

***Efflorescenze di zolfo su capi d'abbigliamento e
automotive interiors: diagnostica avanzata per il
monitoraggio e la risoluzione del difetto***

Roberta Aveta

Macchie di zolfo

Il difetto si manifesta sottoforma di deposito cristallino di colore bianco più o meno diffuso sulle pelli finite. E' più frequente che si presenti sul manufatto finito e non sulla pelle.

Ciò che differenzia le efflorescenze di zolfo da quelle grasse è il punto di fusione che nel caso dello zolfo risulta notevolmente più elevato (circa 120 °C) e l'emanazione di un cattivo odore per l'appunto di tipo sulfureo.

Lo zolfo che si forma all'interno della pelle a causa della sua insolubilità in acqua, solo parzialmente viene eliminato con i lavaggi, pertanto rimane inglobato fra le fibre, innocuo, fintanto che un fenomeno chimico - fisico non riesca a riportarlo in superficie

La tipologia di pelli maggiormente interessate da questa tipologia di difetto sono le pelli per abbigliamento. Le elevate temperature che si raggiungono durante la stiratura dei capi provocano la fusione dello zolfo che si trova in prossimità del fiore favorendone la migrazione e successiva cristallizzazione in superficie



Un altro settore interessato dalle conseguenze derivanti dalle elevate temperature è quello relativo agli interni in pelle delle automobili (assemblaggio materiali, esposizione raggi solari)



Cause principali di migrazioni/essudazioni

Cause primarie L'espulsione di molecole "non compatibili" verso la superficie del cuoio (interfaccia di contatto con l'aria), con effetto di "essudazione", risulta a carico di componenti chimici:

- a basso peso molecolare (come ordine di grandezza fino a trigliceridi, MW < 500-1000, dimensione 2.5 nm)

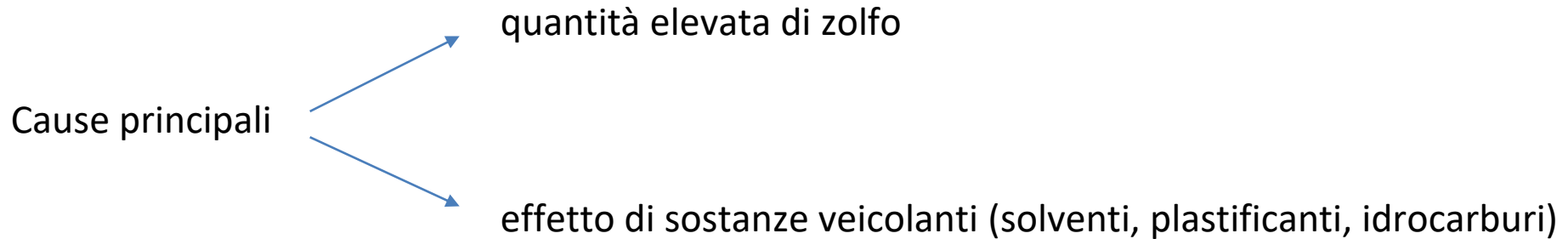
- a prevalente struttura *apolare*, non trattenuti dai componenti attivi interni alla pelle di natura ionico/polare e come tali dotati di minore sostantività/affinità per il collagene

La parte interna del cuoio, e verosimilmente ogni fibra può esercitare un effetto "repulsivo" nei confronti di componenti non dotati di carica e quindi non-legati alla fibre

Cause secondarie. L'effetto di migrazione/diffusione verso la superficie di tali componenti è favorito anche dalla presenza di sostanze in grado di veicolare il passaggio del materiale migrato in superficie, con particolare riferimento ad idrocarburi (derivanti dall'ingrasso o dalla rifinizione) e plastificanti come ftalati (derivanti dalla rifinizione)

Tempo e temperatura favoriscono tali fenomeni diffusivi.

Quando la patina si manifesta sul pellame durante la produzione



Quando la patina si manifesta sui pellami assemblati (articoli finiti)



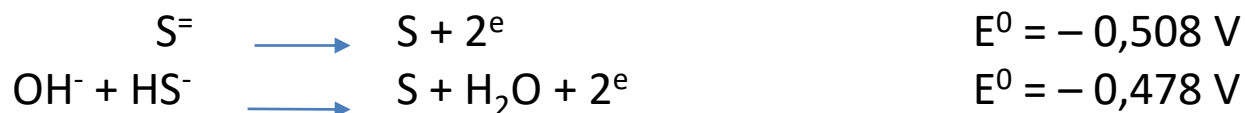
Principali fonti di zolfo nel processo conciario

- Solfuro sodico utilizzato in fase di depilazione

Il solfuro di sodio agisce quale agente depilante distruggendo il pelo, mentre la calce contribuisce all'alcalinità totale del bagno, facilitando tra l'altro, la penetrazione dell'acqua nella pelle, gonfiandola.

I prodotti chimici più utilizzati in questa fase sono: il solfuro di sodio (Na_2S), il solfidrato di sodio (NaHS), l'idrossido di calcio [$\text{Ca}(\text{OH})_2$]. In questa fase vengono utilizzati consistenti quantitativi d'acqua

In soluzione alcalina il solfuro sodico si presenta ionizzato in cationi sodio e anioni solfuro e solfidrato i cui potenziali di riduzione (E^0) sono i seguenti:



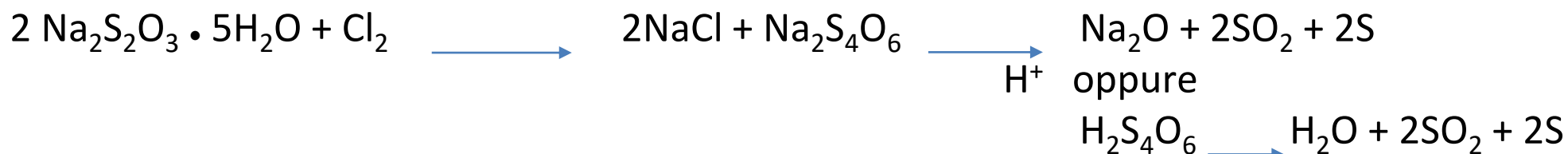
Tutte le sostanze che presentano un potenziale superiore a quello indicato per i solfuri sono possibili ossidanti che possono dar luogo alla formazione di zolfo.

Sbianca delle pelli

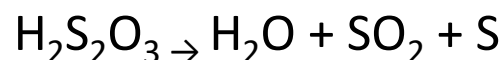
La sbianca delle pelli è un'operazione che viene effettuata in fase di piclaggio con lo scopo di togliere eventuali macchie scure e migliorarne le caratteristiche di uniformità durante le fasi successive.

Si utilizza clorito di sodio che in ambiente acido produce cloro

Per neutralizzare il cloro che è un gas si utilizza iposolfito di sodio, si forma così tetratoato di sodio che può dar luogo a fenomeni di dismutazione in ambiente acido producendo zolfo elementare.



L'iposolfito, invece, in condizioni di pH acido < 5 può dar luogo a fenomeni di dismutazione secondo la seguente reazione:

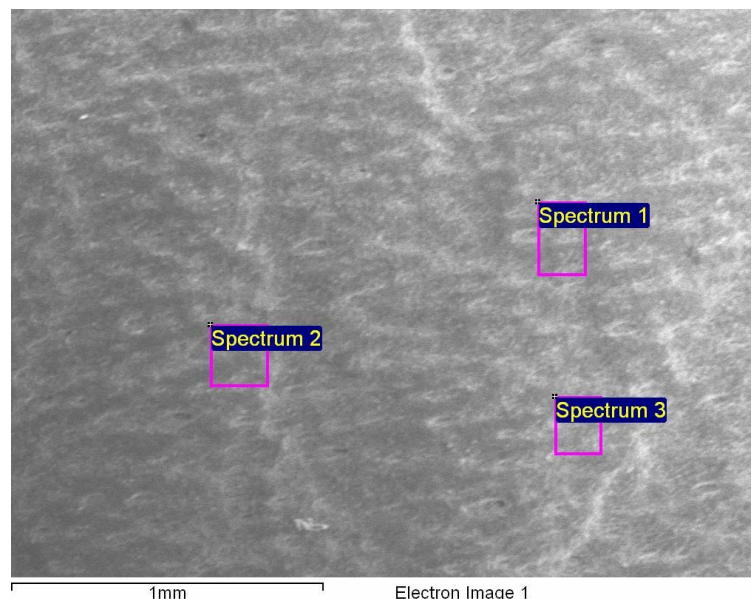


Purga (Decalcinazione e macerazione)

In questa fase la pelle si libera dai prodotti usati durante la calcinazione, in particolare si elimina quella parte di calce fisicamente presente tra le fibre e quella legata al collagene. Si riduce il gonfiamento delle pelli portando il pH ad un valore di circa 7,5 - 8,5, ai cui valori sarà possibile effettuare l'operazione di macerazione il cui scopo è quello di rimuovere completamente i residui di cheratine del pelo e dell'epidermide. La macerazione viene normalmente effettuata nello stesso bagno di decalcinazione mediante aggiunta di piccole quantità di enzimi proteolitici. Anche la fase di purga, così come il rinverdimento necessita di **grandi quantità di acqua!**

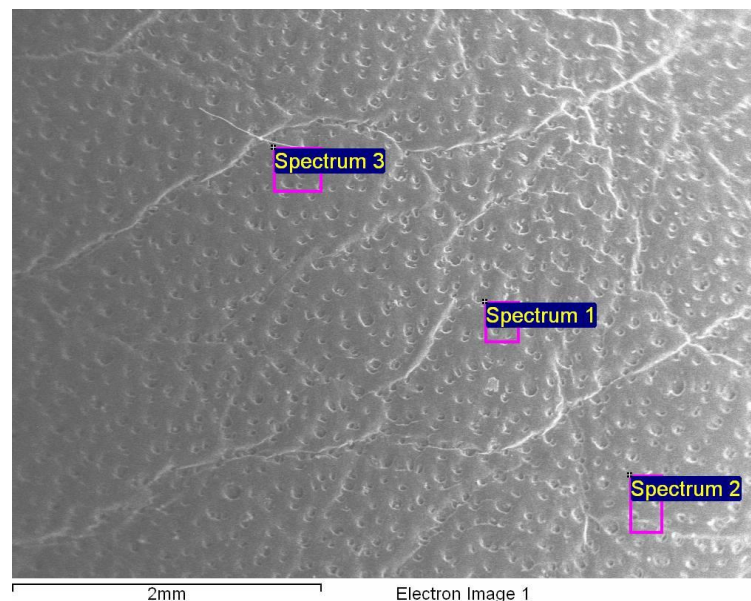


Campione difettato (abbigliamento) Microanalisi con sonda a raggi X



Spectrum	In stats.	C	O	Na	Si	S	Ca	Ti	Fe	Total
Spectrum 1	Yes	69.41	26.19	0.12	0.69	2.08	0.12	0.53	0.87	100.00
Spectrum 2	Yes	69.46	25.70	0.29	0.77	2.10	0.10	0.59	0.98	100.00
Spectrum 3	Yes	70.10	25.54	0.00	0.59	1.95	0.02	0.77	1.03	100.00
Mean		69.66	25.81	0.14	0.68	2.04	0.08	0.63	0.96	100.00

Zona non difettata



Spectrum	In stats.	C	O	Na	Si	S	Ca	Ti	Fe	Total
Spectrum 1	Yes	68.36	29.09	0.07	0.18	0.86	0.00	1.41	0.03	100.00
Spectrum 2	Yes	68.61	30.37	0.03	0.05	0.30	0.03	0.62	0.00	100.00
Spectrum 3	Yes	70.80	26.21	0.09	0.16	1.10	0.00	1.58	0.06	100.00
Mean		69.26	28.56	0.06	0.13	0.75	0.01	1.21	0.03	100.00

Pelli piclate

Spectrum	In stats.	C	O	Na	S	Ca	Total
Spectrum 1	Yes	75.68	23.08	0.42	0.70	0.12	100.00
Spectrum 2	Yes	76.85	21.27	0.52	0.98	0.38	100.00
Mean		76.26	22.18	0.47	0.84	0.25	100.00

Spectrum	In stats.	C	O	Na	S	Ca	Total
Spectrum 1	Yes	67.40	29.75	1.27	1.12	0.47	100.00
Spectrum 2	Yes	68.85	28.76	0.89	1.42	0.08	100.00
Mean		68.12	29.25	1.08	1.27	0.27	100.00

Wet blue sottoposta a sbianca

Spectrum	In stats.	C	O	Na	S	Ca	Cr	Total
Spectrum 1	Yes	68.12	22.02	3.06	3.41	0.00	3.39	100.00
Spectrum 2	Yes	69.79	22.57	1.78	2.68	0.21	2.96	100.00
Spectrum 3	Yes	62.17	30.51	2.26	2.44	0.00	2.62	100.00
Mean		66.69	25.04	2.37	2.84	0.07	2.99	100.00

wet blue senza sbianca

Spectrum	In stats.	C	O	Na	S	Ca	Cr	Total
Spectrum 1	Yes	69.13	24.30	2.26	1.85	0.07	2.38	100.00
Spectrum 2	Yes	67.90	26.35	2.20	1.16	0.08	2.32	100.00
Spectrum 3	Yes	77.63	18.11	1.38	1.30	0.22	1.36	100.00
Mean		71.55	22.92	1.95	1.44	0.12	2.02	100.00

Resta ancora da eseguire l'analisi dello zolfo totale dopo aver individuato un metodo chimico.



Metodi utilizzati per fertilizzanti

Metodo A

Estrazione e determinazione dello zolfo elementare

Principio

Estrazione dello zolfo elementare mediante solfuro di carbonio previa eliminazione dei composti solubili, con successiva determinazione gravimetrica dello zolfo così estratto.

Criticità

Tale metodo richiede particolari provvedimenti di sicurezza a causa dell'elevata infiammabilità e tossicità del solfuro di carbonio

Metodo B

Determinazione dello zolfo elementare

Principio

Il campione viene estratto con cloroformio meno tossico di altri solventi (CS₂, benzene, CCl₄).
Il contenuto di zolfo viene determinato direttamente per HPLC.

Proposta di metodo per pellami

La UNI EN ISO 4048 – 2018 «Determinazione delle sostanze estraibili in diclorometano» propone di separare lo zolfo, dopo estrazione dei grassi, sciogliendo l'estratto in etere dietilico e filtrare attraverso cotone idrofilo

Metodi indicati

Metodo analitico

Estrazione dello zolfo con cloroformio, con successiva determinazione gravimetrica dopo ossidazione con fusione alcalina o acido nitrico a caldo e precipitazione dei solfati con cloruro di bario

Metodo strumentale

Oppure dopo estrazione con cloroformio caratterizzazione dell'estratto con metodo strumentale (HPLC, GCMS)

Risulta necessario stabilire i requisiti analizzando pelli nei vari stadi di lavorazione con metodo analitico e strumentale

Possibili rimedi

- ✓ Limitare la formazione di zolfo effettuando un'efficace purga delle pelli e ridurre l'utilizzo di iposolfito nel processo conciario
- ✓ Calore elevato (fusione senza asporto)
- ✓ Lo zolfo non è solubile in acqua presenta invece una certa solubilità nei solventi organici come il toluene, il benzene, etere etilico e cloroformio.

Grazie per l'attenzione !

Roberta Aveta
r.aveta@ssip.it

ITALIAN LEATHER RESEARCH INSTITUTE



STAZIONE SPERIMENTALE
PER L'INDUSTRIA DELLE PELLI
E DELLE MATERIE CONCIANTI

STAZIONE SPERIMENTALE PER L'INDUSTRIA DELLE PELLI E DELLE MATERIE CONCIANTI Srl

Organismo di Ricerca Nazionale delle Camere di Commercio di Napoli, Pisa e Vicenza

Sede legale e operativa:

Via Nuova Poggioreale, 39
80143 Napoli
Tel. +39 081 5979100 • Fax +39 081 265574
Email: ssip@ssip.it
www.ssip.it

Ufficio tecnico Normazione e Sostenibilità:

c/o UNIC
Via Brisa, 3
20123 Milano
Tel. +39 02 8807711 / 880771297

Distretto Industriale di Arzignano (VI) c/o MADE IN VICENZA

Azienda Speciale della Camera di Commercio
di Vicenza
Via E. Montale, 27 • 36100 Vicenza
Tel. +39 0444 994751 • Fax +39 0444 994769
Email: pid@madeinvicenza.it

Distretto Industriale di Santa Croce sull'Arno (PI) c/o POTECO:

Via San Tommaso, 119/121/123
56029 S. Croce s/Arno (PI)
Tel. +39 0571 32542
Email: santacroce@ssip.it

Distretto Industriale di Solofra (AV) c/o UNIC - Centro Servizi ASI

Via Melito Iangano, 9
83029 Solofra (AV)
Tel. +39 0825 582740