

## THE DARK SIDE OF THE LEATHER

*Doctor Claudia Florio (SSIP) shows us how stains can appear due to the effect of light.*

Have you ever heard of “tenebrescenza”? Despite the vaguely sinister undertones of the word, it simply refers to an optical effect that naturally occurs in some minerals. This effect is manifested by a change in colour when a material is exposed to an alteration of darkness and ultraviolet radiation (also present in sunlight). Nothing terrifying, but a simple natural phenomenon, which nevertheless can be reversed when the material is exposed to visible light for a long time. This symptom also forms the basis of a study conducted by the Stazione Sperimentale Industria Pelli and Materie Concianti di Naples, when it was called upon to express an opinion – within their field of expertise – on the possible causes of the formation of pink spots on leather upholstery whose original colour was white/beige. “A white product may turn yellow over time: this is part of the aging process of materials,” explains Doctor Claudia Florio who conducted the SSIP study together with Gianluigi Calvanese and Biagio Naviglio. “But in this case, the problem was completely different: the white material turned a pinkish salmon colour and, what’s more, not in an even way, but in many areas.” Understanding the reasons for any defect or imperfection and explaining them to interested parties, as well as sharing them with the entire sector, is important work that can prevent the damage from being repeated. SSIP provides this service to the entire supply chain (end consumers), offering a wide range of information that can be used by various operators in their activities.

### **Doctor Florio, after verifying that a “crime” has been committed, what steps led to finding the “culprit”?**

The first thing we do in our work is to analyse the product. Before conducting instrumental tests, chemical analysis, and physical tests, the whole article is analysed. We have to see how the problem manifests itself. In this specific case, we noticed that this problem was not found in the hidden areas of the leather, under the seams. This evidence gave us a first indication: the problem could be caused by light or, however, exposure to environmental factors. In this first phase of analysis, we also verified that this anomaly was more evident in areas where the sample was more deteriorated. This gave us a second piece of information, i.e. that ageing also influenced the problem.

### **Is this first diagnosis then validated by instrumental tests?**

Of course, we had analysed a similar problem in the past, and obviously we retrieved the results of those studies to realise – which was also confirmed in this study – that the area near the defect



Claudia Florio

## IL LATO OSCURO DELLA PELLE

*La dottoressa Claudia Florio (SSIP) illustra un lavoro sulla possibile comparsa di macchie per effetto della luce*

Mai sentito parlare di “tenebrescenza”? Nonostante l’allusione vagamente thriller della parola, è un naturale effetto ottico presentato da alcuni minerali, che si manifesta con un cambiamento del colore quando sono esposti all’avvicinarsi di buio e radiazione ultravioletta (presente anche nella luce solare). Niente di terrificante, ma un semplice fenomeno naturale, per di più reversibile, nella misura in cui un’esposizione prolungata alla luce visibile determina la scomparsa della nuova colorazione acquisita. Questo sintomo è alla base anche di un lavoro di indagine portato avanti dalla Stazione Sperimentale Industria Pelli e Materie Concianti di Napoli, allorché è stata chiamata a esprimersi - in seno alla propria attività peritale - in merito alle possibili cause che hanno portato alla formazione di macchie rosa salmone su pellame di arredo originariamente di colore bianco/beige chiaro. «Può capitare che un articolo bianco con il tempo ingiallisca: fa parte del processo di invecchiamento del materiale».

spiega la dottoressa Claudia Florio, che ha firmato l’indagine SSIP insieme a Gianluigi Calvanese e a Biagio Naviglio. «Ma in questo caso, la problematica era del tutto diversa: il bianco era degradato in un rosa/rosa salmone e, per di più, non in modo uniforme ma ad ampie zone». Comprendere i motivi alla base di un qualsiasi difetto o imperfezione e spiegarli non solo ai soggetti interessati ma dividerli con l’intero comparto è un lavoro prezioso che può evitare la reiterazione del danno. Un servizio che SSIP offre all’intera filiera (fino al consumatore finale), fornendo una serie di informazioni su cui i vari player possono calibrare la loro attività.

### **Dottoressa Florio, una volta accertato “il delitto”, quali sono i passi che portano al “colpevole”?**

In sede di perizia, la prima cosa che facciamo è l’analisi merceologica. Prima di indagare con le strumentazioni, con le analisi chimiche, con le prove fisiche, l’articolo va analizzato nel suo complesso. Bisogna vedere come si presenta la problematica. Nella fattispecie, abbiamo notato che nelle zone nascoste del cuoio, sotto le cuciture, non si palesava il problema. Questa evidenza ci ha suggerito una prima indicazione: poteva trattarsi di una problematica dipendente dalla luce o, comunque, dall’esposizione ai fattori ambientali. In questa prima fase di analisi abbiamo anche constatato che questa anomalia era più evidente laddove il campione era più degradato; pertanto, la seconda informazione che abbiamo avuto è che l’invecchiamento esercita la sua influenza.

### **Questa prima diagnosi viene poi validata da esami strumentali?**

Certamente. Avevamo già analizzato, in passato, un problema simile e, ovviamente, abbiamo ripreso i risultati delle analisi di allora, per

contained a higher amount of antioxidants. This may seem like a paradox since antioxidants are added, especially in light coloured articles, to prevent colour alterations. At first, this finding confounded us. However, we knew that some of these antioxidants, although they may not directly affect the problem, have a tendency to migrate and carry similar substances. And migration means inhomogeneity of the manufactured product, instability of the system.

### So what is the role of the pigments?

A greater presence of aluminium and silicon was found in the damaged areas. The infrared examination showed that it could be aluminosilicates. But where did they come from? We contacted the pigment manufacturers to analyse their products in our laboratory. The presence of kaolinite was already indicated in some technical datasheets. But a spectroscopic exam of the pigments confirmed its presence. So we looked at the defect again, but this time with new eyes: we went in search of the kaolinite in the most affected areas. We learned that there were more aluminosilicate substances in the defective areas, but less kaolinite.

### How do you explain this?

We hypothesised that it was a degradation of the kaolinite. By deduction: more aluminium and more silicon are present; the signals of kaolinite are lower near the defect; the signs of degradation are greater; this could mean a degradation of the kaolinite.

### What can degrade kaolinite?

Scientific literature can easily answer this: in given conditions or in given environmental processes, the kaolinite can undergo alterations. In particular, with an increase in temperature, in an alkaline environment, and under a whole series of chemical, physical and environmental conditions, the kaolinite can change into some forms of sodalite. This is another substance.

### Is sodalite sensitive to light?

Yes, some forms of sodalites are sensitive to light and can change colour if subjected to dark-UV exposure cycles. Then, when exposed to visible light revert back to white. This is exactly what happened to our manufactured product, so we assumed that these substances could be causing the problem that we were analysing.

### What triggers all this?

On the one hand, we hypothesised that commercially used kaolinite could already be degraded and/or contaminated. Another hypothesis

accorgerci - cosa che tra l'altro è stata confermata anche in questo studio - che in corrispondenza del difetto si rivelava un contenuto maggiore di antiossidanti. Questo può sembrare un paradosso, dal momento che gli antiossidanti vengono aggiunti, soprattutto negli articoli di colore chiaro, proprio per evitare alterazioni nella colorazione. Questo riscontro in un primo momento ci ha disorientato. Salvo, poi, considerare che alcune di queste sostanze antiossidanti, anche se possono non avere un coinvolgimento diretto nel problema, hanno comunque la tendenza a migrare e a trasportare sostanze simili. E migrazione significa disomogeneità del manufatto, instabilità del sistema.

**Pertanto, che ruolo giocano i pigmenti?**

In presenza delle zone difettate è stata ritrovata una maggiore presenza di alluminio e di silicio. L'esame infrarosso ci ha indicato che poteva trattarsi di allumino-silicati. Ma da dove arrivavano? Abbiamo contattato i produttori di pigmenti, per analizzare in laboratorio i loro prodotti. Già in alcune schede tecniche era indicata la presenza di kaolinite. Ma è stata l'indagine spettroscopica dei pigmenti a confermarne la presenza. Per cui siamo tornati di nuovo al difetto, ma questa volta con un occhio diverso: siamo andati alla ricerca della kaolinite nelle regioni maggiormente colpite. Ne abbiamo tratto che le sostanze a base di allumino-silicati erano maggiormente presenti nelle zone difettate; ma la kaolinite era minore.

### Come si spiega questa cosa?

Abbiamo ipotizzato una degradazione della kaolinite. Per deduzione: è presente più alluminio e più silicio; i

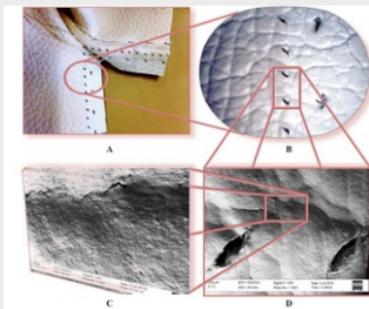
segnali della kaolinite si abbassano in corrispondenza del difetto; i segni di degradazione sono maggiori; allora, può essere successo che la kaolinite si sia degradata.

### In cosa si può degradare la kaolinite?

La letteratura scientifica può rispondere facilmente: in date condizioni o in dati processi ambientali, è possibile che la kaolinite subisca delle alterazioni. In particolar modo, con l'aumento della temperatura, con un ambiente alcalino, con tutta una serie di condizioni chimiche, fisiche e ambientali, la kaolinite può subire trasformazioni in alcune forme di sodalite. Che è un'altra sostanza.

### E la sodalite è sensibile all'attività della luce?

Sì, alcune forme di sodalite sono sensibili alla luce e, se subiscono dei cicli buio-esposizione UV, cambiano colore; poi, all'esposizione al visibile, tornano bianche. Proprio la dinamica



was that both the tanning process and environmental, human, and anthropic factors could have potentially produced the conditions for the deterioration of the kaolinite. The tanning process also requires special temperature conditions and the use of alkaline substances, and sulphides. This framework could lead to the process playing its part. In the same way, there are also environmental factors, firstly light and then anthropic contamination (sweat is alkaline) and heat. All these conditions could have altered the surface materials of the manufactured products.

#### What are the conclusions?

By cross-referencing all the data obtained, we hypothesised that the deterioration of the colour could have occurred in two stages: a first stage is that of the overall ageing of the product, which involves separating everything (the antioxidants, aluminosilicates, titanium dioxide), i.e. a general instability of the formulation. The second stage is that of the chemical modification which produces light sensitive compounds.

#### But a hypothesis is not evidence.

This work was not born as a research activity, but as an expert appraisal: the procedure, protocols and methods are therefore different. And, in looking for the "culprit" – to go back to our initial metaphor – we have to retrace our steps by hypothesis, just like a crime investigation. However, we do have scientific evidence to back up our hypothesis. To verify that all this was indeed possible, we carefully took the kaolinite and simulated the chemical and physical ageing conditions in the laboratory. The result was that everything is actually compatible; in the sense that this substance could potentially deteriorate and cause this problem under certain conditions.



Figure 7: Results of chemical-physical treatments of kaolinite

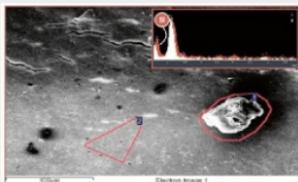


Figure 3: SEM Microanalysis of a defective area.

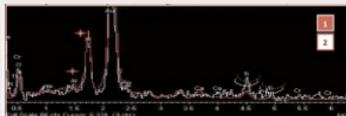


Figure 2: SEM Microanalysis of defective (1) and not defective (2) areas of a diffusive sample.

che accadeva al nostro manufatto; per cui, abbiamo ipotizzato che queste sostanze potessero essere coinvolte nel problema che stavamo analizzando.

#### Resta da capire come si sia innescato il tutto.

Da una parte abbiamo ipotizzato che la caolinite commerciale utilizzata potesse essere già degradata e/o contaminata di suo. Un'altra ipotesi che abbiamo valutato è che la conceria da una parte e fattori ambientali e antropici sul manufatto dall'altra abbiano potenzialmente potuto produrre i presupposti per cui la caolinite può alterarsi. Del resto, in conceria sono presenti condizioni di temperatura particolari, sostanze alcaline, solfuri...

cioè un quadro che può portare il processo a esercitare la sua parte. Parimenti, ci sono i fattori ambientali: anzitutto, la luce; poi, la contaminazione antropica (il sudore è alcalino) e il calore. Sono tutte condizioni che possono avere influito nell'alterazione dei materiali della superficie del manufatto.

#### Quali le conclusioni?

Incrociando tutti i dati ottenuti, abbiamo ipotizzato che il processo di degenerazione del colore potesse essere avvenuto in due fasi: un primo stadio è quello dell'invecchiamento complessivo del manufatto, che comporta la separazione di tutto (degli antiossidanti, degli alluminio-silicati, del biossido di titanio), cioè una instabilità generale della formulazione. La seconda fase è quella della modificazione chimica con la produzione di composti sensibili all'effetto della luce.

#### Un'ipotesi, però, non è una prova.

Questo lavoro non è nato come attività di ricerca, ma come esame peritale: l'iter, i protocolli e le metodologie sono, quindi, diversi. E, nella ricerca del "colpevole" - per tornare alla nostra metafora iniziale - si risale a ritroso per ipotesi, proprio come nell'indagine di un delitto. Peraltro, una prova scientifica, che avvalorerebbe le ipotesi avanzate, la abbiamo: proprio per verificare se tutto questo era effettivamente possibile, ci siamo premurati di prendere la caolinite e di simulare in laboratorio le condizioni di invecchiamento chimico e fisico. Con il risultato che tutto è concretamente compatibile; nel senso che questa sostanza potenzialmente, in determinate condizioni, potrebbe alterarsi e incorrere in questa problematica.

The "Experimental Station for the Leather and Tanning Materials Industry" provides the sector with scientific research, sophisticated equipment, state-of-the-art laboratories and qualified researchers: research, analysis, consultancy, training.

La "Stazione Sperimentale per l'Industria delle Pelli e delle Materie Concianti", mette a disposizione del settore ricerca scientifica, apparecchiature sofisticate, laboratori all'avanguardia e ricercatori qualificati: ricerca, analisi, consulenza e formazione.