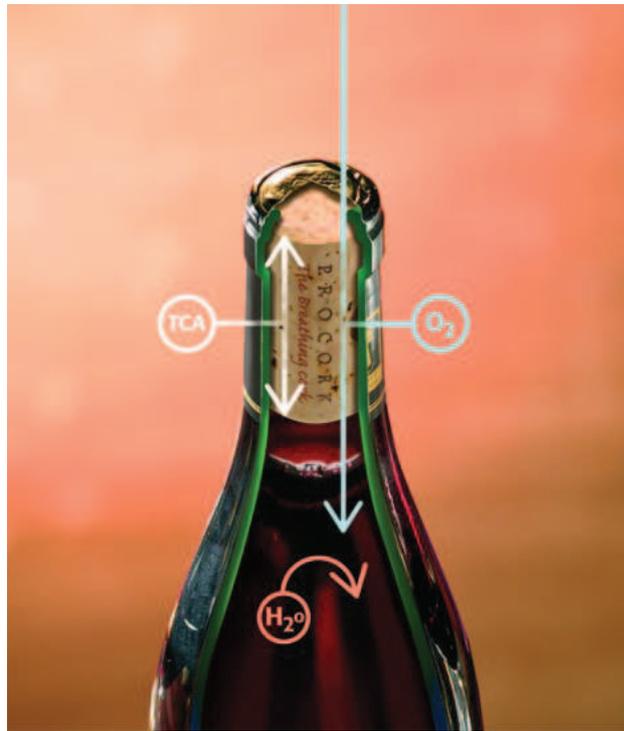


Figura 1.6: Figura esplicativa della funzione filtrante del tappo Procork.

Problema dell'adesione Specifichiamo che i tappi analizzati nel corso del nostro studio sono ricoperti da una membrana che ha come strato esterno il polietilene (PE). Tale pellicola è apparentemente ben incollata al tappo. Si è provato a tirarla via manualmente o con delle pinzette, ma risulta quasi impossibile, tolti i casi di tappi visibilmente fallati. La nostra ricerca è rivolta a misurare con maggior precisione l'adesione di queste membrane e lo faremo tramite prove meccaniche di trazione, dette prove di *pull-off*.

Capitolo 2

Adesione

Il fenomeno per cui due oggetti messi a contatto si attraggono reciprocamente e hanno la tendenza a restare attaccati l'uno all'altro è chiamato *adesione*, o, se interessa due parti dello stesso corpo, *coesione*.

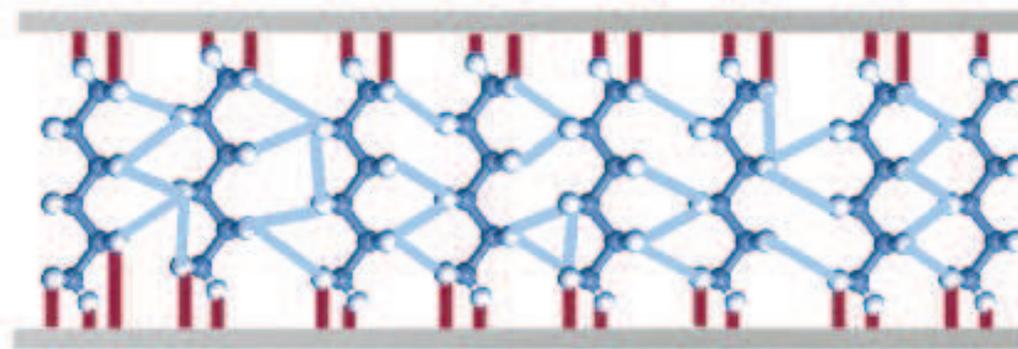


Figura 2.1: Adesione in rosso e coesione in blu

L'adesione, in generale, è dovuta a due tipologie d'interazioni il cui raggio d'azione è dell'ordine delle distanze intermolecolari: legami *fisici*, generati da forze intermolecolari, e, talora, veri e propri legami *chimici* tra le molecole. Affinché due oggetti macroscopici aderiscano con un'intensità apprezzabile, tra di essi si deve perciò stabilire un contatto a livello microscopico.

Motivi di ordine meccanico, dovuti alle irregolarità della superficie, e le impurezze che si frappongono tra le molecole, prima fra tutte l'umidità, rendono però tale contatto difficilmente realizzabile tra due solidi; d'altra parte, alcuni esperimenti hanno mostrato che, se la distanza di separazione scende al di sotto di un valore critico - tipicamente tra 1 e 10 nm - campioni di mica, oro, gomma e gelatina, lisci su scala atomica, aderiscono spontaneamente l'uno all'altro.

Diverso è il caso di un liquido e un solido, tra i quali è facile che si stabilisca un contatto molecolare che rende l'adesione molto intensa; ne sono una dimostrazione i fenomeni di capillarità o il fatto stesso che i liquidi bagnano i solidi.

Per la maggior parte, gli adesivi utilizzati comunemente nell'industria e nella vita quotidiana si trovano nella fase liquida al momento dell'applicazione e soltanto in seguito solidificano, proprio perché possano bagnare adeguatamente il substrato e successivamente aumentare la propria coesione: tra i numerosi esempi possiamo citare le colle viniliche, le quali, applicate in emulsione acquosa, solidificano in seguito all'evaporazione del mezzo liquido, e gli adesivi universali istantanei a base di cianoacrilati, i quali polimerizzano molto rapidamente in presenza di umidità sul substrato.

Sono soprattutto le applicazioni tecnologiche, però che alimentano l'interesse verso l'adesione, prima fra tutte l'*incollaggio*. Tra i maggiori consumatori di adesivi troviamo industrie ad alta tecnologia quali l'aeronautica, l'aerospaziale, l'automobilistica e l'elettronica, in cui saldature e rivettature sono state parzialmente sostituite da giunzioni adesive, che permettono di unire facilmente tra loro materiali diversi, assicurano una distribuzione degli sforzi più uniforme e sono più resistenti alla fatica, oltre a essere più leggere e migliori dal punto di vista estetico. Gli adesivi trovano largo impiego anche nell'industria del legno, delle costruzioni, delle calzature, dell'imballaggio, dello sport, etc.; più recentemente il loro uso è stato introdotto anche in odontoiatria e in chirurgia.

Una conoscenza approfondita dell'adesione, oltre a permettere di migliorare la qualità degli adesivi, è utile nella realizzazione di quei prodotti - vernici, rivestimenti, materiali compositi e così via - le cui prestazioni dipendono dalle proprietà dell'interfaccia tra due materiali.

2.1 Misurare l'adesione

Nello studio dell'adesione sono coinvolte svariate discipline, quali la scienza dei materiali, la chimica-fisica delle superfici e delle interfacce, la reologia, la scienza delle macromolecole e la meccanica della frattura.

L'approccio al problema può variare a seconda dello scopo che ci si prefigge: se si tratta di studiare le forze intermolecolari all'origine dell'attrazione tra i corpi, esso sarà di tipo microscopico; in questo contesto l'adesione è detta *fondamentale* ed è quantificata dal lavoro termodinamico di adesione W_A , che è definito come il lavoro per unità di superficie necessario per separare reversibilmente due corpi e che assume tipicamente valori dell'ordine di $10^{-1} \div 10^{-2} J/m^2$.

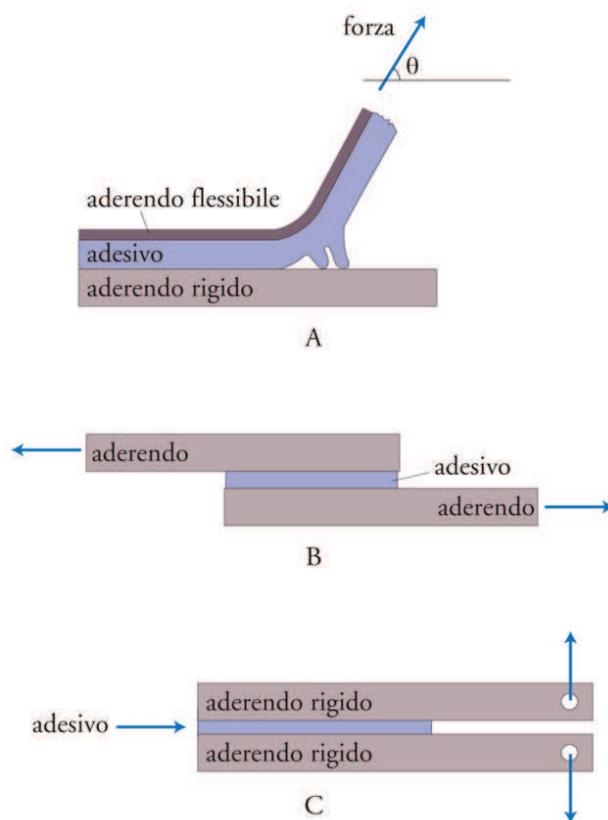


Figura 2.2: Tipiche prove di frattura di giunti adesivi.

Qualora si sia interessati invece alla resistenza di un giunto, è necessario analizzare la rottura del legame adesivo, processo che coinvolge oggetti macroscopici. L'entità dell'adesione, chiamata *pratica*, è valutata in relazione a una grandezza macroscopica: l'energia di frattura adesiva G_a , definita come il lavoro necessario a separare una superficie dell'interfaccia del giunto che abbia estensione unitaria. È misurata in prove di frattura e può valere fino a $10^2 \div 10^4 J/m^2$. Il suo valore dipende in maniera sostanziale dal tipo di prova e dalle condizioni in cui questa si svolge: a incidere sono soprattutto la velocità di propagazione della frattura e la temperatura.

Da un rapido confronto si nota che G_a è fino a un milione di volte maggiore di W_A , e questo perché la maggior parte dell'energia spesa per rompere una giunzione è dissipata viscoelasticamente o plasticamente dall'adesivo, piuttosto che essere impiegata per rompere il legame adesivo all'interfaccia; gran parte degli adesivi sono infatti elastomeri o termoplastici, ossia sono composti da materiali capaci di deformarsi e di assorbire enormi quantità di energia prima di cedere.

L'energia di frattura è la quantità che riveste maggiore interesse nelle applicazioni tecnologiche dell'adesione, ma, come si è visto, può essere misurata esclusivamente mediante prove distruttive.

Nella figura 2.2 sono presentate tre possibili prove di frattura:

- prova di pelatura ad angolo θ tra un adesivo viscoelastico e un aderendo rigido (*peeling*);
- prova di scorrimento di elementi sovrapposti (*lap shear*);
- prova DCB (*Double Cantilever Beam*).

Nel capitolo 3 è presentata la prova a trazione (*pull-off*), oggetto di questo elaborato.

2.2 Teorie dell'adesione

Si potrebbe dire che quasi ogni coppia di materiali rappresenti un caso particolare, da descrivere attraverso un modello specifico. Esistono però alcuni tratti comuni a più sistemi che finora hanno portato a formulare cinque teorie in grado di stabilire criteri di buona adesione per intere classi di materiali, che sono applicati dalla tecnologia. Segue un breve accenno per ciascuna.

Teoria elettrostatica La teoria elettrostatica afferma che l'adesione tra due materiali è causata dalla forza di Coulomb: date due superfici cariche di segno opposto esse si attraggono vicendevolmente. Tale teoria è la più antica: i Greci intorno al 500 a.C. si accorsero che strofinando l'ambra con un panno acquisiva la capacità di attrarre pezzettini di paglia.

Teoria dell'adsorbimento La teoria dell'adsorbimento, italianizzazione di *adsorption*), riesce a spiegare il fenomeno dell'adesione senza dover parlare di penetrazione dell'adesivo nel substrato.

Questo modello si riferisce in particolare a liquidi che aderiscono su superfici solide ed è basato su concetti come l'angolo di contatto (vedi figura 2.3), la tensione superficiale e l'energia d'interfaccia. Ad esempio l'adesivo bagna la superficie, ovvero aderisce, quando ha una tensione superficiale minore dell'energia superficiale del supporto. L'angolo di contatto che si genera è minore di 90° .

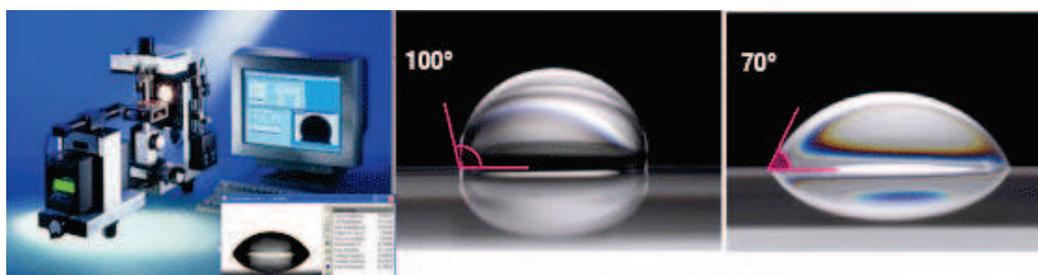


Figura 2.3: Angolo di contatto studiato al microscopio con l'aiuto di un software.

Teoria della diffusione Questa teoria spiega il concetto di adesione secondo la compatibilità tra polimeri e i movimenti che avvengono nelle catene polimeriche. Quando due polimeri sono compatibili, le loro catene polimeriche sono capaci di mischiarsi tra di loro, generando un intreccio parziale dei due materiali. Si ottengono in tal modo aree di ancoraggio e punti di adesione. La mobilità e il grado di penetrazione dei polimeri sono determinati direttamente dal loro peso molecolare, cosicché le catene corte hanno un'alta mobilità e compenetrano l'altro materiale prima delle catene lunghe.

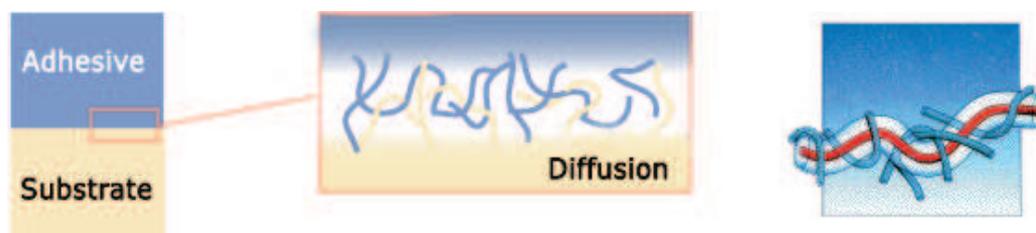


Figura 2.4: Schema del fenomeno di diffusione.

Teoria dei legami chimici La teoria dei legami chimici (in inglese *chemical adsorption*, contratta in *chemisorption*) è un'estensione della teoria dell'adsorbimento, nella quale la colla bagna il supporto. L'adesione si verifica a seguito della generazione di forze intramolecolari o di forze di Van der Waals e veri e propri legami chimici. Grazie a questa teoria si può spiegare il ricorso ad attivatori o *primer* applicati tra l'adesivo e il substrato.

Teoria meccanica dell'adesione La teoria meccanica prende in considerazione la porosità e la ruvidità della superficie del substrato. Ogni tipo di materiale che sia osservato a livello microscopico presenta una superficie caratterizzata da creste e avvallamenti; tali caratteristiche consentono all'adesivo di penetrare e di riempire le valli. Il modello meccanico dell'adesione

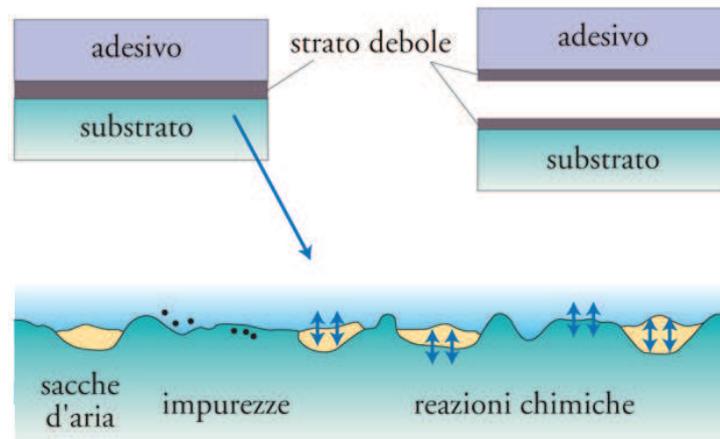


Figura 2.5: Schematizzazione della rottura coesiva dello strato interfacciale debole che può essere presente tra adesivo e substrato a causa di aria, impurezze o reazioni chimiche.

è simile al comportamento del *velcro*, in cui una parte del materiale penetra nell'altra creando una fitta serie di punti di ancoraggio. Inoltre è fondamentale che l'adesivo abbia ottime capacità di riempimento: tale proprietà è correlata alla sua viscosità. Rimangono esclusi da questa spiegazione i casi di adesione tra materiali a bassa ruvidità o del tutto lisci e la non compatibilità di certe colle con superfici ruvide.

Nota: Si è tenuto conto di queste interpretazioni teoriche dell'adesione per ottimizzare il nostro esperimento spiegato nella sezione 3.2.

Capitolo 3

Prova di *pull-off*

Per valutare la bontà dell'adesione tra due materiali, ovvero misurare quanto bene è incollato l'uno sull'altro, si è accennato all'esecuzione di prove meccaniche che comportano la rottura del giunto.

In questo capitolo si descrive dettagliatamente la prova di *pull-off*. Altre-
sì nota come *pull-off test*, essa è una tecnica d'indagine semidistruttiva che permette la misura della resistenza a trazione di un materiale su supporto.

3.1 *Pull-off* in ingegneria edile

Sono i rivestimenti murari quali intonaci, malte, gessi e vernici i protagonisti di questa prova meccanica. Tale prova si esegue praticando sulla superficie del materiale da indagare un'incisione circolare di diametro 50 mm, per una profondità almeno pari allo spessore del rivestimento, mediante un apposito carotiere, in modo da isolare la zona oggetto di indagine.



Figura 3.1: Esempio di *pull-off* in situ

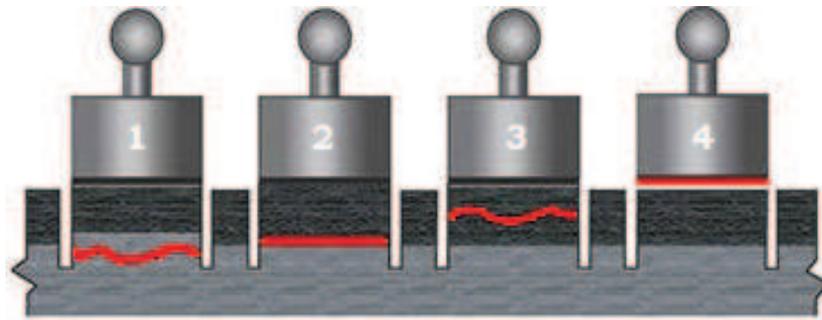


Figura 3.2: classificazione delle modalità di rottura secondo la norma ASTM 2004

Si procede poi incollando sull'area designata un disco metallico (tecnicamente detto *dolly*), utilizzando particolari resine bicomponenti. Quindi si applica al disco una pressione di distacco in direzione normale alla superficie fino a quando non avviene una frattura. Lo strumento utilizzato è un martinetto dotato di manometro tarato, il quale esercita la forza contrastando su una struttura di sostegno.

La forza F di rottura viene misurata in kN; di conseguenza, per trovare l'effettivo valore dello sforzo di trazione, è necessario dividere questo valore per l'area A del provino.

Lo sforzo è infatti definito come

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (3.1)$$

e ha le dimensioni di una pressione, ovvero

$$\left[\frac{N}{mm^2} \right] = [MPa]. \quad (3.2)$$

Oltre alla misurazione del valore ultimo di resistenza a trazione, è di fondamentale importanza il tipo di distacco che si verifica.

In riferimento a ciò la normativa americana ASTM C1583-04:2004 prevede quattro diverse modalità di rottura, illustrate nella figura 3.2 e qui di seguito elencate:

1. rottura coesiva che avviene nel supporto;
2. rottura adesiva all'interfaccia supporto/rivestimento;
3. rottura all'interno del rivestimento;
4. rottura dell'incollaggio (interfaccia rivestimento/*dolly*).

Ciascuno dei quattro casi va interpretato di volta in volta sulla scorta delle conoscenze di teoria dell'adesione esposte nel paragrafo 2.2.

3.2 *Pull-off* con il DMA

La prova di adesione di un film di polietilene sulle estremità di un tappo di sughero, oggetto di questo elaborato, è analoga al test di *pull-off* appena descritto. Abbiamo il sughero come supporto e la pellicola di polietilene (PE) come rivestimento.

La differenza sostanziale è che la prova è effettuata su scala più piccola. Nel *pull-off* tradizionale si usano elementi cilindrici di 5 cm di diametro, dunque un'area di circa 20 cm²; nel nostro caso si è utilizzato un prisma con base quadrata di 4 mm², 500 volte più piccola della base del *dolly* (vedi fig. 3.3).

Il martinetto, capace di sollevare pesi dell'ordine dei kN, è sostituito dal *clamp tension* del Dynamic Mechanical Analyser (DMA) che può applicare forze di trazione e compressione di modulo massimo 18 N. Maggiori informazioni sul DMA sono presentate in appendice B.

Si descrive ora l'esperimento, articolato in più fasi.

Preparazione del campione Si tagliano le estremità del tappo, cercando di ottenere dei dischi di spessore intorno a 5 mm. Se fossero più sottili, potrebbero spezzarsi troppo facilmente, d'altro canto se troppo spessi, sarebbero d'impaccio nella successiva fase di montaggio. Si incolla il campione su un supporto metallico a T, utilizzando una colla universale (cianoacrilato), e si lascia ad asciugare per almeno 5 minuti.

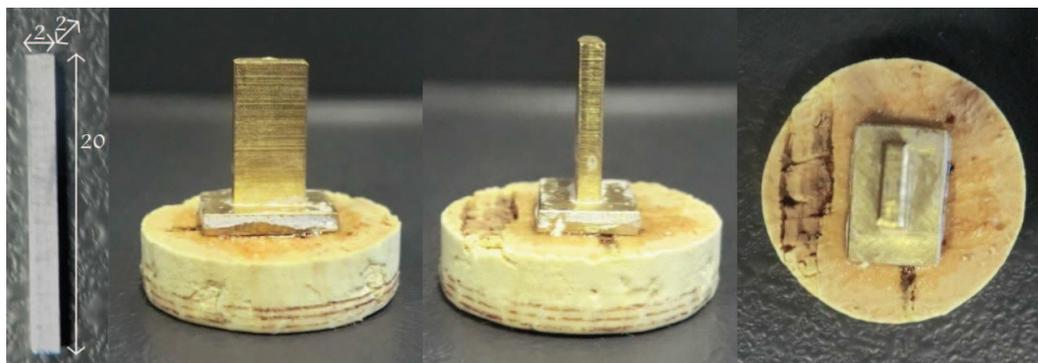


Figura 3.3: Rettangolino e campione pronto da analizzare.

Montaggio Dopo aver verificato la calibrazione del *clamp*, con la chiave dinamometrica si montano il rettangolino al morsetto superiore, *fixed clamp*, e il campione al morsetto inferiore, indicato come *moveable clamp* in figura 3.4 in quanto è la parte che esercita la trazione.

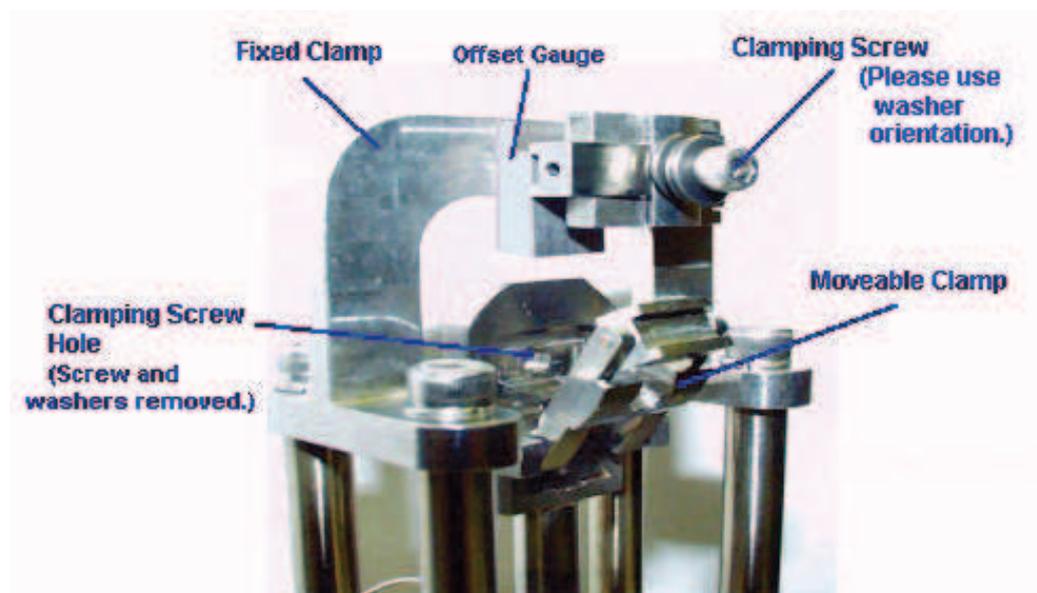


Figura 3.4: Calibrazione del Tension Film clamp

Incollaggio Questa è la fase più delicata di tutto l'esperimento. Infatti la rottura dell'incollaggio (figura 3.2 a pag. 18) rende inutile la prova.

Consideriamo separatamente i due materiali.

Incollare l'alluminio non presenta particolari difficoltà. Per aumentare la rugosità e favorire l'adesione della colla (cfr. teoria *meccanica* nella sezione 2.2), però il rettangolino va lappato con carta abrasiva (grana 600) prima di ogni prova.

La nota negativa è che pochi adesivi reclamizzati come “universali”, o meglio ancora “per plastica”, sono compatibili con il PE. Infatti spesso si trova scritto in piccolo: “Incolla tutto tranne PE, PP, PTFE”. Tali plastiche si contraddistinguono perché lisce al tatto, come fossero untuose. Si corre infatti il rischio che la colla cambi la composizione chimica della pellicola.

Il prodotto che risponde alle nostre esigenze è LOCTITE® Super Attak Plastica. Si vedano illustrazione e caratteristiche tecniche nella figura 3.5. Presentiamo qui di seguito il procedimento d'incollaggio, rielaborato rispetto alle istruzioni d'uso fornite dal produttore.

1. Controllo preliminare:

- Assicurarsi che le superfici da incollare siano pulite, asciutte e combacianti. Eventualmente riallineare le superfici.
- Verificare che la distanza tra rettangolino e tappo sia > 0.5 cm, dato che il pennarello attivatore risulta ingombrante.

2. *Attivazione:*

- Eseguire una passata di attivatore su entrambe le superfici da incollare.
- Richiudere il tappo dell'attivatore subito dopo l'utilizzo.
- Lasciar agire l'attivatore per 1-2 minuti sulle superfici trattate.

3. *Incollaggio:*

- Depositare una goccia di Attack su una spatolina per incollare il più precisamente possibile.
- Applicare la goccia su tutta la parte terminale del rettangolino.
- Unire subito le due parti e tenerle congiunte facendo pressione per qualche secondo.

	Attak Plastica in tubetto	
	Natura chimica	Etile Cianoacrilato
	Aspetto	Trasparente, liquido
	Viscosità	70-130 mPas
	Pack	Tubo da 2g + penna attivatore
	Densità a 20° C	1.05 (g/cm ³)
	Durata del prodotto a 20 °C	18 mesi (chiuso)
	Attak Plastica in penna	
	Aspetto	Contenitore a penna con liquido incolore

Figura 3.5: Kit LOCTITE® Super Attak Plastica formato da un adesivo istantaneo liquido e un attivatore in formato penna.

Nota: Per massimizzare la vita utile del prodotto pulire il beccuccio erogatore con uno straccio per rimuovere la colla in eccesso, richiudere con il tappo e conservare il prodotto in un luogo fresco e asciutto e soprattutto in posizione verticale. È utile a tal fine costruirsi un *porta-tubetto* usando il sughero di scarto. Basta tagliare a metà un tappo lungo l'asse verticale e incidere la parte curva tanto quanto è grande la base del tubetto.

Compressione e trazione fino a rottura A questo punto si chiude la fornace del DMA. Dalla schermata di controllo del software si clicca l'icona  per far partire la prova. Il metodo implementato è il seguente:

1. Avvio registrazione dati
2. Forza di compressione di modulo 0.5 N
3. Equilibrare la temperatura a 28.00 °C
4. Isotherma per 60 min
5. Rampa di forza a 1.0000 N/min fino a 18.0000 N
6. Termine registrazione dati.

I dati relativi all' N -esima prova, salvati in un file $N.txt$, sono oggetto delle osservazioni presentate nel seguente capitolo.

I punti 2, 3 e 4 permettono l'applicazione di una leggera forza di compressione per circa un'ora. Ciò permette lo sviluppo del massimo potere adesivo della goccia di Attack. La temperatura non è un parametro fondamentale. Si imposta una temperatura simile a quella ambiente.

Nel punto 5 va dichiarata di volta in volta la velocità con cui aumenta la trazione. Il limite della rampa è fissato a 18 N, portata massima del DMA.

Nell'istante in cui avviene la rottura, il programma segnala l'errore di *slide reached* e termina la registrazione dei dati.

Alla riapertura della fornace si trova dunque una situazione simile a quella in foto 3.7. Si includono delle foto che mostrano casi particolari di rottura del film.

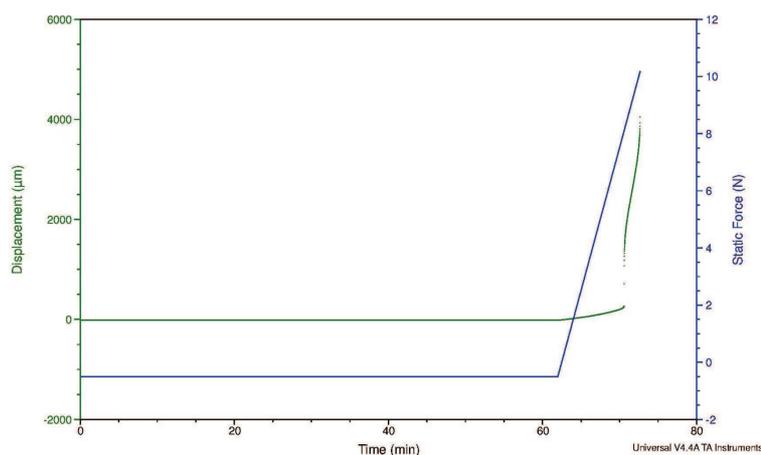


Figura 3.6: Grafico aggiornato istante per istante dal software (cfr. 3.9).

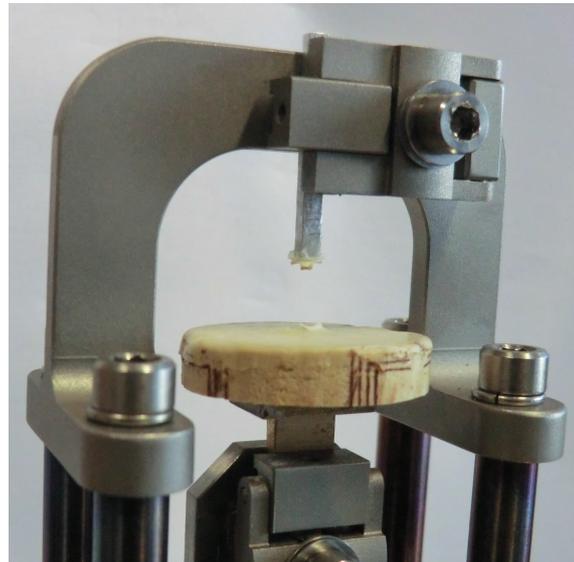


Figura 3.7: Prova eseguita.

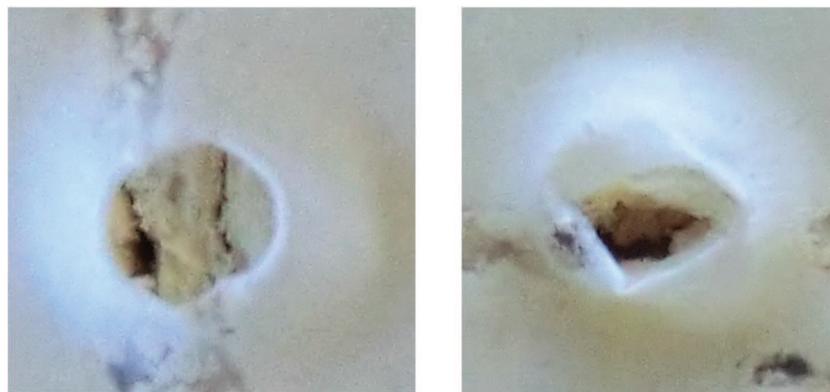


Figura 3.8: Dettagli di “crateri”: si distinguono area sollevata e area strappata.



Figura 3.9: Profilo di un caso particolare.

Capitolo 4

Risultati sperimentali

Per ogni campione abbiamo ottenuto il relativo file di testo contenente tutti i parametri che il DMA ha registrato, in particolare la forza e lo spostamento. Utilizzando il programma Origin creiamo un *datasheet* per ogni tappo.

Si studia, nelle rispettive sezioni, l'andamento della forza, dello sforzo e della derivata prima della forza, tutto in funzione dello spostamento. Sono presentati, in ordine, il grafico con tutte le misurazioni e i grafici raggruppati per velocità crescenti. Fin dalle prime prove si è riscontrato che il punto di rottura è più evidente per le velocità di trazione basse (1 N/min e 3 N/min). Dunque la maggior parte dei test è stata eseguita a tali velocità.

Grandezza	Simbolo	Unità	Errore assoluto
spostamento	Δx	μm	$10^{-5} \mu\text{m}$
forza	F	Newton	10^{-4} N
sforzo	σ	MegaPascal	vedi "Errori casuali"

Errori strumentali L'errore assoluto da associare allo spostamento e alla forza sono le sensibilità del DMA riguardanti tali grandezze. L'errore relativo della forza è dell'ordine dell'1‰ e quello del *displacement* è intorno a 10^{-8} , a conferma dell'estrema precisione delle misure.

Errori casuali Nella stima di ciascuna area si commette un errore scorrelato dagli altri, dato che ogni rottura avviene in modo diverso. In appendice A alleghiamo le foto di tutti i campioni misurati e la spiegazione del metodo usato per stimare le aree. Nei grafici non sono presenti barre di errore in quanto o gli errori sono trascurabili o non si riesce a stimarli.

4.1 Forza

VIOLA	1 N/min
ROSSO	3 N/min
MAGENTA	6 N/min
ARANCIONE	9 N/min
VERDE	12 N/min
CIANO	15 N/min
BLU	18 N/min

Tabella 4.1: Legenda colori-velocità

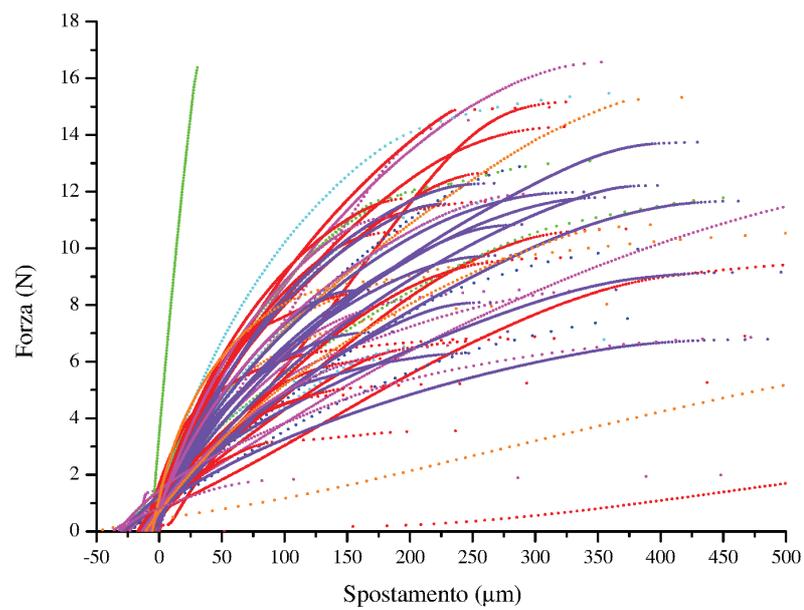


Figura 4.1: 62 campioni misurati

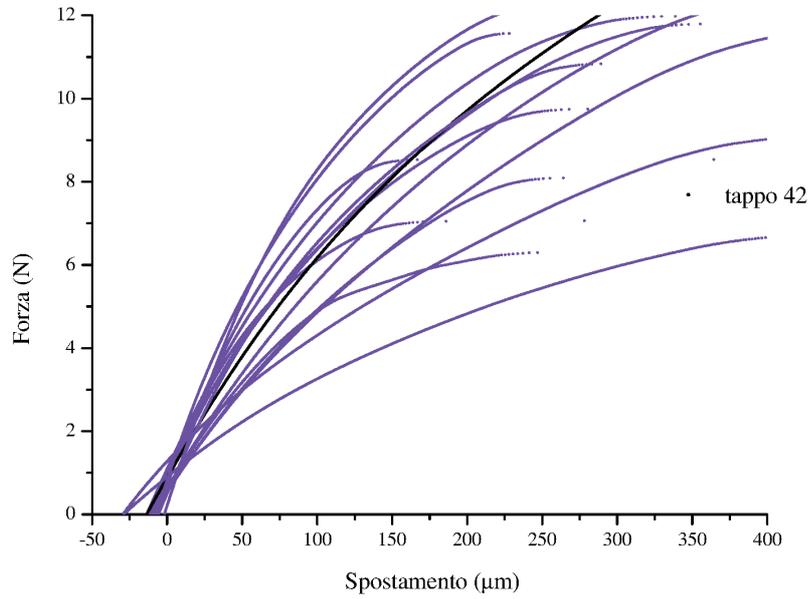


Figura 4.2: velocità 1 N/min

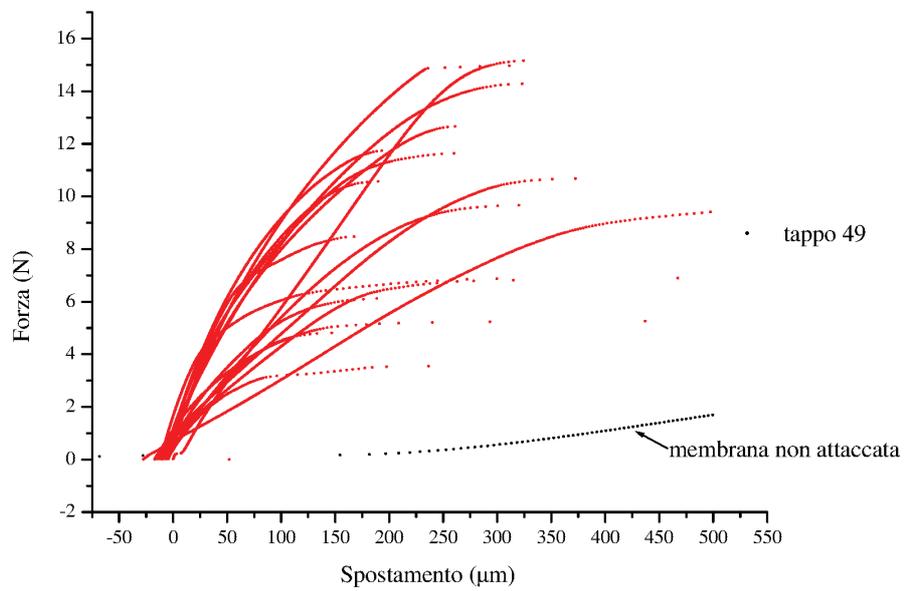


Figura 4.3: velocità 3 N/min

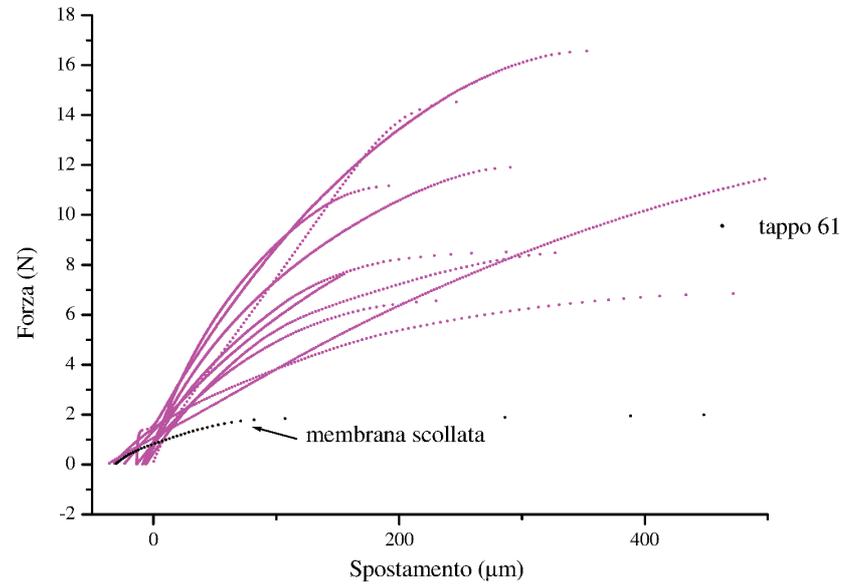


Figura 4.4: velocità 6 N/min

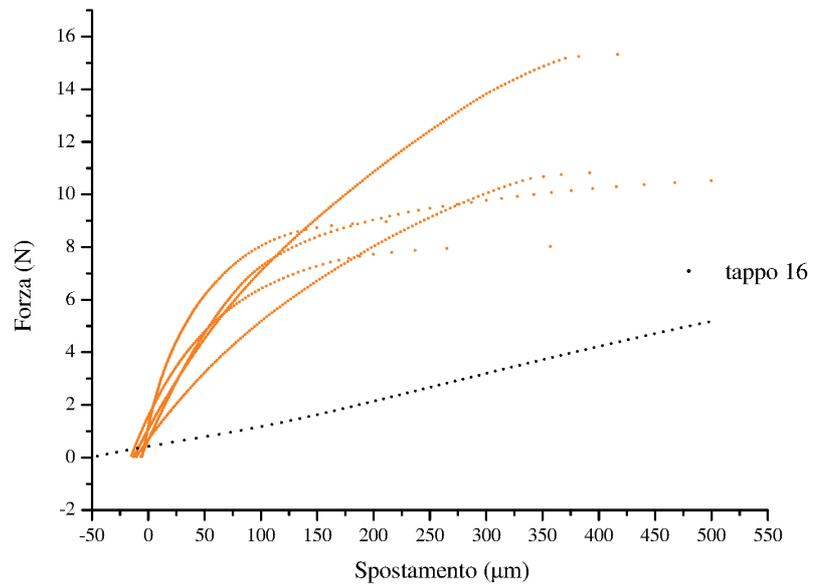


Figura 4.5: velocità 9 N/min

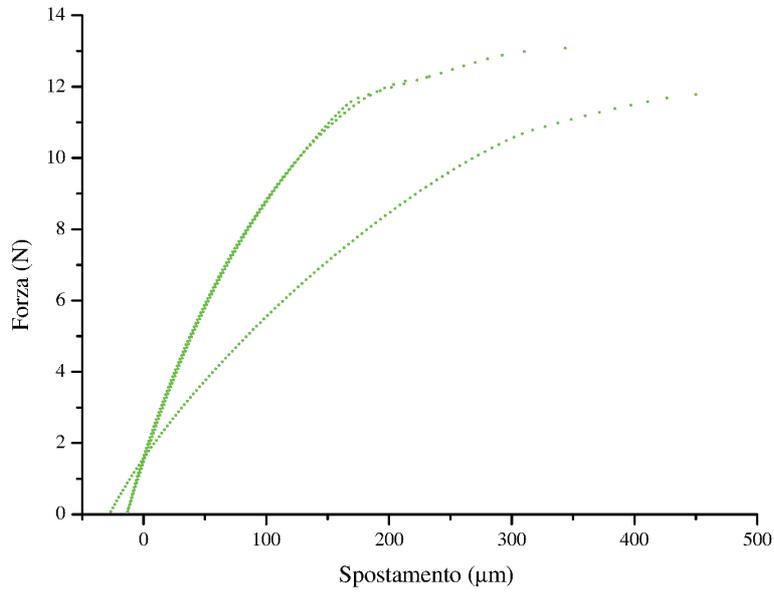


Figura 4.6: velocità 12 N/min

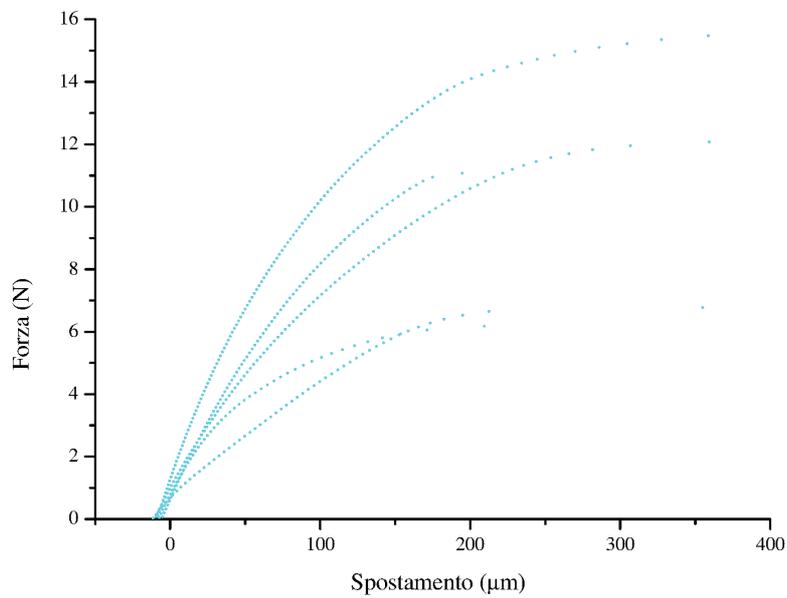


Figura 4.7: velocità 15 N/min

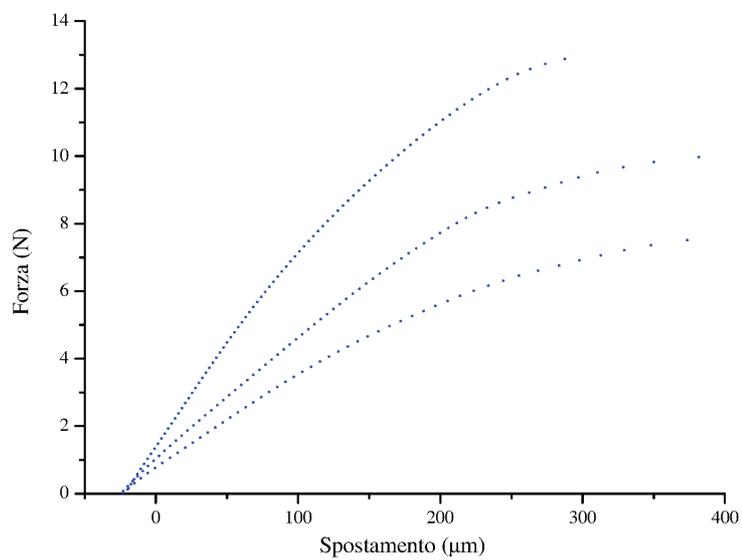


Figura 4.8: velocità 18 N/min

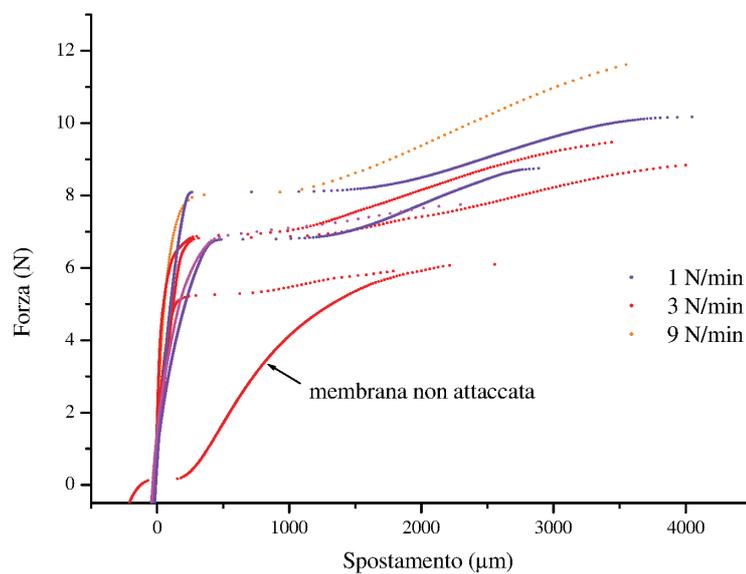


Figura 4.9: Qui si evidenzia la fase di frattura dell'interfaccia pellicola-sughero seguita da una fase di allungamento della pellicola che termina con la rottura.

4.2 Stima dello sforzo

A differenza del caso ingegneristico, dove si esegue il carotaggio dell'area d'interesse, la nostra prova di *pull-off* non genera una superficie ben delimitata. Dunque si cerca di stimare l'area dove è stata applicata la forza di trazione. Si considera l'area sollevata, non quella strappata. I valori delle aree sono stati stimati come illustrato in Appendice A.

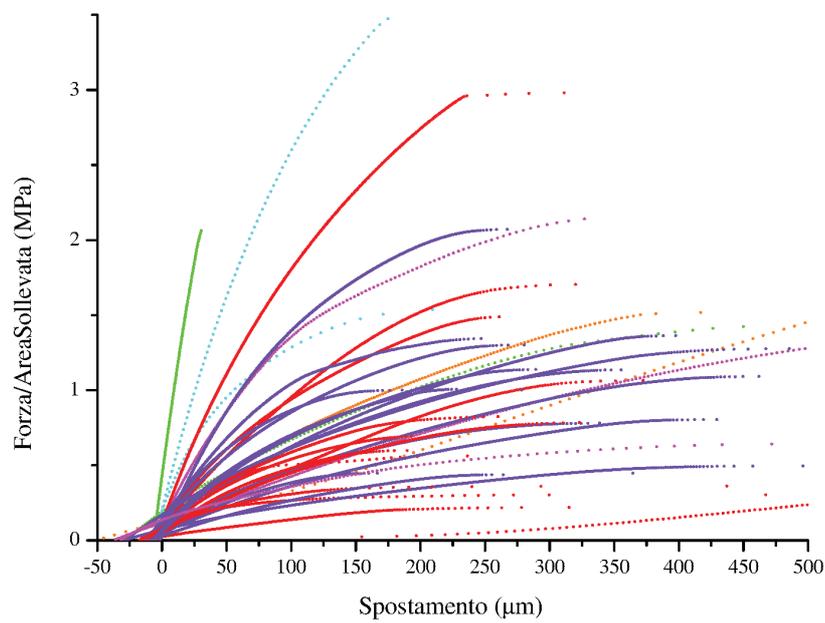


Figura 4.10: Stima dello sforzo per i 62 campioni

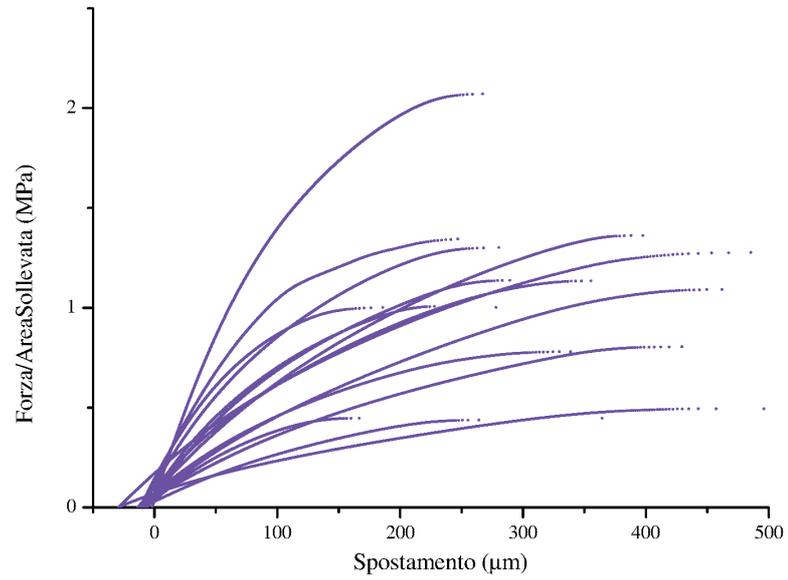


Figura 4.11: velocità 1 N/min

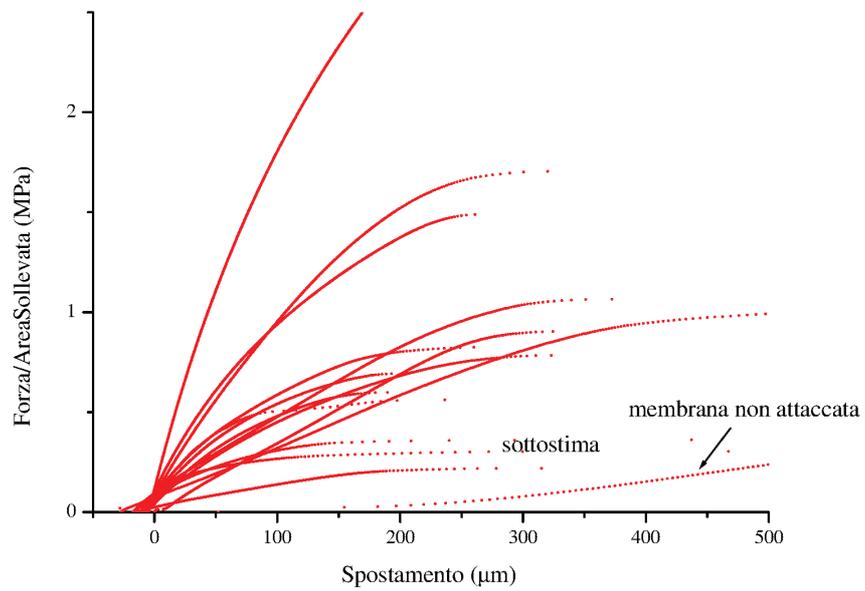


Figura 4.12: velocità 3 N/min

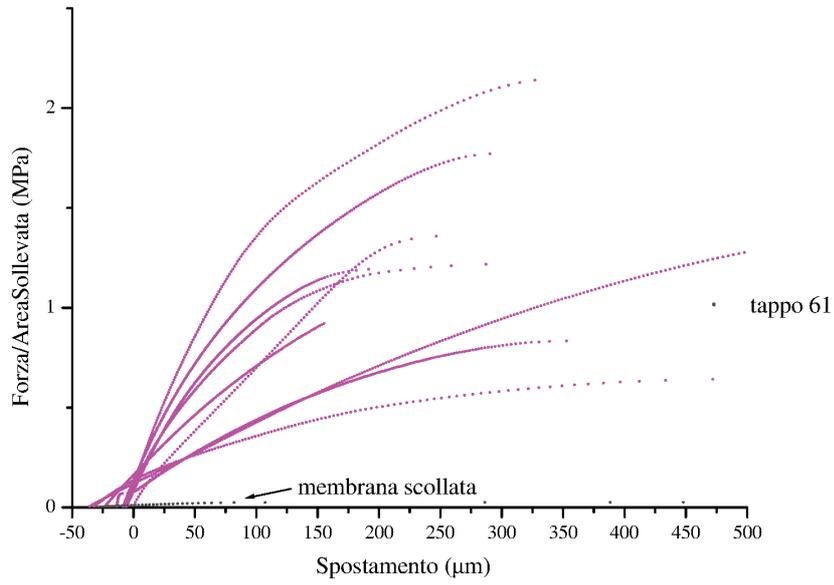


Figura 4.13: velocità 6 N/min

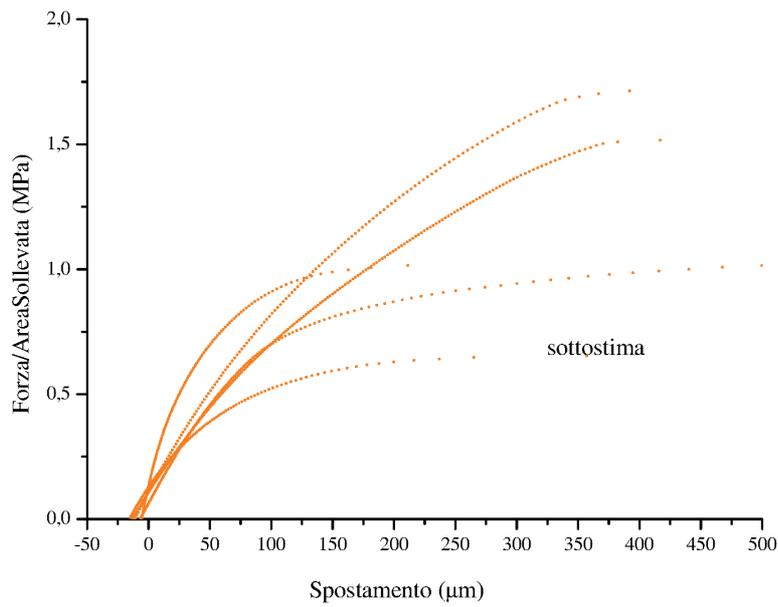


Figura 4.14: velocità 9 N/min

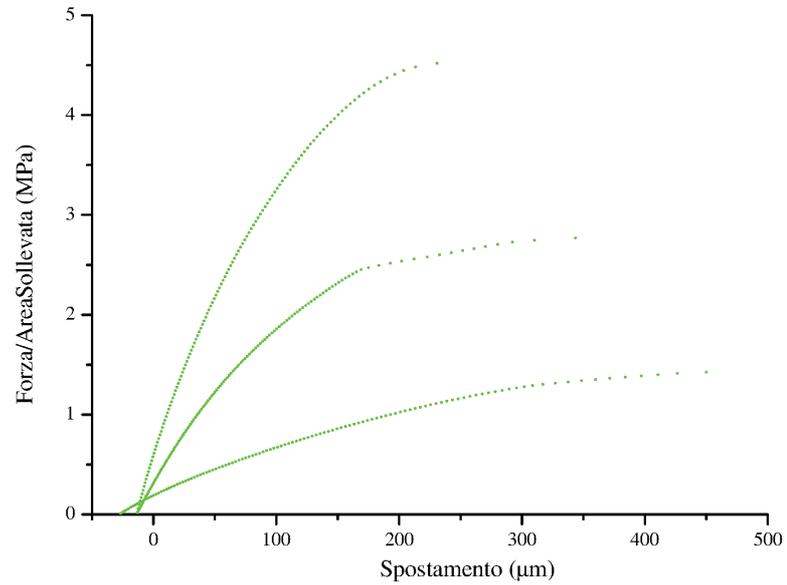


Figura 4.15: velocità 12 N/min

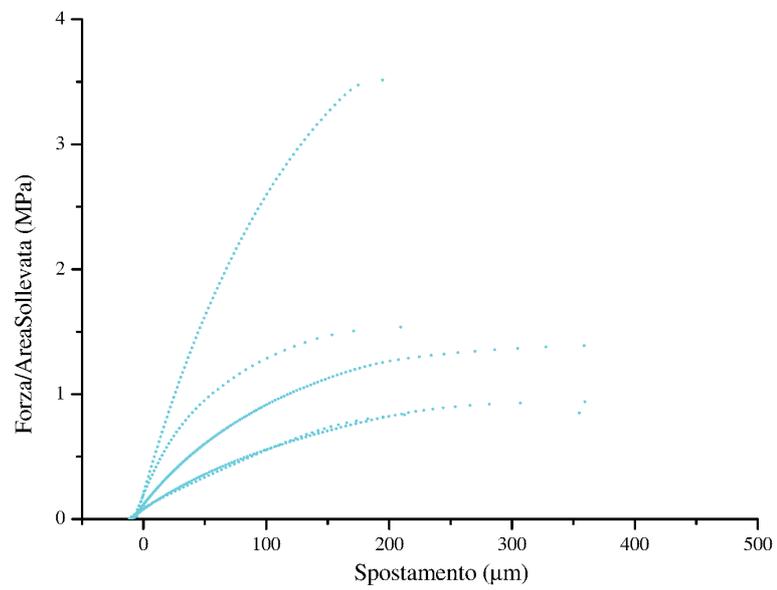


Figura 4.16: velocità 15 N/min

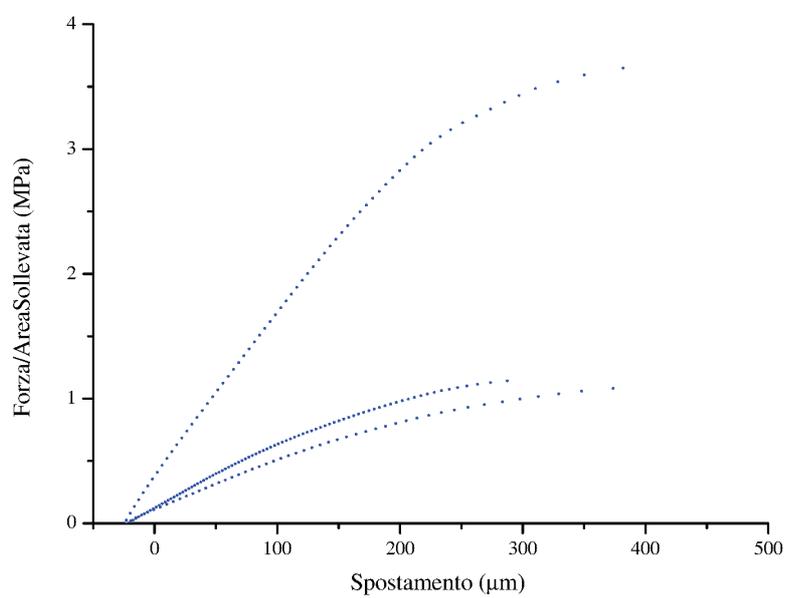


Figura 4.17: velocità 18 N/min

4.3 Derivata prima della forza

Chiaramente la derivata temporale è costante poiché le prove di trazione sono state arbitrariamente impostate con una velocità in N/min costante. Si indaga quindi l'andamento della derivata rispetto allo spostamento.

Nota: Nelle misurazioni a velocità più lente sono stati registrati molti dati (frequenza di campionamento costante), dunque la derivazione restituisce delle linee seghettate. Tra i metodi proposti da Origin si è scelto di “pulire” il grafico usando l'*Adjacent Averaging Smoothing* abbreviato con AA nelle legende.

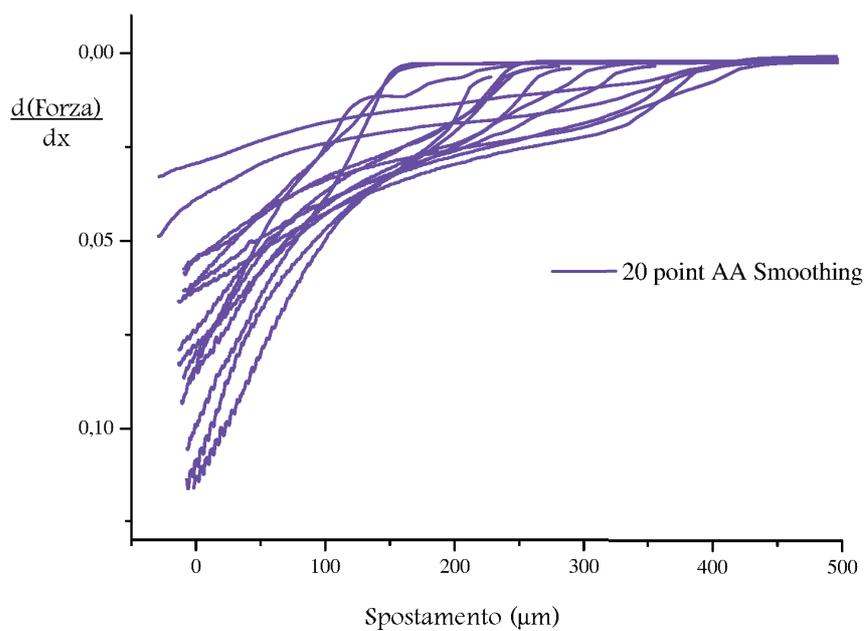


Figura 4.18: velocità 1 N/min

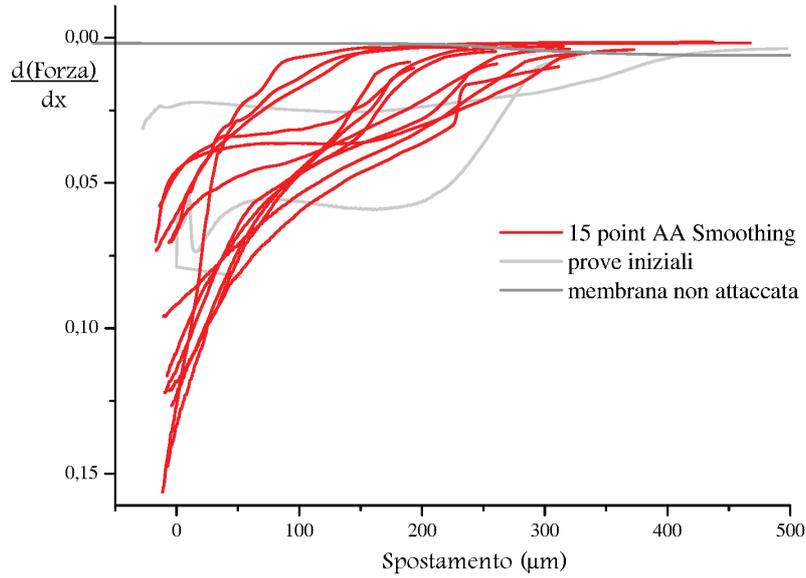


Figura 4.19: velocità 3 N/min

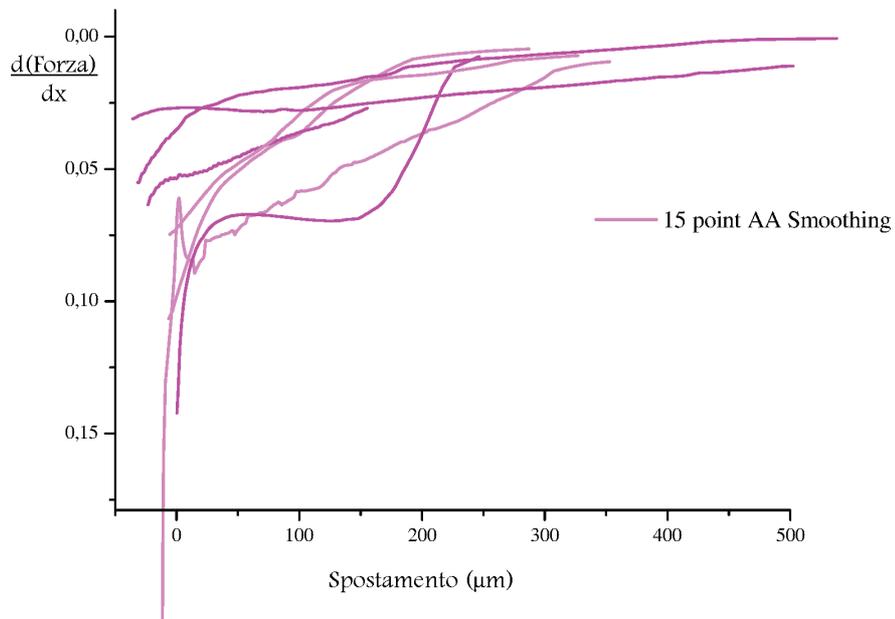


Figura 4.20: velocità 6 N/min

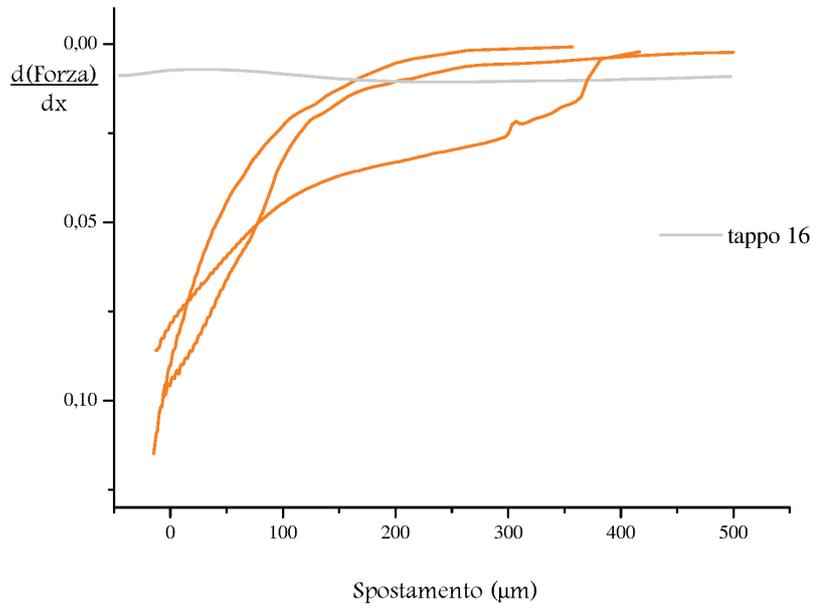


Figura 4.21: velocità 9 N/min

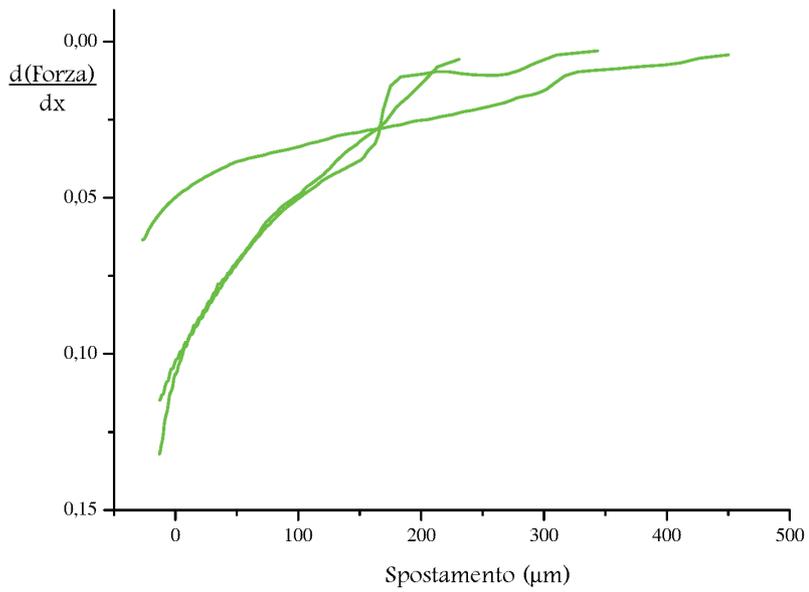


Figura 4.22: velocità 12 N/min

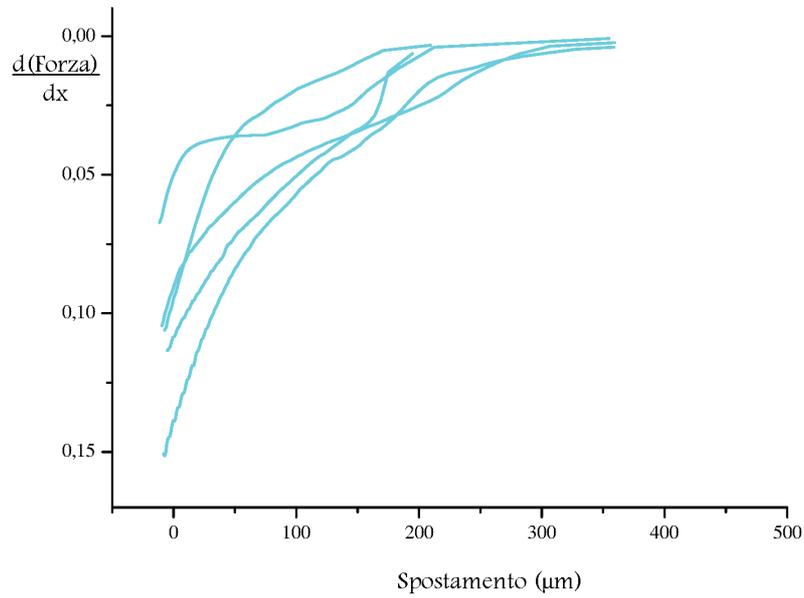


Figura 4.23: velocità 15 N/min

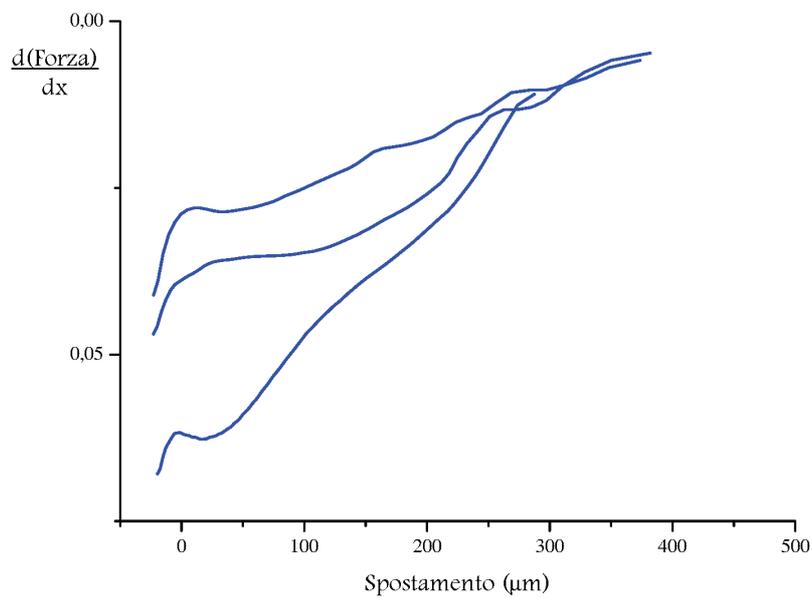


Figura 4.24: velocità 18 N/min

Conclusioni e sviluppi futuri

In questo studio abbiamo presentato una procedura per misurare l'adesione di film di polietilene su tappi di sughero, consistente in prove meccaniche di trazione.

Nei primi test si è utilizzata un'area di trazione di circa $1,5 \text{ cm}^2$: data la portata massima di carico del DMA (18 N), lo sforzo σ massimo applicabile era 0,12 MPa. In queste condizioni di misura la pellicola rimaneva ben incollata e si notava solo l'andamento lineare della forza su spostamento, conferma evidente del comportamento elastico che il sughero ha per piccole deformazioni.

La riduzione dell'area di trazione a soli 4 mm^2 ha portato ad una σ massima applicabile di 4,5 MPa. Ottimizzando le diverse fasi dell'esperimento (preparazione, montaggio e incollaggio del campione), si è dimostrata la funzionalità della procedura ideata testando 62 campioni.

I risultati sono stati riuniti in 7 gruppi di misure, uno per ogni velocità di trazione applicata. Visto che le misurazioni a 1 N/min e 3 N/min rendono più evidente il punto di rottura, sono stati trazionati con basse velocità più della metà dei campioni (32 su 62).

Il 70% dei punti di rottura delle curve è contenuto nell'intervallo di forza $6,5 \text{ N} \div 12,5 \text{ N}$, che ragionevolmente corrisponde ai campioni con buona adesione.

Grazie alla stima delle aree sollevate, si estrapola il corrispondente intervallo di σ , $0,5 \text{ MPa} \div 1,5 \text{ MPa}$.

Per σ inferiore a 0,5 MPa si hanno i rari casi anomali di tappi con pellicola parzialmente staccata o nel caso di trazione in corrispondenza di una crepa del sughero o nel caso d'incollaggi deboli. Nei grafici di tali campioni si nota l'andamento nettamente diverso della curva della forza in funzione dello spostamento.

Si ricorda che i tappi - di tipo commerciale - sono stati forniti da un'azienda e che la bontà dell'adesione non era nota a priori.

Resta aperta la possibilità di poter fare delle prove in condizioni ideali, scegliendo superfici di sughero uniformi e occupandosi anche dell'applicazione della pellicola di PE.

In ultimo, il test completo dovrebbe prevedere l'analisi dei tappi dopo l'imbottigliamento. Per posizionare il tappo nel collo della bottiglia si applica infatti una notevole compressione che dimezza circa il diametro del tappo (passa da 24 a 14 mm); il materiale plastico potrebbe avere difficoltà a *seguire* tale improvviso restringimento della superficie, dunque potrebbe essere alterata l'adesione della membrana stessa.

Appendice A

Foto aree

Le aree sollevate sono state stimate impostando una proporzione tra area totale della testa del tappo e area sollevata espresse in mm^2 e in square pixel (sq. px o px^2). Per calcolare i pixel relativi alle aree si è usata l'applicazione *Meazure.exe*. Dopo aver modificato alcuni parametri della foto (contrasto, regolazione dei soli mezzitoni) per rendere più evidente il "cratere", si procede alla misura.

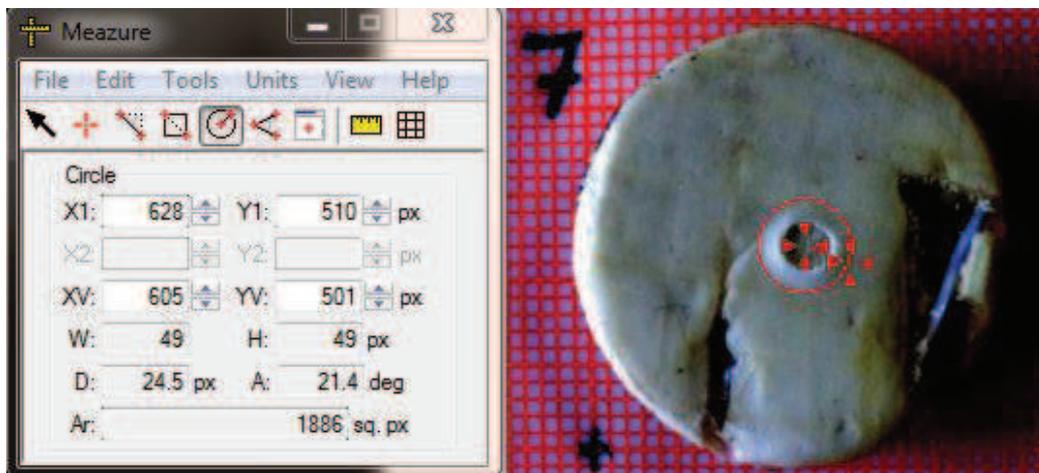


Figura A.1: Misurazione aree in px^2



Figura A.2: 15 campioni testati a velocità 1 N/min

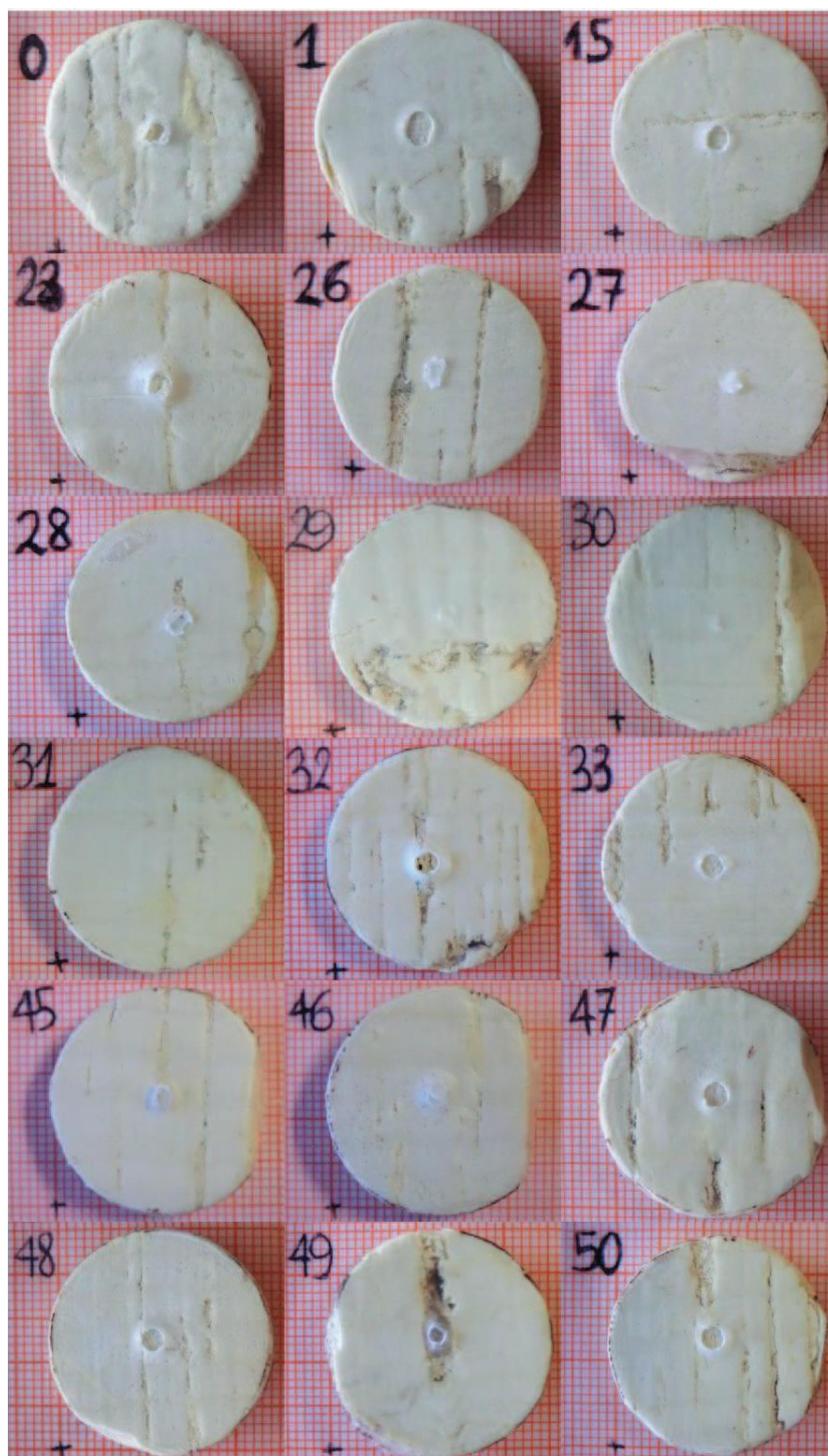


Figura A.3: 18 campioni testati a velocità 3 N/min

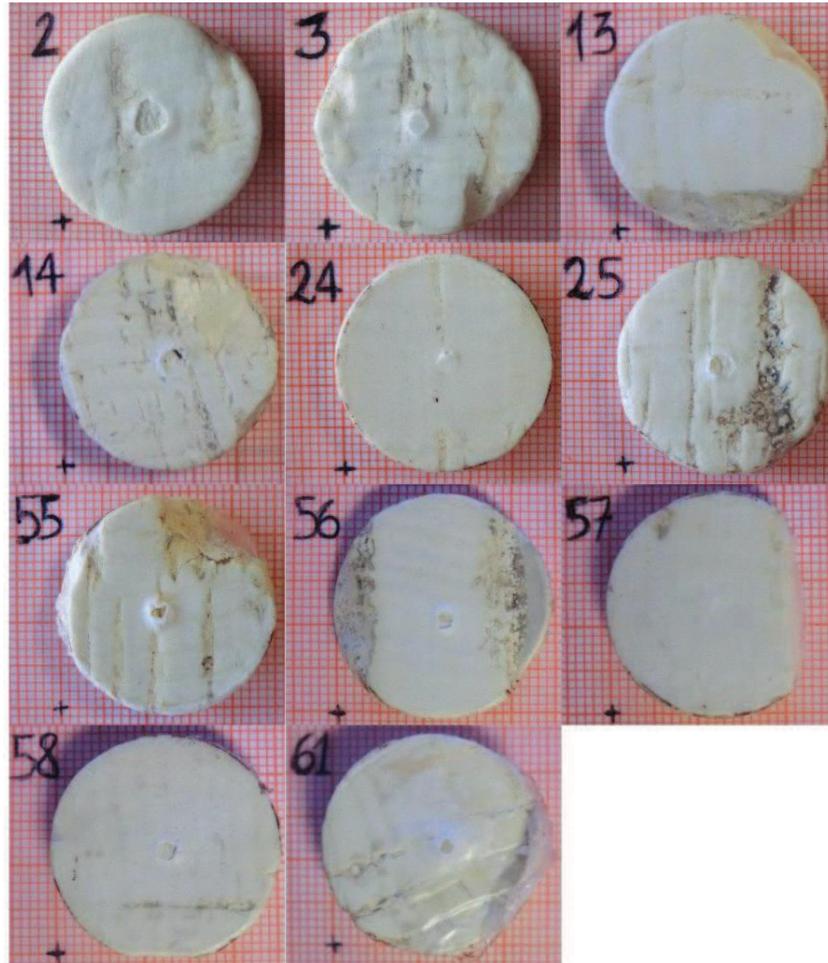


Figura A.4: 11 campioni testati a velocità 6 N/min



Figura A.5: 6 campioni testati a velocità 9 N/min



Figura A.6: 4 campioni testati a velocità 12 N/min

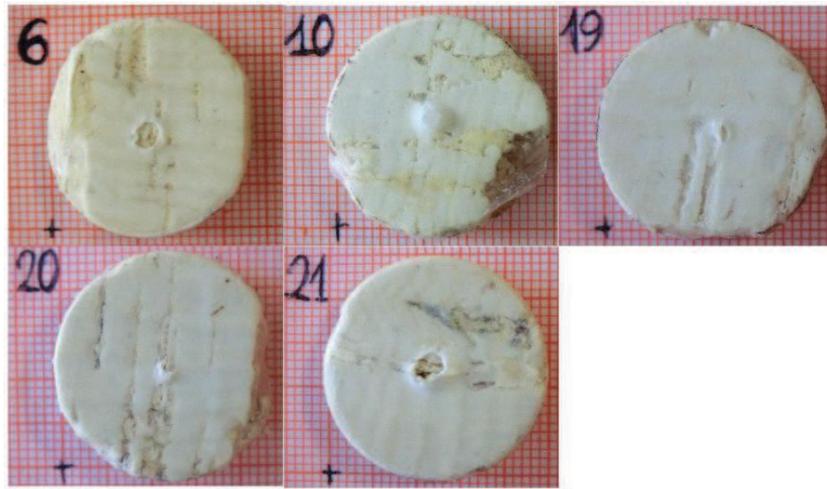


Figura A.7: 5 campioni testati a velocità 15 N/min

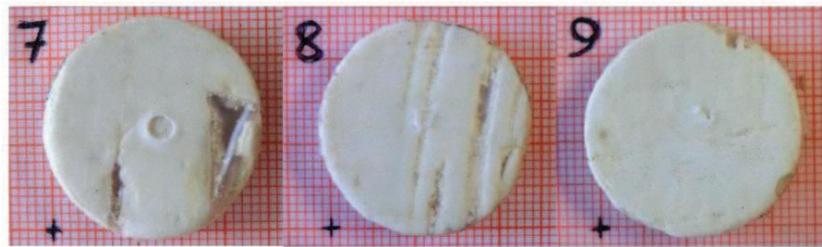


Figura A.8: 3 campioni testati a velocità 18 N/min



Figura A.9: Campioni anomali.

Appendice B

Note sul DMA

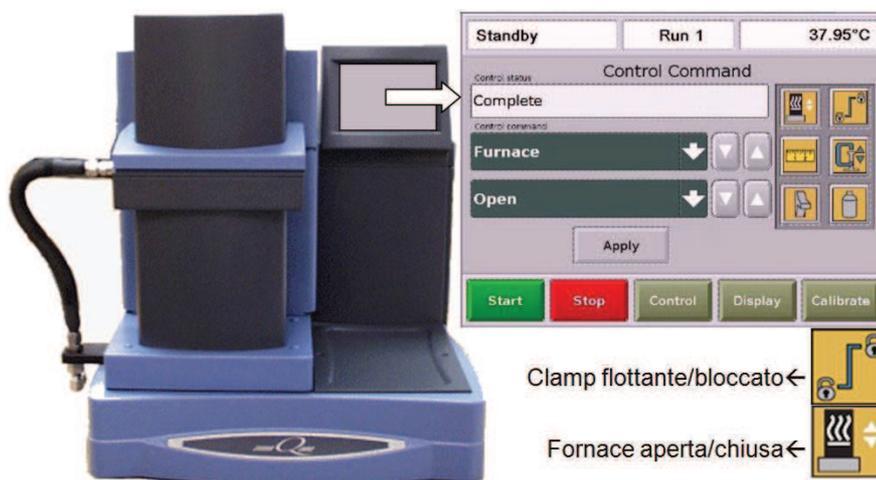


Figura B.1: Modello Q800 con dettaglio del touchscreen.

Il DMA Q800, terza generazione dei Dynamic Mechanical Analyzers prodotti dalla TA Instruments, è uno strumento usato per testare le proprietà meccaniche, sia intrinseche che estrinseche, di svariati materiali. Sostanzialmente il campione viene deformato secondo opportuni parametri arbitrariamente impostati e si analizza il suo comportamento.

Tra le modalità selezionabili, per la nostra prova si è scelta la DMA forza controllata. Essa prevede l'applicazione di una rampa di forza e la misurazione del *displacement* o allungamento, così da ottenere la curva stress-strain. I parametri da inserire sono i seguenti:

- *Forza di pre-carico*: è utile per mettere in tensione il campione e permettere dunque la misurazione della lunghezza oppure, se applicata

in compressione, per assicurare il buon contatto tra il clamp mobile e il campione. Questa forza deve essere impostata al minimo necessario per ottenere ottimali condizioni di partenza della misurazione. La forza minima applicabile dal DMA è di 0,001 N.

- *Temperatura di isoterma*: le curve stress-strain sono generate isotermicamente. Questo parametro garantisce il mantenimento della temperatura inserita.
- *Tempo del bagno termico*: è il tempo utile ad assicurarsi che il campione abbia raggiunto l'equilibrio termico prima che inizi la rampa.
- *Velocità della rampa di forza*:: è la velocità con cui viene applicato lo sforzo al campione e si misura in N/min.
- *Limite superiore della rampa*: è consigliabile iniziare le prove impostandolo a 18 N, dato che la forza massima applicabile dal DMA è di 18 N.

Infine si presentano alcune specifiche tecniche tratte dal manuale d'uso.

Dimensioni	Profondità: 56 cm Larghezza: 46 cm Altezza: - fornace aperta: 71 cm - fornace chiusa: 56 cm
Peso	39,5 kg
Condizioni ambientali di operatività	Temperatura: 15 °C Umidità relativa: 5-80% Categoria d'installazione II <i>Pollution Degree 2</i> Altitudine massima: 2000 m
Lunghezza campione	max 50 mm
Larghezza campione	max 15 mm
Spessore campione	da 5 a 10 mm (a seconda del clamp)
Intervallo di displacement	25 mm
Carico	da 0,001 N a 18 N

Bibliografia

- [1] A. Peña-Neira, B. Fernández de Simón, M.C. García-Vallejo, T. Hernández, E. Cadahía, J.A. Suarez, *Presence of cork-taint responsible compounds in wines and their cork stoppers*, European Food Research Technology (2000)
- [2] Linee guida per l'imbottigliamento, <http://www.brentapack.com/uploads/attachments/d53b112a12e5094f7b6e2d579dbc61de.pdf>
- [3] Gianfranco Lai, Presentazione dei risultati dell'indagine internazionale "La percezione qualitativa del consumatore di vino in relazione ai diversi sistemi di tappatura", http://www.sardegna.ricerche.it/documenti/13_116_20090629110220.pdf.
- [4] Produzione annuale di sughero per nazione, <http://www.amorim.com/en/why-cork/cork-oak-forest-area/>
- [5] Leonardo Silvestri, Enciclopedia della Scienza e della Tecnica, 2007, [http://www.treccani.it/enciclopedia/adesione_\(Enciclopedia_della_Scienza_e_della_Tecnica\)/](http://www.treccani.it/enciclopedia/adesione_(Enciclopedia_della_Scienza_e_della_Tecnica)/)
- [6] Cyprien Gay, Ludwik Leibler, *Theory of Tackiness*, Physical Review Letters, Volume 82, Number 5, 1 February 1999
<http://journals.aps.org/prl/pdf/10.1103/PhysRevLett.82.936>
- [7] Nicol Gallo, Durabilità di materiali compositi applicati su murature in ambiente aggressivo: influenza della cristallizzazione salina sul fenomeno di aderenza, Università degli Studi di Padova

Ringraziamenti

Un doveroso ringraziamento va al prof. Enrico Campari, relatore di questo elaborato, per la possibilità offertami di approfondire un argomento originale e per avermi fatto apprezzare il vero entusiasmo e la ragionevolezza con cui un fisico affronta un problema pratico.

Ringrazio inoltre il dott. Stefano Amadori per avermi aiutata nella progettazione concreta dell'esperimento e per avermi insegnato ad usare in autonomia gli strumenti utili alla prova.

Ringrazio i professori che con passione hanno mostrato la fisica come materia viva, coinvolgente e determinante per il mondo e per il modo in cui viviamo.

Ringrazio Alessandra e Cristiano che, gestendo nel migliore dei modi possibili la biblioteca, hanno contribuito a rendere tutto più umanamente affrontabile.

Non finirò mai di ringraziare la mia famiglia d'origine: babbo Peppino e mamma Sabrina, che, desiderando la mia realizzazione e fidandosi delle mie scelte, mi hanno dato l'opportunità di vivere e studiare qui a Bologna, e Marco, fratello eccezionale.

Ringrazio di cuore tutti i miei parenti per il sostegno incondizionato, specialmente mia cugina Paola, che mi è stata d'esempio per molte cose.

Un grazie sconfinato va a zio Gianfranco, nonna Santina e nonno Aldo che hanno tifato per me da lassù.

Ringrazio il cielo per avermi fatto incontrare Carlo Giovanni, dimostrazione vivente che l'Amore esiste. Grazie a lui per avermi infuso il coraggio per continuare a scalare i sentieri più impervi e conquistare ogni vetta.

E ringrazio i suoi genitori, Bruno e Franca, per essere stati estremamente accoglienti e comprensivi con me. Non posso non ringraziare il fido Giove, presenza tanto silenziosa quanto preziosa nelle giornate di studio più nere.

Ringrazio suor Anna per le attenzioni provvidenziali che mi ha saputo donare.

Una valanga di grazie e di <3 ai miei insostituibili amici, Emma, Francesco, Matteo, Santiago e Veronica: le motivazioni profondissime sono oggetto di ogni nostra chiacchierata.

Ringrazio infinitamente la mia amica Samantha, esempio di tenacia oltre ogni mia immaginazione e il suo amato Domingo.

Ringrazio Clarissa per la sintonia che si crea tra noi ogni volta che parliamo.

Ringrazio le amiche distanti ma vicine, Monica, Martina e Marta.

Grazie a Serena, Alessia, Melinda, Lia, Simone, Lisa, Marco, Fabio, Claudio, Alice, Celeste, Nicola, Valerio.

Tutti loro mi hanno umanamente arricchita e continueranno a farlo.

Ringrazio i miei compagni di studio occasionali per aver generosamente condiviso le loro conoscenze e aver reso possibile quello che il più delle volte a me sembrava impossibile.

Infine vorrei ringraziare chiunque mi ha semplicemente sorriso incrociandomi per i corridoi della facoltà in cerca di quel qualcosa che non si trova nei libri: la bellezza dell'incontro.

Essendo il tempo
il bene più prezioso che ci sia dato,
perché il meno recuperabile,
ogni volta che
ci voltiamo indietro a guardare
ci rende inquieti l'idea del tempo
eventualmente perduto.
Perduto sarebbe il tempo
in cui non avessimo vissuto da uomini,
non avessimo fatto esperienze,
imparato, operato, goduto e sofferto.
Tempo perduto è
il tempo non riempito, vuoto.

Dietrich Bonhoeffer

“[...] in fine, la vita debb'esser viva, cioè vera vita.”

*Giacomo Leopardi, Operette morali,
Dialogo di un fisico e di un metafisico*